

UFMG/ICEx. DQ. 704^a
D. 424^a

Rangel Caio Quinino Dutra

Magnetos Moleculares de Baixa Dimensionalidade Baseados em Ligantes Oxamato

Dissertação apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais como
requisito parcial para obtenção do grau de Mestre
em Química – Química Inorgânica.

Belo Horizonte

2008

D978m Dutra, Rangel Caio Quinino,
2008 Magnetos moleculares de baixa dimensionalidade
D baseados em ligantes oxamato / Rangel Caio Quinino
Dutra. 2008.
x, 95 f. : il.
Orientador: Humberto Osório Stumpf.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1.Química inorgânica - Teses 2.Química de
coordenação – Teses 3.Magnetismo molecular – Teses 4.
Sistemas bidimensionais – Teses 5.Sistemas
zerodimensionais – Teses I. Stumpf, Humberto Osório,
Orientador II. Título.

CDU 043



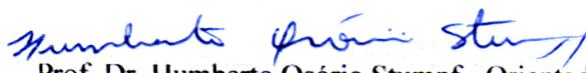
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

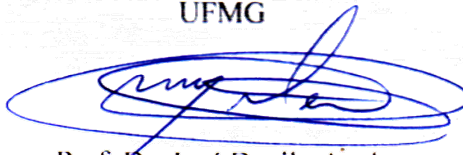


"Magnetos Moleculares de Baixa Dimensionalidade Baseados em Ligantes Oxamato"

Rangel Caio Quinino Dutra

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf - Orientador
UFMG


Prof. Dr. José Danilo Ayala
UFMG


Dra. Cynthia Lopes Martins Pereira
UFJF

Belo Horizonte, 28 de fevereiro de 2008.

Dedico este trabalho
À meu pai Antônio (in memorian) – exemplo de determinação
À minha mãe Eliete – apoio e compreensão
Aos meus familiares
Aos meus amigos

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer as pessoas que tornaram este trabalho realmente possível, com iniciativas, idéias e sugestões. Ao meu orientador, o professor Humberto que aceitou o desafio de me conduzir pela carreira acadêmica desde a graduação e tornou possível este trabalho cedendo paciência, tempo e os recursos físicos. Serei sempre grato ao Gilmar e ao João, que estiveram dispostos a contribuir com idéias, sugestões e, mais importante, com o otimismo nos momentos em que os caminhos pareciam se fechar, ao Demétrio e ao Caetano, que se dispuseram a ceder sua força de trabalho me ajudando em alguns experimentos, e à Beatriz, ao Wdeson, à Raquel e à Tatiana. Devo especial carinho ao João André e à Professora Maria Helena, que me forneceram meios de abrir novas perspectivas neste trabalho. Sem a companhia dessas pessoas com certeza os dias seriam mais longos e menos felizes. Muito obrigado também à Érika e ao Mateus, estivemos juntos desde a graduação e pudemos dividir nossas angústias, frustrações, alegrias, projetos e a realização da obtenção do título de mestres.

Também quero agradecer aqui pessoas que se tornaram grandes amigas na minha caminhada acadêmica dentro da universidade. Agradeço a todos os componentes do coral Cantáridas do Instituto de Ciências Biológicas (ICB) que se tornaram amigos inesquecíveis. Tenho fé que em breve poderei voltar aos ensaios, às apresentações, às viagens e às comemorações. Agradeço aos amigos do Departamento de Botânica por terem me acolhido e me tornado um integrante do grupo, um “assessor para assuntos aleatórios em química”, como disseram certa vez. No entanto vejo que recebi muito mais que contribuí nesse nosso relacionamento, e destaco aqui duas importantíssimas lições que aprendi: 1º. os problemas da vida acadêmica não são exclusividade minha e 2º. nada como uma boa noite de violão e cantoria para arejar os pensamentos e encontrar novo fôlego para contornar esses mesmos problemas. Muito obrigado Ana Sílvia, Clau (outra componente honorária), Denis, Elder, Esmeire, Marcel, Márcia, Marina, Marta, René, Rosy e muitos outros que encontraram seu caminho fora da universidade. Finalmente registro aqui minha eterna gratidão a Professora Karin e ao Felipe que me mostraram que nem só de ciência vive o homem, mas também de muita dança nas aulas ministradas por esses professores no ICB.

Obrigado à minha família: tios, tias e primos. Um dos fatores que sempre me impulsionou em minha carreira foi a fé que vocês têm em mim. Obrigado à minha mãe e meus irmãos pelo suporte durante todo esse período. Obrigado a minha namorada Micheline, pois nesse último ano estive ao meu lado nos momentos de crise e alegria com paciência e compreensão, não só se tornando parte da minha família, mas também me acolhendo como parte da sua.

Finalmente, agradeço ao Departamento de Química da UFMG, a aos órgãos que financiaram minha pesquisa: CNPq, FAPEMIG e CAPES.

Resumo

O presente trabalho trata da química e magnetismo de sistemas moleculares de baixa dimensionalidade. Inicialmente são descritos experimentos para a obtenção e caracterização de uma nova fase cristalina do composto $[4\text{-MeRad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3]$, que apresenta fenômenos magnéticos não observados na literatura, como a T_c em torno de 13-15 K e um efeito de metamagnetismo induzido pela presença de excesso de solvente no composto. Foram estudados os compostos $[4\text{-MeRad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3].5\text{DMSO}.2\text{H}_2\text{O}$ e $[4\text{-MeRad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3].4\text{DMSO}.2\text{H}_2\text{O}$. Medidas de suscetibilidade AC nesse composto não apresentaram dependência com a frequência, apesar de ser verificada a abertura das curvas FCM e ZFCM em baixa temperatura. Também verificou-se que curva da dependência da magnetização com o campo aplicado não apresenta histerese perceptível. Os valores de $\chi_m T = 8,69 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ e da magnetização de saturação, $M_{sat} = 8,15 N\beta$ se apresentaram próximos aos valores esperados para este sistema. Também é descrita a síntese com Fe^{2+} , resultando na obtenção do composto $\text{Fe}_3\text{Cu}_2(\text{opba})_3.9\text{H}_2\text{O}$, que apresenta um acoplamento antiferromagnético muito intenso revelado pelo valor de $\chi_m T$ de $6,7 \text{ emu K mol}^{-1}$ na temperatura do ambiente, indicando que nesta temperatura já há o efeito de cooperação antiferromagnética entre os spins do sistema.

Na seqüência é estudada a influência da adição de cátions derivados do imidazol na química e magnetismo de sistemas constituídos por $\text{Cu}(\text{opba})$ e manganês. Foram obtidos e caracterizados os compostos inéditos $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba}).3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}).3\text{H}_2\text{O}$. O segundo apresentou um comportamento diamagnético, incomum para sistemas com o íon metálico Cu^{2+} em sua estrutura. Finalmente são descritos os procedimentos de inclusão de um segundo íon metálico (manganês e cobalto) que culminaram com a obtenção e caracterização do composto $(\text{IMes})_2\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2.4\text{H}_2\text{O}$ em que acredita-se que os grupos mesitil tenham sido capazes de evitar a coordenação nas carbonilas do opba, evitando assim o processo de polimerização.

Abstract

The present work deals with chemistry and magnetism of low dimensionality molecular systems. At first time it was done the description of experiments in order to synthesize and characterize a new crystal phase of the compound $[4\text{-MeRad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3]$, which shows magnetic behavior not yet seen, as T_c about 13-15K and metamagnetism induced by excess of solvent on the compound. It were studied the compounds $[4\text{-MeRad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3].5\text{DMSO}.2\text{H}_2\text{O}$ and $[4\text{-MeRad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3].4\text{DMSO}.2\text{H}_2\text{O}$. The measurements of AC susceptibility didn't show any dependence with the frequency, although FCM and ZFCM had split up at low temperatures. Also magnetization dependency from applied field hadn't shown hysteresis. The values $\chi_m T = 8,69 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ and $M_{sat} = 8,15 N\beta$ are close to the ones expected for this system. Also is described the Fe^{2+} 's synthesis, which resulted on the compound $\text{Fe}_3\text{Cu}_2(\text{opba})_3.9\text{H}_2\text{O}$, which had shown a very intense antiferromagnetic coupling related to $\chi_m T = 6,7 \text{ emu K mol}^{-1}$ at room temperature. It indicates that at this point there are antiferromagnetic interactions between spins from this system.

Foreward it was added cations derived from imidazole and its influence at chemistry and magnetism of $\text{Cu}(\text{opba})$ and Manganese systems were studied. The unknown compounds $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba}).3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}).3\text{H}_2\text{O}$ were synthesized and characterized. The last had presented an uncommon diamagnetic behavior for Cu^{2+} containing systems. Finally it was described the procedures in order to add a second metallic ion (manganese and cobalt) resulting at $(\text{IMes})_2\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2.4\text{H}_2\text{O}$ synthesis, in which is believed that the mesityl cation had avoided the polymerization process blocking coordination at carbonyls of opba molecule.

Key words: Coordination chemistry, molecular magnetism, two dimensional systems, zero dimensional systems.

Lista de Abreviaturas

4-MeRad	2-(4-N-metil-piridil)-4,4,5,5-tetrametilimidazol-1-oxil-3-óxido
4-Rad	2-(4-piridil)-4,4,5,5-tetrametilimidazol-1-oxil-3-óxido
BPDH	1,6-bis(4'-piridil)-2,5-diazaheptano
DCT	(3,4-diciano-1,2,5-tiodiazol)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNB	2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano
DPyTIM	1,3-diidroxil-2-(4-piridina)-4,4,5,5-tetrametilimidazolidina
<i>emu</i>	<i>Eletromagnetic unit</i>
hfac	Hexafluoroacetil acetato
IMesCl	Cloreto de 1,3-dimesitil-imidazólio
IPrCl	Cloreto de 1,3-bis(2,6-diisopropilbenzeno)-imidazólio
mpdo	2-metil-1,4-pirazina-dióxido
M _{sat}	Magnetização de saturação
N _B	Magneton Bohr
NITPhOMe	4'-metoxi-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido
Oe	Oersted
opba	orto-fenilenobis(oxamato)
pzdo	1,4-pirazina-dióxido
SCM	<i>Single-chain magnet</i>
SMM	<i>Single-molecule magnet</i>
T	Tesla
T _c	Temperatura crítica
TCNQF	2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetraciano-p-quinodimetano
THF	Tetrahidrofurano

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Abreviaturas	viii
I Introdução	1
I.1 Princípios de Magnetismo	2
I.2 Magnetismo Molecular	9
I.3 Bibliografia	20
II Materiais e Métodos	21
II.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	22
II.2 Ressonância Magnética Nuclear	22
II.3 Difração de Raios-X	22
II.3.1 Análise de pó	22
II.3.2 Análise de Monocristal	22
II.4 Cristalização	22
II.5 Análise Elementar	22
II.6 Medidas de Magnetismo	23
III Sistemas Magnéticos Bimetálicos com Ligante Oxamato e Radical Cátion	24
III.1 Introdução	25
III.2 Síntese dos Precursores	26
III.2.1 Síntese do Precursor (NBu ₄) ₂ Cu(opba)	26
III.2.2 Síntese do Precursor 4-DPyTIM	27
III.2.3 Síntese do Precursor 4-Rad	30
III.2.4 Síntese do Precursor 4-MeRadI	32
III.2.5 Síntese do Composto (4-MeRad) ₂ Cu(opba).H ₂ O	33
III.3 Sistema Magnético Bimetálico [4-MeRad] ₂ [Mn ₂ {Cu(opba)} ₃]	35
III.3.1 Síntese I	35
III.3.2 Síntese II	39
III.3.3 Síntese III	44
III.3.4 Síntese IV	45
III.3.5 Resultados e Discussão	51
III.4 Sistema Magnético Bimetálico Fe ₃ Cu ₂ (opba) ₃ .9H ₂ O	54
III.4.1 Síntese	54
III.4.2 Discussão dos Resultados	58
III.5 Conclusões	59
IV Precursores Contendo Cátion Imidazol e Cu(opba)	60
IV.1 Introdução	61
IV.2 Síntese com brometo de 1-decil-3-metil-imidazólio	61
IV.3 Síntese do IMes ₂ Cu(opba).3H ₂ O	64
IV.4 Síntese do IPr ₂ Cu(opba).3H ₂ O	68
IV.5 Síntese do Na ₂ Cu(opba).3H ₂ O	72
IV.6 Discussão dos Resultados	74
IV.7 Conclusões	76
V Compostos bimetalálicos contendo Cu(opba) e derivados do imidazol	V-78
V.1 Introdução	79
V.2 Síntese do sistema 1-decil-3-metil-imidazólio – Mn – Cu(opba)	79
V.3 Síntese do (IMes) ₂ Mn{Cu(opba)} ₂ .4H ₂ O	80
V.4 Testes de Cristalização	82

V.4.1	(1-decil-3-metil-imidazólio) ₂ Cu(opba).....	83
V.4.2	IMes ₂ Cu(opba).3H ₂ O	84
V.4.3	IPr ₂ Cu(opba).3H ₂ O	87
V.5	Discussão dos Resultados	89
V.6	Conclusões.....	89
Anexos		91
Referências		93

I

Introdução

1.1 Princípios de Magnetismo

O entendimento completo da origem do comportamento magnético dos materiais em geral é de difícil compreensão, pois envolve conhecimentos bastante aprofundados de matemática e de física quântica e relativística. No entanto, existem uma série de comportamentos que, estudados de forma semi-quantitativa, fornecem informações para o desenvolvimento de novos materiais com as mais diversas propriedades físicas e químicas.

A partícula atômica que predominantemente determina as propriedades magnéticas da matéria é o elétron e, apesar da existência do spin nuclear, o elétron é considerado como único portador de momento magnético da estrutura atômica no processo de escolha dos átomos e moléculas que irão constituir um novo material que terá seu comportamento magnético estudado.

Para compreender os critérios que fazem parte desse processo de planejamento de novos materiais é necessário conhecer alguns comportamentos magnéticos básicos da matéria. O diamagnetismo consiste basicamente na resposta natural de um sistema que é exposto a perturbação causada pela aplicação de um campo magnético externo conforme o enunciado pela lei de Lenz, em que a estrutura eletrônica do material tende a se reorganizar de forma a criar um campo magnético em sentido contrário ao campo aplicado, tornando o campo magnético resultante no seu interior nulo. Visualizando-se a ilustração (Figura I.1a) das linhas de campo magnético, é possível verificar que estas linhas são repelidas do interior do material sugerindo a diminuição da intensidade do campo em seu interior. Este tipo de comportamento é característico de materiais constituídos de átomos ou íons com todos os seus elétrons emparelhados.

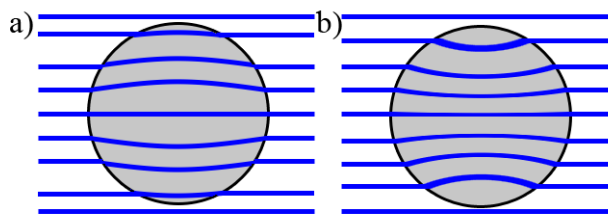


Figura I.1- Representação das linhas de campo em um material a) diamagnético e b) paramagnético.

No caso em que haja a ocorrência de elétrons desemparelhados na estrutura eletrônica de um material, haverá uma resultante de momento magnético proporcional

ao módulo do número quântico magnético, ao número de elétrons desemparelhados e a interação existente entre cada spin. No caso do paramagnetismo, em que a interação entre os spins é muito fraca ou inexistente (Figura I.2a) na ausência de um campo magnético, os momentos magnéticos individuais não se organizam em uma direção preferencial, estando dispostos aleatoriamente, já que estão sujeitos aos movimentos de vibração decorrentes da energia térmica (kT). Neste caso em que os spins estão livres, ao se aplicar um campo magnético externo forte o suficiente há a indução de um alinhamento que causa o aumento do campo magnético na região interna da amostra com intensidade muito superior a reação descrita anteriormente segundo a lei de Lenz, que tende a diminuir a intensidade do campo nessa região. Ilustrando essa situação com as linhas de campo do campo magnético aplicado é possível verificar um aumento da densidade de linhas de campo dentro do material, indicando assim um aumento da intensidade do campo magnético nessa região (Figura I.1b).

Porém existem casos em que há uma interação entre os spins no sentido de manter um ordenamento do momento magnético dentro do material. Nestes casos a constante de acoplamento, comumente designada pela letra J , que representa a energia das interações entre os spins, tem um valor superior a energia fornecida pela agitação térmica (kT).

Uma constante de acoplamento positiva $J > 0$, indica que os spins se organizam de forma cooperativa entre si, ou seja, há uma ordem ferromagnética. Nesta situação, todos os spins estão alinhados na mesma direção e sentido (Figura I.2b). Essa cooperatividade pode ser verificada macroscopicamente pela existência de um campo magnético espontâneo proveniente do material.

Também há a possibilidade de ordenamento dos spins na mesma direção, porém em sentidos contrários. No caso em que o módulo dos spins no sistema são iguais não se observa magnetização espontânea do material (Figura I.2c) e o ordenamento é dito antiferromagnético. E, no caso em que ocorre um acoplamento antiferromagnético, $J < 0$, em que há dois ou mais átomos com número de elétrons desemparelhados diferentes entre si (Figura I.2d) há um momento magnético resultante diferente de zero no material.

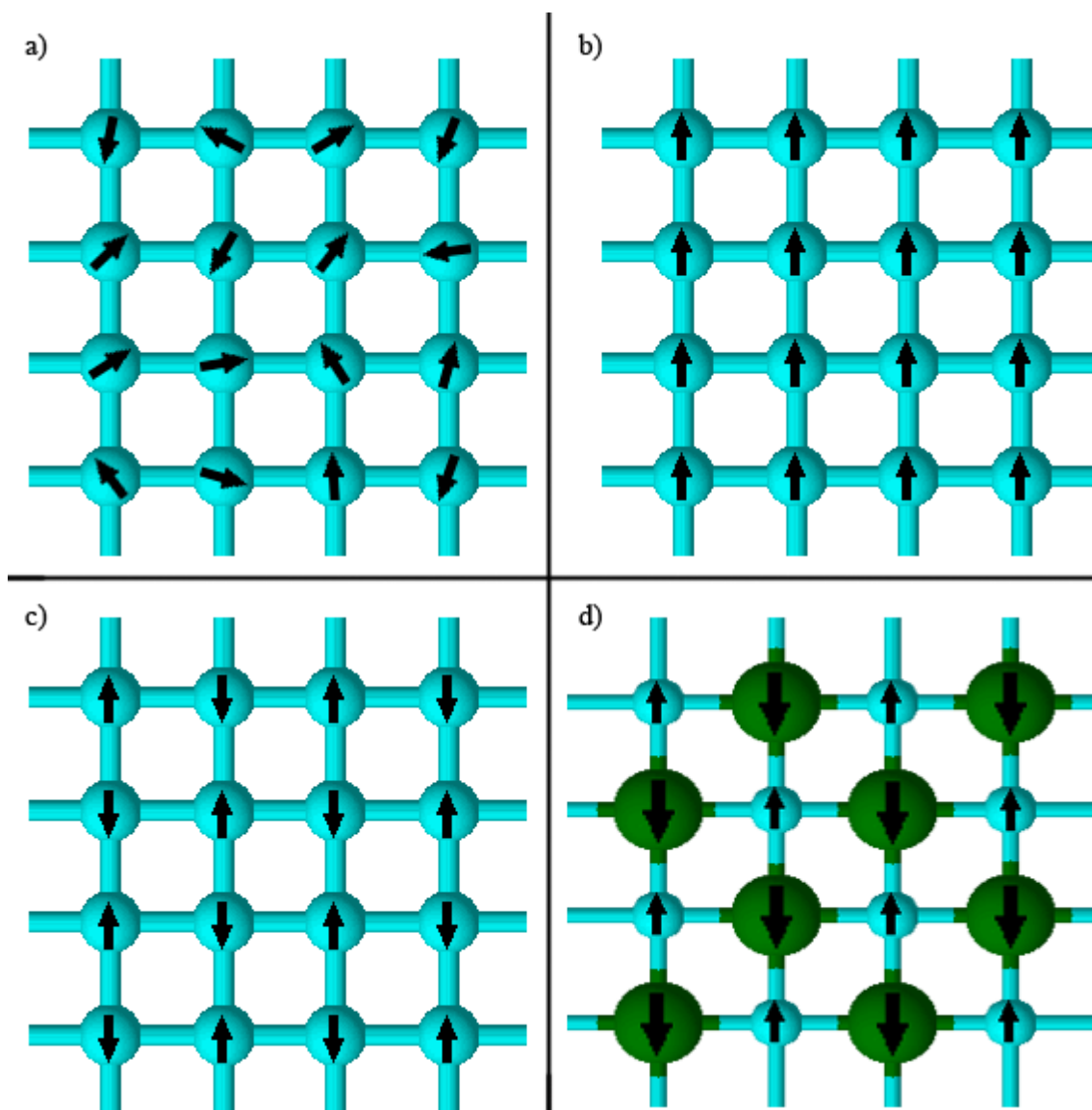


Figura I.2- Representação do ordenamento dos spins em um material a) paramagnético, b) ferromagnético, c) antiferromagnético e d) ferrimagnético.

Porém, muitos materiais conhecidos por apresentarem magnetização espontânea na temperatura ambiente não apresentam nenhuma atração magnética no momento logo subsequente a sua obtenção. Isto ocorre porque em um material existem pequenas regiões denominadas domínios magnéticos (Figura I.3) em que há o acoplamento entre os spins. No entanto, diferentes domínios podem estar organizados em diferentes direções de forma aleatória, resultando em um momento magnético total nulo. Neste caso existe a necessidade de magnetizar o material utilizando-se da aplicação de um campo magnético externo. Com a aplicação deste campo magnético há um aumento de tamanho dos domínios magnéticos alinhados ao campo e, em consequência disso, uma diminuição dos domínios orientados em outras direções (Figura I.4).

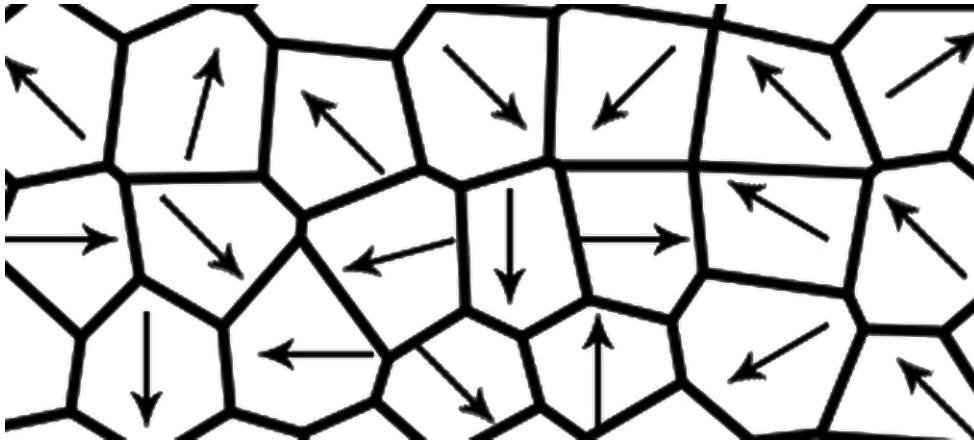


Figura I.3- Representação dos domínios magnéticos sem a presença de campo magnético.

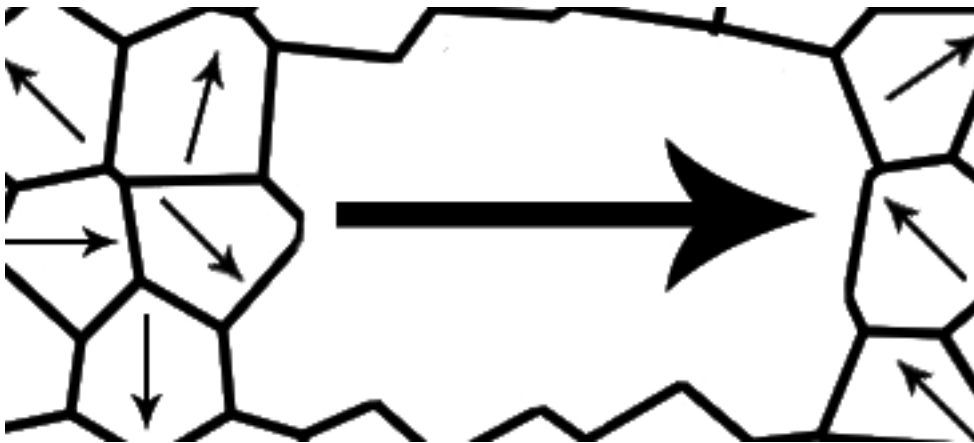


Figura I.4- Representação dos domínios magnéticos com a presença de campo magnético.

Este procedimento de aplicação de um campo magnético, verificando-se a magnetização obtida pela amostra é uma análise muito importante para a determinação de propriedades básicas de um material magnético. Através da aplicação de um campo até que a amostra apresente sua magnetização máxima é possível determinar a magnetização de saturação do material, caso a seja a primeira vez que o material esteja sendo magnetizado, a curva deve partir da origem. Retirando-se este campo é possível verificar se há magnetização remanente. Caso haja magnetização remanente, é possível aplicar um campo em sentido contrário à magnetização de forma a anular o campo proveniente do material, a este campo aplicado dá-se o nome de campo coercitivo. Aumentando-se a intensidade deste campo é possível verificar novamente a magnetização de saturação e, retirando-se novamente o campo e aplicando-se um campo

em sentido contrário ao aplicado anteriormente, é possível obter a figura de um ciclo (Figura I.5) denominado ciclo de histerese magnética do material.

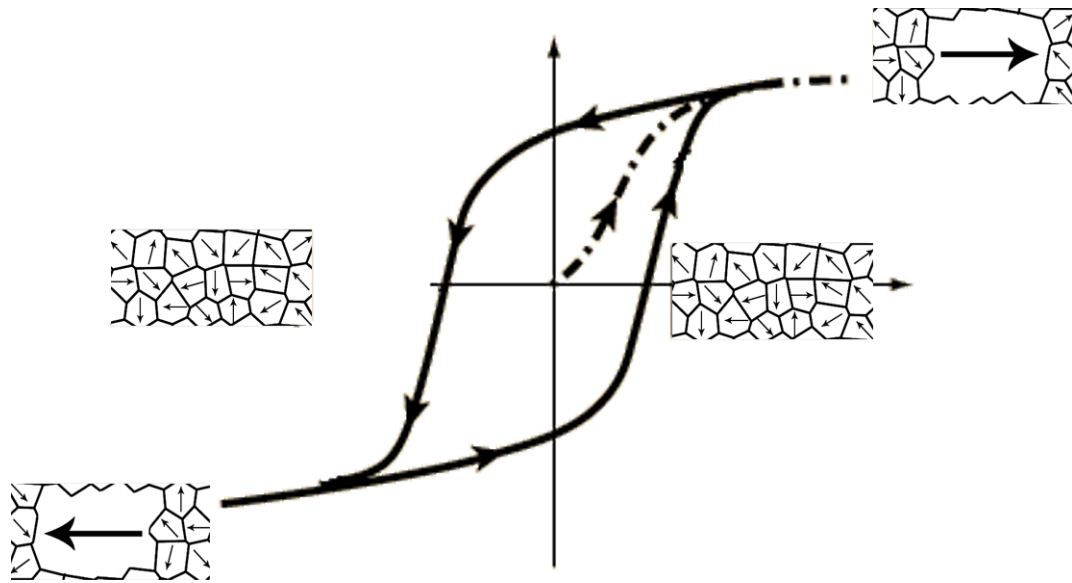


Figura I.5- Curva de histerese.

A existência da magnetização remanente e a intensidade do campo coercitivo para cada material o classifica como magneto duro, de difícil desmagnetização (alto campo coercitivo), ou magneto macio, de fácil desmagnetização (baixo campo coercitivo). Esta classificação primária define as possíveis aplicações do material após sua caracterização magnética. Os magnetos duros são utilizados em aplicações em que é necessária uma memória que se mantenha por um longo período de tempo, por exemplo, cartões magnéticos e discos rígidos. Já os magnetos macios são utilizados em dispositivos em que seja necessário magnetizar e desmagnetizar outros materiais como, por exemplo, cabeças de leitura e gravação de dados.

Outra informação muito importante que pode ser extraída da curva de histerese está relacionada com o número de elétrons desemparelhados e o tipo de acoplamento entre eles. Se considerarmos que a magnetização que pode ser adquirida por um elétron desemparelhado é de $1N\beta$ (um magnéton Bohr), é possível verificar pela magnetização de saturação quantos elétrons desemparelhados estão acoplados no material. Para tanto é necessário transformar o valor de magnetização dada pelo aparelho em magnetização molar, dividindo-se pelo número de mols de amostra medida e dividir este valor pela constante 5585, ou seja, $M_{N\beta} = \frac{M_{emu} \cdot MM}{m \cdot 5585}$. Em que M_{emu} é a magnetização dada pelo

aparelho na unidade *emu*, MM é a massa molar do composto e m é a massa do composto medida no aparelho.

A magnetização de saturação em $N\beta$ é dada por:

$$M_{sat} = gS$$

em que g é o fator de Landé e pode ser considerado aproximadamente 2 para a maioria dos casos. Já que S é o spin total, que é expresso pela soma ou subtração dos spins individuais, de acordo o tipo de acoplamento existente no sistema. Por exemplo, se

existem duas partículas portadoras de spin no sistema com valores de spin $S_1 = \frac{1}{2}$ e

$S_2 = \frac{5}{2}$, para um acoplamento ferromagnético $S_{total} = \frac{6}{2} = 3$ e $M_{sat} = 6N\beta$. Já para um

acoplamento antiferromagnético entre estas mesmas partículas $S_{total} = \frac{4}{2} = 2$ e

$$M_{sat} = 4N\beta.$$

No entanto, na temperatura ambiente, diversos materiais não se apresentam organizados de forma ferro ou antiferromagnética porque a energia térmica (kT) supera a energia de acoplamento entre os spins (J). Neste caso os spins se comportam de maneira semelhante a um gás ideal, portanto não se considera qualquer tipo de interação entre eles. Contudo, ainda neste caso é possível retirar informações importantes do material através de medidas de magnetismo. Porém, neste caso serão analisadas as informações provenientes das medidas de magnetização aplicando-se um campo magnético constante e variando-se a temperatura durante o processo.

São realizadas usualmente três tipos de medidas de magnetização com a variação da temperatura. O primeiro caso é a FCM (*field cooled magnetization*) em que é aplicado o campo desejado e a amostra é resfriada enquanto são feitas medidas de magnetização. O segundo caso é a ZFCM (*zero field cooled magnetization*) em que a amostra é resfriada na ausência de campo magnético e aquecida na presença do campo desejado, na etapa de aquecimento são realizadas as medidas. E, finalmente, a REM (*remanent magnetization*) em que a amostra é resfriada na presença de um campo, porém ao ser aquecida para a medida o campo é retirado e, desta forma, é possível medir a magnetização remanente após a retirada do campo magnético.

Em temperaturas mais altas, onde a interação entre os spins pode ser desconsiderada e diz-se que o material está em sua fase paramagnética é possível

calcular teoricamente o valor de $\chi_m T$ em que χ_m é a suscetibilidade magnética molar do material analisado. A suscetibilidade é definida por $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$, ou seja, a variação da magnetização com a aplicação de um campo magnético. Se a função $M(H)$ for linear da forma $M(H) = \chi H$ é possível verificar que $\chi = \frac{M}{H}$. Essa relação entre a suscetibilidade, a magnetização e o campo aplicado é verdadeira nas temperaturas em que o material está em sua fase paramagnética. Portanto, em temperaturas mais altas é possível obter o valor da suscetibilidade utilizando dados de magnetização em função da temperatura, sabendo-se o valor do campo aplicado no processo de medida.

O valor teórico para $\chi_m T$ é dado por:

$$\chi_m T = \sum \frac{g^2 S(S+1)}{8} \text{ emu.K.mol}^{-1} \text{ (spin only)}$$

em que é feito um somatório com cada partícula portadora de spin.

Ilustrando-se com os dados do exemplo utilizado para calcular a magnetização

de saturação $S_1 = \frac{1}{2}$ e $S_2 = \frac{5}{2}$:

$$\chi_m T = \frac{2^2 \cdot \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}{8} + \frac{2^2 \cdot \frac{5}{2}(\frac{5}{2}+1)}{8} = 8,25 \text{ emu.K.mol}^{-1}$$

Comparando-se este valor esperado com o valor experimental é possível confirmar dados como o estado de oxidação de metais, a organização de seus spins (spin alto ou baixo), o número de partículas portadoras de spin e o spin total de cada partícula.

Em temperaturas mais baixas em que $kT < J$ começa a haver acoplamento entre os spins, portanto o valor da suscetibilidade obtido através dos dados de magnetização já não tem mais valor quantitativo, no entanto ainda é possível fazer algumas afirmações qualitativas sobre o acoplamento dos spins com base nestes dados. Uma diminuição no valor de $\chi_m T$ até o valor nulo indica a ocorrência de antiferromagnetismo (Figura I.6.a), já a diminuição e posterior aumento, causando a ocorrência de um mínimo, indica o comportamento ferrimagnético (Figura I.6.b) e o aumento do produto $\chi_m T$ com a diminuição da temperatura é um indicativo do comportamento ferromagnético (Figura I.6.c).

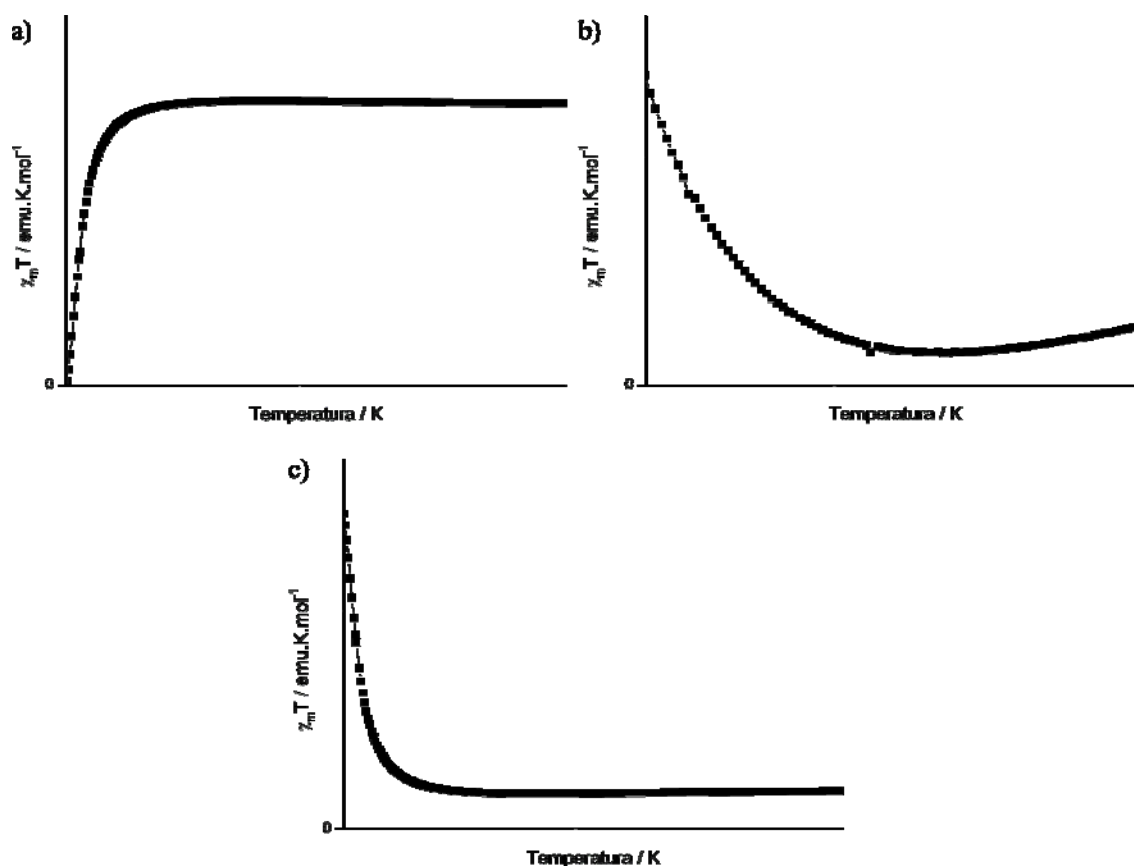


Figura I.6 - Comportamento do produto $\chi_m T$ para um acoplamento a) antiferromagnético, b) ferrimagnético e c) ferromagnético.

1.2 Magnetismo Molecular

A importância do estudo dos materiais magnéticos para o desenvolvimento da sociedade é indiscutível, pois fornece matéria prima para o desenvolvimento dos mais diversos dispositivos que são indispensáveis para a vida moderna. Atualmente são encontrados materiais formados principalmente por ligas metálicas como as ligas AlNiCo, SmCo e Nd₂Fe₁₄B e as tradicionalmente utilizadas ferritas de zinco e bário. Em especial as ligas de terras raras têm sido largamente utilizadas em dispositivos de armazenamento de dados devido sua alta remanência.

No entanto, estes tipos de materiais têm propriedades mecânicas e ópticas bastante comuns entre si: duros, quebradiços e opacos. Uma primeira tentativa de manipulação destas características foi a construção de colóides formados a partir destes mesmos materiais. Foram desenvolvidas diversas metodologias de obtenção de micro e até mesmo nano partículas e técnicas de estabilização destas partículas em líquidos como água e óleos, envolvendo uma diversa gama de moléculas orgânicas de cadeia longa denominada surfactantes e também a utilização de íons aderidos a superfície das

partículas evitando a coagulação através do efeito de repulsão eletrostática. Utilizando-se estas técnicas foram obtidas uma série de emulsões em líquidos que respondem a ação de um campo magnético e que encontraram uma série de novas aplicações.

Outra alternativa é a construção de magnetos utilizando-se dos conhecimentos em química orgânica e química de coordenação, em que são utilizados radicais orgânicos e moléculas com possibilidade de coordenação em metais de transição. Esta estratégia se mostra atraente, pois muitas características mecânicas e ópticas podem ser manipuladas pela retirada ou adição de grupos químicos utilizando-se das técnicas da química orgânica.

Este ramo de pesquisa vem se destacando também pela capacidade de obtenção de sistemas tridimensionais, bidimensionais, unidimensionais ou zerodimensionais de acordo com as estratégias de síntese utilizadas.

Alguns dos exemplos de sistemas tridimensionais foram construídos utilizando o complexo ligante Cu(opba) (opba=*orto*-fenilenobisoxamato) (Figura I.7) que, além do cobre na região interna do ligante, possui dois sítios de coordenação externos que permitem a concatenação utilizando-se outros metais. Em alguns casos na literatura [1-3] também foi utilizado um cátion radical do tipo nitronil nitróxido (Figura I.7) em uma tentativa de aumentar o momento magnético total do produto obtido.

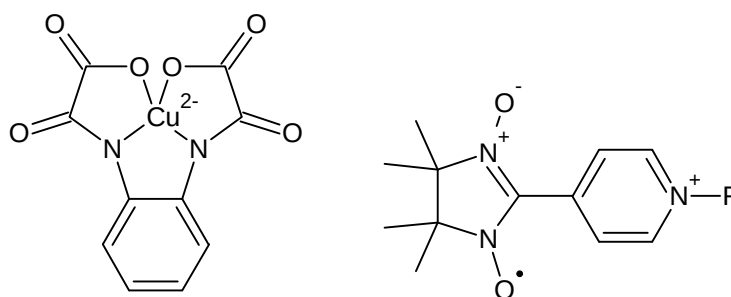


Figura I.7 - Representação do complexo ligante Cu(opba) (esquerda) e do radical do tipo nitronil nitróxido (direita).

Inspirando-se neste tipo de exemplo outro sistema tridimensional foi construído recentemente utilizando-se de íons Ag(I) e o ligante 2,5-bis(2-pirazinil)-3,4-diaza-2,4-hexadieno[4] representados na estrutura a seguir.

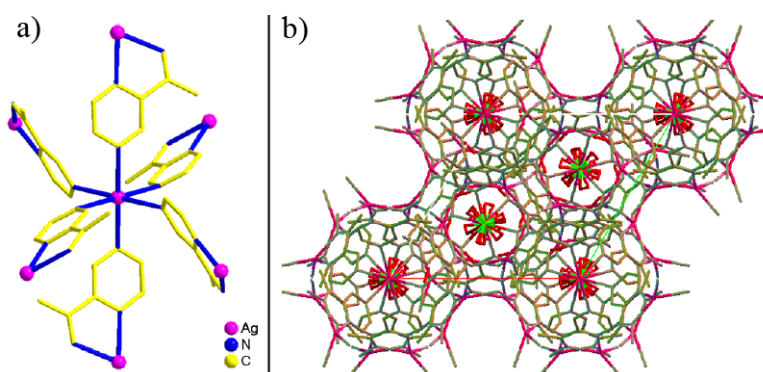


Figura I.8 - a) Unidade monomérica b) sistema tridimensional.

Em outro trabalho recente[5] utilizando o ligante DCT (3,4-diciano-1,2,5-tiodiazol) foram construídos dois sistemas tridimensionais isomorfos com Co e Ni (Figura I.9). Interessantemente há uma diferença bastante pronunciada no comportamento magnético de cada produto. Utilizando-se o íon metálico cobalto há um comportamento descrito como *magnetic canting*, em que há um ordenamento magnético fraco. Já a mesma estrutura com o metal níquel não apresenta este fenômeno.

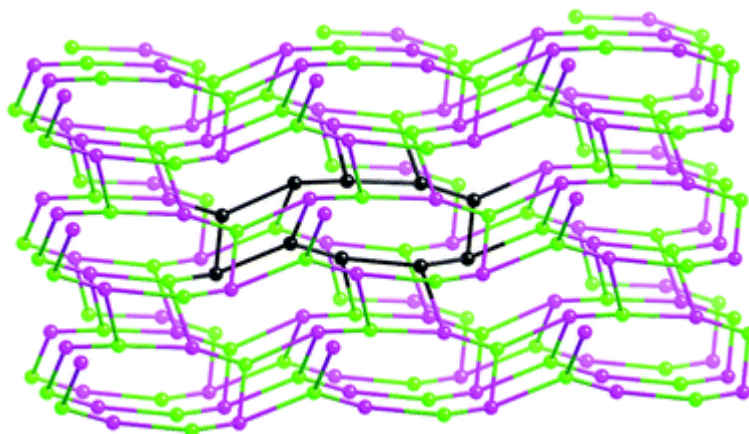


Figura I.9 - Sistema tridimensional com DCT e Co ou Ni.

Semelhantemente aos trabalhos com o ligante opba foi também desenvolvido outro sistema entrelaçado utilizando Fe^{2+} e os ligantes bipyridina e esquarato [6]. Este exemplo é descrito na literatura como “o primeiro complexo com o ligante esquarato inequivocamente ferromagnético”. Uma representação dos planos deste composto que se entrelaçam pode ser vista na Figura I.10.

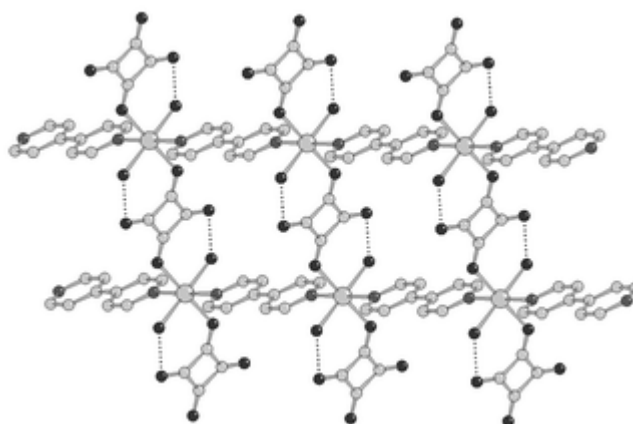


Figura I.10 - Representação do plano formado por Fe^{2+} , esquarato e bipyridina.

O estudo de sistemas bidimensionais apresenta a possibilidade de obtenção de materiais anisotrópicos, ou seja, materiais com propriedades ópticas, mecânicas e magnéticas que tem uma dependência com a direção cristalográfica em que o fenômeno de interesse está sendo estudado. No entanto pode se obter facilmente alguns exemplos[7, 8] de que a obtenção da estrutura cristalina destes compostos por difração de raios-X dificilmente ocorre, sendo necessária a inferência da disposição geral da estrutura cristalina utilizando dados de difração de raios-X de pó, análise elementar, XANES, EXAFS e até mesmo dados de magnetismo. Uma forma de explicar essa tendência seria a proposição de que os planos se organizam aleatoriamente no empilhamento que forma a estrutura tridimensional macroscópica, impedindo assim a formação de cristais adequados à elucidação das estruturas cristalinas.

Apesar desta dificuldade, são conhecidos alguns exemplos de sistemas magnéticos bidimensionais com a sua estrutura cristalina resolvida. Um exemplo é formado pelo ligante BPDH (1,6-bis(4'-piridil)-2,5-diazaheptano) e íons prata (Figuras I.11 e I.12). No entanto neste trabalho[9] não foram feitas medidas de magnetismo do composto obtido.

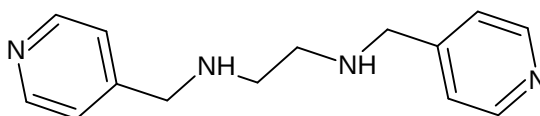


Figura I.11- Estrutura do ligante BPDH.

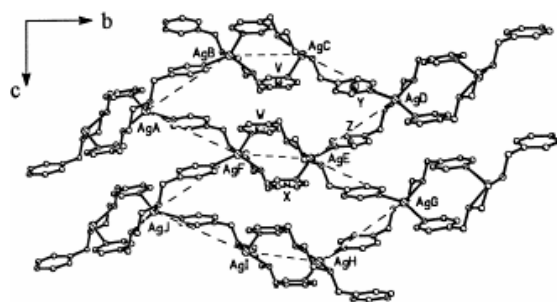


Figura I.12 - Planos formados pelo ligante BPDH e íons prata.

Um trabalho desenvolvido na China,[10] mostra a construção e caracterização magnética de sistemas bidimensionais envolvendo cobalto, o ligante dca (dicianamida), pzdo (1,4-pirazina-dióxido) ou mpdo (2-metil-1,4-pirazina-dióxido). Na Figura I.13 são mostradas representações dos planos formados em cada sistema, com pzdo e mpdo. Ambos complexos apresentam ordenamento ferromagnético a longa distância abaixo de 2,5 K.

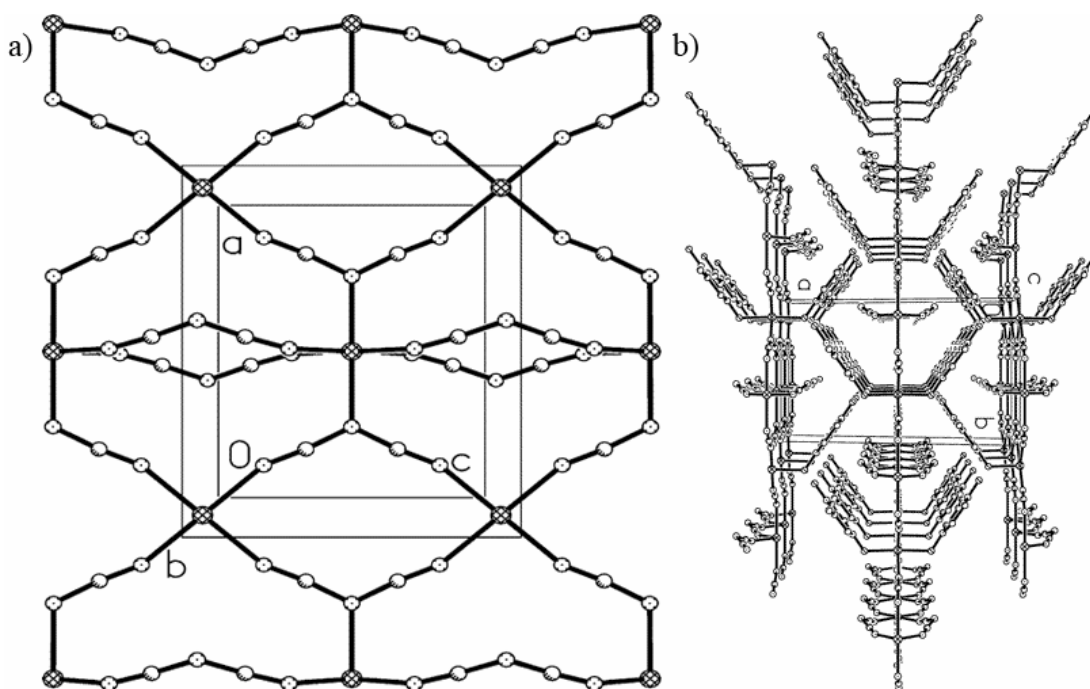


Figura I.13 - Representação dos planos formados com ligante a) pzdo e b) mpdo.

Outro exemplo de sistema bidimensional é formado por íons Fe^{2+} que se organizam em um plano ligados por moléculas de pirazina[11]. Este sistema é isolado dos outros planos por moléculas de tiocianato acima e abaixo do plano como ilustrado na Figura I.14. Neste trabalho foi possível caracterizar o ordenamento

antiferromagnético e modelar o comportamento utilizando a solução exata de Osanger para um sistema Ising bidimensional com $S = \frac{1}{2}$.

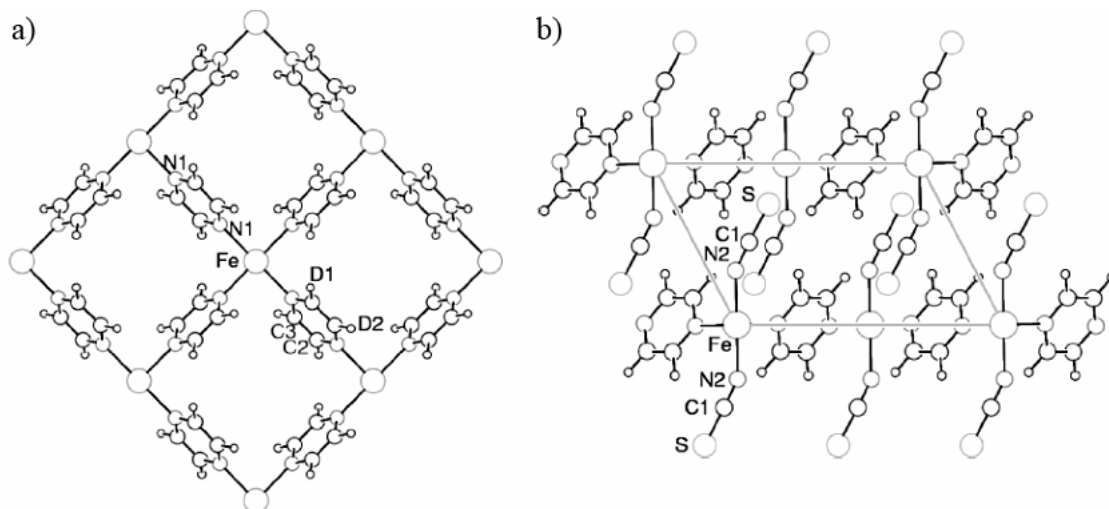


Figura I.14- a) Estrutura da folha formada por íons Fe^{2+} e moléculas de pirazina. b) Visão lateral da folha mostrando as moléculas de tiocianato.

Mais recentemente foi obtido um sistema bidimensional com Mn^{3+} e Fe^{3+} com unidades ligadas por pontes de cianeto.[12] Esse sistema mostrado na Figura I.15 apresentou um acoplamento ferromagnético entre os íons ferro e manganês em temperaturas inferiores a 4,8 K.

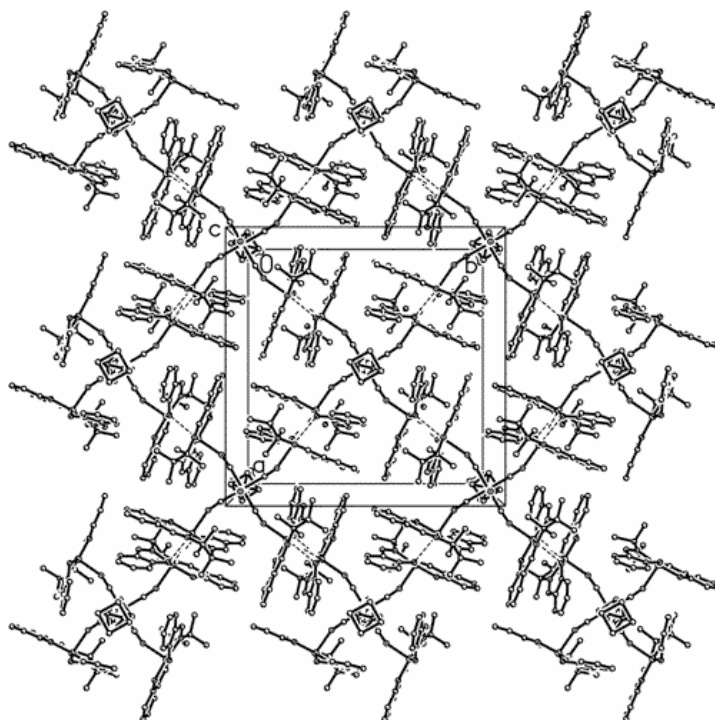


Figura I.15 - Sistema bidimensional contendo Fe^{3+} e Mn^{3+} com pontes de cianeto.

Com o objetivo de obter sistemas magnéticos condutores utilizando complexos com transferência de carga, outro sistema bidimensional foi desenvolvido com íons Ru^{4+} em que o ligante TCNQF (2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetraciano-*p*-quinodimetano) (Figura I.16) tem a possibilidade de oxidar este metal a Ru^{5+} . [13] Houve então a formação de um composto com a carga totalmente deslocalizada. As análises magnéticas revelam um comportamento metamagnético até 95 K e é possível verificar um acoplamento ferromagnético nos planos e o acoplamento antiferromagnético entre os planos.

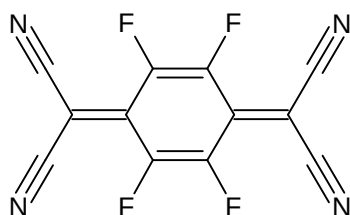


Figura I.16 - Estrutura do ligante TCNQF.

É possível verificar que é difícil estabelecer uma tendência ao comportamento dos compostos que se organizam espacialmente de forma plana, justificando-se assim os esforços de obtenção de novos materiais e o estudo mais aprofundado de alguns já obtidos, pois existem exemplos [8] em que ainda não há um modelo eficiente para a explicação do comportamento magnético desses materiais.

Verificando-se na literatura os compostos unidimensionais é possível observar a versatilidade do complexo ligante $\text{Cu}(\text{opba})$. Quase simultaneamente a publicação do sistema tridimensional foram feitas publicações que apresentam compostos de estrutura linear que consiste na ligação de diversas unidades $\text{Cu}(\text{opba})$ através de íons manganês [14-16]. As propriedades magnéticas desses compostos variam conforme as moléculas de solvente presentes, a forma da cadeia obtida e a posição relativa entre cadeias adjacentes, originando um acoplamento ferromagnético ou antiferromagnético entre cadeias.

Um composto bimetálico em forma de cadeia foi obtido com íons Cu^{2+} e Ag^+ e o ligante 2-metilpirazina-5-carboxilato é mostrado em Dong *et al.* [17] Neste exemplar a análise magnética revela que o ligante é capaz de isolar magneticamente os íons metálicos, já que a curva de suscetibilidade magnética respeita a lei de Curie na faixa de 2 K a 300 K.

Com o advento dos *single-molecule magnets* (que serão descritos a seguir), iniciou-se a busca pelos *single-chain magnets* (SCM), [18-24] que têm como característica geral o fato de haver acoplamento dos spins dentro de uma mesma cadeia, porém não há interação magnética entre as cadeias. O primeiro exemplar desta classe de magnetos foi obtido em 2001.[18] Neste exemplo foi utilizado o ligante hfac (hexafluoroacetil acetonato) em que se acredita que os átomos de flúor são responsáveis pelo isolamento magnético entre as cadeias. Para a ligação dos centros metálicos em forma de uma fita helicoidal (Figura I.17) foi utilizado o radical orgânico do tipo nitronil nitróxido NITPhOMe (4'-metoxi-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-oxido). As análises magnéticas do produto revelaram ainda uma dependência da suscetibilidade com a frequência do campo e também com a direção cristalográfica em que o campo é aplicado.

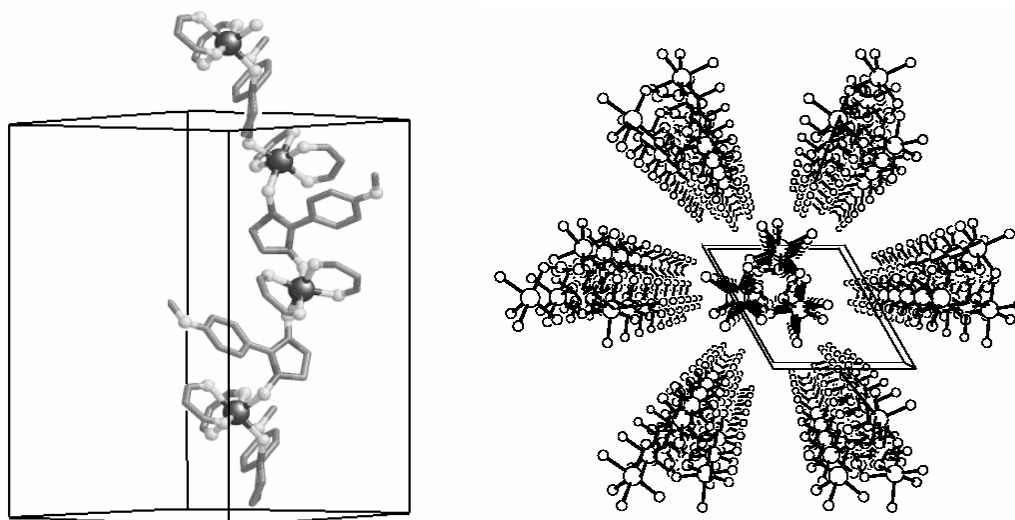


Figura I.17 - Representação espacial do SCM $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})$.

Em uma revisão feita por Lescouëzec *et al.*[25] é possível encontrar a descrição dos resultados obtidos da síntese de SCM's utilizando o cianeto e outros ligantes que impedem a formação de cadeias laterais nos centros metálicos.

Juntamente com o superparamagnetismo, são de especial interesse sistemas moleculares com tunelamento quântico e relaxação lenta da magnetização. Os materiais com tunelamento quântico apresentam transições energéticas que a princípio seriam proibidas, porém são observadas experimentalmente. Já a relaxação lenta da magnetização se apresenta em materiais com uma barreira de energia entre os níveis de mais alta e mais baixa energia. Existe a proposta de que materiais com relaxação lenta

da magnetização podem ter aplicação na construção de dispositivos de armazenamento de dados, enquanto o tunelamento quântico pode propiciar a superposição de estados necessária para que sejam armazenados os “qubits” em computadores quânticos.

Uma primeira estratégia para a obtenção de materiais com estas propriedades é a construção do “*single-molecule magnet*”, ou magneto constituído de apenas uma molécula. Para tanto, a estratégia de síntese de sistemas com mais de um centro metálico tem se mostrado eficiente.

Em Boskovic *et al.*[26], o núcleo escolhido foi o ferro. Neste trabalho, compostos com três e cinco íons ferro, em contato com o ligante H_3thme formam compostos com onze e doze íons ferro, respectivamente. As estruturas cristalinas são mostradas abaixo (Figura I.18). Experimentalmente foram encontrados $S = \frac{5}{2}$ para Fe_{11} e $S = 0$ para Fe_{12} . Para o primeiro foi constatado o tunelamento quântico rápido da magnetização, associado às interações transversas.

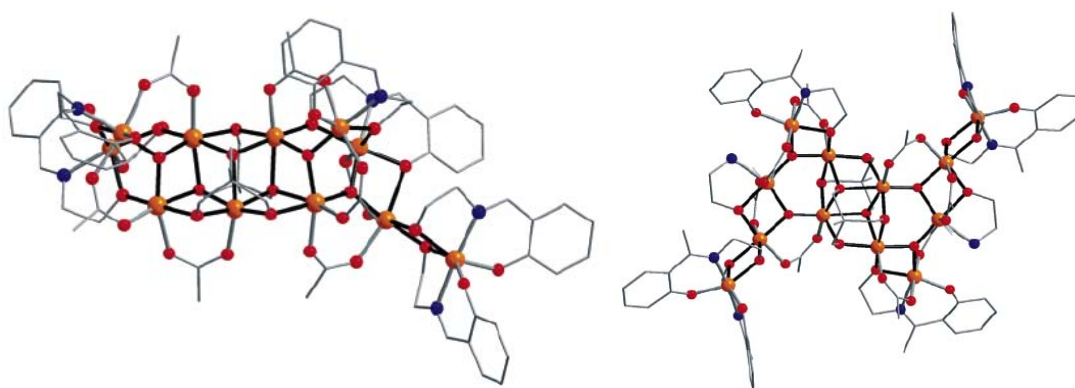


Figura I.18- Estrutura cristalinas dos compostos $[Fe_{11}O_3(OH)(O_2CMe)_8(thme)_2(L)_6]$ (esquerda) e $[Fe_{12}O_4(O_2CMe)_8(thme)_2(NH_2(CH_2)_2O)_2(L')_6]$ (direita).

Já em Brechin *et al.*[27], a reação de 2-(hidroxietil)piridina (hepH) com uma mistura 2:1 (molar) de $[Mn_3O(O_2CMe)_6(py)_3]ClO_4$ e $[Mn_3O(O_2CMe)_6(py)_3]py$ em MeCN ocasionou a formação do composto $[Mn_{18}O_{14}(O_2CMe)_{18}(hep)_4(hepH)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ ($16Mn^{3+}$, $2Mn^{2+}$). Análises magnéticas na faixa de 5.0-300K (1,0 Tesla) determinaram $S = 13$ e abaixo de 3 K foi verificada a dependência do sinal da suscetibilidade com a frequência no sinal em fase e um aumento do sinal fora de fase, consistente com a relaxação lenta da magnetização (propriedade esperada em um “SMM”). No trabalho de Chakov *et al.*[28], o autor também explora o manganês para a síntese de clusters, porém com uma abordagem

ligeiramente diferente. Inspirado nos trabalhos de Lis *et al.*[29], uma nova estratégia foi testada: utilizando o ligante ácido penta fluorofenílico seria possível construir um sistema também com doze íons manganês, porém com a possibilidade de modificar o estado de oxidação do metal nesta molécula. Todos os compostos obtidos apresentaram relaxação lenta da magnetização e valores de S bastante altos (máximo $S = 10$). Neste trabalho é apresentado um estudo muito completo que é constituído de dados estruturais e eletroquímicos. Contudo Lecren *et al.* [30] mostra que um número menor de íons metálicos por molécula, mas acoplados ferromagneticamente fornece compostos com spin total também relativamente alto (máximo $S = 9$), que apresentam as mesmas características magnéticas. Neste trabalho também foi possível verificar que diferentes solventes coordenados aos metais podem interferir no tipo de interação magnética intramolecular, neste exemplo ocasionou $S = 1$, e finalmente, foram realizados experimentos para a formação de sistemas unidimensionais utilizando o íon azido como ponte para a ligação de diversas unidades com quatro íons manganês. Infelizmente a caracterização estrutural foi prejudicada pela dificuldade em se obter um cristal de tamanho adequado à difração de raios-X em monocristal, mas foi possível verificar que há um acoplamento antiferromagnético entre as unidades ligadas pela ponte azida. A cadeia formada é mostrada na figura I.19.

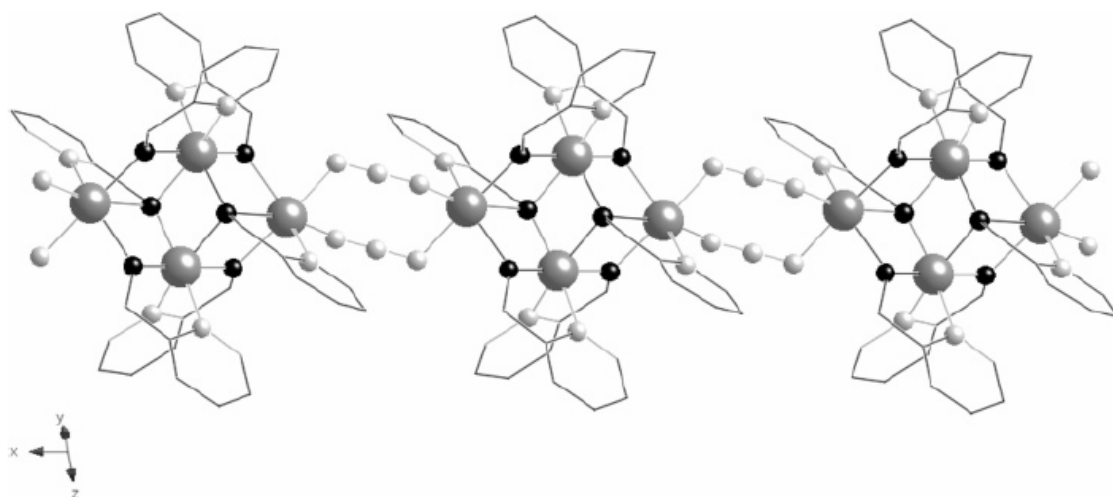


Figura I.19 - Cadeia formada por unidades com quatro íons manganês.

Uma tentativa de troca do metal é feita por Sieber *et al.* [31] em que, o níquel é utilizado em substituição ao ferro e ao manganês. Para tanto, foi utilizado um ligante derivado do ácido salicílico que propiciou a formação de unidades com quatro centros metálicos, ocasionando uma combinação de interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas entre os quatro íons níquel, resultando em $S = 4$. Apesar da

presença de anisotropia magnética intensa, não foi observada relaxação lenta da magnetização, a origem deste fato se deve a presença de interações transversas que levam a um tunelamento quântico rápido.

Já em 2006, se destaca o trabalho de Ge Chun-Hua *et al.*[32], que utiliza o íon azida para a construção de um dímero que contém Mn^{3+} com interações ferromagnéticas entre os centros metálicos. O composto final obtido apresenta relaxação lenta da magnetização, mas não foram realizados estudos específicos para a constatação do tunelamento quântico da magnetização.

Um claro exemplo de como a química supramolecular pode afetar a estrutura cristalina e o comportamento magnético de um sistema pode ser visto em Kachi-Terajima *et al.*[33]. Neste trabalho são sintetizados dois compostos constituídos de $[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsaltmen})_2(\text{DCNNQI})_2]$, em que DCNNQI é um radical orgânico e a diferenciação é feita pelas moléculas de solvente coordenadas ao composto: metanol e $2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. A modificação da molécula de solvente é suficiente para mudar o sistema cristalino e produzir um composto com $S = 3$, relaxação lenta da magnetização e outro composto diamagnético.

A utilização de diferentes centros metálicos para a formação de um sistema magnético é mostrada por Li *et al.*[34]. Neste exemplo são utilizados Fe^{III} e Ni^{II} para a construção do cluster ilustrado a seguir. Através das análises magnéticas é possível verificar o acoplamento ferromagnético resultando em $S = 6$. Em campos aplicados mais baixos também foi possível verificar a relaxação lenta da magnetização.

O efeito do tamanho do ligante sobre o comportamento magnético foi estudado por Yang *et al.*[35]. Neste trabalho uma série de complexos com níquel foram sintetizados. A diferença entre eles é o tamanho de um álcool coordenado. Todos os seis compostos obtidos apresentaram um acoplamento ferromagnético com $S = 4$ e comportamento de um sistema zerodimensional, de forma que foi possível verificar isoladamente o efeito do tamanho do ligante sobre a temperatura de ordenamento, concluindo-se que quanto maior o ligante menor esta temperatura.

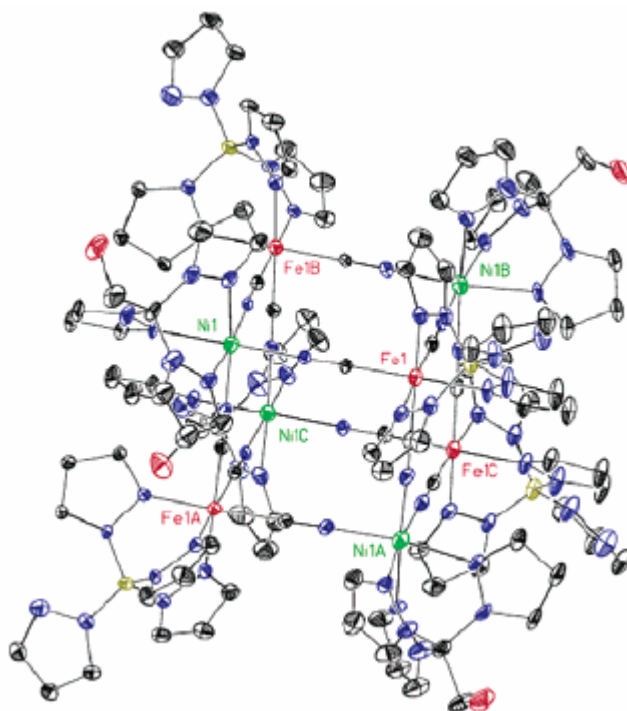


Figura I.20 - Molécula com Fe^{III} e Ni^{II} .

I.3 Bibliografia

1. Carlin, R.L., Magnetochemistry. 1986, Berlin: Springer-Verlag.
2. Griffiths, D.J., Introduction to Electrodynamics.3 ed. 1999, Upper Saddle River: Prentice Hall.p 576.
3. Orchard, A.F., Magnetochemistry.1. 2003, Oxford: Oxford University Press.
4. Pereira, C.L.M. Sistemas Ferrimagnéticos Moleculares Contendo $\text{Co}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{II})$. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

II

Materiais e Métodos

Todos os solventes e reagentes utilizados possuíam padrão de pureza P.A.

II.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Todos os espectros de infravermelho apresentados foram obtidos em pastilha de KBr na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} no aparelho Perkin-Elmer Spectrum GXFTIR do Departamento de Química. A interpretação foi realizada com base nos dados apresentados em Silverstein.[36]

II.2 Ressonância Magnética Nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear foram obtidas pelo LAREMAR (Laboratório de Ressonância Magnética Multi-Usuário) em solventes deuterados no aparelho espectrômetro Bruker AVANCE DRX 400.

II.3 Difração de Raios-X

II.3.1 Análise de pó

As análises de difração de raios-X de pó foram realizadas aparelho Difratorômetro Siemens-D5000 do Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios-X do Departamento de Química da UFMG e no Laboratório de Cristalografia no departamento de Física da UFMG, no aparelho RIGAKU modelo GEIGERFLEX 2037.

II.3.2 Análise de Monocristal

A difração de raios-X de monocristal foi realizada no aparelho Nonius Kappa CCD do laboratório de Chimie Inorganique et Matériaux moléculaires da Université Pierre et Marie Curie (Paris – França).

II.4 Cristalização

De forma a obter as concentrações desejadas durante a obtenção dos cristais foram utilizados uma balança analítica Sartorius BP 210 D com precisão de cinco casas decimais (após a unidade de gramas), o micropipetador de volume variável (100-1000 μ L) LAB-3 SERIES VE-1000xr e o micropipetador de volume variável (20-200 μ) LAB-3 SERIES VE-200.

II.5 Análise Elementar

As análises elementares apresentadas foram obtidas no aparelho PE 2400 Series II CHNS/O Analyzer do Departamento de Química da UFMG e no aparelho Perkin-Elmer CHN 2400 na central analítica da Universidade de São Paulo (USP). As

dosagens de metais presentes foram feitas em um espectrômetro modelo Hitachi-Z8200 da infra-estrutura do Departamento de Química da UFMG.

II.6 Medidas de Magnetismo

As medidas de magnetização DC foram realizadas no aparelho Quantum Design MPMS XL7 no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física Gleb Wataghin na UNICAMP em Campinas e o SQUID Cryogenics 600X do Laboratório de Baixas Temperaturas do Instituto de Física a Universidade Federal do Rio de Janeiro.

As medidas de suscetibilidade A.C. foram obtidos em um PPMS (Physical Property Measurement System) com campo máximo de 9 Tesla no laboratório de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos no Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

III

Sistemas Magnéticos Bimetálicos com Ligante Oxamato e Radical Cátion

III.1 Introdução

Neste capítulo são relatados os experimentos para obtenção de sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade utilizando-se $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, radical cátion nitronil nítróxido e os íons metálicos Mn e Fe.

Em 1993, foi obtido o composto $[\text{4-MeRad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3]$ (onde 4-MeRad = 2-(4-N-metil-piridinium)-4,4,5,5-tetrametilimidazol-1-oxil-3-óxido e opba = orto-fenilenobis(oxamato)) com temperatura de crítica (ou temperatura de Curie), T_c , de 22 K que teve sua estrutura cristalina resolvida mostrando um sistema de planos entrelaçados (Figura III.1). [2, 3, 37]

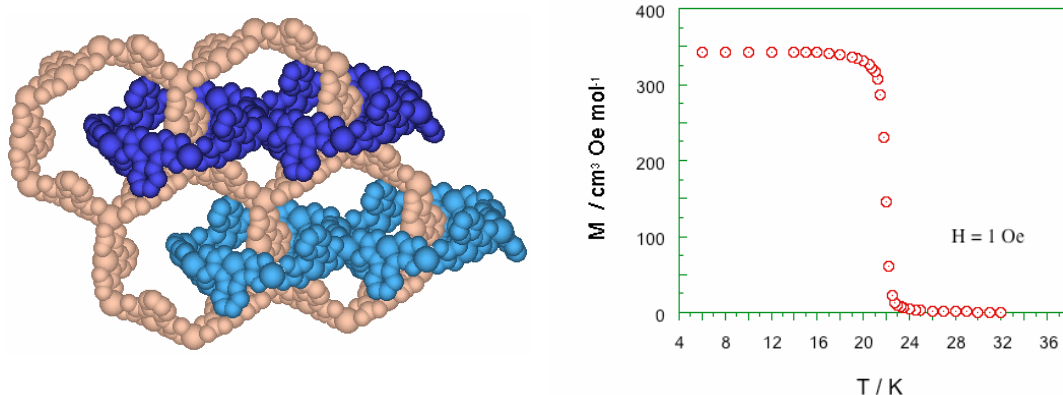


Figura III.1- Planos entrelaçados (esquerda) e curva de magnetização FCM (direita) do magneto $[\text{4-MeRad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3]$.

No entanto, no desenvolvimento deste mesmo trabalho foram verificados indícios da formação de um produto com mesma estequiometria, mas aparentemente uma fase cristalina diferente, evidenciada pela observação de hábito, propriedades ópticas e a análise magnética, que mostrou uma temperatura crítica diferente, $T_c = 13\text{K}$. [37] Tendo em vista os exemplos em que a coordenação de moléculas de DMSO levaram a formação de compostos com estrutura de cadeias (unidimensional), [14-16] acredita-se que seja possível a obtenção de um composto organizado em planos não entrelaçados devido ao efeito do solvente no processo de formação, já que em estudos anteriores formou-se o produto com $T_c = 13\text{K}$, que não coincide com a estrutura entrelaçada, nem com a estrutura em cadeias.

III.2 Síntese dos Precursores

III.2.1 Síntese do Precursor $(\text{NBu}_4)_2\text{Cu}(\text{opba})$

A síntese do precursor $(\text{NBu}_4)_2\text{Cu}(\text{opba})$ foi realizada de acordo com o esquema da Figura III.2. [37]

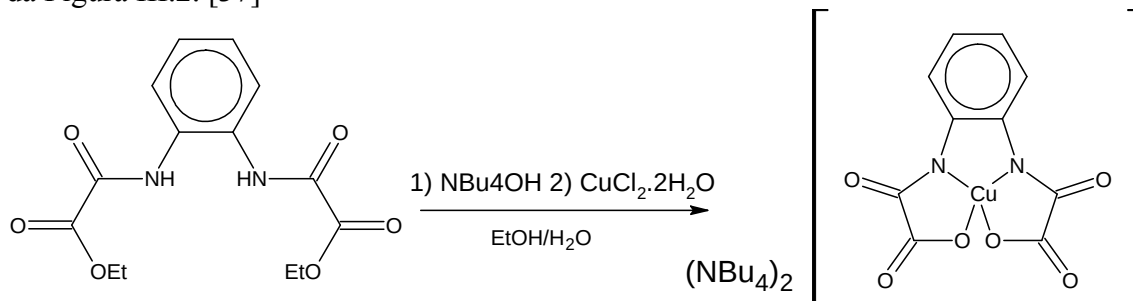


Figura III.2 - Esquema de síntese do precursor $(\text{NBu}_4)_2\text{Cu}(\text{opba})$.

Preparou-se uma suspensão contendo 1,50 g (4,85 mmol) de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ em aproximadamente 12 mL de etanol e 50 mL de água. Após o aquecimento a 70°C já sob agitação vigorosa, foi adicionado 17,5 mL (26,7 mmol) de hidróxido de tetrabutilamônio (NBu_4OH) e o sistema foi mantido nestas condições por 30 minutos. Após este período resfriou-se a solução à temperatura ambiente e adicionou-se uma solução de 0,850g (4,98 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 10mL de água, ainda sob agitação vigorosa. A solução resultante teve seu volume reduzido em evaporador rotatório e a fase orgânica extraída com diclorometano em funil de separação. A fase orgânica foi ainda lavada com água destilada por 15 vezes a fim de eliminar a presença de íons cloreto. Adicionou-se, então, sulfato de sódio anidro e, após a filtração, da solução resultante foram obtidos cristais azuis que foram secos em linha de vácuo por 5 horas. Foram obtidos 2,56 g (3,22 mmol) do produto, ou seja, um rendimento de 66%.

Caracterização

A análise do espectro de absorção na região do infravermelho (Figura III.3) mostra em 2963 cm^{-1} o estiramento assimétrico de C-H e em 2873 cm^{-1} e o estiramento simétrico C-H dos grupo metila, em 2933 cm^{-1} o estiramento assimétrico C-H e em 2855 cm^{-1} o estiramento simétrico C-H dos grupos metileno e, finalmente, em 1406 cm^{-1} a deformação axial C-N presente no cátion tetrabutilamônio, na região de 3100 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} a deformação axial C-H, em 854 cm^{-1} a deformação angular fora do plano de C-H e em 1453 cm^{-1} a deformação axial C-C dos anéis aromáticos presentes no opba. A carbonila presente no opba pode ser identificada facilmente pela banda intensa em 1614 cm^{-1} referente a deformação axial C=O.

Tabela III.1 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do precursor (NBu₄)₂Cu(opba).

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
2963	Estiramento assimétrico C-H (CH ₃)
2873	Estiramento simétrico C-H (CH ₃)
2933	Estiramento assimétrico C-H metileno (CH ₂)
2855	Estiramento simétrico C-H metileno (CH ₂)
1406	Deformação axial C-N
3100-3000	Deformação axial C-H (aromático)
854	Deformação angular C-H fora do plano (aromático)
1453	Deformação axial C-C (aromático)
1614	Deformação axial C=O

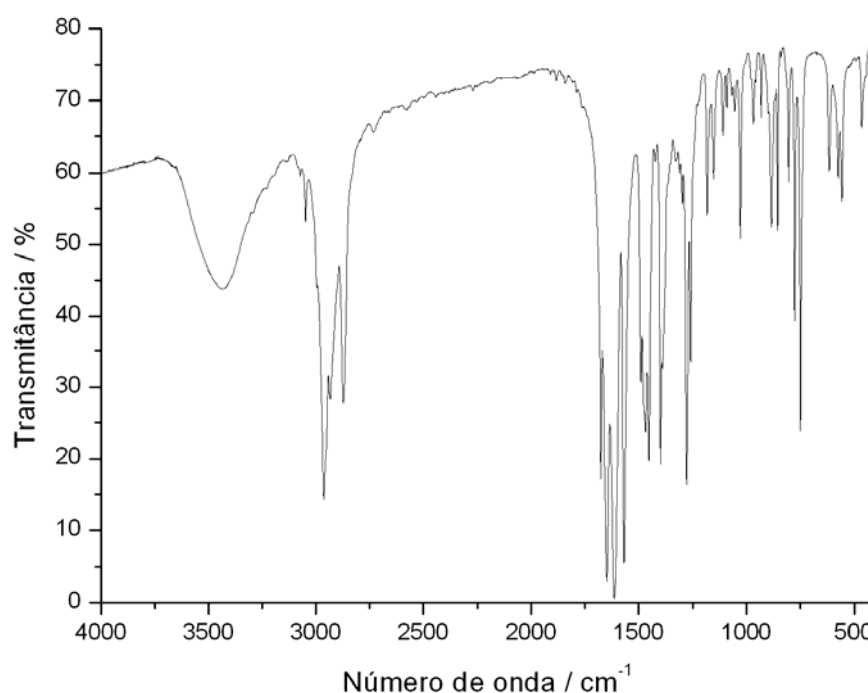


Figura III.3 - Espectro na região do infravermelho do precursor (NBu₄)₂Cu(opba).

III.2.2 Síntese do Precursor 4-DPyTIM

O composto 4-DPyTIM (1,3-diidroxí-2-(4-piridina)-4,4,5,5-tetrametilimidazolidina) (Figura III.4)[37] foi sintetizado como descrito a seguir:

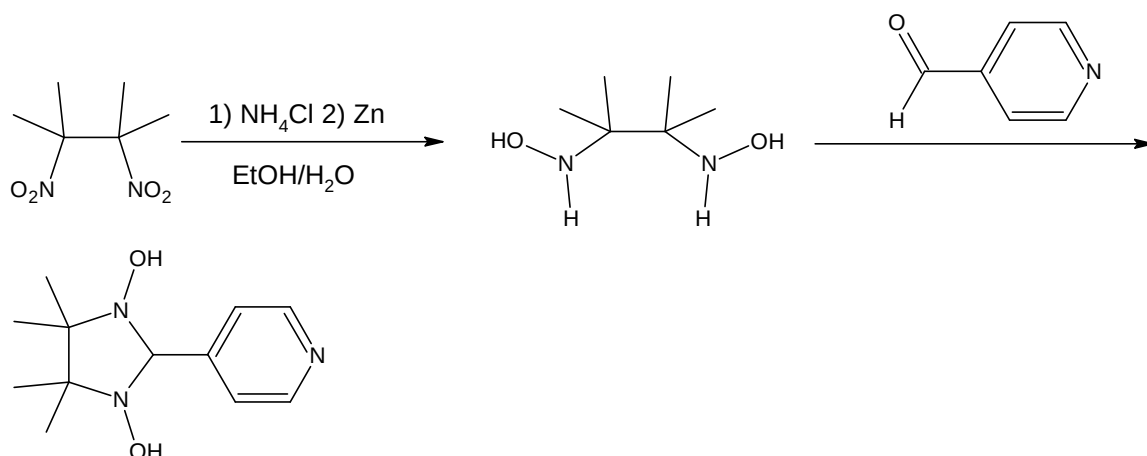


Figura III.4- Esquema de síntese do precursor 4-DPyTIM.

A 4,56 g de NH_4Cl foram adicionados uma mistura de 7,50 g (0,043 mol) de DNB (2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano) em 86 mL de solução água etanol 1:1. A mistura foi resfriada em banho de gelo a $0,5^\circ\text{C}$. Foram adicionados, aos poucos e lentamente, 13,5g de Zn em pó durante uma hora. Utilizou-se agitação vigorosa. Após adição completa do Zn , deixou-se a reação se processar por uma hora à temperatura ambiente, sob forte agitação magnética. A mistura foi filtrada em funil de Buchner e, em seguida, em funil de colo longo com papel pregueado a fim de obter uma solução completamente isenta de sólidos, lavando-se o resíduo retido em cada etapa, com pequenas porções de água destilada. Desprezou-se o material retido em cada filtro. Sobre o filtrado acrescentou-se 3,0 mL de 4-piridina-carboxaldeído agitando a mistura por três horas. Um precipitado branco foi formado. Este foi então filtrado em funil de placa porosa e lavado com água destilada e pequenas porções de acetona. Foram obtidos 7,45 g (rendimento de 73%).

Caracterização

No espectro de infravermelho (Figura III.5) é possível observar em 2978 cm^{-1} o estiramento assimétrico C-H, em 2885 cm^{-1} o estiramento simétrico C-H, em 1376 cm^{-1} a deformação simétrica C-H dos grupos metila. Em 817 cm^{-1} a deformação C-H fora do plano e em 741 cm^{-1} a deformação do anel piridínico. Também é possível verificar a banda com bandas em 3194 cm^{-1} referente ao estiramento O-H e em 1027 cm^{-1} o estiramento C-O.

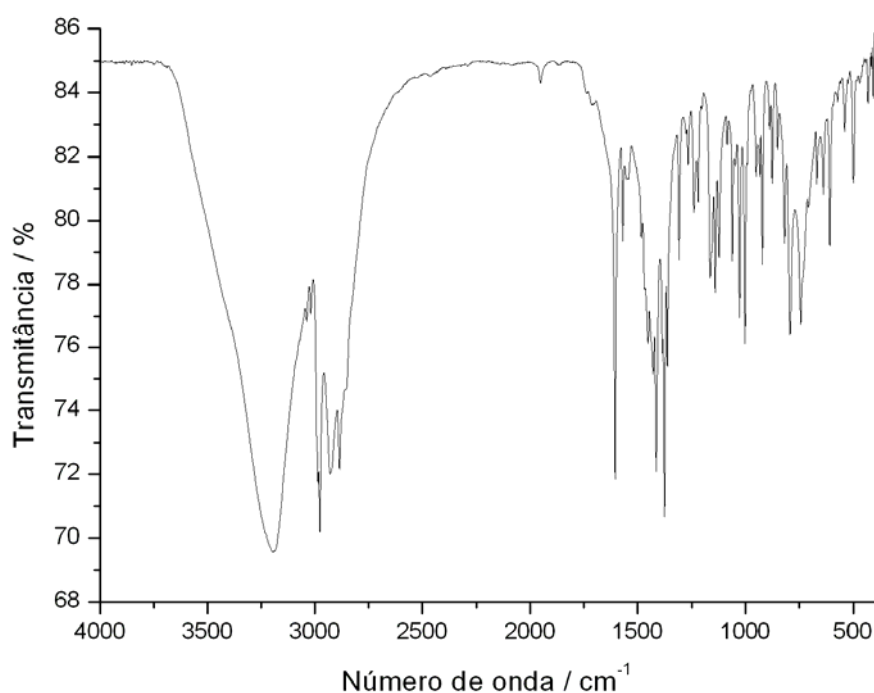


Figura III.5- Espectro de absorção na região do infravermelho do 4-DPyTIM.

Tabela III.2 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do precursor 4-DPyTIM.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
2978	Estiramento assimétrico C-H (CH ₃)
2885	Estiramento simétrico C-H (CH ₃)
1376	Deformação simétrica C-H (CH ₃)
817	Deformação C-H aromático fora do plano
741	Deformação do anel piridínico
3194	Estiramento O-H
1027	Estiramento C-O

O espectro de RMN (Figura III.6) foi realizado em DMSO deuterado e se mostra coerente com a estrutura proposta para o composto. Os hidrogênios dos grupos metila se apresentam em 1 ppm, o hidrogênio do carbono terciário (H_d) em 4,5 ppm, os hidrogênios aromáticos mais distantes do átomo de nitrogênio (H_c) em 7,5 ppm, os hidrogênios dos grupos hidroxila (H_b) em 8 ppm e os hidrogênios aromáticos adjacentes ao átomo de nitrogênio do anel piridínico (H_a) em 8,5 ppm.

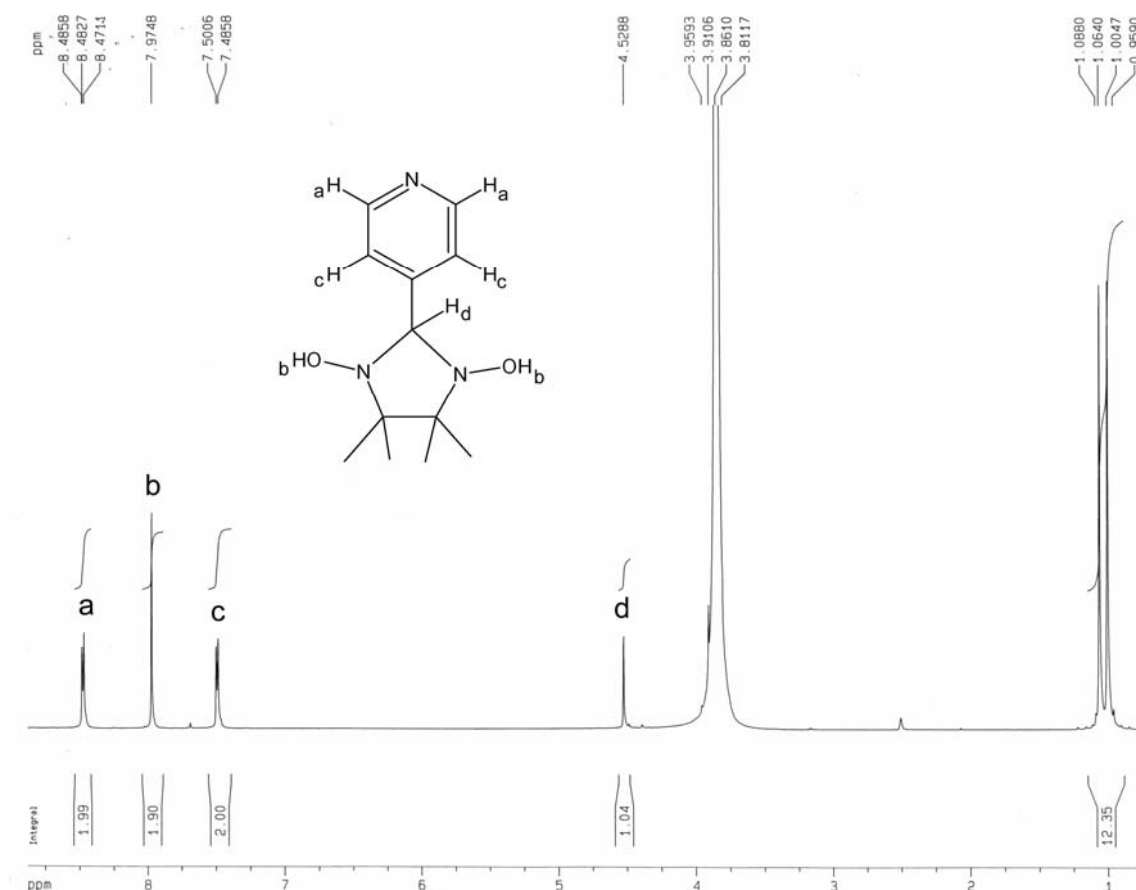


Figura III.6- Espectro de RMN de hidrogênio do 4-DPyTIM.

III.2.3 Síntese do Precursor 4-Rad

A síntese do composto 4-Rad (2-(4-piridil)-4,4,5,5-tetrametilimidazol-1-oxil-3-óxido) (Figura III.7)[37] foi realizada de acordo com a descrição a seguir:

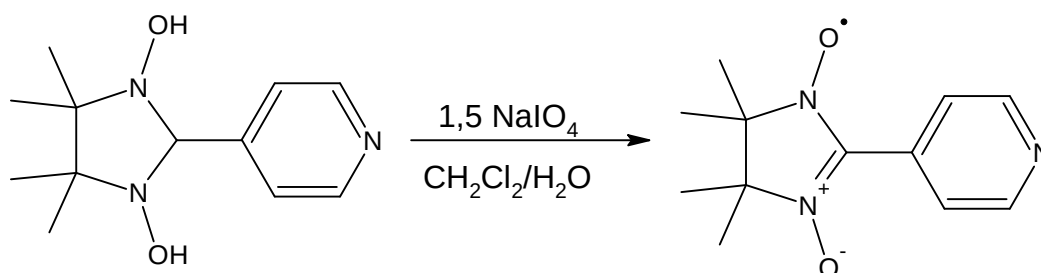


Figura III.7- Esquema de síntese do precursor 4-Rad.

A uma solução de 1,00 g (4,2 mmol) de 4-DPyTIM em 75 mL de CH_2Cl_2 , resfriada em banho de gelo e sob agitação, foi adicionada, gota a gota, uma suspensão de 4,14g (6,1 mmol) de NaIO_4 em um mínimo de água. Uma solução azul escura foi obtida e deixada sob agitação durante 30 minutos, ainda em banho de gelo. A solução foi filtrada em funil de Buchner e a solução resultante lavada com água em funil de

separação. A secagem da fase orgânica é realizada passando-se a solução por uma coluna de aproximadamente 10 cm de altura por 2 cm de diâmetro preenchida com Na_2SO_4 . Após a filtração, evaporou-se o solvente formando cristais azul-escuros, que após sua secagem em linha de vácuo originaram 0,21g (0,90 mmol) do produto, ou seja, um rendimento de 21%.

No caso da formação de um produto verde, é necessário lavar o produto com pequenas porções de ciclohexano, de forma a retirar um subproduto amarelo formado no processo de obtenção.

Caracterização

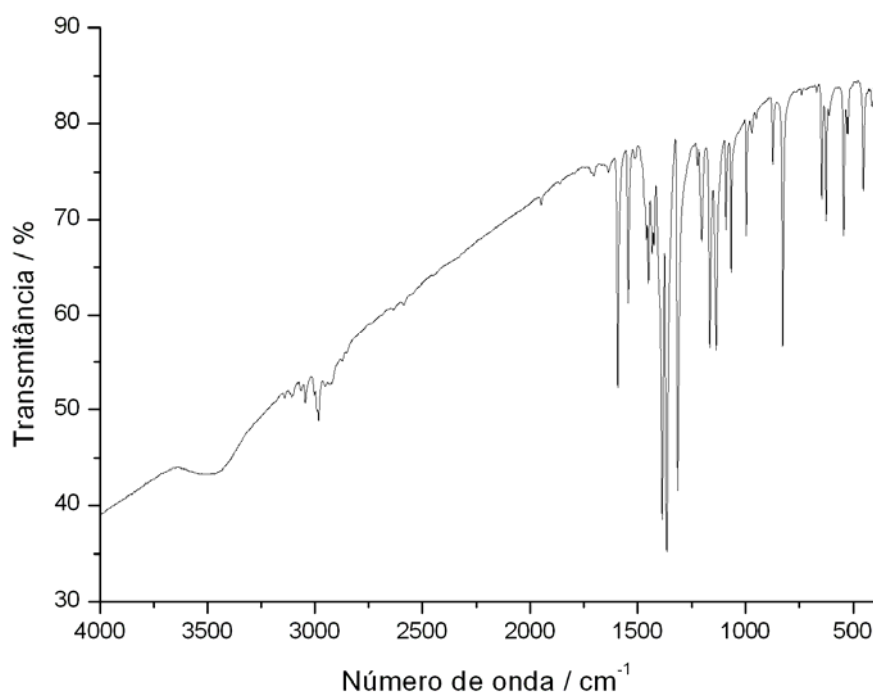


Figura III.8- Espectro de absorção na região do infravermelho do 4-Rad.

O espectro de infravermelho (Figura III.8) mostra claramente a perda dos hidrogênios da molécula precursora, que passa a apresentar uma banda em 3446 cm^{-1} correspondente apenas à água presente no KBr, já que no produto de partida, o 4-DPyTIM, observa-se uma absorção forte em 3194 cm^{-1} . O estiramento simétrico C-H correspondente aos grupos metílicos pode ser encontrado em 2872 cm^{-1} , enquanto as deformações simétrica e assimétrica podem ser observadas em 1366 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} , respectivamente. A aromaticidade do composto pode ser verificada pela banda em 824

cm^{-1} (deformação C-H fora do plano) e na região de $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, em que é possível encontrar as bandas correspondentes ao estiramento C-H no plano do anel.

Tabela III.3 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do precursor 4-Rad.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
2872	Estiramento simétrico C-H (CH_3)
1366	Deformação simétrico C-H (CH_3)
1452	Deformação assimétrica C-H (CH_3)
824	Deformação C-H aromático fora do plano
1300-1000	Estiramento C-H no plano do anel (aromático)

III.2.4 Síntese do Precursor 4-MeRadI

A obtenção do produto 4-MeRadI (2-(4-N-metil-piridinium)-4,4,5,5-tetrametilimidazol-1-oxil-3-óxido)[37] (Figura III.9) foi realizada como descrito a seguir:

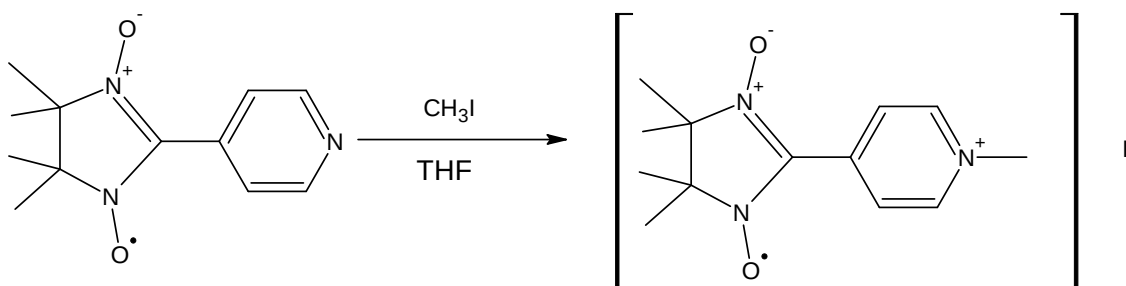


Figura III.9- Esquema de síntese do precursor 4-MeRadI.

Para metilar o 4-Rad, 3 g (1,28 mmol) deste composto foram dissolvidos em 36 mL de THF. Acrescentou-se sob agitação constante 4,2 mL (6,7 mmol) de iodometano. A mistura foi aquecida e mantida a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma hora. O produto foi lavado com THF e recuperado por filtração. Ao filtrado foi acrescentado aproximadamente 0,5 mL de iodometano, agitando-se a mistura a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas e meia. Em seguida, foi feita nova filtração do produto obtendo-se a massa total de 0,438 g (1,16 mmol). Rendimento da reação 91%.

Caracterização

No espectro de absorção na região do infravermelho (Figura III.10) do 4-MeRadI, o estiramento simétrico C-H correspondente aos grupos metílicos pode ser

encontrado em 2872 cm^{-1} , enquanto as deformações simétrica e assimétrica podem ser observadas em 1361 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} , respectivamente. A deformação C-H fora do plano referente ao anel aromático ocorre em 869 cm^{-1} e em 770 cm^{-1} é possível observar a deformação do anel piridínico.

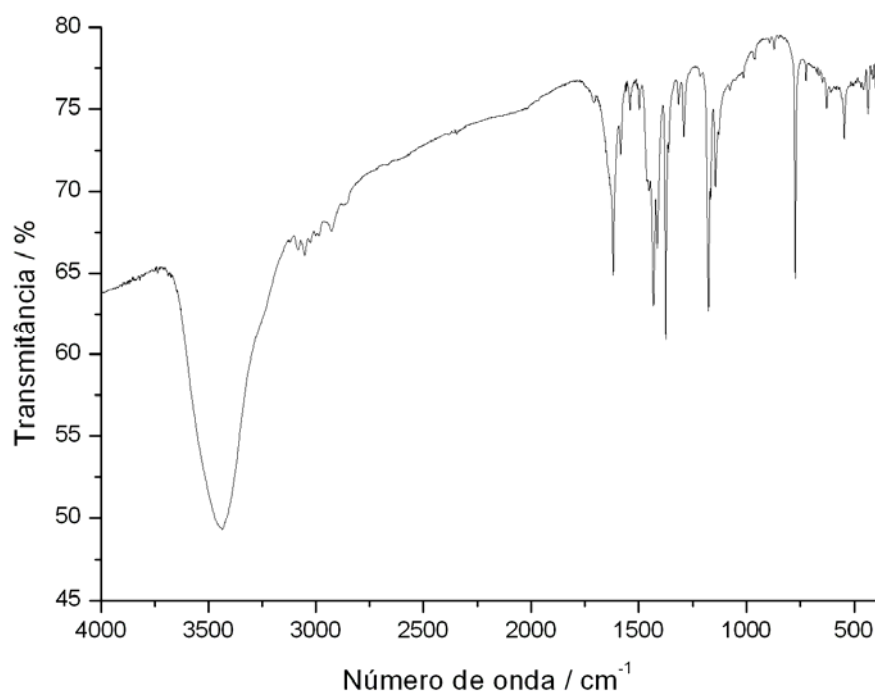


Figura III.10 - Espectro de absorção na região do infravermelho do 4-MeRadI.

Tabela III.4 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do precursor 4-MeRadI.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
2872	Estiramento simétrico C-H (CH_3)
1361	Deformação simétrico C-H (CH_3)
1452	Deformação assimétrica C-H (CH_3)
869	Deformação C-H aromático fora do plano
770	Deformação do anel piridínico

III.2.5 Síntese do Composto $(4\text{-MeRad})_2\text{Cu}(\text{opba})\cdot\text{H}_2\text{O}$

A obtenção do produto $(4\text{-MeRad})_2\text{Cu}(\text{opba})\cdot\text{H}_2\text{O}$ [37] (Figura III.11) foi realizada como descrito a seguir:

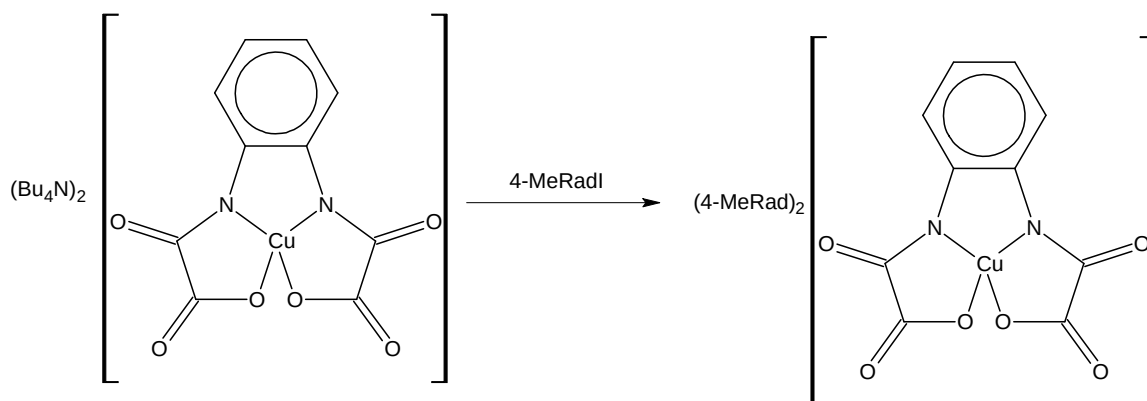


Figura III.11 - Esquema de síntese do precursor $(4\text{-MeRad})_2\text{Cu}(\text{opba})\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Preparou-se uma solução com 0,94 g (2,5 mmol) de 4-MeRadI e 60 mL de diclorometano em um balão de 100 mL com agitador magnético e uma outra solução com 1,00 g (1,3 mmol) de $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Cu}(\text{opba})$ em 25 mL de diclorometano. A segunda solução foi adicionada sobre a primeira e a solução resultante foi mantida sob agitação por 25 minutos. O produto marrom foi filtrado em funil de placa porosa “E” (porosidade 4-8 μm) e, logo após a passagem do solvente pelo filtro, parte do precipitado marrom se escureceu e impregnou-se no filtro, indicando a absorção de água do ambiente (higroscopia). Foram obtidos 0,71 g (0,86 mmol), ou seja, um rendimento de 66%. A seguir (Figura III.12) é apresentado o espectro de absorção na região do infravermelho do produto obtido.

Caracterização

O espectro de infravermelho deste composto apresenta uma diminuição da intensidade relativa das bandas de estiramento C-H presentes entre 3100 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} , no entanto ainda é possível verificar com bastante clareza as bandas correspondentes ao anel aromático na região entre 3100 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , as deformações simétricas em 1377 cm^{-1} e em 1456 cm^{-1} aparecem claramente e juntamente com a banda de deformação do anel piridínico em 759 cm^{-1} comprovam a presença do radical cátion na estrutura. Já o opba pode ser determinado pela banda intensa em 1607 cm^{-1} referente ao estiramento C=O e também em 1413 cm^{-1} é possível verificar a banda referente ao estiramento C-N presente no grupo oxamato.

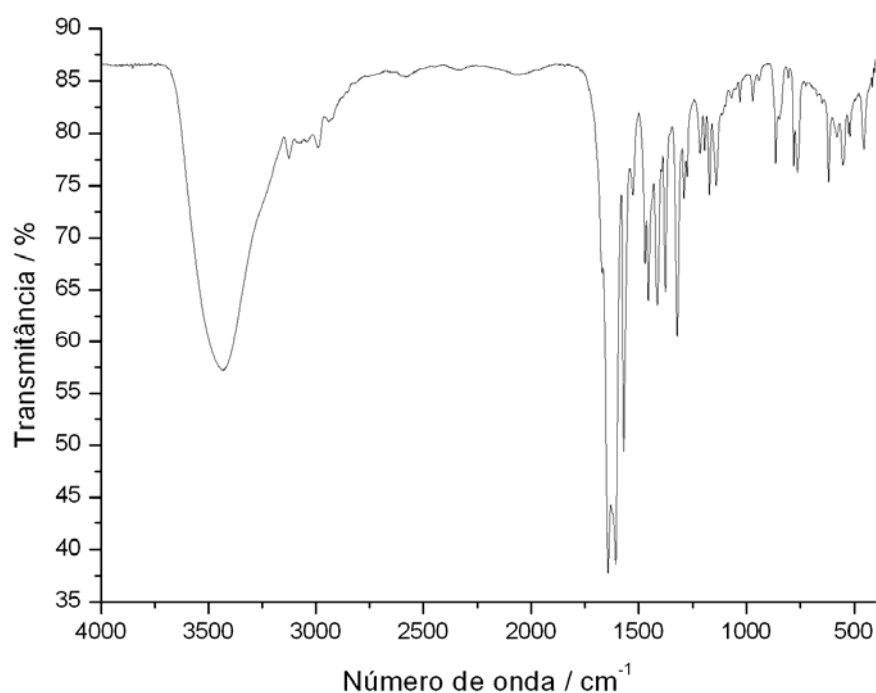


Figura III.12 - Espectro de absorção na região do infravermelho do (4-MeRad)₂Cu(opba).H₂O.

Tabela III.5 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do precursor (4-MeRad)₂Cu(opba).H₂O.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3100-3000	Estiramento simétrico C-H (aromático)
1456	Deformação assimétrica C-H (CH ₃)
1377	Deformação simétrica C-H (CH ₃)
1413	Estiramento C-N
759	Deformação do anel piridínico
1607	Estiramento C=O

III.3 Sistema Magnético Bimetálico [4-MeRad]₂[Mn₂{Cu(opba)}₃]

III.3.1 Síntese I

A obtenção de cristais do produto [4-MeRad]₂[Mn₂{Cu(opba)}₃] (**S1**) foi realizada preparando-se soluções do composto precursor (4-MeRad)₂Cu(opba).H₂O e de um sal de manganês em DMSO. Neste estudo foram feitos experimentos com o

$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ em que foram preparadas soluções com concentrações que fornecessem uma razão entre a concentração de cobre e manganês em torno de 9,7 para favorecer a formação da fase cristalina que apresenta T_c igual a 13 K.

Foram preparadas duas soluções: 95 mg (0,115 mmol) de $(4\text{-MeRad})_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 2 mL de DMSO e 4,29 mg (0,012 mmol) de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 0,43 mL de DMSO. Essas soluções foram misturadas e divididas em duas placas de petri médias.

Caracterização

Foi possível obter cristais com um perfil alongado (paralelepípedo) que apresentaram dicroísmo. Houve a formação de grande quantidade de cristais que se apresentaram com o tamanho adequado para a análise de raios-X de monocristal. Também foi realizada a análise de raios-X de pó.

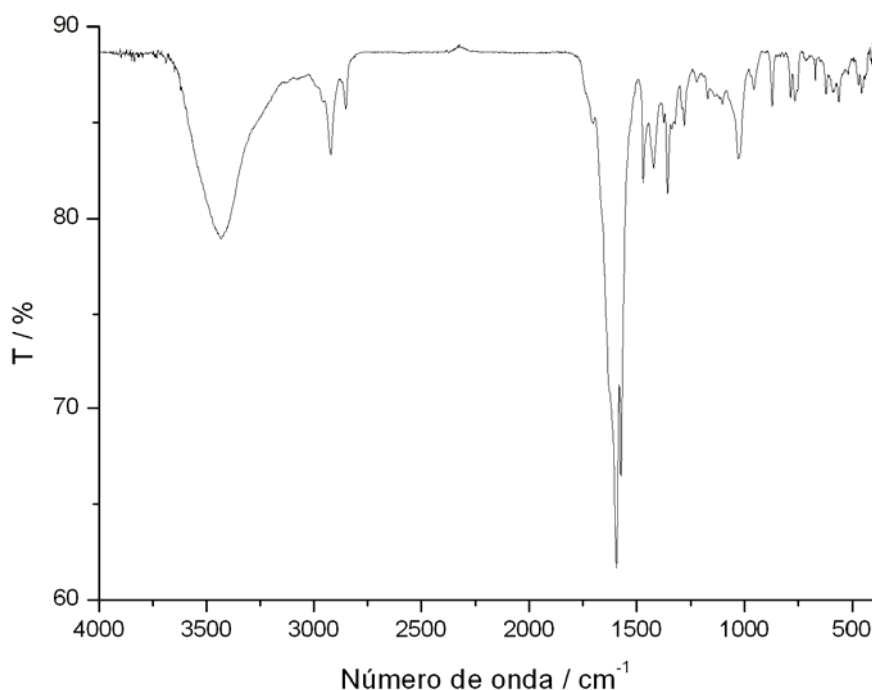


Figura III.13 - Espectros de absorção na região do infravermelho do produto da síntese I com a correção da linha base.

A partir da análise do espectro de absorção na região do infravermelho (Figura III.13) é possível verificar a coordenação do metal nas carbonilas do grupo oxamato através do deslocamento da banda referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de 1644 cm^{-1} para 1595 cm^{-1} . As bandas de estiramento C-H que deveriam aparecer entre 3100 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} se encontram encobertas, no entanto é possível encontrar bandas referentes a deformação simétrica C-H em 1376 cm^{-1} . A deformação C-H fora do plano referente ao

anel aromático ocorre em 869 cm^{-1} , e em 764 cm^{-1} é possível observar a deformação do anel piridínico.

Tabela III.6 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do produto da síntese I.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
1376	Deformação simétrica C-H (CH_3)
869	Deformação C-H fora do plano (aromático)
764	Deformação do anel piridínico
1595	Estiramento C=O

Utilizando-se os cristais obtidos, foi feita primeiramente uma análise de raios-X de pó (Figura III.14), que se revelou semelhante a um sistema tridimensional de composição análoga ao composto já estudado.[3]

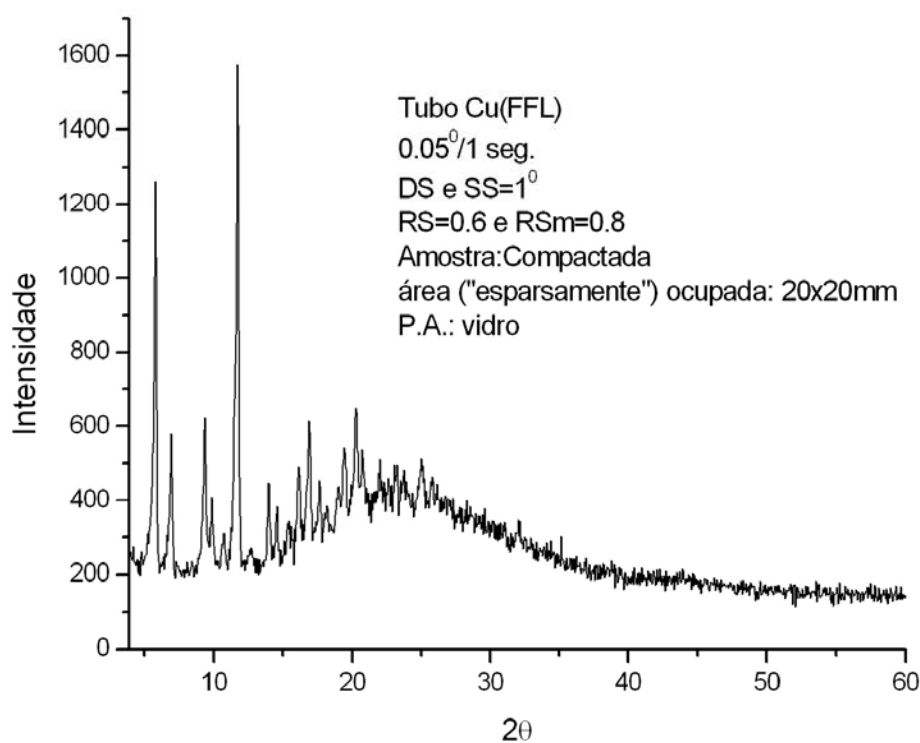


Figura III.14 - Difratograma de raios-X de pó para o produto da síntese I.

A estrutura tridimensional do produto foi confirmada através da análise de raios-X de monocristal (Figura III.15) que forneceu uma estrutura constituída por duas redes bidimensionais. O refinamento da estrutura com as moléculas de solvente não foi realizado já que não se trata da estrutura plana não entrelaçada. Foram obtidos os seguintes valores para os parâmetros de rede: $a = 24,967(5) \text{ \AA}$, $b = 25,042(5) \text{ \AA}$ e $c = 18,601(5) \text{ \AA}$ e os ângulos $\alpha = 89,983(5)^\circ$, $\beta = 131,737(5)^\circ$ e $\gamma = 90,042(5)^\circ$. Cada rede consiste de camadas constituídas de hexágonos em que os íons manganês encontram-se nos vértices e os íons cobre no meio de cada lado, em que dois íons metálicos são ligados por um grupo oxamato. O comprimento médio de cada lado é de $10,673 \text{ \AA}$ e a separação média entre vértices opostos é de $22,390 \text{ \AA}$. Cada uma dessas redes hexagonais encontra-se acima e abaixo de uma forma análoga ao arranjo atômico da grafite, a distância média entre cada camada é de $17,674 \text{ \AA}$. Estas redes se entrelaçam formando um ângulo de $72,98^\circ$ entre si.

O composto entrelaçado possui os seguintes parâmetros de rede[3]: $a = 25,379(3) \text{ \AA}$, $b = 25,146(3) \text{ \AA}$ e $c = 18,845(6) \text{ \AA}$ e o ângulo, $\beta = 131,52(4)^\circ$. O comprimento médio de cada lado é de $10,797 \text{ \AA}$ e a separação média entre vértices opostos é de $21,519(6) \text{ \AA}$. Cada uma dessas redes hexagonais encontra-se acima e abaixo de uma forma análoga ao arranjo atômico da grafite, a distância média entre cada camada é de $14,8 \text{ \AA}$. Estas redes se entrelaçam formando um ângulo de $83,4^\circ$ entre si.

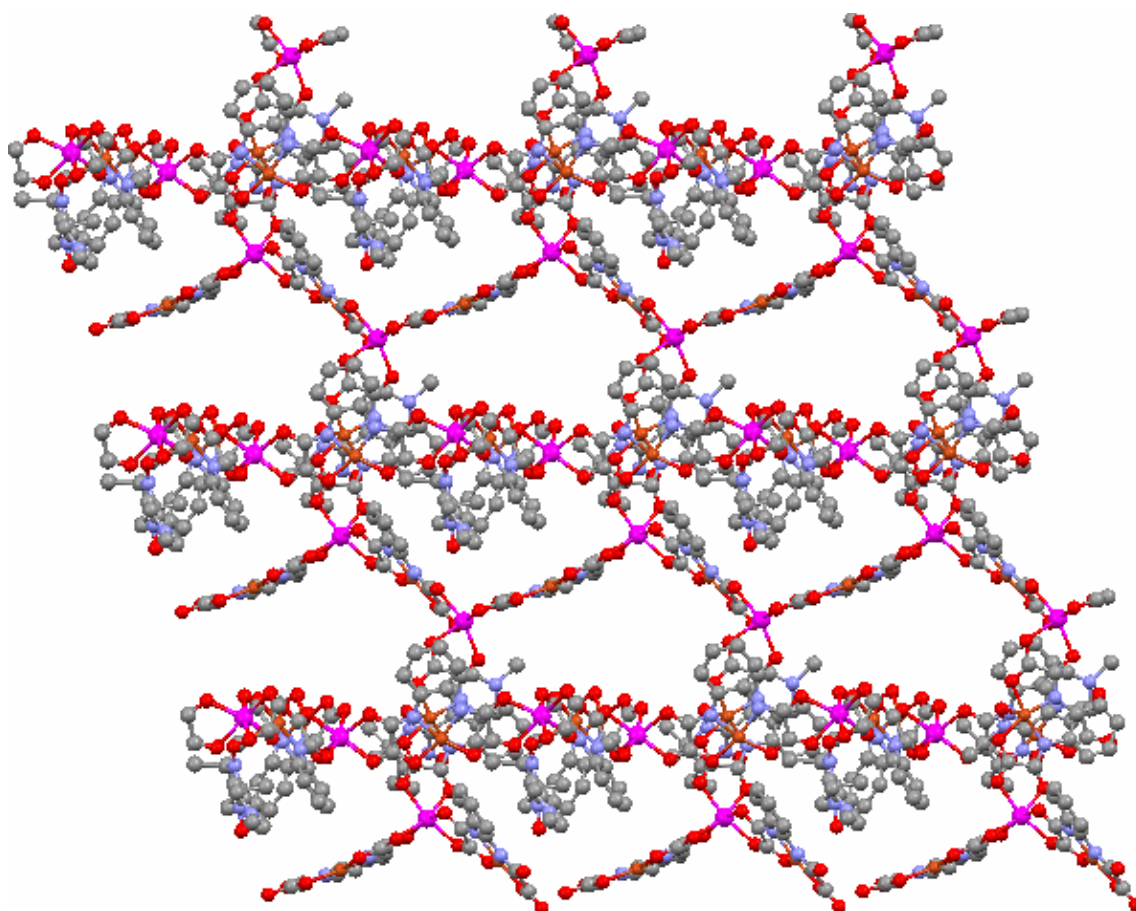


Figura III.15 - Rede cristalina obtida por análise de difração de raios-X de monocristal.

III.3.2 Síntese II

Para a obtenção da amostra **S2**, a massa de 75 mg (0,35 mmol) de $\text{MnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada a uma solução contendo 510 mg (0,62 mmol) de $[\text{4-MeRad}]_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 5 mL de DMSO. A solução obtida foi mantida em agitação por 30 minutos e em repouso por 4 horas, durante este período a solução se tornou verde. O precipitado formado foi filtrado com dificuldade em funil de placa porosa “E” (porosidade 4-8 μm), pois o precipitado formado era muito fino. O pó foi lavado com DMSO e seco em vácuo por aproximadamente 16 horas. Foram obtidos 411 mg de um pó verde escuro.

Caracterização

A análise dos resultados de absorção atômica mostram que o teor de cobre é de 9,49% e o teor de manganês é de 6,09%. Esses valores indicam uma razão Mn:Cu de 1:1,35 que, se considerarmos um limite de erro da análise de 5%, se encontra fora do limite para a interpretação de que o sistema é constituído apenas de um sistema plano. Esse resultado indica que neste caso houve a formação conjunta no meio reacional de

composto na forma de cadeia descrito anteriormente, com razão Mn:Cu igual a 1:1.[14-16]

A partir da análise do espectro de infravermelho (Figura III.16) é possível verificar a coordenação do metal nas carbonilas do grupo oxamato através do deslocamento da banda referente ao estiramento C=O de 1644 cm^{-1} para 1626 cm^{-1} . As bandas de estiramento C-H que deveriam aparecer entre 3100 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} se encontram encobertas, no entanto é possível encontrar bandas referentes a deformação simétrica C-H em 1379 cm^{-1} e a deformação assimétrica C-H em 1456 cm^{-1} de grupos metila. A deformação C-H fora do plano referente ao anel aromático ocorre em 869 cm^{-1} e em 769 cm^{-1} é possível observar a deformação do anel piridínico.

Tabela III.7 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do produto da síntese II.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
1379	Deformação simétrica C-H (CH_3)
1456	Deformação assimétrica C-H (CH_3)
869	Deformação C-H fora do plano (aromático)
769	Deformação do anel piridínico
1626	Estiramento C=O

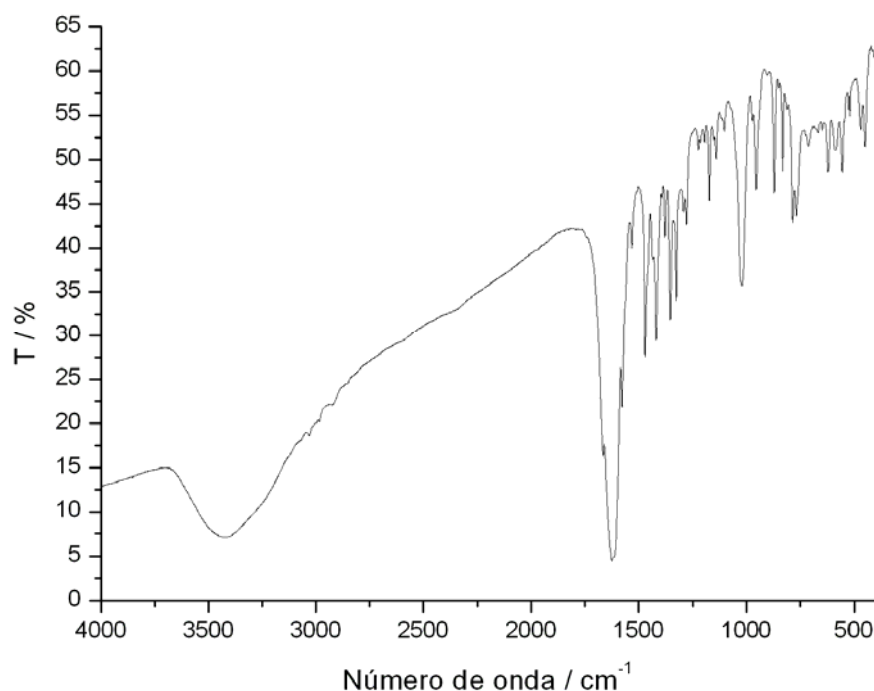


Figura III.16- Espectro na região do infravermelho do produto da síntese II.

A caracterização do comportamento magnético foi realizada inicialmente com medidas da variação da magnetização com a temperatura (curvas FC ou FCM) em diversos campos (Figura III.17). Para um campo baixo, de 20 Oe, observa-se um aumento dos valores de magnetização abaixo de 20 K como no início de uma ordem magnética. Porém, em torno de 15 K os valores começam a diminuir, passam por mínimo em aproximadamente 12 K retomando uma subida. Com o campo de 50 Oe isto também ocorre. Para um valor de 200 Oe o mínimo desaparece.

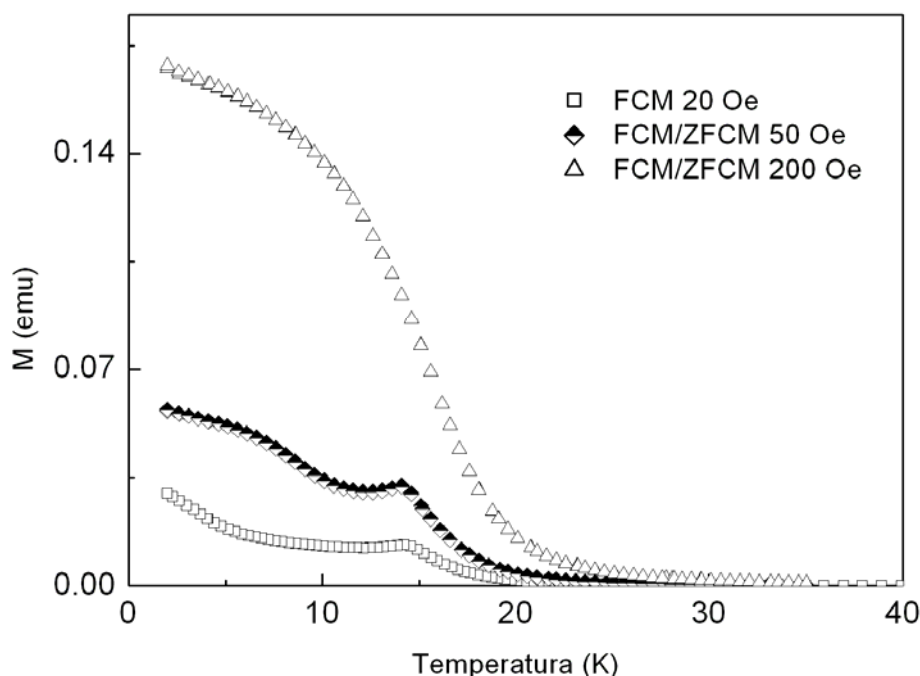


Figura III.17- Curvas de magnetização com a temperatura do produto da síntese II.

As medidas de variação da magnetização com o campo para 2 K, 10 K e 17 K são mostradas na Figura III.18. A primeira magnetização, partindo-se de campo nulo, mostra um rápido aumento de M , chegando a um valor próximo ao de saturação (M_{sat}) com apenas algumas dezenas de Oersted para campo aplicado. Com o aumento posterior de H , observa-se ainda um pequeno acréscimo de M . A diminuição do campo e sua inversão até -60 kOe com posterior retorno até $H = 60$ kOe, fecha os ciclos de histerese nas três temperaturas. Estas curvas não mostraram abertura significativa logo o campo coercitivo (H_c) é próximo a zero. A diferença entre as três curvas não é

característica de um composto com apenas um processo simples de transição magnética em torno de 13-15 K. Pode-se supor que para 17 K o material está em fase paramagnética, mas já com boa correlação (curta ou média distância). No outro extremo, a 2 K, observa-se um valor maior de saturação, como esperado para uma fase já ordenada. A curva a 10 K deveria estar mais próxima da curva de 2 K se tivéssemos somente um processo, pois estaria abaixo da T_c . O fato de estar mais próxima da curva de 17 K indica que uma interação antiferromagnética (AF) pode estar atuando no sentido de não deixar saturar, ou seja, alinhar todos os spins com o campo aplicado.

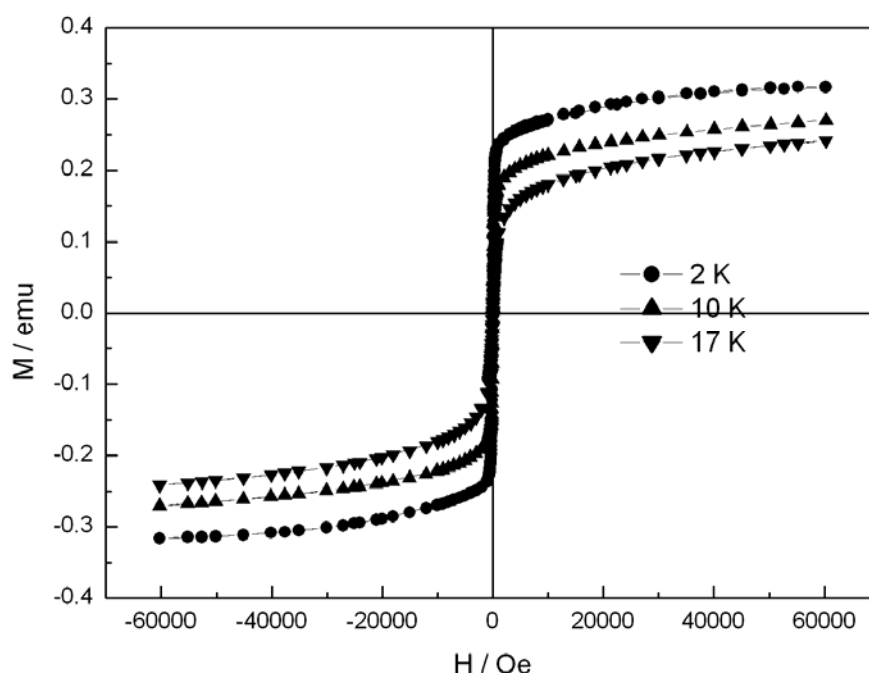


Figura III.18- Curvas de magnetização com o campo do produto da síntese II.

As medidas de χ' (Figura III.19) (suscetibilidade real ou em fase) também apresentam um aumento significativo de seus valores abaixo de 20 K e um mínimo em torno de 12 K. Na Figura III.20 pode-se observar que χ'' não descola do zero na mesma temperatura de grande aumento em χ' em todas as frequências. Algumas curvas parecem ter tido problemas de ajuste de fase no aparelho e mostram valores negativos. Abaixo de 10 K, os valores aumentam significativamente em todas as curvas. Não se observa dependência da suscetibilidade com a frequência.

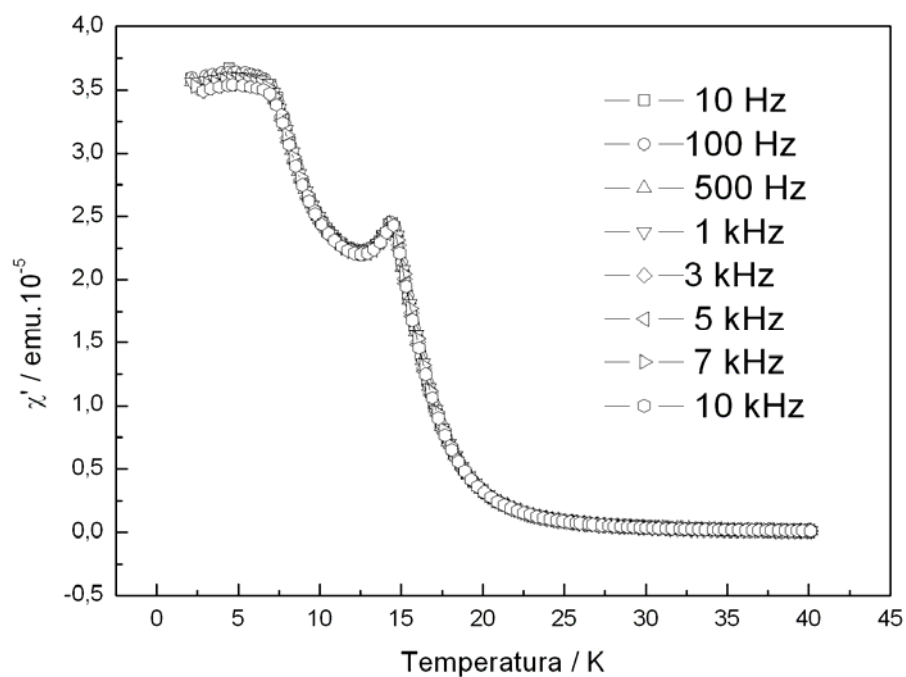


Figura III.19- Variação termal de suscetibilidade ac (χ') de S2.

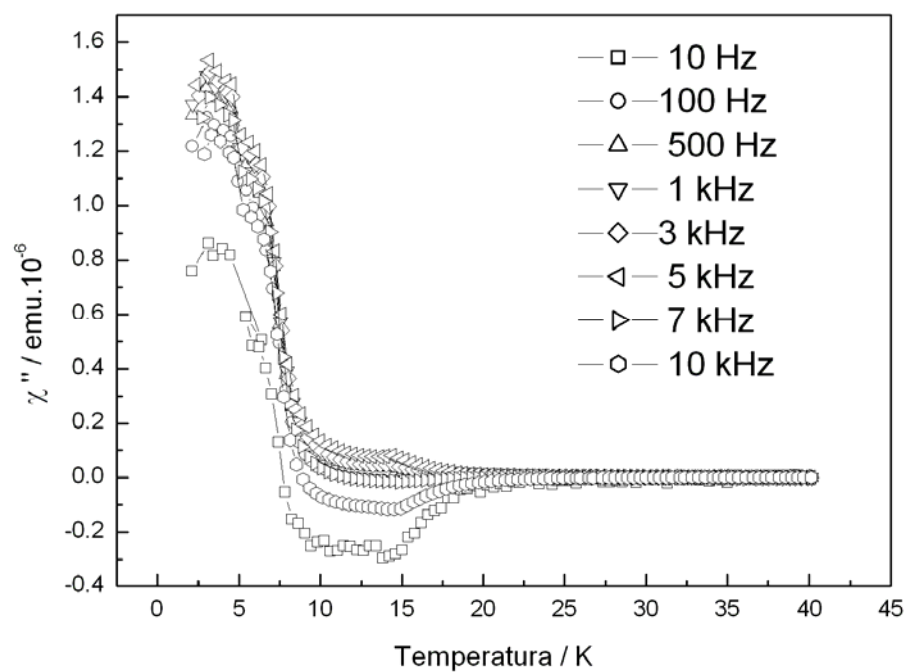


Figura III.20- Variação termal de suscetibilidade ac (χ'') de S2.

III.3.3 Síntese III

À massa de 183,74 mg (0,851 mmol) de $\text{MnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada a uma solução contendo 1,207 g (1,46 mmol) de $[\text{4-MeRad}]_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de DMSO. A solução obtida foi mantida em agitação por 30 minutos e em repouso por 4 horas, durante este período a solução se tornou verde. O precipitado formado foi filtrado em funil de placa porosa “E” (porosidade 4-8 μm). O pó foi lavado com DMSO e seco em vácuo por aproximadamente 18 horas. Foram obtidos 410 mg (0,217 mmol) de um pó verde escuro (rendimento 51%).

Caracterização

Tabela III.8 - Análise elementar para o produto da síntese III.

	% C	% H	% N	% Cu	% Mn	Fórmula molecular:
Experimental	37,10	4,02	8,18	10,60	5,95	$\text{C}_{64}\text{H}_{78}\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{N}_{12}\text{O}_{28}\text{S}_4$
Calculado	40,63	4,16	8,88	10,08	5,81	
Erro Relativo (%)	-8,69	-3,37	-7,88	5,15	2,41	Massa molecular: 1892,14 g/mol

A partir dos dados de análise elementar, foi possível propor a fórmula molecular $[\text{4-MeRad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3] \cdot 4\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**S3**).

São mostradas na Figura III.21 as curvas de magnetização em função da temperatura obtidas com intervalos de tempo diferentes para **S3**. Observa-se que neste caso não ocorre o mínimo próximo a 10 K como para **S2**, mesmo em campo baixo. Para campo aplicado de 5 Oe ocorre uma diferença entre as curvas FC e ZFC com abertura em torno de 12K. Este fenômeno é menos pronunciado em outros valores de campo. As medidas realizadas em épocas diferentes têm como objetivo verificar se a amostra sofre alterações significativas com o passar do tempo, armazenada em Parafilm[®]. Efetivamente, há diferenças mas apenas em baixas temperaturas. Outra observação que se pode fazer é que próximo 3 K, e para campos acima de 100 Oe, os valores de M recomeçam a subir.

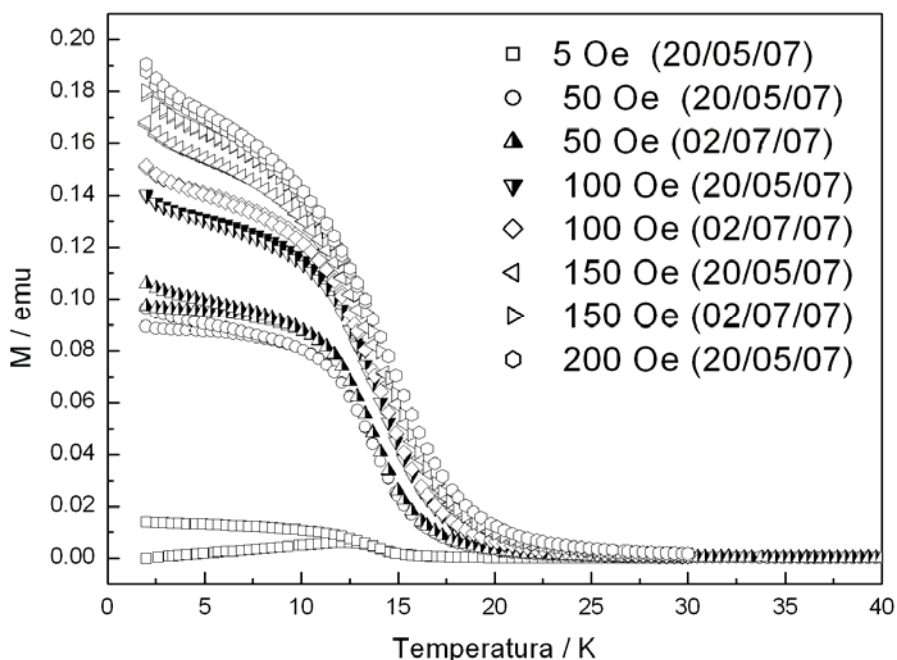


Figura III.21- Dependência da magnetização com a temperatura – FCM e ZFCM – para S3.

III.3.4 Síntese IV

De forma a tentar evitar a formação de mistura plano/cadeia foi realizada outra síntese utilizando-se DMSO seco com peneira molecular 3Å por 24 hs. Para evitar a absorção de água durante o processo de síntese, todo o procedimento anterior foi repetido em atmosfera de nitrogênio, minimizando assim a presença de água que, acredita-se ser responsável pela formação da cadeia.

À massa de 50,40 mg (0,233 mmol) de $\text{MnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada a uma solução contendo 0,400 g (0,483 mmol) de $[\text{4-MeRad}]_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 4 mL de DMSO. A solução obtida foi mantida em agitação por 30 minutos e em repouso por 4 horas, durante este período a solução se tornou verde. O precipitado formado foi filtrado em funil de placa porosa “E” (porosidade 4-8µm). O pó foi lavado com DMSO e seco em vácuo por aproximadamente 10 horas. Foram obtidos 175 mg (0,089 mmol) de um pó verde escuro (rendimento 76%).

Após o processo de secagem em vácuo por aproximadamente 10hs, o sólido formado foi observado no microscópio óptico e não foi possível perceber partículas azul claras que indicariam a formação de cadeia na reação.

Caracterização

Tabela III.9 - Análise elementar do produto da síntese IV.

	% C	% H	% N	% Cu	% Mn	Fórmula molecular:
Experimental	37,49	4,46	7,18	9,69	5,86	$C_{66}H_{84}Cu_3Mn_2N_{12}O_{29}S_5$
Calculado	40,23	4,30	8,53	9,68	5,58	Massa molecular:
Erro Relativo (%)	-6,81	3,72	-15,83	0,10	5,02	1970,28 g/mol

A partir dos dados de análise elementar foi possível propor a fórmula molecular $[4\text{-MeRad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3].5\text{DMSO}.2\text{H}_2\text{O}$ (**S4**).

Na Figura III.22 são apresentados os dados de estudo magnético através de gráfico $\chi_m T \times T$ na faixa de 2 K a 300 K, em um campo de 5 kOe. As correções diamagnéticas foram realizadas utilizando-se tabelas de Pascal. [38, 39] O valor de $\chi_m T$ na temperatura do ambiente é de $8,69 \text{ emu.K.mol}^{-1}$. Observa-se um mínimo em 128 K, característico de comportamento ferrimagnético, com valor de $\chi_m T$ de $8,11 \text{ emu.K.mol}^{-1}$. Os valores a mais baixas temperaturas são comparáveis a outros sistemas entrelaçados ou 2D.

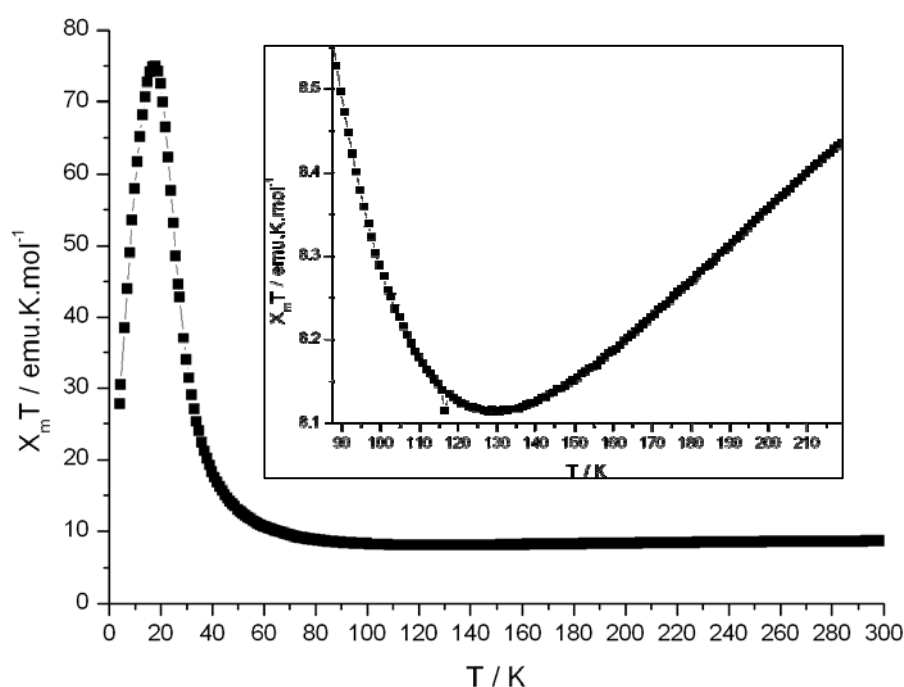


Figura III.22- Gráfico de $\chi_m T \times T$ do produto da síntese IV ($H = 5 \text{ kOe}$).

Na Figura III.23 são mostradas as curvas de magnetização em função da temperatura na faixa de 2 a 50 K. Observa-se novamente a transição em torno de 15 K e ausência do mínimo em torno de 10 K.

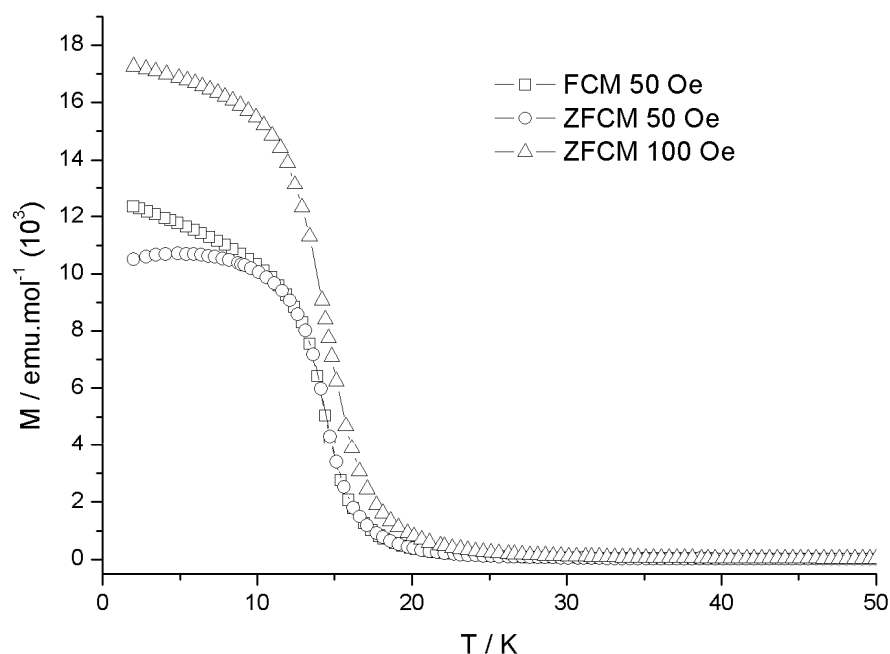


Figura III.23- Curvas de magnetização em função da temperatura para **S4**.

*Amostra **S4** molhada (**S4m**)*

Como a amostra **S4** também não apresentou o mínimo na curva de magnetização, tentou-se verificar o efeito do solvente nas propriedades magnéticas por adição de algumas gotas de DMSO. Obteve-se assim a amostra **S4m**, e mediu-se novamente a variação termal da magnetização em campos de 20 Oe e 50 Oe. Como esperado, o mínimo reapareceu, na forma de um ombro, (Figura III.24) abaixo de 15 K.

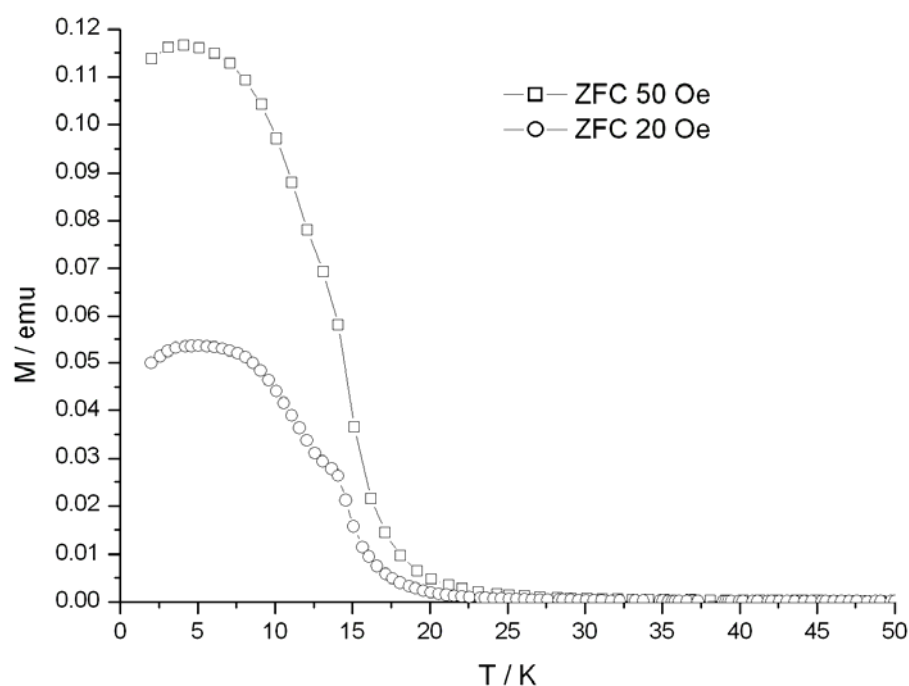


Figura III.24- Curvas de magnetização com a temperatura para o produto da síntese IV molhada com DMSO.

Foram realizadas também medidas de magnetização alterando-se o campo aplicado para **S4** (Figura III.25). A primeira magnetização, partindo-se de campo nulo, mostra um rápido aumento de M , chegando a um valor próximo ao de saturação (M_{sat}) com apenas algumas dezenas de Oersted para campo aplicado. Com o aumento posterior de H , observa-se ainda um pequeno acréscimo de M chegando ao valor M_{sat} de $8,15 \text{ N}\beta_{\text{e}}$, na temperatura de 2 K .

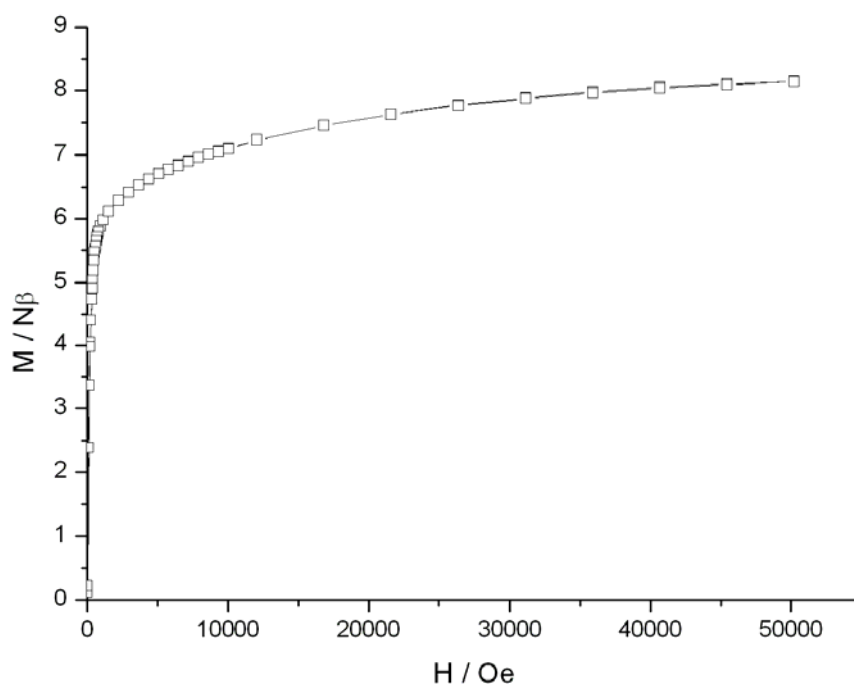


Figura III.25 - Curva de magnetização em função do campo a 2K para **S4**.

Para a amostra molhada (**S4m**), assim como para a **S4**, a magnetização foi medida até campo aplicado de 50 kOe e retorno a campo nulo e pequeno valor negativo, na temperatura de 2 K (Figura III.26). Isto foi realizado para se verificar se existia campo coercitivo e abertura de ciclo de histerese, o que não foi observado.

A possibilidade de ocorrência de fenômenos de dinâmica foi verificada através de medidas de suscetibilidade ac em diversas frequências de campo (Figura III.27 e III.28). As medidas de χ' (suscetibilidade real ou em fase) também apresentam um aumento significativo de seus valores abaixo de 15 K e ausência do mínimo. Na Figura III.28 pode-se observar que o valor de χ'' aumenta bruscamente quase na mesma temperatura de χ' em todas as frequências. Nos dois casos os valores de suscetibilidade diminuem após um máximo em torno de 11K, porém, para χ'' pode-se observar mínimos não tão bem definidos em consequência de aquisição de poucos pontos na região de 8 K a 13 K. Não se observa dependência da suscetibilidade com a frequência.

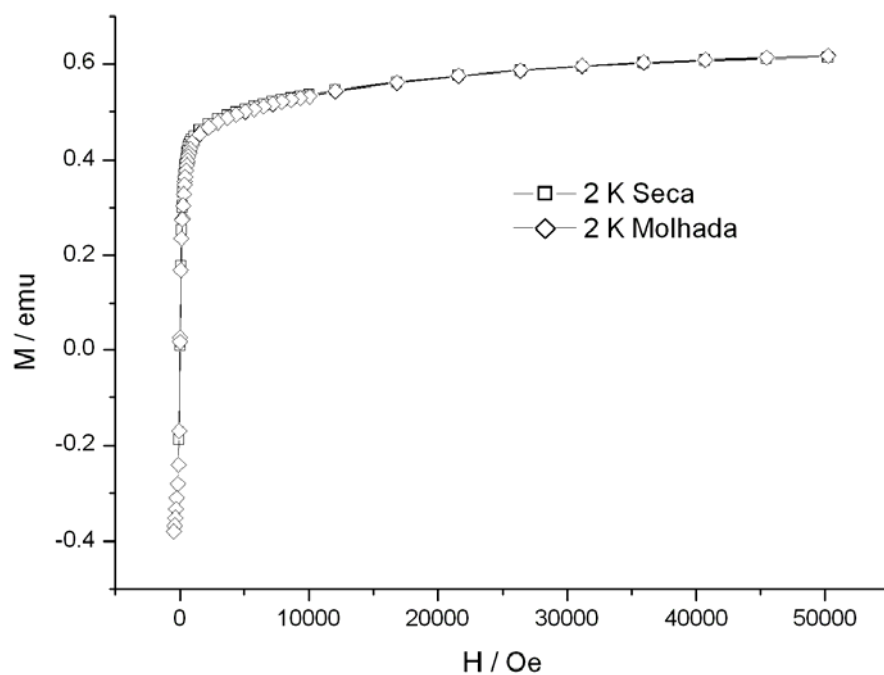


Figura III.26- Curvas de magnetização com o campo para **S4** e **S4m** a 2K.

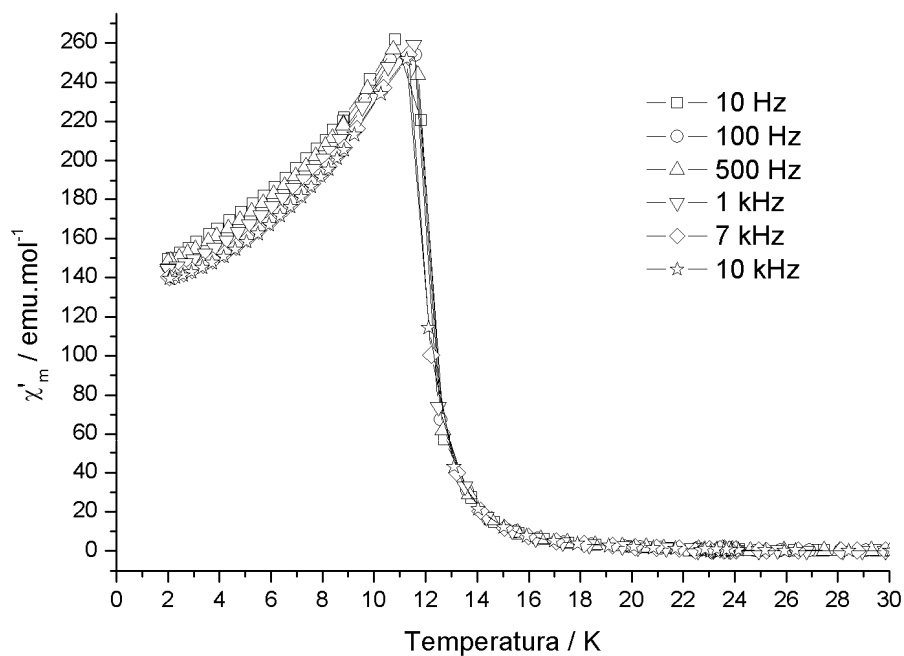


Figura III.27 - Variação termal de suscetibilidade ac (χ') de **S4**.

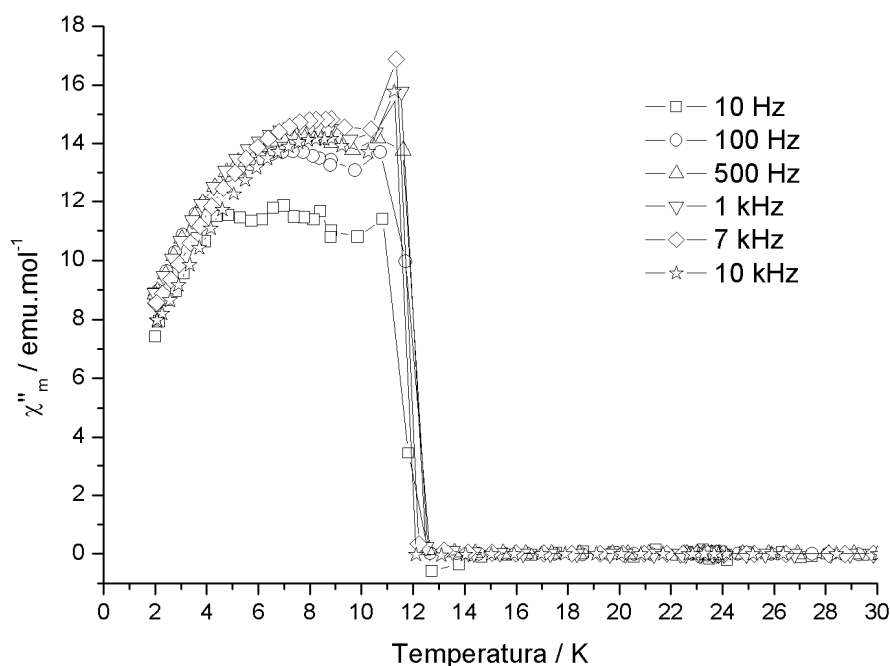


Figura III.28- Variação termal de susceptibilidade ac (χ'') de **S4**.

III.3.5 Resultados e Discussão

Neste trabalho são apresentados dados dos produtos de quatro sínteses conduzidas com o objetivo de obtenção da fase 2D no sistema $[4\text{-MeRad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3]$.

A primeira síntese (**S1**) foi realizada com o objetivo de comprovar a estrutura proposta de planos não entrelaçados através de análise de difração de raios-X de monocristal. Os cristais de **S1** foram obtidos em condições diferentes do composto entrelaçado publicado na Science (**HexEn**)[2] com fórmula $[4\text{-MeRad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3].2\text{DMSO}.2\text{H}_2\text{O}$, que foi produzido com mistura 1:1 de DMSO:H₂O. No caso do **HexEn** não ocorreu formação de cadeia mesmo com 50% de água pois foi utilizada uma proporção estequiométrica de 10 vezes de excesso de precursor de cobre. A estrutura de **S1** mostrou-se ligeiramente diferente, porém é uma estrutura entrelaçada como no caso anterior.

Por outro lado, as demais sínteses (**S2** a **S4**) indicam a obtenção da nova fase com propriedades magnéticas bem diferentes do **HexEn**. Além do valor de T_c , outros dados refletem isto: i) o valor de $\chi_m T$ na temperatura ambiente para **S4** é bem mais elevado ($8,69 \text{ emu.K.mol}^{-1}$) do que o valor de **HexEn** ($7,3 \text{ emu.K.mol}^{-1}$) e é mais próximo do valor teórico para dois íons Mn^{2+} com $S = \frac{5}{2}$, três Cu^{2+} com $S = \frac{1}{2}$ e dois

radicais livres que é de $10,63 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ (fórmula spin only); ii) a magnetização de saturação de **S4** é de $8,15 \text{ N}\beta$ enquanto que a do **HexEn** é de $4,8 \text{ N}\beta$ (a 60kOe). Estes dois fatos revelam interações mais fortes no **HexEn**, como será discutido mais adiante.

A análise magnética de **S2** sugere a existência de temperatura crítica próxima a 15 K , coerente com o observado anteriormente para uma possível nova fase deste sistema magnético com três spins.[37] Porém, logo após esta temperatura, as curvas em campo mais baixo apresentam um mínimo que não havia sido observado até então. Aumentando-se o campo aplicado observa-se que esse fenômeno se reduz até desaparecer em 200 Oe , caracterizando um comportamento metamagnético. A possível presença de cadeia (composto azul) em **S2** não justifica o comportamento observado. Em realidade, as cadeias destes sistemas já foram bem descritas e apresentam comportamento ferrimagnético com poucas interações intercadeias. Assim, a soma de uma contribuição desta cadeia aos dados de um 2D ou entrelaçado não deve alterar qualitativamente as curvas.

A hipótese mais plausível para se explicar este mínimo é a existência de três acoplamentos magnéticos. O primeiro, bem conhecido em outros compostos com opba, é o acoplamento J_{MnCu} , antiferromagnético, entre os spins de Mn^{2+} e Cu^{2+} que leva ao ferrimagnetismo. A existência de uma ordem à longa distância (e uma T_c) pode ocorrer em sistema 3D ou em 2D se tiver forte anisotropia em sistema Ising. [40] Um sistema entrelaçado como **HexEn**, com os radicais formando pontes entre os planos perpendiculares e acoplamento ferromagnético ($J_{\text{radCu}} > 0$) entre radical e cobre, pode ser considerado um sistema 3D e apresentar a transição magnética. Da mesma forma, isto ocorreria em sistema 2D com planos empilhados e radicais entre os planos, e um acoplamento ferromagnético, por exemplo do tipo $\text{Cu}_A\text{-Rad-Cu}_B\text{-Rad}$, entre planos adjacentes (neste caso representados por Cu_A e Cu_B). Se esta interação for AF ($J_{\text{radCu}} < 0$), o spin de um plano anula com o vizinho e o material como um todo deveria apresentar ordenamento antiferromagnético abaixo de uma T_N . O terceiro acoplamento seria de natureza AF e advindo de ligações de hidrogênio causadas pela presença de DMSO ($J' < 0$). A denominação J' já induz o raciocínio de que é um acoplamento mais fraco que as anteriores, próprio da natureza de interação. Haveria, neste caso, uma competição entre o ordenamento ferromagnético que aumenta rapidamente a magnetização (ou χ') e uma diminuição causada pelo ($J' < 0$). Como este último é menor, vence a tendência a uma ordem do tipo ferromagnética (na verdade

ferrimagnética) a medida que se diminui a temperatura. Isto é corroborado pelo efeito metamagnético observado, já que o campo é contrário ao acoplamento J' e provoca, em determinado valor crítico, o desacoplamento com reversão dos spins. Em outras palavras, um campo de 200 Oe induz a ordem ferromagnética e não se observa mais o mínimo (Figura III.17).

As observações de diferenças entre curvas FC e ZFC têm duas origens possíveis: o composto apresenta, abaixo de uma T_c , um efeito de memória (remanência) ou trata-se de efeito de bloqueamento de spin abaixo de uma T_B . Como as curvas de histerese não apresentam remanência significativa (H_c próximo de zero) justifica-se o estudo de fenômenos de dinâmica através de medidas de suscetibilidade ac. Assim, observou-se que também nas medidas de χ' ocorre um aumento significativo dos valores abaixo de 20 K e, claramente, um mínimo em torno de 12 K. Por outro lado, na Figura III.20 pode-se observar que χ'' não aumenta de valor na mesma temperatura de χ' em algumas frequências. Tentou-se verificar a ocorrência de uma correlação entre o valor da frequência e o aparecimento do fenômeno em 15 K, mas não se obteve êxito. Abaixo de 10 K, os valores aumentam significativamente em todas as curvas de χ'' . Estes resultados indicam que existem dois fenômenos em competição.

Com o objetivo de se estudar a origem do comportamento metamagnético foi realizada a síntese III (**S3**). Entretanto, este produto não apresentou este comportamento (Figura III.21). Imaginando-se como uma das possibilidades para isto ocorrer seja o tempo em que a amostra ficou estocada antes de ser medida, foram feitas medidas logo após a síntese e 42 dias depois. Não se observou variação significativa como aparecimento do mínimo. É interessante de se observar que a curva em 200 Oe é muito similar àquela para **S2** (onde já não se observa o mínimo). Isto indica que **S2** e **S3** não diferem significativamente em suas estruturas moleculares.

Descartada a influência do tempo de estocagem, restam como hipóteses para os comportamentos magnéticos diferentes entre **S2** e **S3** a presença de cadeia e o efeito do solvente. A síntese de **S4** foi conduzida em atmosfera inerte e com o DMSO seco com o objetivo de evitar a formação da cadeia $MnCu(opba)$ induzida pela absorção de água presente na atmosfera. Neste experimento a composição e o aspecto do pó são mais coerentes com a proposta de composição do sistema plano não entrelaçado $[4-MeRad]_2[Mn_2\{Cu(opba)\}_3].5DMSO.2H_2O$. A análise magnética do produto obtido apresenta novamente a transição esperada em torno de 15 K (Figura III.23), porém não

apresentou o comportamento metamagnético. Como já mencionado anteriormente, a contribuição magnética de uma cadeia não deveria alterar as propriedades levando ao aparecimento do mínimo, porém, a comparação dos resultados até **S4** poderiam levar a esta conclusão.

O efeito do solvente DMSO foi, então, testado pela adição de gotas do mesmo ao **S4**, já que o processo de obtenção pode levar a um material mais particulado (pó mais fino) com conseqüências na secagem das amostras. O que se observou é que o mínimo reaparece e inclusive é mais nítido em campo de 20 Oe do que em 50 Oe, fato coerente com o metamagnetismo (Figura III.24).

Foi feita também uma análise da magnetização com a variação do campo aplicado sobre as amostras seca (**S4**) e molhada (**S4m**) em que não se verifica diferença entre elas e, semelhantemente à amostra **S2**, o material não apresenta histerese, caracterizando assim um magneto macio.

III.4 Sistema Magnético Bimetálico $Fe_3Cu_2(opba)_3 \cdot 9H_2O$

III.4.1 Síntese

Preparação do Solvente:

O metanol utilizado nesta síntese teve o oxigênio retirado através da aplicação de ultrassom em um recipiente submetido a vácuo por trinta minutos. Em seguida, foi borbulhado argônio no solvente por trinta minutos.

Síntese:

Em um balão tritubulado de 100 mL foram colocados 0,476 g (0,57 mmol) do composto $(4-MeRad)_2Cu(opba) \cdot H_2O$, 0,099g (0,55 mmol) de $FeCl_2 \cdot 3H_2O$ e uma barra magnética. Foram adaptados em duas bocas do balão um borbulhador e a entrada de gás argônio que passa anteriormente por um schlenk, que contém o metanol previamente tratado para a retirada de O_2 , permitindo a adição do solvente com a manutenção da atmosfera inerte. A terceira boca foi mantida fechada. O fluxo de argônio foi mantido por 10 minutos no sistema a fim de expulsar todo ar do sistema e, em seguida, aproximadamente 10 mL de metanol foram transferidos para o balão e a agitação magnética foi ativada. A reação se processa por 30 minutos, período no qual é possível observar a formação de um sólido marrom nas paredes do balão.

Após o período de reação o sistema é rearranjado para a transferência do produto de reação para um funil de placa preparado para a filtração em atmosfera inerte, permitindo assim o recolhimento da fase líquida em outro balão tritubulado. Após a

transferência de todo o produto para o funil o sistema é rearranjado para a adição de solvente de forma a lavar o sólido retido. O sólido recuperado foi armazenado para as análises em recipiente com atmosfera de argônio. O processo de armazenagem em atmosfera inerte causou a perda de parte do produto, impedindo assim o cálculo do rendimento da reação.

Os testes de solubilidade mostraram que o produto obtido é insolúvel em todos os solventes testados: água, DMSO, hexano e éter.

Um teste para verificar a presença de íons cloreto foi realizado. Uma pequena quantidade do sólido obtido foi solubilizada em água e duas gotas de ácido nítrico, após esse processo foi gotejada uma solução de nitrato de prata. Não foi observada a formação de precipitado.

Tabela III.10 - Análise elementar do composto $\text{Fe}_3\text{Cu}_2(\text{opba})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

	% C	% H	% N	% Cu	% Fe	Fórmula molecular:
Experimental	30,36	2,52	7,02	10,90	13,49	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{N}_6\text{O}_{27}$
Calculado	30,00	2,52	7,00	10,58	13,95	Massa molecular:
Erro Relativo (%)	1,20	0,00	0,28	3,02	-3,30	1201,21 g/mol

A partir do espectro de absorção na região do infravermelho (Figura III.29) pode-se propor que coordenação do metal nas carbonilas do grupo oxamato, no ligante opba, pode ser comprovada pelo deslocamento da banda referente a carbonila de 1643 cm^{-1} para 1633 cm^{-1} . Os estiramentos C-H aromáticos que deveriam aparecer na região entre 3100 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} se encontram encobertos por uma banda muito intensa e larga referente ao estiramento O-H de água presente na estrutura do produto. No entanto é possível verificar as deformações simétrica e assimétrica do C-H aromático em 1376 cm^{-1} e 1425 cm^{-1} respectivamente. Em 872 cm^{-1} também é possível verificar a deformação C-H fora do plano do anel aromático.

Tabela III.11 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho composto $\text{Fe}_3\text{Cu}_2(\text{opba})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
1376	Deformação simétrica C-H (CH_3)
1425	Deformação assimétrica C-H (CH_3)
872	Deformação C-H fora do plano (aromático)
1633	Estiramento C=O

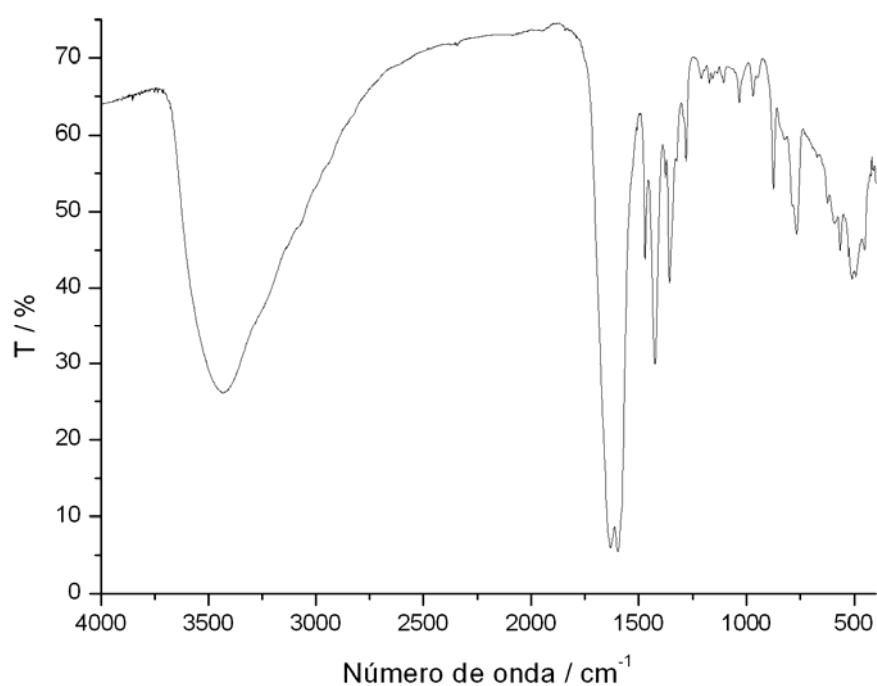


Figura III.29- Espectro de infravermelho do composto $\text{Fe}_3\text{Cu}_2(\text{opba})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Foi também realizada análise de difração de raios-X para o composto $\text{Fe}_3\text{Cu}_2(\text{opba})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ apresentada na Figura III.30.

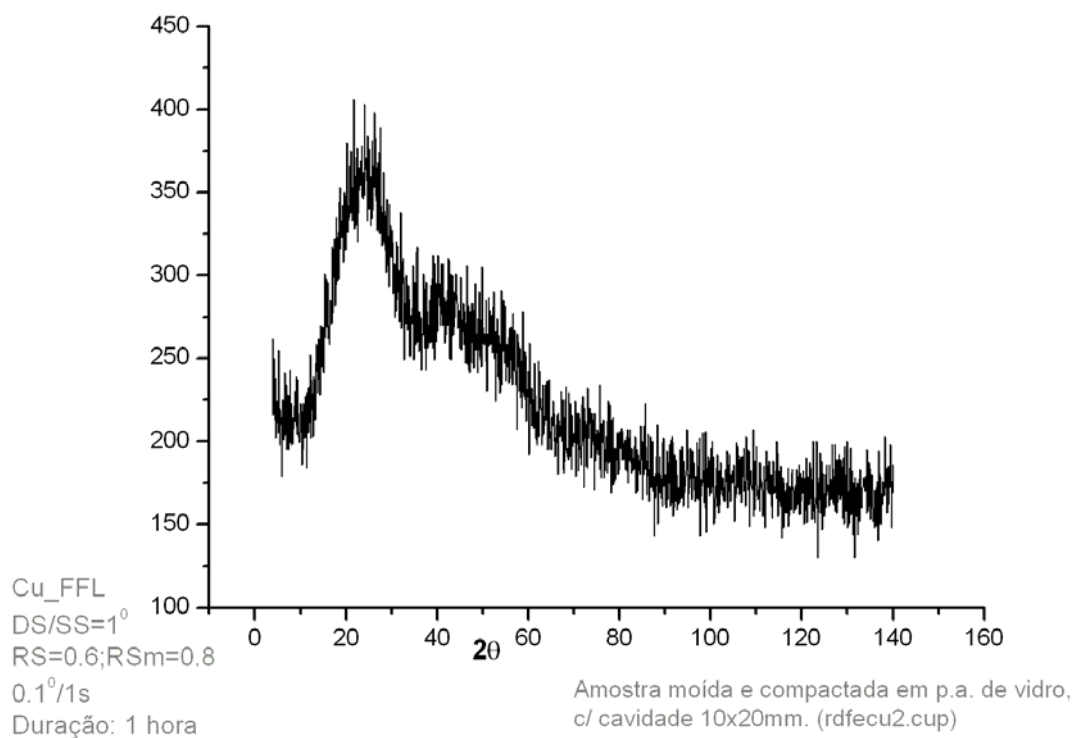


Figura III.30- Difração de raios-X de pó da amostra $\text{Fe}_3\text{Cu}_2(\text{opba})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

A dependência do produto $\chi_m T$ com a temperatura é mostrada na Figura III.31.

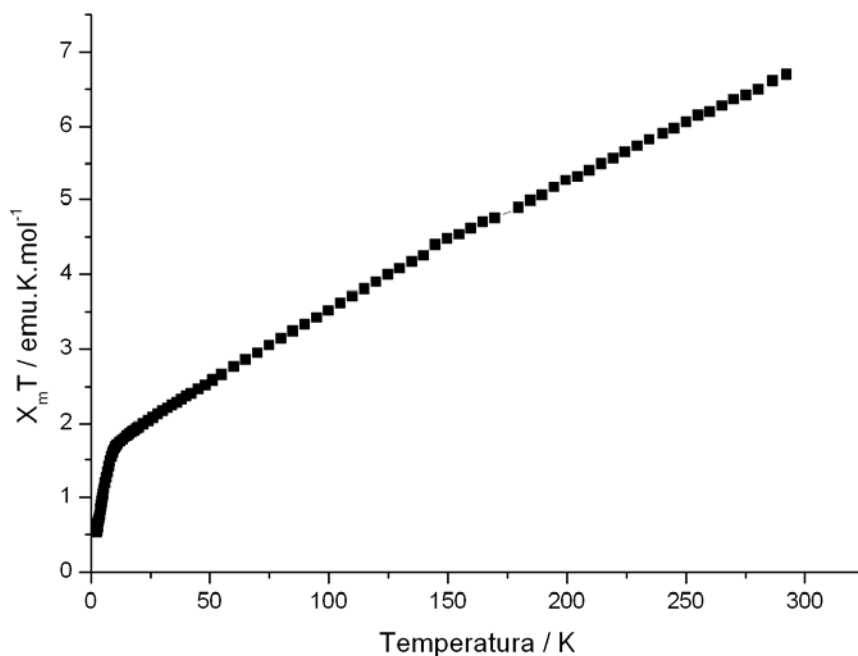


Figura III.31 - Dependência do produto $\chi_m T$ com a temperatura do produto $\text{Fe}_3\text{Cu}_2(\text{opba})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

III.4.2 Discussão dos Resultados

Foram realizados testes de síntese com o íon Fe^{2+} e o composto $[\text{4-MeRad}]_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Os resultados de análise elementar e infravermelho indicam que o radical cátion não permanece na estrutura do produto. Outro fato inesperado é razão entre o número de moléculas de opba e átomos de cobre, já que no reagente o átomo de cobre se encontra coordenado na molécula de opba, esperava-se que essa razão se mantivesse 1:1 (Cu:opba), no entanto a análise elementar evidência uma razão de 2:3, indicando que houve a saída do átomo de cobre de parte das moléculas Cu(opba). Se for levado em consideração o produto com manganês, esperava-se que o número de átomos de ferro na estrutura desse composto fosse 2, no entanto foram determinados 3 átomos na fórmula molecular, indicando a possibilidade de que o átomo de cobre tenha sido substituído pelo átomo de ferro em parte das moléculas Cu(opba).

A determinação da estrutura desse composto não foi possível devido ao fato de que os testes de solubilidade não revelaram nenhum solvente em que fosse possível realizar um processo de recristalização mais lenta possibilitando a formação de cristais. A análise de raios-X de pó dessa amostra (Figura III.30) mostra um comportamento característico de um material amorfo.

A possibilidade de formação de óxidos de ferro durante o processo de síntese pode ser considerada muito pequena ou inexistente devido à conformidade dos dados de análise elementar com a proposta de composição e também devido aos resultados de difração de raios-X de pó que não apresenta picos definidos nas mesmas posições relativas a óxidos de ferro. No entanto, algumas moléculas de solvente podem ser substituídas por pontes oxo, hidroxio e até mesmo poucos átomos de cloreto sem uma perda significativa da concordância com os dados de análise elementar. A presença de cloreto foi descartada em um teste com nitrato de prata.

A análise magnética revela um comportamento antiferromagnético até a temperatura ambiente. Esse fato torna o dado do produto $\chi_m T = 6,7 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ na temperatura ambiente inconsistente com o valor teórico dado por:

$$\chi_m T = 3 \cdot \frac{2^2 \cdot \frac{5}{2} \cdot (\frac{5}{2} + 1)}{8} + 2 \cdot \frac{2^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2} + 1)}{8} = 13,9 \text{ emu.K.mol}^{-1} \text{ considerando-se } \text{Fe}^{3+}$$

$$S = \frac{5}{2} \text{ e } \text{Cu}^{2+} \text{ } S = \frac{1}{2}.$$

$$\chi_m T = 3 \cdot \frac{2^2 \cdot 2 \cdot (2+1)}{8} + 2 \cdot \frac{2^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2}+1)}{8} = 9,8 \text{ emu.K.mol}^{-1} \text{ considerando-se } \text{Fe}^{2+}$$

$$S = 2 \text{ e } \text{Cu}^{2+} S = \frac{1}{2}$$

III.5 Conclusões

A estrutura de **S1** mostrou-se ligeiramente diferente, porém é uma estrutura entrelaçada como no caso anterior.[2] Isto demonstra a dificuldade de se obter monocristais da fase 2D destes sistemas, que ainda não foram relatados na literatura passados 15 anos da descrição do magneto entrelaçado.

Foram obtidos dois novos compostos magnéticos bimetalícos, um com T_c em 15 K e o outro é um metamagneto com campo crítico baixo (menor que 200 Oe). Baseando-se na proximidade de propriedades magnéticas de sistemas semelhantes, a estrutura mais provável dos novos compostos é a de sistema 2D, não entrelaçado.

A origem das interações AF que provocam o mínimo nas curvas de magnetização foi bem evidenciada em experiência com adição de solvente DMSO.

Os resultados de medidas ac mostraram que não há dependência da suscetibilidade com a frequência reforçando a hipótese de competição entre interações que levam ao ordenamento ferromagnético e interação AF interplanos.

As curvas de magnetização com o campo não revelam a presença de histerese no material, o que é característica de um magneto macio. Este fato é característico dos compostos magnéticos com manganês, que apresentam momento orbital nulo e, portanto, são isotrópicos.

Foi possível obter o composto inédito $\text{Fe}_3\text{Cu}_2(\text{opba})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, porém ainda resta alguma dúvida sobre o estado de oxidação do ferro presente no composto e também sobre o número de moléculas de solvente, já que a substituição de algumas moléculas de água por pontes oxo ou hidroxio pode ser realizada sem interferir significativamente nos valores calculados para a análise elementar, revelando a necessidade de dados de espectroscopia Mössbauer e outras análises complementares.

A análise magnética desse composto revela um acoplamento antiferromagnético forte que pode ser visto na curva de variação termal de $\chi_m T$ (Figura III.31) desde a temperatura ambiente. Esse fato é característico de compostos de ferro com pontes oxo e hidroxio. Outra observação que contribui para essa hipótese é o fato de que não foram descritos compostos com o ligante opba que apresentassem um acoplamento antiferromagnético tão intenso.

IV
Precursores Contendo
Cátion Imidazol e
Cu(opba)

IV.1 Introdução

Nos testes de síntese dos sais de Cu(opba) contendo os cátions descritos neste capítulo, o reagente Na₂Cu(opba) se mostrou mais apropriado para o processo pois é praticamente insolúvel em solventes orgânicos como o diclorometano, permitindo assim a separação por extração do produto em fase orgânica. Para os testes iniciais foi utilizado o reagente fornecido pelo Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso.

Os sais derivados do imidazol foram fornecidos pela Profa. Dra. Maria Helena de Araújo.

IV.2 Síntese com brometo de 1-decil-3-metil-imidazólio

A síntese com o 1-decil-3-metil-imidazólio (Figura IV.1) foi conduzida como descrito a seguir.

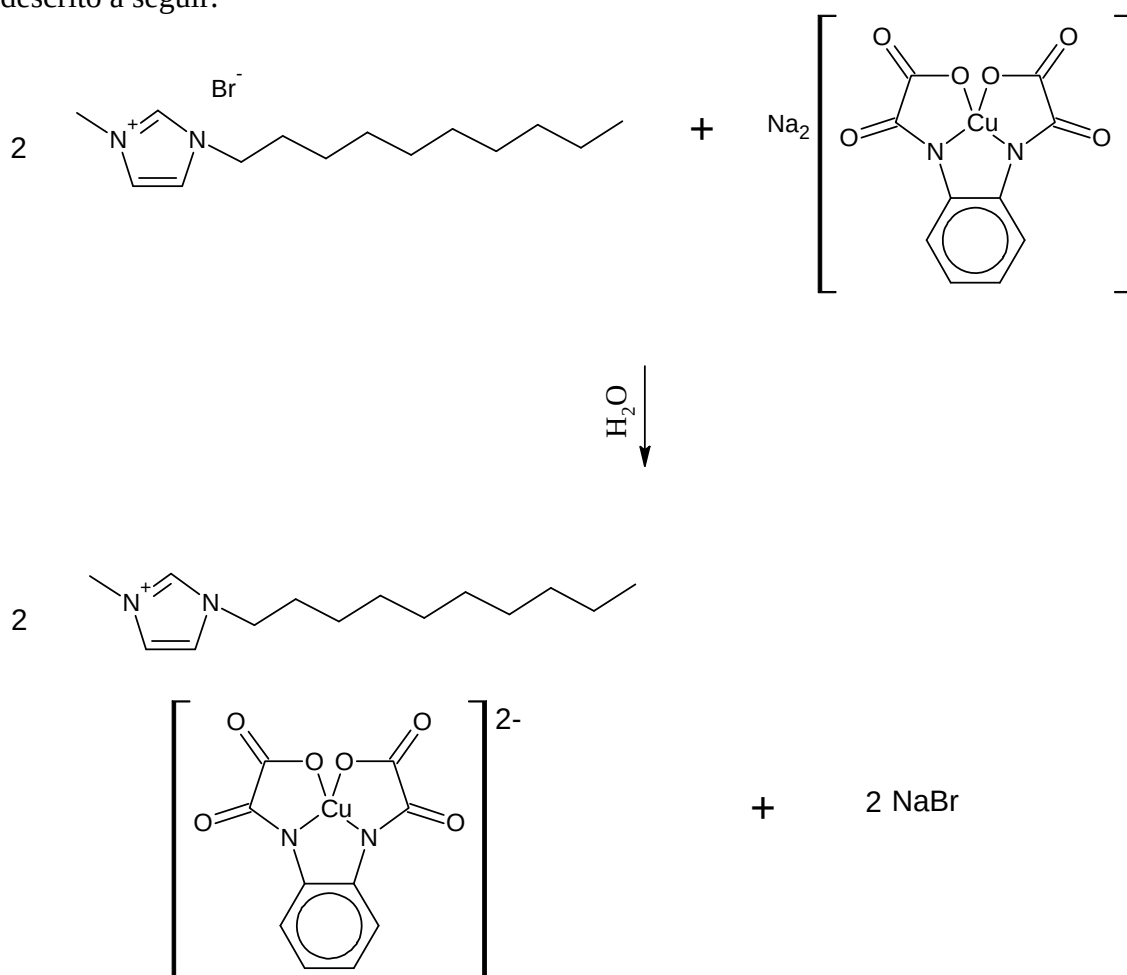


Figura IV.1- Esquema de síntese com o cátion 1-decil-3-metil-imidazólio e Na₂Cu(opba).

Em um erlenmeyer de 50 mL foram adicionados sucessivamente 0,113 g (0,356 mmol) de brometo de 1-decil-3-metil-imidazólio e uma suspensão de 0,069 g (0,168 mmol) de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em água. Observa-se que, instantaneamente após a adição, forma-se uma solução límpida. Após 30 minutos em agitação, a solução foi transferida para um funil de separação de 125 mL e foi adicionado aproximadamente 30 mL de diclorometano. Após a agitação, foi possível observar um sistema bifásico constituído de uma fase inferior violeta com o diclorometano e uma fase superior azul clara com a água. A fase orgânica foi separada e lavada cinco vezes com pequenas porções de água a fim de retirar íons brometo e sódio possivelmente presentes no meio. Finalmente a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada em papel pregueado e o solvente foi evaporado em evaporador rotatório, resultando em um líquido viscoso que não forma precipitado com a adição de solventes como hexano, ciclohexano e acetonitrila.

Testes de cromatografia em óxido de alumínio e sílica, utilizando etanol como eluente, revelaram a presença de pequena quantidade do reagente de partida brometo de 1-decil-3-metil-imidazólio. A purificação por este método de separação não foi bem sucedida, pois a retirada do produto da fase estacionária não ocorre com bom rendimento utilizando-se solventes como etanol e acetonitrila. A tentativa de retirada com dimetilsulfóxido resultou em uma solução verde e também não retira satisfatoriamente o produto.

Em testes de pureza por cromatografia em camada delgada do produto retirado de um processo de purificação anterior não observa-se mais a presença do reagente de partida, no entanto observa-se uma mancha contínua no local de aplicação, indicando que este produto adere à sílica neste processo.

O produto obtido é solúvel em diclorometano, tetrahydrofurano, água e etanol e insolúvel em hexano, ciclohexano, éter e éter de petróleo.

Caracterização

A análise do espectro de infravermelho (Figura IV.2) mostra em 2962 cm^{-1} o estiramento assimétrico de C-H e em 2872 cm^{-1} o estiramento simétrico C-H do grupo metila, em 2926 cm^{-1} o estiramento assimétrico C-H e em 2855 cm^{-1} o estiramento simétrico C-H dos grupos metileno e, finalmente, em 1328 cm^{-1} a deformação axial C-N presente no cátion, na região de 3100 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} a deformação axial C-H, em 866 cm^{-1} , a deformação angular fora do plano de C-H e em 1459 cm^{-1} e a deformação axial C-C dos anéis aromáticos presentes no cátion e no opba. A carbonila presente no opba

pode ser identificada facilmente pela banda intensa em 1614 cm^{-1} referente à deformação axial C=O.

Tabela IV.1 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do produto de síntese com o sal brometo de 1-decil-3-metil-imidazólio.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
2962	Estiramento assimétrico C-H (CH_3)
2872	Estiramento simétrico C-H (CH_3)
2926	Estiramento assimétrico C-H (CH_2)
2855	Estiramento simétrico C-H (CH_2)
1425	Deformação assimétrica C-H (CH_3)
1328	Deformação axial C-N
866	Deformação C-H fora do plano (aromático)
1614	Estiramento C=O

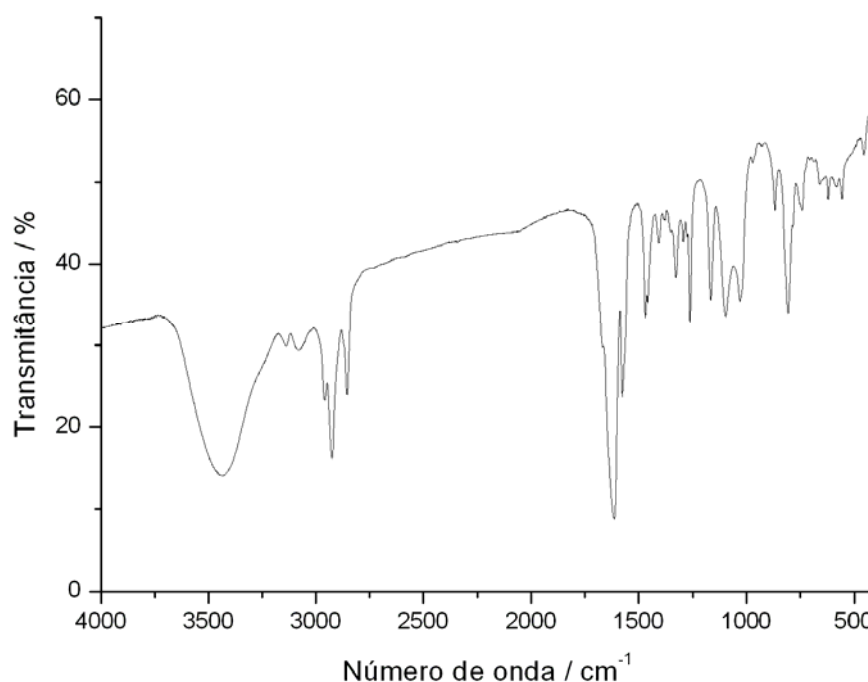


Figura IV.2- Espectro de absorção na região do infravermelho do produto de síntese com o sal brometo de 1-decil-3-metil-imidazólio.

Foi realizado um processo de retirada de solvente envolvendo vácuo e aquecimento gradativo de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ mantendo-se o sistema em cada temperatura até

que não seja possível observar redução de volume, até 75 °C. Após esse processo, foi realizada a análise de absorção atômica que indicou um percentual de cobre de 5,99% que é consideravelmente inferior ao valor esperado de 8,38% conforme produto indicado no esquema de reação (Figura IV.1). Esse fato mostra que o processo de purificação e/ou secagem não foram satisfatórios, ou ainda que o produto formado não tem a fórmula esperada.

IV.3 Síntese do $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba}).3\text{H}_2\text{O}$

A síntese do $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba}).3\text{H}_2\text{O}$ (Figura IV.3) foi conduzida como descrito a seguir.

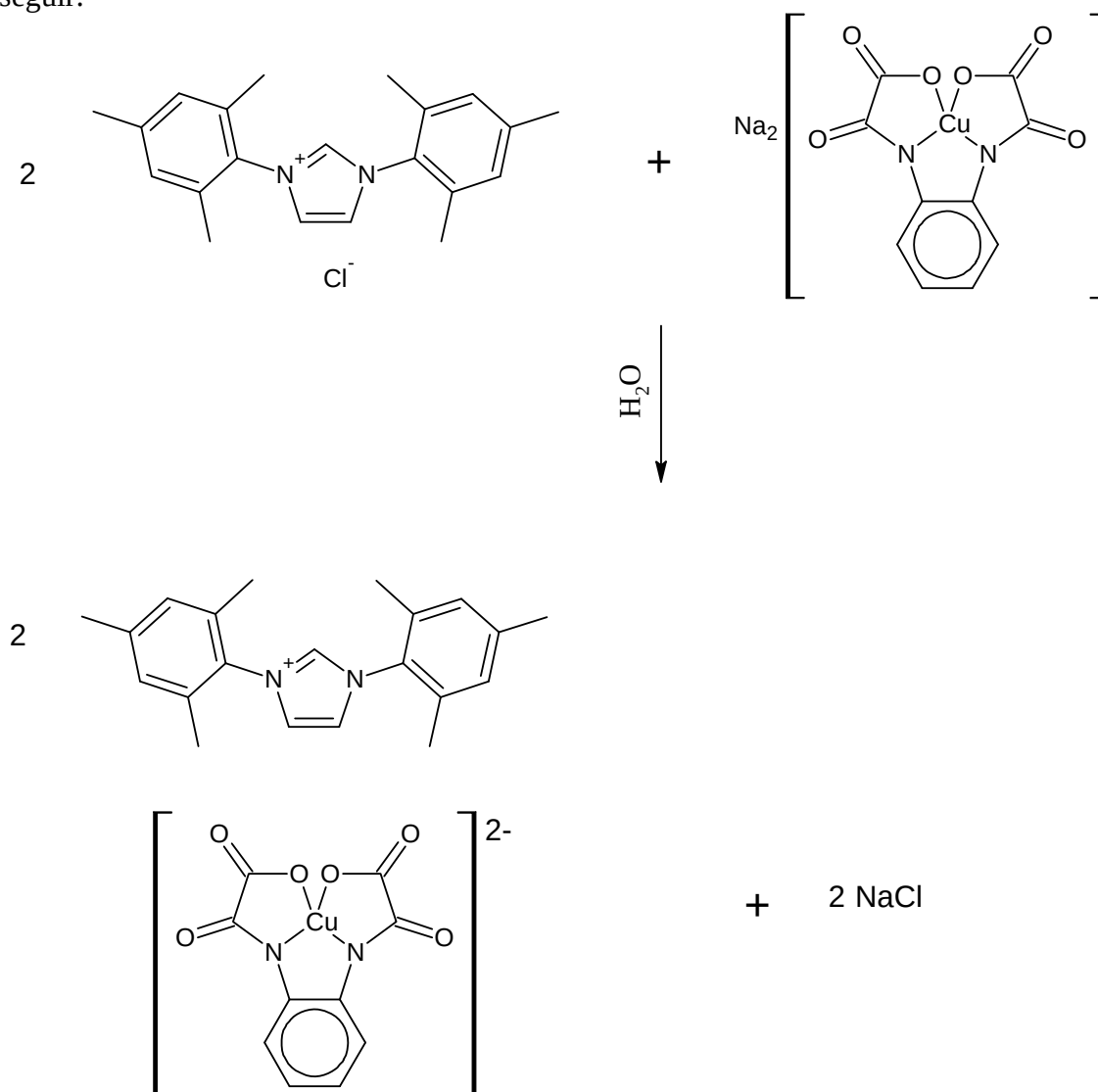


Figura IV.3- Esquema de síntese do sal $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba}).3\text{H}_2\text{O}$.

Em um erlenmeyer de 50 mL, 0,106 g (0,311 mmol) de IMesCl (1,3-dimesitil-imidazólio) foi solubilizado em 10 mL de água. Em outro recipiente foi pesado 0,120 g

(0,292 mmol) de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e solubilizado em aproximadamente 10 mL de água. As duas soluções foram misturadas no erlenmeyer e a solução resultante foi deixada sob agitação por 1 hora. Como o meio apresentou coloração muito intensa, foi feito um teste de centrifugação para verificar a presença de sólido, que não foi constatado. Toda a solução foi então transferida para um funil de separação com a capacidade de 125 mL, onde foi feita a adição de 30 mL de diclorometano. Nesta etapa verificou-se que a fase inferior com o diclorometano tomou a coloração azul intensa. A fase orgânica foi então separada e lavada cinco vezes com pequenas porções de água para a retirada de íons sódio e cloreto, seca com sulfato de sódio anidro e evaporada em evaporador rotatório até a formação de um sólido azul. Foi obtido 0,120 g do produto com um rendimento de 42 % com relação ao $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba})$. Este produto é solúvel em água, etanol, diclorometano e tetrahidrofurano e insolúvel em éter e ciclohexano.

Caracterização

Tabela IV.2 - Análise Elementar do $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

	% C	% H	% N	% Cu	Fórmula molecular:
Experimental	63,50	6,35	8,54	6,42	$\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{CuN}_6\text{O}_9$
Calculado	63,95	6,19	8,61	6,51	Massa molecular:
Erro Relativo (%)	-0,70	2,58	-0,81	-1,38	976,61 g/mol

A análise do espectro de absorção na região do infravermelho (Figura IV.4) mostra na região de 3000 cm^{-1} a 2840 cm^{-1} o estiramento axial C-H referente aos grupos metila e em 1316 cm^{-1} a deformação axial C-N presentes no cátion IMes, na região de 3100 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} o estiramento C-H, em 857 cm^{-1} , a deformação angular fora do plano de C-H e em 1454 cm^{-1} a deformação axial C-C dos anéis aromáticos presentes no cátion e no opba. A deformação axial da carbonila presente no opba pode ser identificada facilmente pela banda intensa em 1619 cm^{-1} .

Tabela IV.3 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
3000-2840	Estiramento C-H (CH_3)
3100-3000	Estiramento C-H (aromático)
1454	Deformação axial C-C (aromático)

IV - Precursores Contendo Cátion Imidazol e Cu(opba)

1316	Deformação axial C-N
857	Deformação C-H fora do plano (aromático)
1619	Estiramento C=O

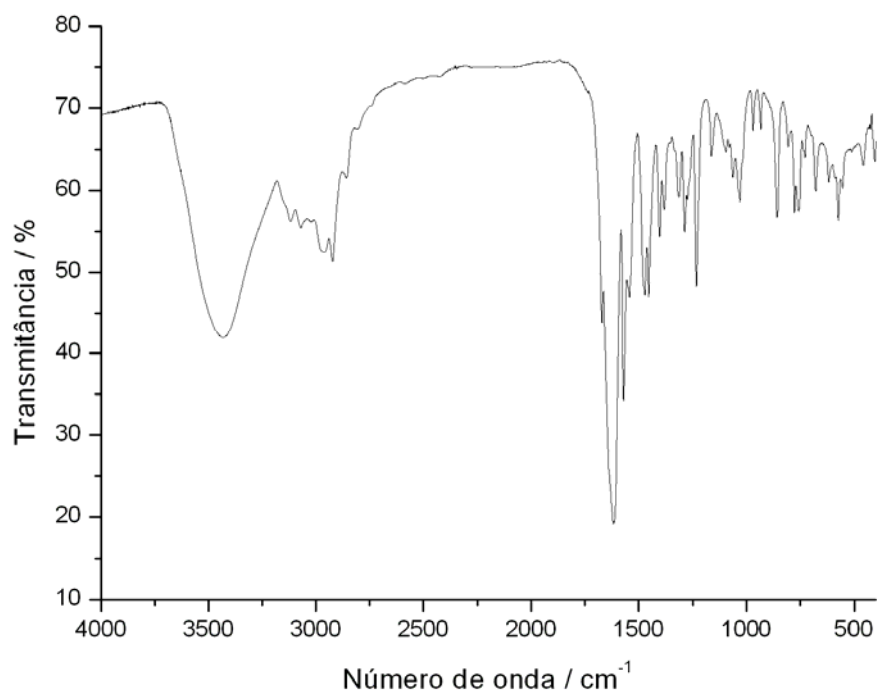


Figura IV.4- Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

A curva TG (Figura IV.5) se mostra de difícil interpretação, pois há a saída de aproximadamente duas moléculas de solvente até a temperatura de 157,76 °C, que representa uma perda de massa de 3,689 %, as perdas seguintes ocorrem se sobrepondo umas as outras, ou seja, antes que uma perda ocorra completamente outro processo de decomposição se inicia. É possível constatar esse fenômeno observando-se a curva DTG que, após a primeira perda não retorna ao valor inicial até o final do processo de decomposição térmica. Observando-se a DTA, é possível verificar um pico exotérmico muito intenso entre 439,91 °C e 549,81 °C, integrando-se esse pico é possível calcular o valor de 20,81 kJ/g, correspondente à energia liberada neste processo. Utilizando-se a massa molar encontrada para este composto é possível converter o valor de energia para 20.323 kJ/mol.

IV - Precursores Contendo Cátion Imidazol e Cu(opba)

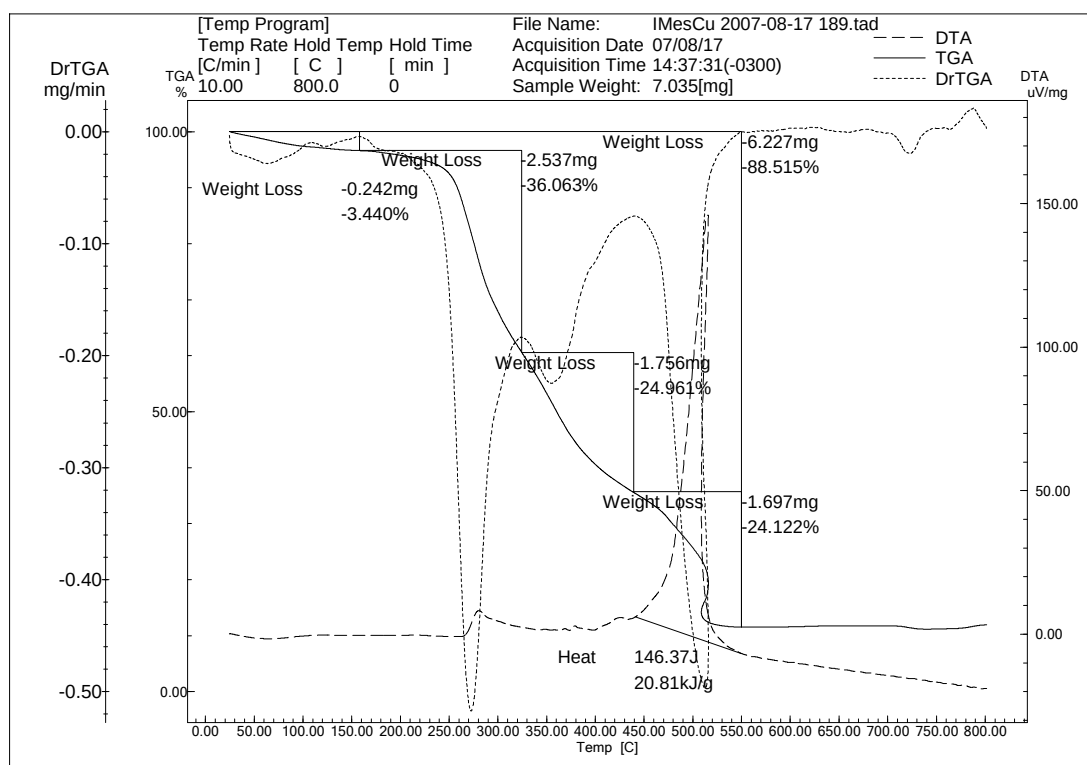


Figura IV.5- Análise térmica do sal $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

IV.4 Síntese do $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A síntese do $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Figura IV.6) foi conduzida como descrito a seguir.

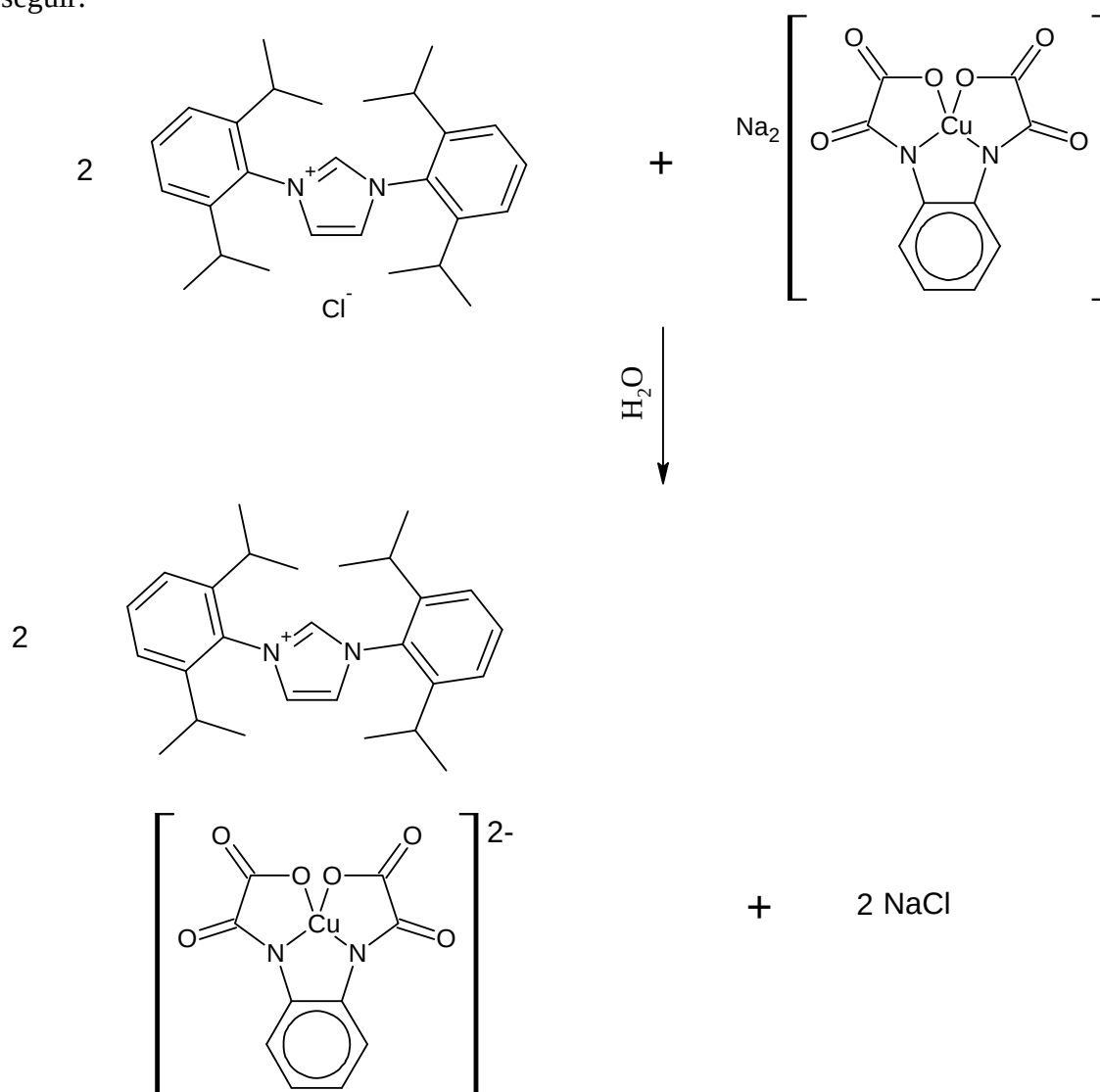


Figura IV.6 - Esquema de síntese do sal $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Em um erlenmeyer de 125 mL, 0,373 g (0,878 mmol) de IPrCl (cloreto de 1,3-bis(2,6-diisopropilbenzeno)-imidazólio) foi solubilizado em 50 mL de água. Em outro recipiente foi pesado 0,373 g (0,452 mmol) de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e solubilizado em aproximadamente 30 mL de água. Ao misturar essas duas soluções no erlenmeyer observa-se imediatamente a formação de um sólido roxo que, após 30 minutos de reação é recolhido por filtração a vácuo e lavado com água em um funil de placa porosa “D” (porosidade 10-20 μm). Após a secagem em vácuo foi recolhido 0,343 g do produto, representando um rendimento de 66 % com relação ao $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Caracterização

Tabela IV.4 - Análise Elementar do sal $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

	% C	% H	% N	% Cu	Fórmula molecular:
Experimental	64,34	7,20	6,58	5,79	$\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{CuN}_6\text{O}_9$
Calculado	67,14	7,39	7,34	5,55	Massa molecular:
Erro Relativo (%)	-4,17	-2,57	-10,35	4,32	1144,93 g/mol

A análise do espectro de absorção na região do infravermelho (Figura IV.7) mostra na região de 3000 cm^{-1} a 2840 cm^{-1} o estiramento axial C-H referente aos grupos metila e em 1330 cm^{-1} a deformação axial C-N presentes no cátion IPr, na região de 3100 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} a deformação axial C-H, em 859 cm^{-1} a deformação angular fora do plano de C-H e em 1454 cm^{-1} a deformação axial C-C dos anéis aromáticos presentes no cátion e no opba. A carbonila presente no opba pode ser identificada facilmente pela banda intensa em 1622 cm^{-1} referente à deformação axial C=O.

Tabela IV.4 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
3000-2840	Estiramento C-H (CH_3)
3100-3000	Estiramento C-H (aromático)
1454	Deformação axial C-C (aromático)
1330	Deformação axial C-N
859	Deformação C-H fora do plano (aromático)
1622	Estiramento C=O

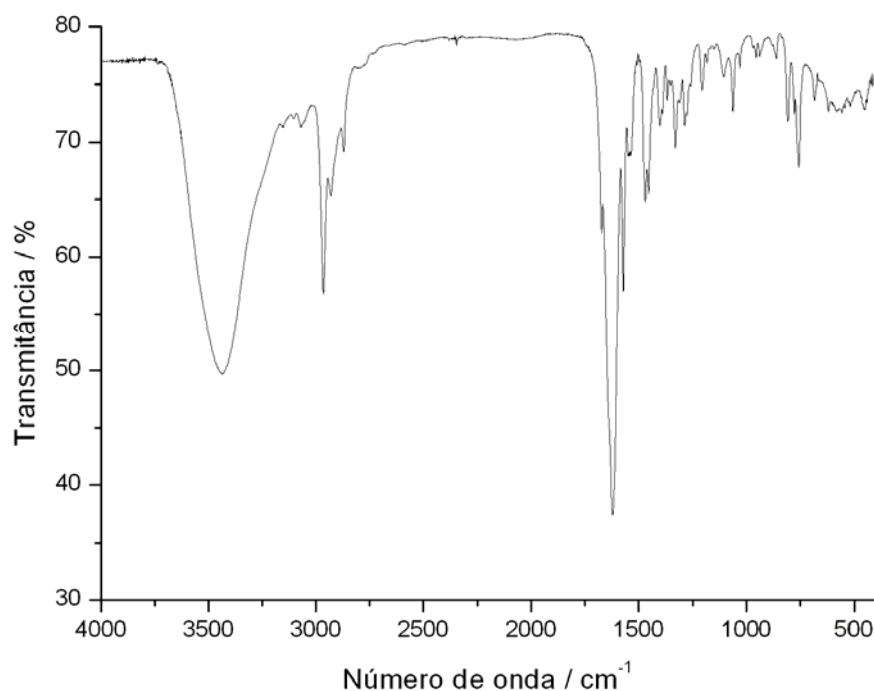


Figura IV.7- Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Com o cátion IPr a curva TG (Figura IV.8) se apresenta igualmente de complexa interpretação com relação a curva do produto com o cátion IMes. É possível visualizar a saída bem definida de três moléculas de água até 170,09 °C que representam uma perda em massa de 4,720 %. As perdas seguintes se encontram sobrepostas até a temperatura de 494,88 °C. Após esse valor não se observa mais perdas por decomposição térmica. Observando-se a curva DTA é possível verificar que entre as temperaturas de 411,14 °C e 494,88 °C há um pico exotérmico muito intenso que corresponde a energia liberada de 22,04 kJ/g ou, utilizando-se o valor de massa molar calculada para o composto, 25.234 kJ/mol.

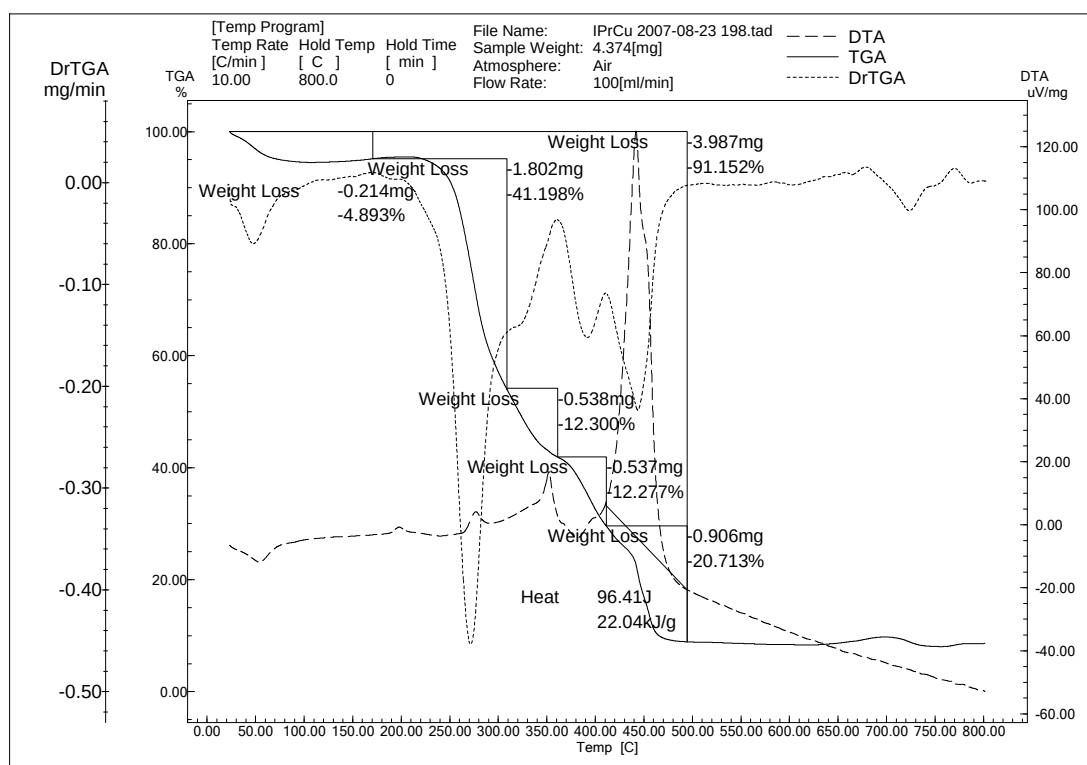


Figura IV.8- Análise térmica do sal $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Foi realizada também a análise magnética deste material na faixa de temperatura próxima a ambiente e em um campo de 1 Tesla (figura IV.9). Valores de campos menores não permitiram uma medida precisa, pois o procedimento de centralização da amostra no aparelho foi prejudicado pelo comportamento da mesma que não exibiu pico bem definido durante o procedimento.

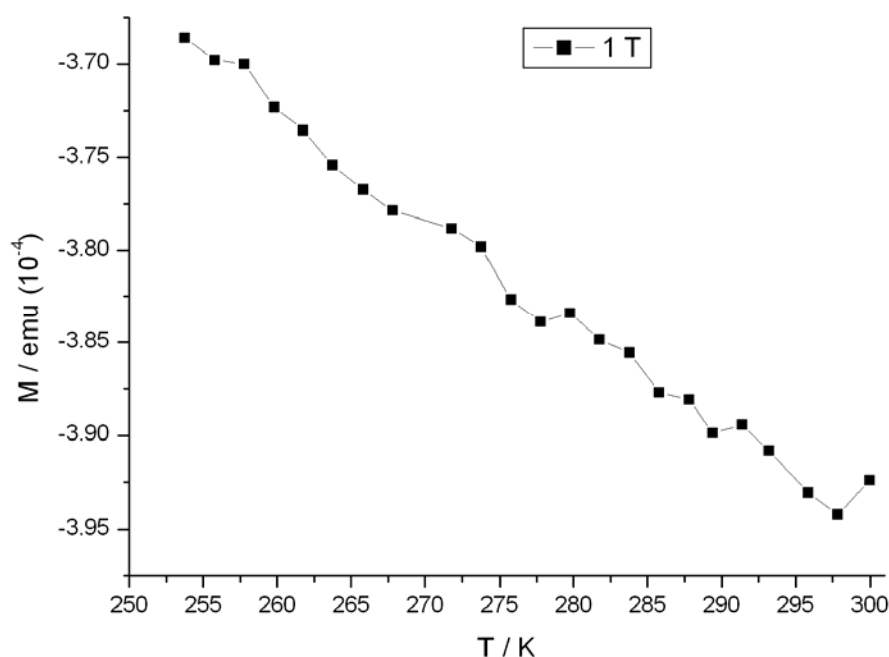


Figura IV.9 - Curva de magnetização pela temperatura do sal $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

IV.5 Síntese do $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tendo em vista os resultados encontrados com os cátions derivados do imidazol, foi realizada nova síntese do sal precursor $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ conforme descrito anteriormente.[15]

As reações deste reagente sintetizado e os sais derivados do imidazol levaram à formação imediata de um sólido verde de aspecto bastante diferente dos produtos obtidos que foram descritos neste capítulo, motivando assim um estudo das diferenças químicas entre o sal $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba})$ fornecido e o obtido. Paralelamente, foi realizada nova síntese do Na_2opba utilizando o cloreto de cobre, porém os mesmos resultados foram encontrados nos testes de síntese.

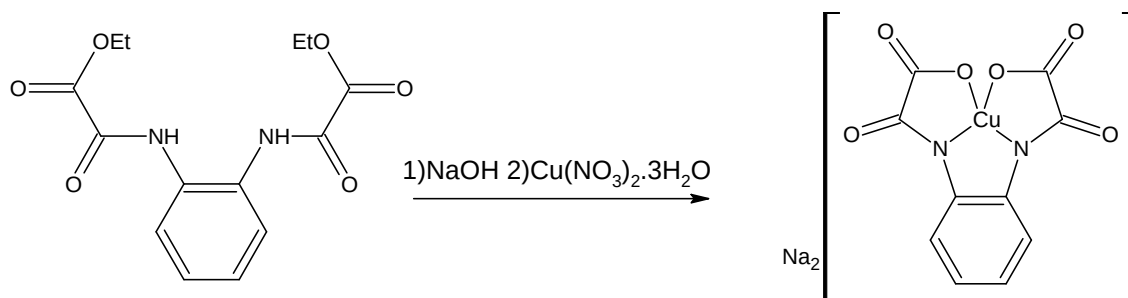


Figura IV.10 - Esquema de síntese do sal $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Em 50 mL de uma solução 9:1 água:etanol foi adicionado 1,016 g (3,30 mmol) de Et₂opba. Esta suspensão foi colocada em um banho a 60 °C com agitação magnética. Depois de alcançado o equilíbrio térmico foram adicionados 11 mL de uma solução com 0,500 g (12,5 mmol) de NaOH em água. Esta mistura foi mantida nestas condições por 30 minutos, quando foi possível observar a dissolução completa do sólido. Após este período, a solução foi resfriada até a temperatura do ambiente e, sob agitação vigorosa, foram adicionados gota-a-gota 11 mL de uma solução contendo 0,745 g (3,08 mmol) de Cu(NO₃)₂.3H₂O em água. À medida que foi feita a adição, a solução adquiriu uma coloração azul cada vez mais intensa, até que nas últimas gotas foi possível verificar uma leve coloração verde no sistema. A solução foi filtrada em papel pregueado, onde foi possível reter o sólido verde formado no final da adição do nitrato de cobre, obtendo-se novamente uma solução azul. A solução teve seu volume reduzido em evaporador rotatório a 60 °C até que foi possível verificar o início da precipitação; em seguida a solução foi resfriada e foi adicionado metanol para a precipitação de um sólido roxo, que foi recolhido por filtração em funil de placa porosa “E” (porosidade 4-8µm) e lavado com metanol puro.

Caracterização

Os espectros de absorção na região do infravermelho mostram em 3470 cm⁻¹ o estiramento O-H das moléculas de água presentes no composto, em torno de 1600 cm⁻¹ observa-se o sinal intenso característico das carbonilas presentes nos grupos oxamato. As bandas referentes aos anéis aromáticos aparecem em 869 cm⁻¹, referente à deformação angular fora do plano de C-H e em 1456 cm⁻¹ a deformação axial C-C. Em destaque na Figura IV.11 é mostrada a banda em 3.384 cm⁻¹ que aparece somente no espectro do Na₂Cu(opba) sintetizado.

Tabela IV.5 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do composto IPr₂Cu(opba).3H₂O.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3470	Estiramento O-H
1600	Estiramento C=O
869	Deformação angular fora do plano C-H (aromático)
1456	Deformação axial C-C (aromático)

A determinação da porcentagem de cobre por absorção atômica apresenta o valor de 15,12% para o reagente fornecido e 16,76% para o reagente sintetizado. Não foi possível ainda obter os valores das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio, pois as amostras se encontram na fila do laboratório de análise elementar do Departamento de Química da UFMG até a data de confecção deste trabalho.

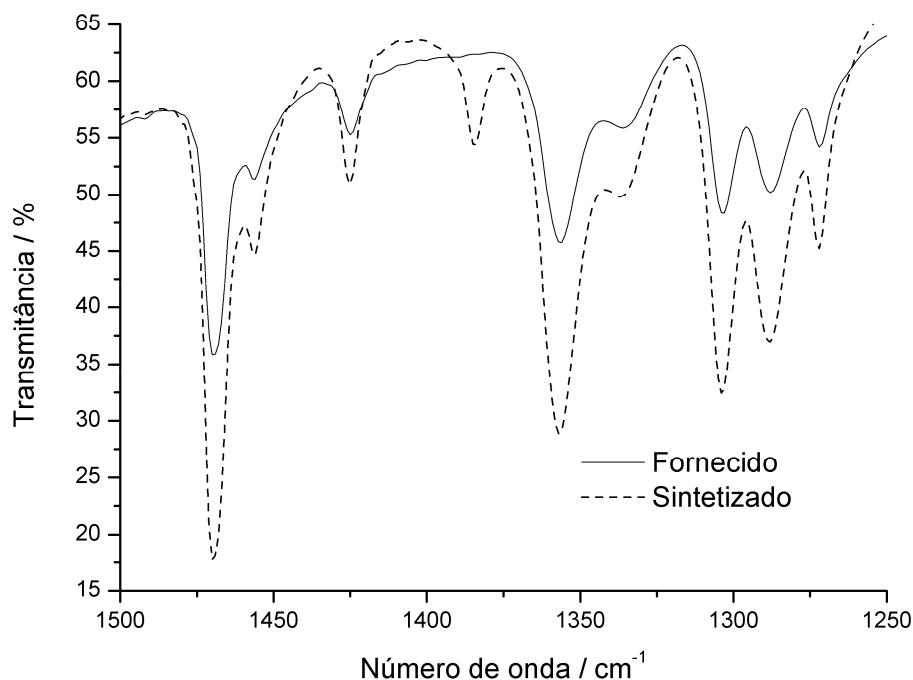


Figura IV.11- Espectro de absorção na região do infravermelho do $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba})$ fornecido e sintetizado.

IV.6 Discussão dos Resultados

O produto do experimento para a obtenção do sal com $\text{Cu}(\text{opba})$ e o 1-decil-3-metil-imidazol não pode ter sua fórmula molecular determinada devido a limitações no processo de purificação. No entanto o espectro de infravermelho mostra que esses dois componentes estão presentes no produto da reação.

A reação com o sal IMesCl produziu um sólido puro que pode ter sua fórmula molecular determinada de forma bastante precisa pela análise elementar. A análise térmica indica que uma das moléculas de água se encontra mais fortemente ligada à estrutura do produto, pois apenas a saída de duas moléculas pôde ser verificada. O pico altamente exotérmico observado pode ser atribuído ao $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba})$, pois este comportamento se repete no composto análogo obtido com o sal IPrCl e também é

possível observar esse comportamento na TG do composto precursor $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, como mostrado da figura IV.12 a seguir. Porém tanto no composto $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba})$ quanto no $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ esse pico exotérmico está deslocado para temperaturas mais altas.

O produto $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ também teve sua fórmula molecular determinada através dos dados de análise elementar, no entanto o erro com relação ao valor esperado, especialmente para a porcentagem de nitrogênio se apresenta mais alto. Porém, com a massa molecular obtida pôde-se verificar que as três moléculas de água propostas são perdidas no início do aquecimento na análise termogravimétrica, esse fato é uma evidência de que a fórmula molecular proposta deve estar correta. Também é possível inferir deste fato que o cátion IPr influencia a intensidade da ligação das moléculas de água ao composto, provavelmente bloqueando a aproximação destas moléculas ao centro metálico que tem a possibilidade de formação de ligações coordenadas através dos elétrons não ligantes presentes no átomo de oxigênio da água.

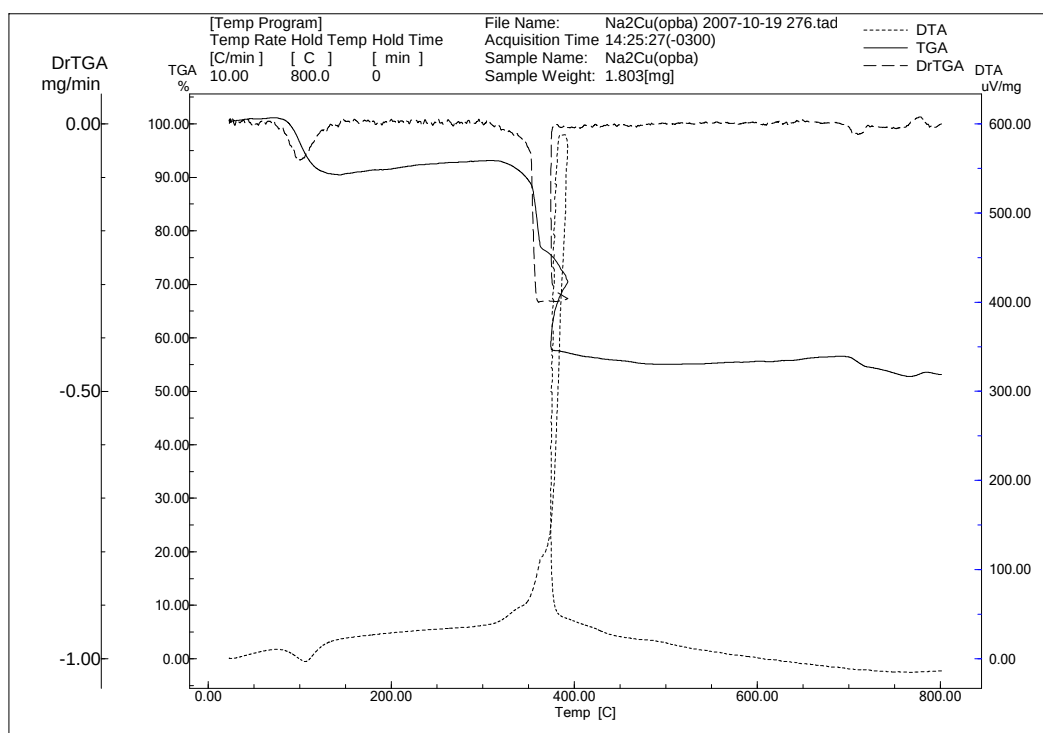


Figura IV.12- Análise térmica do sal $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Devido aos problemas relatados com a obtenção do $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ somente pôde ser obtida amostra para análise magnética do composto $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Esta amostra mostrou um comportamento diamagnético em um campo de 1 tesla a

temperatura ambiente. Em campos menores o comportamento da amostra impossibilitou a obtenção de medidas precisas, pois não apresentou pico no procedimento de centralização da amostra no aparelho, contudo era possível verificar um comportamento diamagnético menos pronunciado. Esse comportamento é condizente com duas hipóteses: a amostra tem um comportamento de material condutor ou já em temperatura ambiente há o acoplamento antiferromagnético das unidades causando o anulamento do momento magnético total devido ao spin dos átomos de cobre presentes, de forma que apenas foi detectado o diamagnetismo das moléculas orgânicas presentes no sistema.

Finalmente, verifica-se que é imprescindível a realização de mais análises para a determinação do fator na obtenção do $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que o torna reativo aos sais derivados do imidazol da forma descrita, pois os dados de absorção atômica e infravermelho não são suficientes para uma proposta coerente da diferença entre o reagente fornecido e o sintetizado.

IV.7 Conclusões

Foram obtidos e caracterizados dois compostos inéditos contendo os derivados do imidazol IMes e IPr e o complexo ligante $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$. Nestes compostos foi possível fazer observações iniciais sobre a influência do cátion nas interações entre o centro metálico e o solvente, no entanto dados de cristalografia forneceriam mais evidências para uma discussão sobre a relação entre o posicionamento espacial desses cátions, tendo como referência o ligante $\text{Cu}(\text{obpa})$, e a formação de ligações químicas com o centro metálico.

O comportamento magnético do composto $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é bastante incomum para um sal contendo cobre com spin $S = \frac{1}{2}$ em sua estrutura. O comportamento diamagnético observado revela a necessidade de novas análises magnéticas, pois nenhuma das hipóteses discutidas que explicariam esse comportamento são esperadas para um sistema com essa composição.

Um estudo mais aprofundado do sistema contendo o cátion 1-decil-3-metilimidazólio se mostra bastante interessante, pois os resultados obtidos neste trabalho indicam que pode ter sido formado um sistema líquido iônico contendo $\text{Cu}(\text{opba})$ que ainda não foi descrito na literatura.

Esse sistema traz também o interesse no estudo das propriedades magnéticas do produto de adição de mais um centro metálico como manganês ou cobalto, pois a cadeia orgânica presente no cátion pode isolar magneticamente os centros metálicos causando

o aparecimento de dependência da magnetização com a frequência do campo aplicado, por exemplo.

V
Compostos
bimetálicos contendo
Cu(opba) e derivados
do imidazol

V.1 Introdução

Para a síntese dos sistemas envolvendo os cátions derivados do imidazol foram utilizadas duas estratégias. A primeira consistiu na utilização do precursor (cátion)₂Cu(opba) e adição do segundo metal (manganês ou cobalto). A segunda estratégia consistiu na mistura do sal derivado de imidazol, Na₂(opba) e o segundo metal na ordem descrita no procedimento.

V.2 Síntese do sistema 1-decil-3-metil-imidazólio – Mn – Cu(opba)

Apesar das limitações para a purificação do (decil)₂Cu(opba) (cf. Capítulo IV), experimentos com este reagente líquido e o MnCl₂ foram realizados utilizando como solvente o DMSO. Porém, como não foi possível realizar a caracterização completa do precursor devido às dificuldades na purificação, os dados de concentração das espécies envolvidas na reação não puderam ser determinados. O experimento foi conduzido como descrito a seguir:

Foi preparada uma solução contendo 0,067 g de (1-decil-3-metil-imidazólio)₂Cu(opba) (fórmula molecular esperada para o produto) em aproximadamente 3 mL de DMSO e, separadamente, outra solução contendo 0,184 g (0,852 mmol) de MnCl₂·5H₂O. Ao misturar estas soluções, imediatamente houve a formação de um precipitado azul que foi separado por microfiltração em filtro Durapore® (membrana em PVDF com tamanho de poro máximo de 0,65 µm) e lavado com DMSO e seco em vácuo. Foram obtidos 16,79 mg.

Caracterização

Pode ser observado claramente no espectro na região do infravermelho que as bandas características de estiramento C-H em 2926 cm⁻¹ e 2853 cm⁻¹ características do cátion não aparecem, indicando que no processo de formação do sólido o cátion foi expulso. No entanto as bandas características do Cu(opba) persistem como a deformação C-H fora do plano em 870 cm⁻¹, a deformação axial C-C de anel aromático em 1470 cm⁻¹ e o estiramento C=O em 1595 cm⁻¹ que indica a coordenação dos íons manganês devido ao deslocamento relativo ao sinal do espectro do Na₂Cu(opba) em 1605 cm⁻¹.

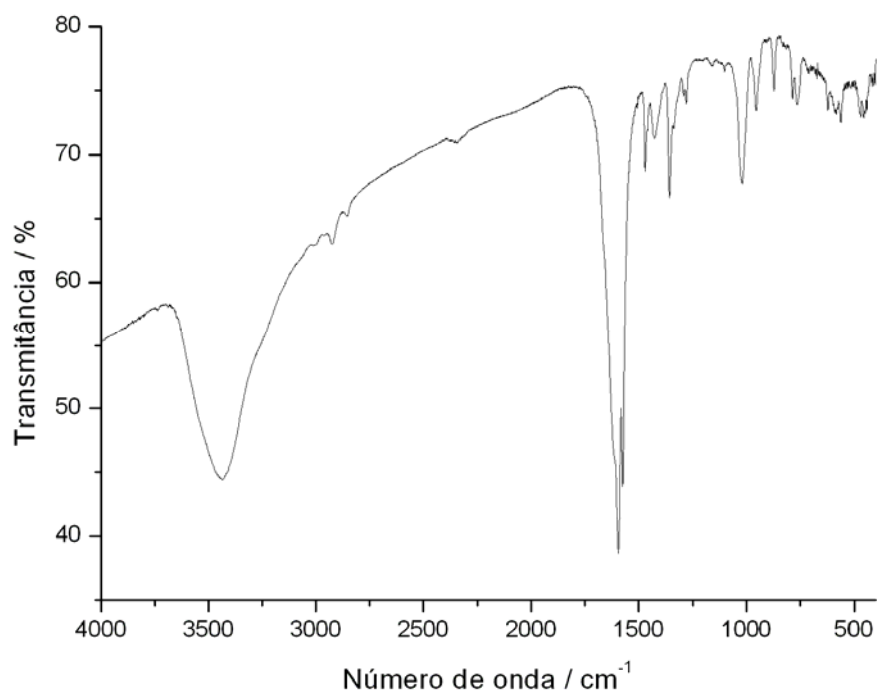


Figura V.1- Espectro na região do infravermelho do produto da síntese 1-decil-3-metil-imidazólio – Mn – Cu(opba).

Tabela V.1 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do produto da síntese 1-decil-3-metil-imidazólio – Mn – Cu(opba).

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1595	Estiramento C=O
870	Deformação angular fora do plano C-H (aromático)
1470	Deformação axial C-C (aromático)

Este composto apresenta o aspecto característico da cadeia linear formada por Cu(opba) e manganês já descrita anteriormente[15].

V.3 Síntese do (IMes)₂Mn{Cu(opba)}₂.4H₂O

Em três béqueres de 50 mL foram solubilizados 43,17 mg (0,126 mmol) de IMesCl, 26,63 mg (0,065 mmol) de Na₂Cu(opba).3H₂O e 9,75 mg (0,043 mmol) de MnCl₂.5H₂O em 10 mL de água, respectivamente. Em seguida, essas soluções foram vertidas em um erlenmeyer de 125 mL, que já continha uma barra magnética em agitação, na seguinte ordem: IMesCl, MnCl₂ e Na₂Cu(opba). Imediatamente houve a precipitação de um sólido azul que, após 20 minutos, foi recolhido em funil de placa

porosa, lavado com água e seco sob vácuo. Foi obtido 23,75 mg (0,017 mmol) do produto, representando um rendimento de 41% com relação ao $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba})$.

Caracterização

Tabela V.2 - Análise elementar do composto $(\text{IMes})_2\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

	% C	% H	% N	% Cu	% Mn	Fórmula molecular:
Experimental	55,05	5,02	7,95	9,20	4,13	$\text{C}_{62}\text{H}_{66}\text{Cu}_2\text{MnN}_8\text{O}_{16}$
Calculado	54,70	4,89	8,23	9,34	4,04	Massa molecular:
Erro Relativo (%)	0,63	2,65	-3,40	-1,50	2,23	$1361,26 \text{ g.mol}^{-1}$

A análise do espectro na região do infravermelho mostra na faixa de 3000 cm^{-1} a 2840 cm^{-1} o estiramento C-H referente aos grupos metila e em 1334 cm^{-1} a deformação axial C-N, ambas correspondentes ao cátion IMes. Na região de 3100 cm^{-1} a 3.000 cm^{-1} o estiramento C-H, em 866 cm^{-1} a deformação angular fora do plano de C-H e em 1.459 cm^{-1} e a deformação axial C-C dos anéis aromáticos presentes no cátion e no opba. A carbonila presente no opba pode ser identificada facilmente pela banda intenso em 1.602 cm^{-1} referente à deformação axial C=O.

Tabela V.3 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do composto $(\text{IMes})_2\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
3000-2840	Estiramento C-H (CH_3)
3100-3000	Estiramento C-H (aromático)
1459	Deformação axial C-C (aromático)
1334	Deformação axial C-N
866	Deformação C-H fora do plano (aromático)
1602	Estiramento C=O

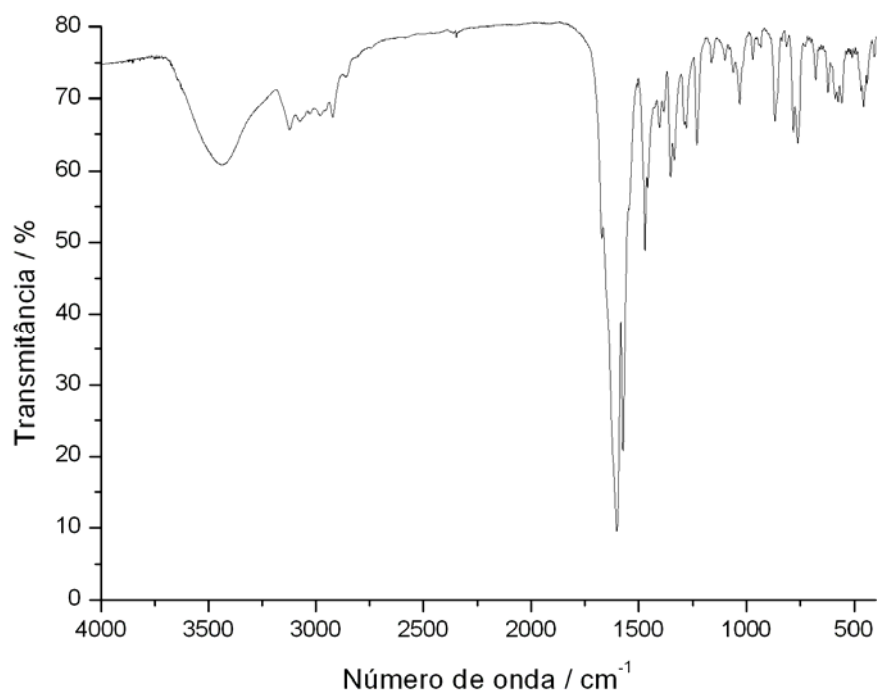


Figura 5.2 - Espectro na região do infravermelho do composto $\text{IMes}_2\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

V.4 Testes de Cristalização

Os testes de cristalização realizados com o objetivo de se obter cristais adequados para a difração de raios-X de monocristal foram realizados seguindo alguns procedimentos gerais descritos a seguir:

1. Preparação da solução com o precursor (cátion)₂Cu(obpa);
2. Preparação da solução com o metal;
3. Adição da solução da solução de precursor ao recipiente de cristalização;
4. Adição da solução do metal ao recipiente de cristalização.

As massas e volumes utilizados nos experimentos a seguir são apresentados em tabelas semelhantes à tabela V.4. São apresentadas as massas utilizadas, massas molares e quantidade de matéria do precursor com cobre (Cu1) e do sal do metal utilizado (M2). Os volumes utilizados para a confecção das soluções de cada componente são apresentados em V1 e V2 e as respectivas concentrações (V1 corresponde à solução do componente Cu1 e V2 corresponde à solução com M2). Finalmente os volumes de cada solução efetivamente utilizados são apresentados nos campos Cu (mL) e M (mL), os

valores de concentração ([Cu] e [M]), a razão molar entre os metais (Cu/M) e o recipiente utilizado.

Tabela V.4 – Tabela modelo de condições de cristalização.

Cu1:	42,2 mg	n1= 0,044 mmol	MW1= 958,6 g/mol
M2:	53,78 mg	n2= 0,249 mmol	MW2= 215,9 g/mol
	DMSO	V1 = 1 mL	[Cu]i= 44,0 m mol/L
	DMSO	V2 = 5 mL	[M] 49,8 m mol/L
	</		

Os sistemas foram mantidos fechados com Parafilm[®] pelos períodos indicados em cada procedimento até o recolhimento do produto formado por microfiltração em filtro Durapore[®] (membrana em PVDF com tamanho de poro máximo de 0,65 µm).

V.4.1 (1-decil-3-metil-imidazólio)₂Cu(opba)

Apesar das dificuldades na purificação e caracterização do composto formado na síntese contendo o sal brometo de 1-decil-3-metil-imidazólio e das evidências contrárias à formula molecular proposta para o produto desta síntese, foi realizado experimento para a inclusão de manganês no produto obtido considerando-se como uma primeira aproximação a massa molar esperada para o composto (1-decil-3-metil-imidazólio)₂Cu(opba).

As condições do experimento são apresentadas na Tabela V.5. Após 12 hs em repouso, foi obtido um pó azul claro com aspecto e cor característicos da cadeia Mn-Cu(opba) descrita na literatura[15].

Tabela V.5 - Condições de cristalização para o sal (1-decil-3metil-imidazólio)₂Cu(opba) e MnCl₂.5H₂O.

Cu1:	42,2 mg	n1=	0,044 mmol	MW1=	958,6 g/mol				
Mn2:	53,78 mg	n2=	0,249 mmol	MW2=	215,9 g/mol				
	DMSO	V1 =	1 mL	[Cu] _i =	44,0 mmol/L				
	DMSO	V2 =	5 mL	[Mn]	49,8 mmol/L				
	Cu (mL)	Mn (mL)	DMSO	água	%Água	[Cu]	[Mn]	Cu/Mn	
A1	0,694	0,306	0	0	0	30,5	15,27	2	Béquer 10mL

V.4.2 IMes₂Cu(opba).3H₂O

Alguns testes para a obtenção de cristais do composto contendo o cátion IMes, Cu(opba) e manganês foram realizados partindo-se do reagente IMes₂Cu(opba) e o cloreto de manganês. Todos os experimentos consistiram na preparação de 1 mL de soluções que foram deixadas em repouso em béqueres de 10 mL em que a razão entre a concentração dos metais foi variada de 3 a 5 conforme a Tabela V.6.

Tabela V.6 Condições de cristalização para o sal IMes₂Cu(opba) e MnCl₂.5H₂O.

Cu1:	100 mg	n1=	0,104 mmol	MW1=	958,6 g/mol				
Mn2:	20 mg	n2=	0,093 mmol	MW2=	215,9 g/mol				
	DMSO	V1 =	1 mL	[Cu] _i =	104,3 mmol/L				
	DMSO	V2 =	5 mL	[Co]	18,5 mmol/L				
	Cu (mL)	Mn (mL)	DMSO	Água	%Água	[Cu]	[Mn]	Cu/Mn	
A1	0,348	0,652	0	0	0	36,3	12,09	3	Béquer 10mL
A2	0,415	0,585	0	0	0	43,3	10,83	4	Béquer 10mL
A3	0,470	0,530	0	0	0	49,1	9,812	5	Béquer 10mL

Em todos os recipientes de teste, formou-se um pó azul claro de aspecto e cor diferentes do encontrado no experimento em que foi obtido e caracterizado o pó do composto IMes₂Mn{Cu(opba)}₂. Este pó foi então separado e lavado com DMSO e os resultados de absorção atômica indicam a presença dos metais cobre e manganês em proporção 1:1, indicando o aparecimento da cadeia formada por Cu(opba) e manganês.[15] Os valores percentuais de Cu e Mn obtidos através da absorção atômica são, respectivamente, 8,73% e 7,36%. O espectro na região do infravermelho não

apresenta as bandas características de estiramento C-H dos grupos metila presentes no cátion IMes na região de 3.000 cm^{-1} a 2.800 cm^{-1} , contribuindo para a hipótese de exclusão do cátion. As bandas características do Cu(opba) persistem como a deformação C-H fora do plano em 870 cm^{-1} , a deformação axial C-C de anel aromático em 1470 cm^{-1} e o estiramento C=O em 1595 cm^{-1} .

Tabela V.7 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do produto da síntese 1-decil-3-metil-imidazólio – Mn – Cu(opba).

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
1595	Estiramento C=O
870	Deformação angular fora do plano C-H (aromático)
1470	Deformação axial C-C (aromático)

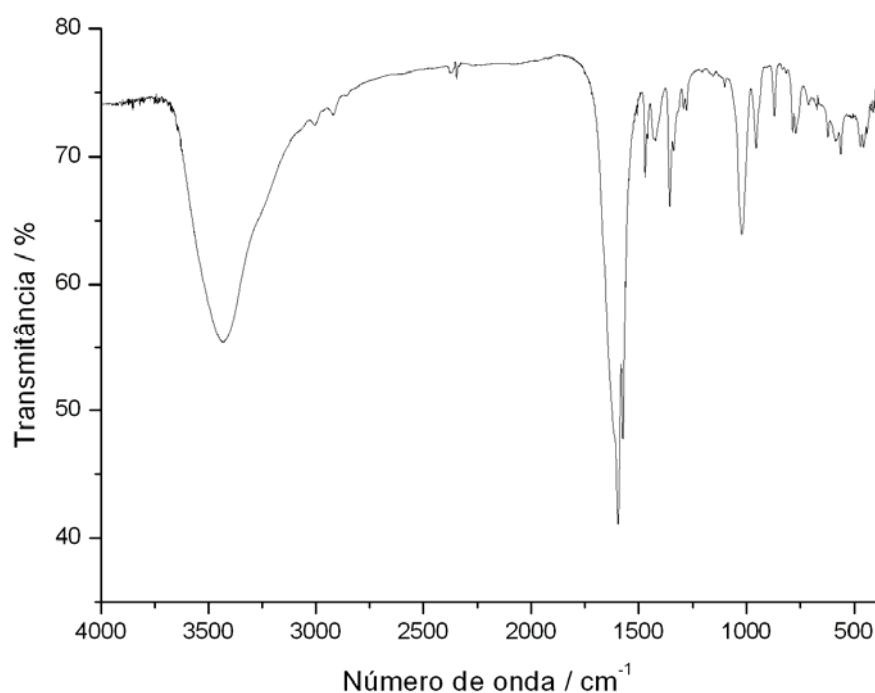


Figura V.3- Espectro na região do infravermelho do produto obtido no teste de cristalização com $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba})$.

Foram realizados também testes com o acetato de manganês tetrahidratado, porém o produto obtido apresentou as mesmas características descritas no experimento com o cloreto de manganês. As condições do experimento são descritas na Tabela V.8.

Tabela V.8 - Condições de cristalização para o sal $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba})$ e $\text{Mn}(\text{Acetato})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Cu1:	30,48 mg	n1= 0,032 mmol	MW1= 958,6 g/mol						
Mn2:	222,2 mg	n2= 0,907 mmol	MW2= 245,1 g/mol	Acetato de Manganês					
	DMSO	V1 = 1 mL	[Cu]i= 31,8 mmol/L						
	DMSO	V2 = 5 mL	[Mn] 181,3 mmol/L						
	Cu(mL)	Mn(mL)	DMSO	água	%Água	[Cu]	[Mn]	Cu/Mn	
A1	0,945	0,055	0	0	0	30,0	10,01	3	Béquer 10mL

De forma semelhante, foi conduzido um experimento utilizando-se o sal $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com o objetivo de se obter cristais de sistema com outro íon metálico (Co^{2+}) formando um magneto duro. As condições de cristalização são dadas na Tabela V.9.

Tabela V.9 - Condições de cristalização para o sal $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba})$ e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Cu1:	101,47 mg	n1= 0,106 mmol	MW1= 958,6 g/mol						
Co2:	41,09 mg	n2= 0,173 mmol	MW2= 237,9 g/mol						
	DMSO	V1= 0,5 mL	[Cu]i= 211,7 mmol/L						
	DMSO	V2= 5 mL	[Co] 34,5 mmol/L						
	Cu(mL)	Co(mL)	DMSO	água	%Água	[Cu]	[Co]	Cu/Co	
A1	0,246	0,754	0	0	0	52,1	26,04	2	Béquer 10mL

Neste experimento, logo após a adição da solução do metal, formou-se imediatamente um gel de coloração azul escura que se impregnou no recipiente. Após 5 dias em repouso, o sistema voltou a apresentar uma solução com um pó azul, que de acordo com o seu espectro de infravermelho, não apresenta o cátion IMes em sua estrutura, já que as bandas referentes ao estiramento C-H dos grupos metila do cátion não aparecem na região de 3.000 cm^{-1} a 2.800 cm^{-1} . As bandas características do Cu(opba) persistem como a deformação C-H fora do plano em 870 cm^{-1} , a deformação axial C-C de anel aromático em 1470 cm^{-1} e o estiramento C=O em 1595 cm^{-1} .

Tabela V.10 - Atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do produto da síntese 1-decil-3-metil-imidazólio – Mn – Cu(opba).

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
1595	Estiramento C=O
870	Deformação angular fora do plano C-H (aromático)
1470	Deformação axial C-C (aromático)

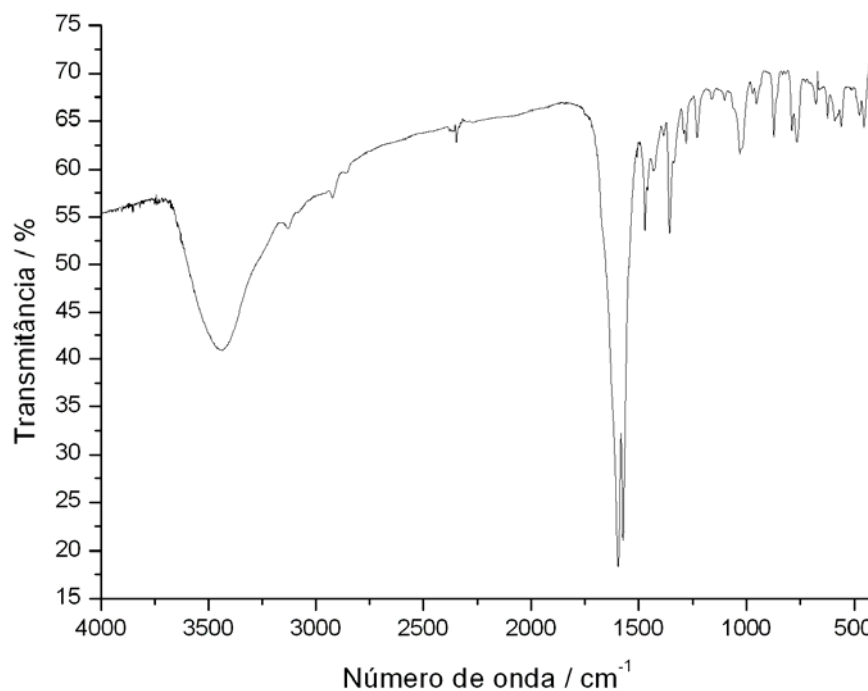


Figura V.4- Espectro na região do infravermelho do produto do experimento com IMes₂Cu(opba) e cobalto.

V.4.3 IPr₂Cu(opba).3H₂O

Os testes de obtenção de cristais utilizando-se do precursor IPr₂Cu(opba) foram conduzidos utilizando-se o sal MnCl₂.5H₂O, como descrito na Tabela V.11.

Tabela V.11 - Condições de cristalização para o sal $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba})$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Cu1:	99,72 mg	n1=	0,104 mmol	MW1=	958,6 g/mol				
Mn2:	49,63 mg	n2=	0,23 mmol	MW2=	215,9 g/mol				
	DMSO	V1 =	1 mL	[Cu] _i =	104,0 mmol/L				
	DMSO	V2 =	5 mL	[Mn]	46,0 mmol/L				
	Cu (mL)	Mn (mL)	DMSO	água	%Água	[Cu]	[Mn]	Cu/Mn	
A1	0,469	0,531	0	0	0	48,8	24,4	2	Béquer 10mL

Foi realizado outro experimento utilizando o acetato de manganês tetra hidratado.

As condições utilizadas são mostradas na Tabela V.12.

Tabela V.12 - Condições de cristalização para o sal $\text{IPr}_2\text{Cu}(\text{opba})$ e $\text{Mn}(\text{Acetato})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Cu1:	51,67 mg	n1=	0,054 mmol	MW1=	958,6 g/mol				
Mn2:	222,2 mg	n2=	0,907 mmol	MW2=	245,1 g/mol	Acetato de Manganês			
	DMSO	V1 =	1 mL	[Cu] _i =	53,9 mmol/L				
	DMSO	V2 =	5 mL	[Mn]	181,3 mmol/L				
	Cu (mL)	Mn (mL)	DMSO	água	%Água	[Cu]	[Mn]	Cu/Mn	
A1	0,910	0,090	0	0	0	49	16,35	3	Béquer 10mL

Após 24hs foi observada a formação de um sólido azul claro com cor e aspecto característicos da cadeia Mn-Cu(opba) em ambos experimentos.

Concomitantemente, foi realizado um experimento utilizando o sal de cobalto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em que novamente foi observada a formação de um gel que após 5 dias se dissolve formando uma solução azul e um pó também azul com as mesmas características do produto descrito no teste de cristalização com o $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba})$. As condições de cristalização são apresentadas na Tabela V.13.

Tabela V.13 - Condições de cristalização para o sal $\text{IMes}_2\text{Cu}(\text{opba})$ e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Cu1:	99,72 mg	n1=	0,104 mmol	MW1=	958,6 g/mol				
Co2:	63,28 mg	n2=	0,266 mmol	MW2=	237,9 g/mol				
	DMSO	V1 =	1 mL	[Cu]i=	104,0 mmol/L				
	DMSO	V2 =	5 mL	[Co]	53,2 mmol/L				
	Cu (mL)	Co (mL)	DMSO	água	%Água	[Cu]	[Co]	Cu/Co	
A1	0,506	0,494	0	0	0	52,6	26,3	2	Béquer 10mL

V.5 Discussão dos Resultados

Em todos os experimentos conduzidos em que se partiu do precursor (cátion) $_2\text{Cu}(\text{opba})$ (em que “cátion” representa um cátion derivado do imidazol) foi determinado através da análise dos respectivos espectros de infravermelho que o cátion não se manteve na estrutura do produto. O resultado, nos casos em que foi utilizado o metal manganês, foi uma cadeia $\text{MnCu}(\text{opba})$ já descrita na literatura.[15]

De forma a se obter um sistema bimetálico, foi utilizada então a estratégia de síntese em que foram deixados reagir os três sais IMesCl , $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A fórmula molecular do produto obtida através dos dados de análise elementar indicam a formação de um composto (trinuclear) com unidades $\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2$ isoladas entre si por dois cátions IMes . O espectro de infravermelho confirma a presença dos grupos funcionais dos constituintes no produto obtido, confirmando assim a proposta de fórmula molecular obtida através dos dados de análise elementar. As análises de magnetismo deste produto ainda não foram realizadas devido à dificuldade de obtenção de maior quantidade de amostra decorrente dos problemas encontrados na síntese do sal $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Novos experimentos utilizando a metodologia descrita na obtenção do produto $(\text{IMes})_2\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com os outros sais derivados do imidazol ainda não puderam ser realizados devido aos problemas encontrados na síntese do $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que se encontra em estudo.

V.6 Conclusões

Foi obtido um sistema inédito com três centros metálicos (Figura V.5) isolado sem a necessidade de utilização de ligantes de terminação que bloqueariam os sítios de coordenação da molécula. Acredita-se que este bloqueio da coordenação ocorre

exclusivamente devido ao impedimento histórico ocasionado pela presença dos cátions IMes.

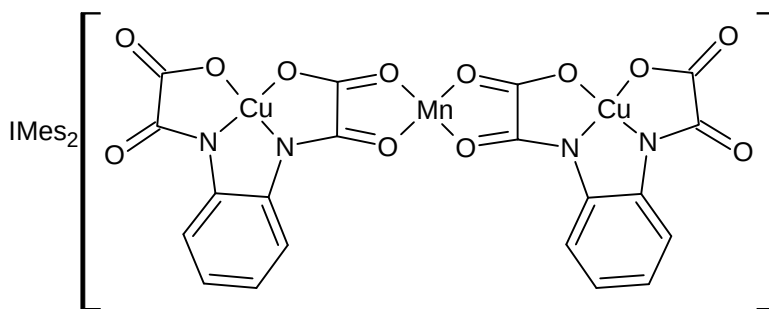


Figura V.5 - Estrutura esperada do composto $(\text{IMes})_2\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2$.

Todas as tentativas de síntese que partiram do precursor $(\text{cátion})_2\text{Cu}(\text{opba})$ e um segundo metal resultaram na exclusão do cátion da estrutura do produto. Esse fato traz a perspectiva de que seja possível também retirar os cátions do sistema $(\text{IMes})_2\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2$, possibilitando a formação de sistemas estendidos compostos por três centros metálicos diferentes dispostos de forma ordenada (Figura V.6). Outra perspectiva é a obtenção de sistemas com o número de centros metálicos limitados pelo cátion derivado de imidazol utilizado, motivando assim testes com outras moléculas.

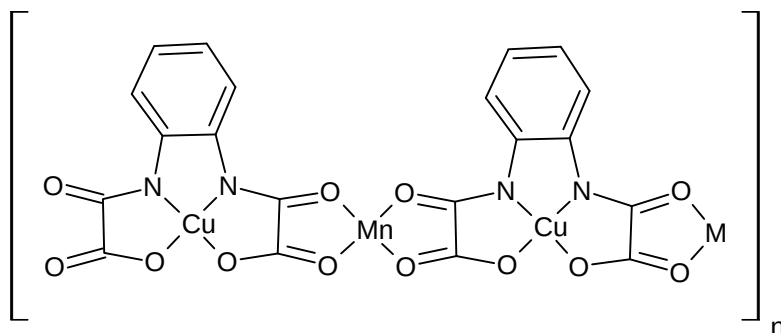


Figura V.6 - Representação do sistema estendido trimetálico que pode ser formado a partir do produto $(\text{IMes})_2\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2$.

Dados importantes sobre o mecanismo de isolamento desse sistema poderiam ser revelados por dados de estrutura cristalina. Esse fato motiva também o estudo de condições de formação de cristais dessa nova classe de compostos.

Anexos

Dados de difração de raios-X do produto da síntese I.

```
024 O 0.174301 -0.051877 0.525169
C63 C 0.248556 -0.201363 0.581026
C59 C 0.139505 -0.154461 0.426257
C60 C 0.074728 -0.136344 0.500014
C64 C 0.304503 -0.072115 0.830061
N10 N 0.361324 0.013471 0.8787
C56 C 0.279029 -0.063177 0.742512
C65 C 0.34639 -0.031821 0.901823
C55 C 0.294438 -0.014599 0.720467
N12 N 0.190411 -0.095175 0.570234
N11 N 0.233832 -0.155127 0.683201
C66 C 0.404549 0.051981 0.950236
C57 C 0.233932 -0.103651 0.668617
C58 C 0.146624 -0.14292 0.510938
C54 C 0.33571 0.021382 0.788648
023 O 0.270806 -0.177648 0.769543
C62 C 0.156338 -0.237673 0.58962
C61 C 0.194089 -0.188778 0.590321
CU1 Cu 0.56238 0.017569 1.37786
CU2 Cu 0.07129 -0.032625 0.907165
CU3 Cu 0.37768 -0.257327 0.930392
MN1 Mn 0.338469 -0.103963 1.09466
MN2 Mn 0.325737 -0.417068 0.696961
N1 N 0.643982 -0.00929 1.50323
N2 N 0.524375 -0.051954 1.365
N3 N 0.128806 -0.045183 0.874259
N4 N 0.017032 0.008767 0.792502
N5 N 0.336478 -0.251721 0.988515
N6 N 0.319915 -0.3199 0.874393
01 O 0.625839 0.082687 1.42137
04 O 0.476704 0.025584 1.2402
05 O 0.379507 -0.021915 1.1242
06 O 0.427805 -0.104954 1.24969
07 O 0.144911 -0.072764 1.02554
08 O 0.257776 -0.099214 1.10563
09 O 0.245143 -0.075091 0.952512
010 O -0.001905 -0.013048 0.912098
013 O 0.42004 -0.186734 0.990235
014 O 0.405108 -0.123338 1.05917
015 O 0.319199 -0.187396 1.06167
016 O 0.403882 -0.274946 0.854785
017 O 0.38024 -0.340138 0.753107
018 O 0.283697 -0.385674 0.759324
011 O 0.402789 -0.461996 0.834073
012 O 0.408666 -0.443258 0.692591
02 O 0.261348 -0.487683 0.6408
03 O 0.239181 -0.393593 0.549566
C1 C 0.687659 0.071693 1.50455
C2 C 0.697785 0.022745 1.55434
C3 C 0.435925 -0.013507 1.20632
C4 C 0.465465 -0.063483 1.27833
C5 C 0.634499 -0.060169 1.52342
C6 C 0.565379 -0.083752 1.44619
C7 C 0.545599 -0.134353 1.45276
C8 C 0.589202 -0.164926 1.54132
```

C9 C 0.662626 -0.132113 1.62675
 C10 C 0.680604 -0.087047 1.61502
 C11 C 0.200596 -0.08002 1.03393
 C12 C 0.19381 -0.064038 0.946786
 C13 C -0.047131 0.016828 0.846344
 C14 C -0.04202 0.030449 0.764823
 C15 C 0.103941 -0.023676 0.790823
 C16 C 0.043175 0.009487 0.743016
 C17 C 0.00998 0.035263 0.658279
 C18 C 0.043564 0.029002 0.617756
 C19 C 0.098824 -0.004093 0.658313
 C20 C 0.134083 -0.029526 0.746791
 C21 C 0.394558 -0.169264 1.02636
 C22 C 0.343993 -0.205317 1.02775
 C23 C 0.371608 -0.317568 0.804925
 C24 C 0.319714 -0.344521 0.810603
 C25 C 0.289175 -0.294098 0.965565
 C26 C 0.27763 -0.331106 0.901535
 C27 C 0.232457 -0.373583 0.870399
 C28 C 0.198775 -0.381102 0.904655
 C29 C 0.214365 -0.343135 0.974408
 C30 C 0.257358 -0.301419 1.0041
 C41 C 0.343449 -0.448998 1.06966
 C42 C 0.387857 -0.416203 1.12324
 C43 C 0.43401 -0.393319 1.11515
 C44 C 0.483082 -0.349319 1.1781
 C45 C 0.548453 -0.287663 1.30888
 C46 C 0.498785 -0.244504 1.28768
 C47 C 0.599732 -0.29065 1.41627
 C48 C 0.571408 -0.280703 1.24853
 C49 C 0.647292 -0.310259 1.28974
 C50 C 0.567378 -0.222153 1.22584
 C51 C 0.433368 -0.411233 1.04574
 C52 C 0.389935 -0.453809 0.988198
 C53 C 0.299354 -0.522427 0.933735
 N8 N 0.512379 -0.31256 1.15928
 O22 O 0.499298 -0.307346 1.08076
 N9 N 0.506145 -0.342788 1.26907
 N7 N 0.342771 -0.474018 0.997775
 O21 O 0.495322 -0.371915 1.31129
 O11 O -0.097211 0.038004 0.834073
 O12 O -0.091334 0.056742 0.692591
 O2 O 0.761348 0.012317 1.6408
 O3 O 0.739181 0.106407 1.54957
 C1 C 0.187659 -0.428307 0.50455
 C2 C 0.197785 -0.477255 0.554342
 C13 C 0.452869 -0.483172 0.846344
 C14 C 0.45798 -0.469551 0.764823

Referências

1. Novak, M.A., M.G.F. Vaz, N.L. Speziali, W.V. Costa, and H.O. Stumpf, *Polyhedron*, 2003. **22**(14-17): p. 2391-2394.
2. Stumpf, H.O., L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, and O. Kahn, *Science*, 1993. **261**(5120): p. 447-449.
3. Stumpf, H.O., L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, and O. Kahn, *Journal of the American Chemical Society*, 1994. **116**(9): p. 3866-3874.
4. Wu, D.Y., W. Huang, C.Y. Duan, and Q.J. Meng, *Inorganic Chemistry Communications*, 2007. **10**(9): p. 1009-1013.
5. Li, J.R., Q. Yu, Y. Tao, X.H. Bu, J. Ribas, and S.R. Batten, *Chemical Communications*, 2007(22): p. 2290-2292.
6. Konar, S., M. Corbella, E. Zangrando, J. Ribas, and N.R. Chaudhuri, *Chemical Communications*, 2003(12): p. 1424-1425.
7. Lloret, F., M. Julve, R. Ruiz, Y. Journaux, K. Nakatani, O. Kahn, and J. Sletten, *Inorganic Chemistry*, 1993. **32**(1): p. 27-31.
8. Vaz, M.G.F., E.F. Pedroso, N.L. Speziali, M.A. Novak, A.F.C. Alcantara, and H.O. Stumpf, *Inorganica Chimica Acta*, 2001. **326**(1): p. 65-72.
9. Fei, B.L., W.Y. Sun, Y.A. Zhang, K.B. Yu, and W.X. Tang, *Inorganica Chimica Acta*, 2000. **306**(1): p. 106-111.
10. Sun, H.L., S. Gao, B.Q. Ma, and G. So, *Inorganic Chemistry*, 2003. **42**(17): p. 5399-5404.
11. Bordallo, H.N., L. Chapon, J.L. Manson, J. Hernandez-Velasco, D. Ravot, W.M. Reiff, and D.N. Argyriou, *Physical Review B*, 2004. **69**(22): p. 224405.
12. Ni, W.W., Z.H. Ni, A.L. Cui, X. Liang, and H.Z. Kou, *Inorganic Chemistry*, 2007. **46**(1): p. 22-33.
13. Miyasaka, H., T. Izawa, N. Takahashi, M. Yamashita, and K.R. Dunbar, *Journal of the American Chemical Society*, 2006. **128**(35): p. 11358-11359.
14. Stumpf, H.O., Y. Pei, L. Ouahab, F. Leberre, E. Codjovi, and O. Kahn, *Inorganic Chemistry*, 1993. **32**(25): p. 5687-5691.
15. Stumpf, H.O., Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, and J.P. Renard, *Journal of the American Chemical Society*, 1993. **115**(15): p. 6738-6745.

16. Stumpf, H.O., Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, and J.P. Renard, *Journal of the American Chemical Society*, 1994. **116**(3): p. 1167-1167.
17. Dong, Y.B., M.D. Smith, and H.C. zur Loye, *Inorganic Chemistry*, 2000. **39**(9): p. 1943-1949.
18. Caneschi, A., D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, and M.A. Novak, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2001. **40**(9): p. 1760-1763.
19. Brockman, J.T., T.C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, and G. Christou, *Inorganic Chemistry*, 2007. **46**(22): p. 9160-9171.
20. Kaneko, Y., T. Kajiwara, H. Yamane, and M. Yamashita, *Polyhedron*, 2007. **26**(9-11): p. 2074-2078.
21. Tanaka, H., T. Kajiwara, Y. Kaneko, S. Takaishi, and M. Yamashita, *Polyhedron*, 2007. **26**(9-11): p. 2105-2109.
22. Kajiwara, T., M. Nakano, Y. Kaneko, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, A. Igashira-Kamiyama, H. Nojiri, Y. Ono, and N. Kojima, *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(29): p. 10150-10151.
23. Ferbinteanu, M., H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, and R. Clerac, *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(9): p. 3090-3099.
24. Liu, T.F., D. Fu, S. Gao, Y.Z. Zhang, H.L. Sun, G. Su, and Y.J. Liu, *Journal of the American Chemical Society*, 2003. **125**(46): p. 13976-13977.
25. Lescouezec, R., L.M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F.S. Delgado, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, and M. Julve, *Coordination Chemistry Reviews*, 2005. **249**(23): p. 2691-2729.
26. Boskovic, C., H.U. Gudel, G. Labat, A. Neels, W. Wernsdorfer, B. Moubaraki, and K.S. Murray, *Inorganic Chemistry*, 2005. **44**(9): p. 3181-3189.
27. Brechin, E.K., E.C. Sanudo, W. Wernsdorfer, C. Boskovic, J. Yoo, D.N. Hendrickson, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, T.E. Concolino, A.L. Rheingold, and G. Christou, *Inorganic Chemistry*, 2005. **44**(3): p. 502-511.
28. Chakov, N.E., M. Soler, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, and G. Christou, *Inorganic Chemistry*, 2005. **44**(15): p. 5304-5321.
29. Lis, T., *Acta Crystallographica Section B*, 1980. **36**(9): p. 2042-2046.

30. Lecren, L., O. Roubeau, C. Coulon, Y.G. Li, X.F. Le Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, and R. Clerac, *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(49): p. 17353-17363.
31. Sieber, A., C. Boskovic, R. Bircher, O. Waldmann, S.T. Ochsenbein, G. Chaboussant, H.U. Gudel, N. Kirchner, J. van Slageren, W. Wernsdorfer, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. Janssen, F. Juranyi, and H. Mutka, *Inorganic Chemistry*, 2005. **44**(12): p. 4315-4325.
32. Ge, C.H., A.L. Cui, Z.H. Ni, Y.B. Jiang, L.F. Zhang, J. Ribas, and H.Z. Kou, *Inorganic Chemistry*, 2006. **45**(13): p. 4883-4885.
33. Kachi-Terajima, C., H. Miyasaka, K. Sugiura, R. Clerac, and H. Nojiri, *Inorganic Chemistry*, 2006. **45**(11): p. 4381-4390.
34. Li, D.F., S. Parkin, G.B. Wang, G.T. Yee, R. Clerac, W. Wernsdorfer, and S.M. Holmes, *Journal of the American Chemical Society*, 2006. **128**(13): p. 4214-4215.
35. Yang, E.C., W. Wernsdorfer, L.N. Zakharov, Y. Karaki, A. Yamaguchi, R.M. Isidro, G.D. Lu, S.A. Wilson, A.L. Rheingold, H. Ishimoto, and D.N. Hendrickson, *Inorganic Chemistry*, 2006. **45**(2): p. 529-546.
36. Silverstein, R.M. and F.X. Webster, *Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos*. 6. 2000, Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
37. Stumpf, H.O. *Topologie Chimique et Aimants Moéculaires*. Tese de Doutorado, Université de Paris-Sud, Paris, 1993.
38. Friedermann, G.R., G.G. Nunes, and J.F. Soares, *Quimica Nova*, 2005. **28**(2): p. 340-344.
39. Friedermann, G.R., G.G. Nunes, and J.F. Soares. *Medidas Magnetoquímicas pelo Método de Gouy*. [Programa] 2005 19/01/2008 [cited; Available from: <http://www.quimica.ufpr.br/cgi-bin/mag/mag.cgi>].
40. Carlin, R.L., *Magnetochemistry*. 1986, Berlin: Springer-Verlag.