

UFMG/ICEx/DQ 797^a

D 463^a

Raquel Vieira Mambrini

**Obtenção de Nanossistemas Magnéticos Através de
Blocos Construtores com o Ligante Bis(2-Piridilcarbonil)-
Amideto (bpca)**

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

Belo Horizonte

2010

M263o
2010
D

Mambrini, Raquel Vieira

Obtenção de nanossistemas magnéticos através de blocos construtores com o ligante bis(2-piridilcarbonil)-amideto (bpca) / Raquel Vieira Mambrini. 2010.

118 f. : il.

Orientador: Humberto Osório Stumpf.

Co-orientadora: Danielle Cangussu de Castro Gomes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

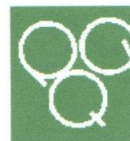
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Magnetismo - Teses 3. Nanotecnologia - Teses 4. Complexos metálicos - Teses I. Stumpf, Humberto Osório, Orientador II. Gomes, Danielle Cangussu de Castro, Co-orientadora III. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br




**"Obtenção de Nanossistemas Magnéticos Através de Blocos Construtores com o
Ligante Bis(2-Piridilcarbonil)-Amideto (bpca)"**


Raquel Vieira Mambrini

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador
UFMG


Profa. Danielle Cangussu de Castro Gomes - Co-Orientadora
UFG


Prof. José Danilo Ayala
UFMG


Profa. Cynthia Lopes Martins Pereira
UFMG

Belo Horizonte, 23 de fevereiro de 2010.

**Obtenção de Nanossistemas Magnéticos Através de
Blocos Construtores com o Ligante Bis(2-Piridilcarbonil)-
Amideto (bpca)**

Aluna: Raquel Vieira Mambrini

Orientador: Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf

Co-orientador: Prof. Dra. Danielle Cangussu de Castro Gomes

***“Porque na muita sabedoria há muito enfado,
e o que aumenta em conhecimento,
aumenta em dor.”
Eclesiastes***

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me dar força diária. Ao prof. Humberto pela orientação durante todo esse trabalho e a sua constante dedicação e atenção, à prof. Dani pela eterna paciência e doçura ao me ensinar. A todos os amigos e companheiros de laboratório Wallace, Gilmar, João, Emersom, Cynthia e aos que já passaram por ele Rangel, Bia, Caetano, Rozângela e Valéria. Ao Wdeson por horas e horas de empenho ao me ajudar e pela amizade. A Tati pela amizade e confidências nesses anos todos. Ao Marcos que em tão pouco tempo de LQMmol se tornou um amigo e me ajudou tanto nas análises cristalográficas. Aos novos companheiros Gustavo e Willian. Vocês todos foram essenciais!

Aos funcionários do Departamento de Química, responsáveis pelas análises. Ao Carlos Bicalho (Cacá), do LabCri, pelas análises de difração de raios-X. Ao pessoal da secretaria de pós-graduação, Paulete, Kátia e Lílian, por sempre ajudar.

À minha família, em especial aos meus pais Joselito e Maria Heloisa pelo incentivo ao longo dessa caminhada e por me dar um alicerce tão forte, aos meus irmãos por sempre me fazerem sorrir. kaka, que sempre me apoia e me ajuda demais em todos os sentidos, e Leozinho pelos chamegos nas horas difíceis. Ao Lê por se dedicar tanto a mim, ao amor incondicional e por me entender e apoiar sempre.

Agradeço a todos os amigos de Dq e aqueles que de alguma forma contribuíram para esse trabalho. Em especial a Lu Parreira, Fefis, Gra, Nath, Nana, Nina, Mila, Di, Lu Pet e Leiloca.

Agradeço também ao suporte financeiro da CAPES, CNPq e FAPEMIG.

Resumo

Neste trabalho foram realizadas as sínteses de compostos trinucleares e sistemas bimetalicos e os estudos de suas propriedades magnéticas. Também foram sintetizados novos complexos na tentativa de utilização de ligante em ponte. Inicialmente, para a síntese dos trinucleares, foram preparados os precursores do tipo $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{opba})]^{1-}$ e os blocos construtores $[\text{Cu}(\text{bpca})]^{+1}$ e $[\text{Fe}(\text{bpca})]^{+2}$, onde opba=*orto*-fenilenobis(oxamato) e bpca= ânion bis(2-piridilcarbonil)-amida. Foi possível a obtenção de quatro compostos trinucleares inéditos a partir das reações utilizando os precursores, como segue: $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\cdot\text{NO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\cdot\text{Cl}_3$. Os compostos $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\cdot\text{NO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ apresentam interação antiferromagnética entre seus íons metálicos e possuem, a 300 K, valores de $\chi_{\text{M}}T$ iguais a 1,129 e 2,17 emu mol⁻¹ K, respectivamente. Os valores M_{S} obtidos a partir de medidas de magnetização em função do campo foram comparados com os valores calculados. Dois novos compostos contendo $[\text{Cu}(\text{bpca})]^{+1}$ e o ligante opba, $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{opba})]$, foram sintetizados e suas estruturas foram determinadas por difração de raios-X de monocristal. Foram preparados também os precursores $[\text{Ni}(\text{dmit})]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{dmit})]^{1-}$, $[\text{Fe}(\text{bpca})_2]^{+1}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{pia})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$, onde dmit=1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato e pia=2-carboxiamida piridina. A partir deles foi possível a obtenção de quatro sistemas bimetalicos inéditos: $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Os compostos $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ apresentam interação ferromagnética e antiferromagnética, respectivamente, entre seus íons metálicos e possuem, a 300 K, valores de $\chi_{\text{M}}T$ iguais a 1,129 e 2,17 emu mol⁻¹ K, respectivamente. Os valores de M_{S} obtidos experimentalmente a partir de medidas de magnetização em função do campo foram comparados com os valores calculados.

Palavras-chave: magnetos moleculares, sistemas bimetalicos, nanomagnetismo

Abstract

In this work was carried out the synthesis of trinuclear compounds and bimetallic systems, being their magnetic properties studied. In addition, new inorganic complexes were prepared in an attempt to use them as a bridge ligand. Initially, for the synthesis of the trinuclear compounds, the precursors of the type $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{opba})]^{1-}$ and the building blocks $[\text{Cu}(\text{bpca})]^{+1}$ and $[\text{Fe}(\text{bpca})]^{+2}$ were prepared; being opba= ortho-phenylenebis(oxamate) and bpca= anion bis (2-pyridylcarbonil)-amide. It was possible to obtain four novel trinuclear compounds from the reactions using the precursors, as follows: $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\cdot\text{NO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\cdot\text{Cl}_3$. The compounds $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\cdot\text{NO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ exhibit antiferromagnetic interaction between their metallic ions, and at 300 K their χ_{MT} values are equal to 1.129 and 2.17 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$, respectively. The M_{S} values, obtained from measurements of the magnetization as a function of the applied field, were compared with calculated values. Two new compounds containing $[\text{Cu}(\text{bpca})]^{+1}$ and the opba as ligand, $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{opba})]$, were synthesized and also their structures were determined by single crystal X-ray crystallography. Afterwards, the precursors: $[\text{Ni}(\text{dmit})]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{dmit})]^{1-}$, $[\text{Fe}(\text{bpca})_2]^{+1}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{pia})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ were synthesized, where dmit is 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate and pia is 2-pyridine carboxyamide. From them, it was possible to acquire four novel bimetallic systems: $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. The Compounds $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ present ferromagnetic and antiferromagnetic interaction, respectively, between their metallic ions and at 300 K, their values of χ_{MT} are equal to 1.129 and 2.17 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$, respectively. The values of M_{S} obtained experimentally from measurements of magnetization as a function the applied field were compared with calculated values.

Keywords: molecular magnets, bimetallic systems, nanomagnetism

Lista de Símbolos e Abreviaturas

α	Ângulo da célula unitária
β	Magnéton de Bohr
β	Ângulo da célula unitária
χ	Suscetibilidade magnética por massa
χ_{dia}	Suscetibilidade diamagnética
χ_{M}	Suscetibilidade magnética molar
χ_{para}	Suscetibilidade paramagnética
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência
σ	Densidade de elétron
Oe	Øersted
Å	Angström
B	Densidade de fluxo magnético
b pca	ânion bis(2-piridilcarbonil)-amida
DMF	Dimetilformamida
Dmit	1,3-ditioil-2-tiona-4,5-ditioolato
DMSO	Dimetilsulfóxido
emu	Eletromagnetic units
EtRad	2-(4-etilpiridil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido
FCM	<i>Field Cooled Magnetization</i>
g	Fator de Landé
H	Campo magnético
Hz	Hertz
J	Constante de acoplamento magnético
K	Temperatura em Kelvin
LQMMol	Laboratório de Química de Materiais Moleculares
M	Magnetização
MeOH	Metanol
MeRad	2-(4-metilpiridil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-

	óxido
MM	Massa molar
M_s	Magnetização de saturação
M_r	Magnetização Remanescente
N	Número de Avogadro
n	Índice de refração
opba	<i>Orto</i> -fenilenobis(oxamato)
P.A.	Grau de pureza analítica
pbaOH	2-hidroxi-1,3-propilenobis(oxamato)
pba	1,3-propilenobis(oxamato)
R	Fator de ajuste
RMN	Ressonância magnética nuclear
S	Spin
SCM	<i>Single-chain Magnets</i>
SMM	<i>Single-Molecule Magnet</i>
S.Q.U.I.D	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
T	Temperatura
T_c	Temperatura de Curie (transição ferromagnética)
TG	Termogravimetria
T_N	Temperatura de Néel
Tptzt	2,4,6-tris(2-pirimidil)-1,3,5-triazina
Z	Z da célula unitária
ZFCM	<i>Zero Field Cooled Magnetization</i>

Sumário

Capítulo I Introdução.....	1
I.2. Objetivos.....	10
I.3. Referências.....	11
Capítulo II: Metodologia Experimental.....	13
II.1 - Técnicas de cristalização.....	14
II.1.1 - Adição lenta	14
II.1.2 - Difusão lenta	15
II.2 - Técnica de caracterização.....	15
II.2.1 - Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	15
II.2.2 - Ressonância Magnética Nuclear	16
II.2.3 - Análise Elementar.....	16
II.2.4 - Análises Termogravimétricas.....	16
II.2.5 - Difração de Raio-X.....	16
II.2.7 - Medidas Magnéticas	17
II.3 - Aspectos gerais do Magnetismo.....	17
II.4 – Referências Bibliográficas	24
Capítulo III Sistemas trinucleares contendo opba e bpca	25
III.1 – Esquema das sínteses dos Blocos Construtores contendo opba e bpca ...	26
III.1.1- Síntese do bloco construtor $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$	26
III.1.2 – Síntese do Bloco Construtor $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mn}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_2]$	27
III.1.3 – Síntese do Bloco Construtor $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Mn}(\text{opba})]$	27
III.1.4 – Síntese do $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28
III.1.5 – Síntese do $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$	28
III.2 – Síntese dos sistemas trinucleares	29
III.2.1 – Síntese do $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot \text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	29
III.2.2 – Síntese do $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	33
III.2.3 – Síntese do $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	39
III.2.4 – Síntese do $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{Cl}_3$	45

III.3 – Conclusão.....	47
III.4 – Referências.....	49
Capítulo IV Complexos de $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ com o ligante opba	50
IV.1 – Síntese dos complexos	51
IV.1.1 – Síntese do $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	51
IV.2.2 – Síntese do $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{opba})]$	55
IV.II – Conclusão	61
IV.3 - Referências	62
Capítulo V Sistemas bimetálicos contendo dmit e bpca	63
V.1 – Esquema das sínteses dos Blocos Construtores contendo dmit (1,3-ditiol-2- tiona-4,5-ditiolato)	64
V.1.1-Síntese do bloco construtor $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	64
V.1.2 – Síntese do bloco construtor $[\text{Fe}(\text{bpca})_2](\text{NO}_3)$	65
V.1.3 – Síntese dos blocos construtores $[\text{Cu}(\text{bpca})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{pia})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$..	66
V.2 – Síntese dos sistemas bimetálicos	66
V.2.1 – Síntese do $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	66
V.2.2 – $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	72
V.2.3 – Síntese do $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	74
V.2.4 – Síntese do $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	77
V.3 – Conclusão	83
V.4 – Referências	84
Capítulo VI Considerações Finais	85
Considerações Finais	86
Anexos	88
Anexo I – Caracterizações dos ligantes e pré-ligantes	89
Anexo I.1- Caracterização do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$:.....	89
Anexo I.2: Caracterização do ligante Hbpca:	92
Anexo II – Caracterização dos precursores.....	94
Anexo II.1- Caracterização do $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$:.....	94
Anexo II.2- Caracterização do $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mn}(\text{opba})]$:	95
Anexo II.3- Caracterização do $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Mn}(\text{opba})]$:	96
Anexo II.4- Caracterização do $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$:	97

Anexo II.5- Caracterização do $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$:	98
Anexo II.6- Caracterização do $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	100
Anexo II.7- Caracterização do $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$:	101
Anexo III – Dados das Medidas Magnéticas	103
Anexo III.1- Cálculo da suscetibilidade diamagnética do composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot \text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	103
Anexo III.2- Cálculo da suscetibilidade diamagnética do composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	103
Anexo III.3- Cálculo da suscetibilidade diamagnética do composto $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	104
Anexo III.4 Cálculo da suscetibilidade diamagnética do composto $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	105
Anexo IV - Dados cristalográficos:	106
Anexo IV.1- Dados cristalográficos do $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	106
Anexo IV.2- Dados cristalográficos do $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	110
Anexo IV.3- Dados cristalográficos do $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{opba})]$:	114
Anexo V – Produções Bibliográficas	118
Anexo V.1- Trabalhos Publicados em Anais de Congressos	118

Capítulo I
Introdução

I.1. Introdução

A importância do estudo dos materiais magnéticos para o desenvolvimento da sociedade é indiscutível. Nos últimos anos, esses materiais atingiram o segundo maior mercado mundial em aplicações de alta tecnologia, sendo empregados em equipamentos diversos. Os exemplos vão desde motores e geradores elétricos a dispositivos micro-eletrônicos especiais, de sistema de vedação de portas de geladeiras a sistemas de levitação de trens-bala, de transformadores de tensão a sistemas de gravação e leitura magneto-óptica.

Os primeiros relatos sobre o fenômeno magnético datam de 800 a.C e são atribuídos a filósofos gregos.¹ A bússola foi a primeira aplicação de compostos magnéticos. A partir do século XIX, o estudo sobre o magnetismo foi profundamente alterado com o conhecimento da mecânica quântica que constatou que o comportamento do elétron seria a base para a compreensão das propriedades magnéticas. Esse comportamento vem da consideração do elétron como uma esfera carregada girando em torno de si mesma, resultando assim em um momento chamado de momento magnético de spin, ou somente spin, comparado ao comportamento de um pequeno ímã.²

Geralmente os momentos magnéticos são encontrados em materiais formados principalmente por ligas metálicas como 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 a sua alta remanência (remanescência = capacidade de um material após ser retirado de um campo magnético aplicado de possuir um valor residual que é denominado de magnetização remanescente, Mr). Esses compostos são denominados como ímãs clássicos e em geral são opacos, de alta densidade, são condutores e normalmente preparados a altas temperaturas.

Uma das alternativas de manipulação destas características ou propriedades é a busca de novos materiais, constituídos de espécies portadoras de spins como, moléculas, íons metálicos, ou a combinação entre os dois que possuam características ou propriedades acopladas como transferência de carga, condutividade e transição de spin.³ As propriedades magnéticas dos compostos dependem da natureza intrínseca do metal e dos componentes individuais dos

ligantes e em particular do nível de organização criada pelas interações metal-ligante.⁴ A esses novos materiais damos o nome de magnetos moleculares, os quais passaram a ser investigados mais recentemente, a partir da década de 90. Alguns desses materiais podem possuir maior solubilidade que os magnetos clássicos, biocompatibilidade, fotomagnetismo, fotocroísmo^{5,6} e até supercondutividade. Muitas dessas características ou propriedades podem ser manipuladas pela retirada ou adição de grupos químicos utilizando-se das técnicas da química orgânica ou pela escolha do íon metálico.

As estratégias de obtenção mais usuais para a obtenção de magnetos moleculares passam pelo uso de ligantes capazes de transmitir as interações entre os spins de íons metálicos (*superexchange*) ou supertroca. No caso de interação direta entre os spins de centros metálicos vizinhos esta é denominada de *Exchange*.⁷ Teoricamente essas estratégias podem ser manipuladas de acordo com as propriedades desejadas do magneto.

Complexos de metais de transição, também são utilizados como unidades construtoras (*building blocks*) para a exploração das propriedades de magnetos moleculares, decorrente da cooperação entre os íons metálicos paramagnéticos através de ligantes em ponte, ou seja, precursores na obtenção de sistemas magnéticos moleculares como clusters de coordenação discretos (0D), assim como cadeias (1D), planos (2D), ou os polímeros de coordenação infinitos como planos entrelaçados estruturas contendo cianetos e etc (3D).⁸⁻¹¹

Os magnetos moleculares de baixa dimensionalidade (alto spin), conhecidos como clusters, são usados na produção de nanofios e nanocamadas moleculares para se obter fenômenos quânticos em mais elevadas temperaturas.

Na literatura, o primeiro relato desse sistema e também o mais conhecido é o $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2(\text{HO}_2\text{CMe}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, denominado como “acetato de Mn_{12} ” ou, simplesmente, “ Mn_{12} ” (Figura I.1). O tamanho da molécula é controlado, uma vez que grupamentos carboxilatos impedem o crescimento adicional funcionando assim como um ligante terminal, sendo possível obter um sistema de baixa dimensionalidade. Esse tipo de composto tem sido nomeado atualmente pela literatura como *single molecule magnet* (SMM).

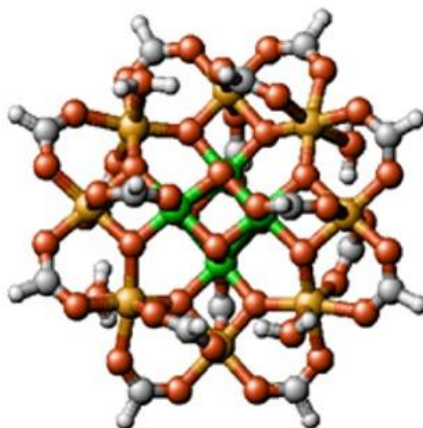


Figura I.1 – Estrutura do acetato de Mn_{12} . O anel externo compreende oito íons Mn^{3+} (círculos alaranjados), cada um com spin $S = 2$. O tetraedro interno contém quatro íons Mn^{4+} (círculos verdes), cada um com spin $S = 3/2$

Também como exemplo de sistemas 0D, tem-se os fullerenos, clusters de carbono pseudo-esférico, compostos puramente orgânicos, onde os elétrons dos orbitais p são responsáveis pelo acoplamento magnético, que possuem a capacidade de encapsular um átomo ou molécula em seu interior. A Figura I.2 mostra um exemplo de fulereno dopado com ferro descrito recentemente.¹²

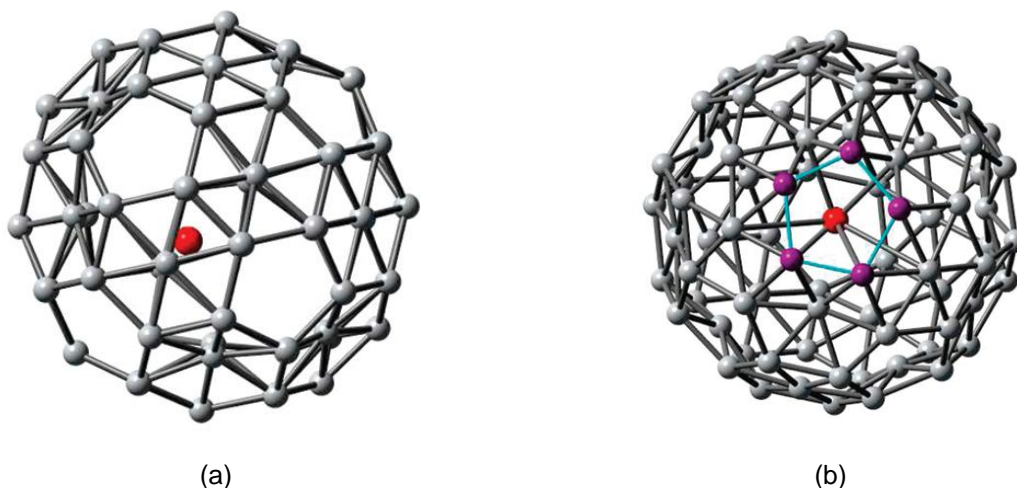


Figura I.2: Configuração otimizada do fulereno B80 (a) átomo de ferro no centro do fulereno (b) o Pentágono indicando a cor cinza é para átomos do B80, a cor vermelha é de átomos de Fe, e a cor roxa está marcada para indicar as facetas opostas ao átomo de ferro dopado.

Para a obtenção de cadeias (1D) as unidades portadoras de spin mais utilizadas por grupos de estudos são ligantes bisbidentados como obbz (obbz =

Oxamidabis(benzoato)), pbaOH (pbaOH = 2-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato)), pba (pba = 1,3-propilenobis(oxamato)) e opba (opba=*orto*-fenilenobisoxamato), pois esses ligantes conseguem ajustar as posições relativas das cadeias no interior da rede cristalina de maneira mais adequada. Na Figura I.3 estão representados alguns desses exemplos.

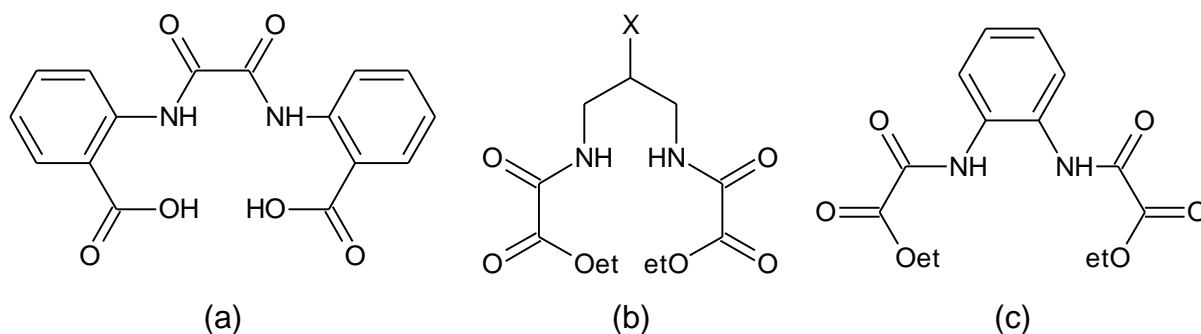


Figura I.3 – Ligantes utilizados na síntese de magnetos moleculares (a) obbz (b) pba (quando X = H) e pbaOH (quando X = OH); (c) opba.

Os compostos $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3$ ¹³ e o $\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,⁹ sintetizados em 1986, são uns dos primeiros exemplos de cadeias bimetálicas ferrimagnéticas. Esses materiais possuem interações entre as cadeias, que podem ser estabelecidas por ligações de hidrogênio e interações dipolares levando a sistemas magnéticos tridimensionais. O composto $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3$ possui uma $T_c = 4,6$ K, ou seja, abaixo desta temperatura ele apresenta um ordenamento ferromagnético espontâneo. Já o composto $\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta um ordenamento antiferromagnético espontâneo abaixo de 2,2 K.

Esses ligantes também são largamente utilizados para preparar diferentes sistemas magnéticos, como cadeias isoladas¹⁴ (single-chain magnets (SCM), lineares e ziguezague,¹⁵ e rede entrelaçadas.¹⁶ Esses sistemas bi e tridimensionais despertam grande interesse, uma vez que tais estruturas podem levar a interações mais fortes entre as unidades portadoras de spin. Isto facilita o ordenamento magnético tridimensional, podendo elevar a temperatura crítica (T_c).¹⁷

Exemplos destes tipos de materiais são os compostos $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, que apresenta planos empilhados¹⁰ e o composto $[\text{Me-Rad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3] \cdot (\text{DMSO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ² onde Me-Rad = 2-(4-N-metilpiridino)-4,4,5,5-tetrametilimidazolin-1-óxil-3-óxido, que é um sistema formado

por planos entrelaçados. Tais compostos apresentam respectivamente temperaturas de ordenamento magnético espontâneo iguais a 40 K e 22,5 K

Kahn e Stumpf prepararam compostos bidimensionais do tipo $M^{II}_2Cu^{II}_3$, onde $M = Mn, Fe, Co,$ e Ni , encontrando planos paralelos e (Figura I.IVa) e planos entrelaçados perpendicularmente (Figura I.IVb) com temperatura crítica de até 37K.¹⁸

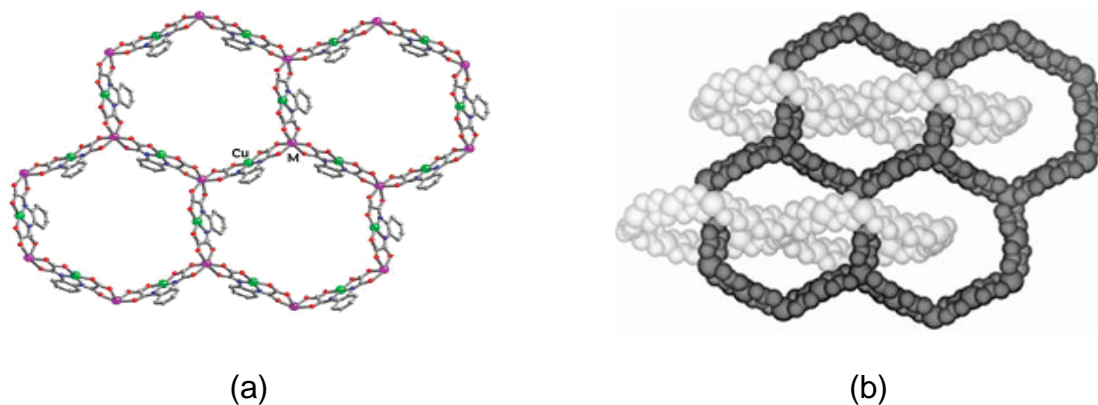


Figura I.4 – Estruturas de compostos contendo ligante oxamato como precursor: (a) Estrutura bidimensional (planos paralelos); (b) Estrutura tridimensional (planos entrelaçados)

O ligante tridentado bpca (ânion bis(2-piridilcarbonil)-amida) (Figura I.5a) é utilizado na formação de blocos construtores, tanto para complexos de terminação em clusters quanto para construção de sistemas estendidos. A utilização do ligante bpca para desenvolver novos magnetos vem da capacidade de suas carbonilas periféricas serem capazes de agir como um ligante bidentado, e sua rigidez faz com que a construção de várias estruturas seja fácil.¹⁹ Os complexos metálicos do tipo, $[M(bpca)]^{+x}$, $[M(bpca)_2]^{+x}$, onde $M = Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{+2}$ são largamente usados na literatura como blocos construtores. O ligante livre e exemplos de complexos metálicos contendo bpca estão indicados na Figura 1.5.

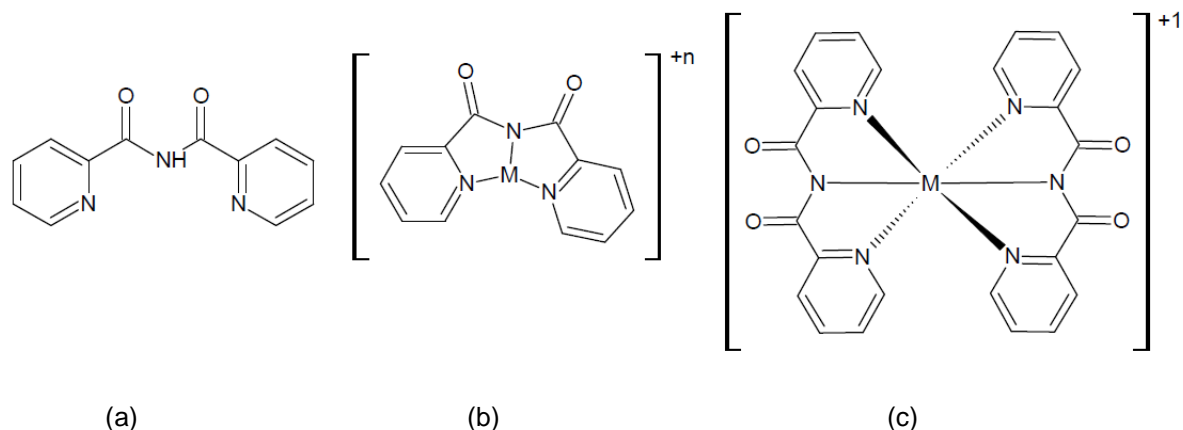


Figura I.5 - Estrutura do ligante Hbpca (a), Estrutura da unidade $[M(\text{bpca})]^{+n}$ (b) e Estrutura da unidade $[M(\text{bpca})_2]^{+1}$ (c), onde $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$.

Uns dos primeiros relatos de compostos polinucleares contendo bpca²⁰⁻²³ foi um complexo que envolve um sistema 1D de Cu(II). Na literatura há descrição de cadeia com ligantes em ponte, como o grupo tcm (tricianometanida) servindo como uma ponte do tipo μ -1,5 entre unidades $[\text{Cu}(\text{bpca})]$, onde as cadeias se estendem em ziguezague. (Figura I.6)

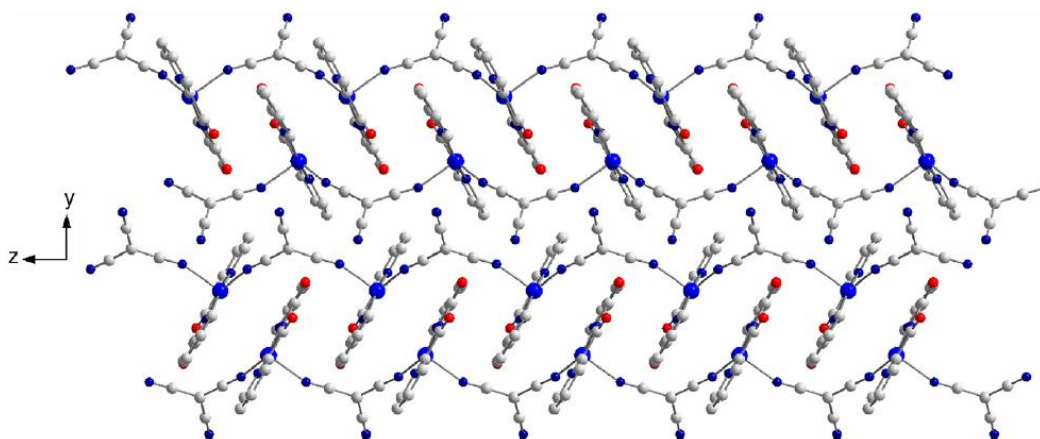


Figura I.6 - Vista da cadeia ziguezague de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{tcm})]_n$

Mas recentemente, complexos do tipo $[M(\text{bpca})_2]$ ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ e Cu^{2+}) e $[M'(\text{bpca})_2]^{+1}$ ($M' = \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ e Co^{3+}) tem sido utilizados como blocos construtores para complexos polinucleares, com diferentes centros metálicos.^{24,25}

Na tentativa de acoplar propriedades como condutividade e magnetismo é descrito na literatura a utilização do ligante dmit (1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate). Os 1,2-ditiolenos são ligantes que formam uma grande variedade de compostos

com metais em estados de oxidação diferentes, porém como existe uma deslocalização eletrônica do tipo π nestes ligantes, a densidade de carga do metal não interfere muito na estabilidade do complexo. O ligante dmit com estrutura plana, rico em átomos de enxofre, mais a combinação da geometria plana quadrática dos centros metálicos, fazem com que os complexos apresentem empilhamento (Figura 1.7) e promovam a sobreposição dos orbitais dos átomos de enxofre. Isso pode resultar em sistema com grande deslocalização eletrônica, levando à obtenção de materiais com elevada condutividade.²⁶

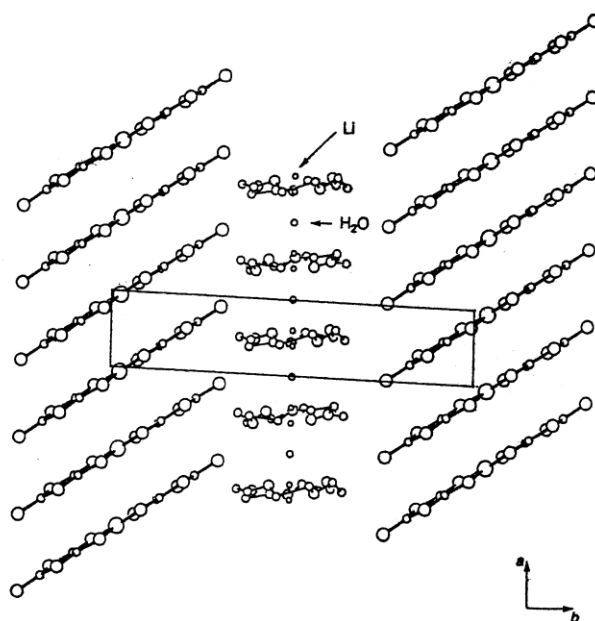


Figura 1.7 - Vista de um plano mostrando unidades de Ni(dmit)₂ empilhadas separadas por pilhas de moléculas de éter coroa²⁷.

Nos últimos anos, inúmeros complexos de coordenação com dmit têm sido descritos. Além disso, dmit tem sido usado em uma variedade de materiais como em supercondutores, sais e radicais iônicos, aplicados como sensores químicos, transistores, e em magnetismo e óptica não linear.²⁶ Como exemplo pode-se citar o primeiro supercondutor molecular contendo um complexo de metal de transição, o [TTF][Ni(dmit)₂]₂ (TTF=tetratiofulvaleno) com supercondutividade a 1,62 K a 7 kbar.²⁸ Nakamura e colaboradores²⁹ apresentaram o composto [TPP][Ni(dmit)₂]₃ (TPP=tetrafenilfosfônio) com a estequiometria 1:3, condutividade de 10 S cm⁻¹ a 300 K e semicondutividade em baixas temperaturas.

Em comparação com os magnetos clássicos, que apresentam geralmente altas T_C , os novos magnetos moleculares podem ser preparados de acordo com estratégias de síntese molecular, onde há a capacidade de sintetizar um número ilimitado de tipos de estruturas, uma vez que se pode controlar o número e o tipo de centros metálicos, controlando assim o número de spin resultante. As várias possibilidades de preparação e estudo das propriedades de sistemas magnéticos moleculares apresentados aqui motivam este trabalho.

I.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo central sintetizar e estudar as propriedades magnéticas de sistemas híbridos, tendo em vista a possibilidade de se obter novas estruturas e propriedades múltiplas carregadas por diferentes blocos construtores e centros metálicos.

Serão buscadas condições adequadas para o desenvolvimento de novos magnetos moleculares a partir da obtenção de sistemas de baixa dimensionalidade ou nanossistemas, cujas partículas apresentem dimensões nanométricas. A obtenção de sistemas bimetálicos é de grande interesse, sendo outro objetivo desse trabalho, tendo em vista a possibilidade de se obter novas estruturas e propriedades múltiplas, como condutividade acoplada com magnetismo.

I.3. Referências

- (1) Still, A. *Soul of Lodestone - The Background of Magnetical Science.* ; Murray Hill Books Inc
New York, 1946.
- (2) Cullity, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*; Wesley: New York, 1972.
- (3) Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Gimenez-Saiz, C.; Gomez-Garcia, C. J.; Triki, S. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 4671-4681.
- (4) Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Transactions* **2008**, 2780-2805.
- (5) Slone, R. V.; Benkstein, K. D.; Belanger, S.; Hupp, J. T.; Guzei, I. A.; Rheingold, A. L. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *171*, 221-243.
- (6) You, C. C.; Saha-Moller, C. R.; Wurthner, F. *Chemical Communications* **2004**, 2030-2031.
- (7) Bertrand, J. A.; Ginsberg, A. P.; Kaplan, R. I.; Kirkwood, C. E.; Martin, R. L.; Sherwood, R. C. *Inorganic Chemistry* **1971**, *10*, 240-&.
- (8) Lis, T. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1980**, *36*, 2042-2046.
- (9) Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 3143-3145.
- (10) Dias, M. C.; Knobel, M.; Stumpf, H. O. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, *226*, 1961-1963.
- (11) Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, *261*, 447-449.
- (12) Li, J. L.; Yang, G. W. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 18292-18295.
- (13) Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 7428-7430.
- (14) Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M.; Journaux, Y.; Delgado, F.; Ruiz-Perez, C. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1597-+.
- (15) Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M.; Journaux, Y.; Novak, M. A.; Delgado, F. S.; Ruiz-Perez, C. *Chemistry-a European Journal* **2007**, *13*, 2054-2066.
- (16) Vaz, M. G. F.; Knobel, M.; Speziali, N. L.; Moreira, A. M.; Alcantara, A. F. C.; Stumpf, H. O. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2002**, *13*, 183-189.
- (17) Vaz, M. G. F.; Pinheiro, L. M. M.; Stumpf, H. O.; Alcantara, A. F. C.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Cador, O.; Mathoniere, C.; Kahn, O. *Chemistry-a European Journal* **1999**, *5*, 1486-1495.
- (18) Day, P. *Science* **1993**, *261*, 431-432.
- (19) Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T. *Crystengcomm* **2003**, *5*, 231-237.
- (20) Manson, J. L.; Huang, Q. Z.; Lynn, J. W.; Koo, H. J.; Whangbo, M. H.; Bateman, R.; Otsuka, T.; Wada, N.; Argyriou, D. N.; Miller, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 162-172.

- (21) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 1760-1763.
- (22) Moulton, B.; Lu, J. J.; Hajndl, R.; Hariharan, S.; Zaworotko, M. J. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 2821-+.
- (23) Kahn, O.; Larionova, J.; Yakhmi, J. V. *Chemistry-a European Journal* **1999**, *5*, 3443-3449.
- (24) Kajiwara, T.; Ito, T. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1998**, 3351-3352.
- (25) Kajiwara, T.; Ito, T. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1999**, *335*, 785-792.
- (26) Pullen, A. E.; Olk, R. M. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *188*, 211-262.
- (27) Nakamura, T.; Akutagawa, T.; Honda, K.; Underhill, A. E.; Coomber, A. T.; Friend, R. H. *Nature* **1998**, *394*, 159-162.
- (28) Bousseau, M.; Valade, L.; Legros, J. P.; Cassoux, P.; Garbaskas, M.; Interrante, L. V. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 1908-1916.
- (29) Nakamura, T.; Underhill, A. E.; Coomber, A. T.; Friend, R. H.; Tajima, H.; Kobayashi, A.; Kobayashi, H. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 870-876.

***Capítulo II: Metodología
Experimental***

Neste capítulo, serão descritas as metodologias experimentais para a síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas dos compostos presentes nesse trabalho.

Todos os solventes e reagentes utilizados nas sínteses são de grau de pureza analítica (P.A) e foram utilizados sem qualquer tratamento prévio, exceto o dimetilsulfóxido (DMSO) que foi tratado com peneira molecular para remoção de parte das moléculas de água contidas no solvente.

II.1 - Técnicas de cristalização

Cristais são estruturas organizadas num padrão tridimensional bem definido, que se repete no espaço, formando uma estrutura com uma geometria específica que depende da forma de arranjo das cargas elétricas nos átomos ou moléculas que o constituem e das condições em que a cristalização ocorreu. Para a obtenção dos monocristais descritos neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de evaporação lenta e difusão lenta.

A tentativa de cristalização dos compostos para a obtenção de monocristais apropriados para resolução da estrutura cristalina a partir da técnica de Difração de Raios-X de monocristal é de suma importância para os compostos apresentados nesse trabalho.

II.1.1 - Adição lenta

A adição lenta é a forma mais comum e usual de cristalização e consiste na existência de uma solução, a partir da qual o material que forma o cristal vai precipitando e, no processo, cada átomo ou molécula vai assumindo uma posição que é determinada pelos átomos ou moléculas vizinhas.¹

A escolha do solvente é determinante para esse processo, há a necessidade de utilização de um solvente que os reagentes sejam solúveis e o produto a cristalizar seja menos solúvel, assim pode-se conduzir a cristais muito bem formados. A utilização de solventes muito voláteis aumenta a velocidade de

cristalização o que pode levar a formação de cristais que se quebram, ou cristalizam a partir de um mesmo germe em direções cristalográficas diferentes, ou formam um grande número de germes.

II.1.2 - Difusão lenta

A difusão lenta necessita de recipientes adequados como tubos na forma de H, tubos de ensaio ou tubos na forma de U. Esse processo consiste na preparação de soluções saturadas com os reagentes de interesse e separadas pela adição cuidadosa do solvente sobre essas soluções. O encontro das soluções pela difusão pode causar a formação de cristais na interface. A Figura II.1 mostra um esquema das possíveis montagens para difusão lenta.¹

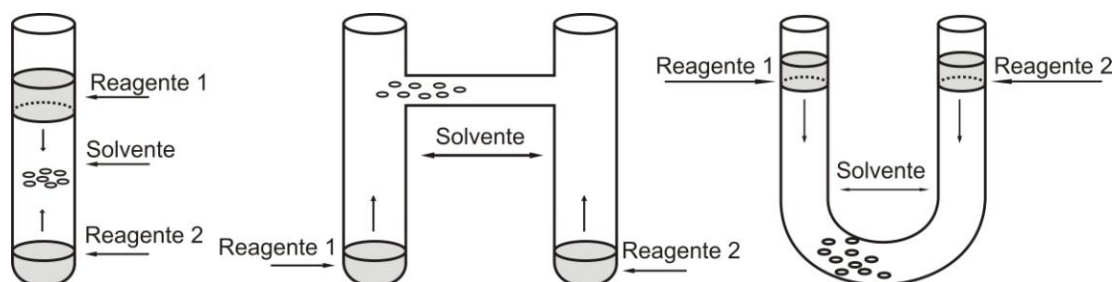


Figura II.1 - Esquema de uma difusão lenta: (a) tubo de ensaio, (b) tubo em H e (c) tubo de ensaio.

II.2 - Técnica de caracterização

II.2.1 - Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do Infravermelho apresentados foram obtidos em pastilha de KBr, numa concentração de ordem de $0,4\mu\text{g}/100\text{mg}$, na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} no aparelho Perkin-Elmer Spectrum GXFTIR do Departamento de Química da UFMG.

II.2.2 - Ressonância Magnética Nuclear

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

II.2.3 - Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG. Para a determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi utilizado o aparelho Perkin Elmer 2400.

As análises de metais foram feitas por absorção atômica, utilizando-se o espectrômetro Hitachi Z-8200 do Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Química da UFMG.

II.2.4 - Análises Termogravimétricas

Os termogramas foram feitos utilizando-se o aparelho Shimadzu TGA-50H, do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram feitas sob ar atmosférico, com razão de fluxo de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min em cadinho de alumina.

II.2.5 - Difração de Raio-X

As análises de difração de Raios-X de pó foram realizadas nos aparelhos Difratorômetro Siemens-D5000 do Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios-X do Departamento de Química da UFMG e Difratorômetro Theta-2Theta(?este é o nome/marca?) do LabCri (Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG).

As análises de difração de Raios-X de monocristal foram realizadas no aparelho Difractômetro Gemini, à 4-círculos, dotado com detector CCD, acessórios para estudos em altas (<650 K), baixas temperaturas (>90 K) e altas pressões (<3 atm) do Centro de Caracterização Estrutural de Materiais e Moléculas (CCEM&M) da UFMG e atualmente localizado no LabCri.

II.2.6 - Ponto de Fusão

As medidas de ponto de fusão foram feitas em um aparelho digital de ponto de fusão MQAPF-302, modelo 12038DV, no Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

II.2.7 - Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro da Quantum Desing modelo MPMS-XL7, equipado com sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), presente no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT), do Instituto de Física Gleb Wataghin, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

As amostras foram acondicionadas em cápsulas de gelatina e estas, por sua vez, foram colocadas dentro de um pequeno tubo de plástico. Os dados foram interpretados utilizando-se as massas molares obtidas a partir das análises químicas. As medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura foram corrigidas pela susceptibilidade diamagnética utilizando-se tabelas de Pascal.²

II.3 - Aspectos gerais do Magnetismo

Em todas as substâncias ocorrem efeitos magnéticos, em qualquer que seja o seu estado físico, mas a proximidade dos átomos no estado sólido faz com que efeitos cooperativos sejam mais fortes. Tal propriedade magnética pode ser

atribuída ao elétron, considerado como uma esfera carregada girando em torno de si mesma, resultando assim o momento chamado de momento magnético de spin, ou somente spin, e ao movimento dos elétrons em órbita em torno do núcleo, chamado de momento magnético orbital que se equipara ao campo magnético gerado em um anel metálico com a passagem de uma corrente elétrica.³

Quando um material é exposto a um campo magnético, H, o campo gerado no interior do material chamado de densidade de fluxo magnético, B,⁴ difere do campo externo, logo B pode ser descrito como:

$$B = H + \Delta H \quad \text{Eq. II.1}$$

A essa diferença entre o campo externo e o gerado pelo material, ΔH , damos o nome de intensidade de magnetização do corpo, M, ou seja:

$$B = H + 4\pi M \quad \text{Eq. II.2}$$

Quando refere-se a B usa-se gauss (G) e para M usa-se $\text{emu}\cdot\text{G}\cdot\text{mol}^{-1}$ onde $\text{emu} = \text{eletromagnetic units}^{3,5}$, e H é comumente usado em oersted (Oe). Formalmente $\text{cm}^3 = \text{emu}$.

Outra maneira de expressar a magnetização,² M, é em unidades $N\beta$, onde N é o número de Avogrado e β é o magneton de Bohr, logo por correspondência de unidades, tem-se:

$$1N\beta = 5585 \text{emuOemol}^{-1} \quad \text{Eq. II.3}$$

Quando um material é exposto a um campo H com valores grandes o suficiente, a magnetização começa a ficar constante até um valor de saturação, M_s . É possível prever o valor de saturação para várias espécies portadoras de *spin* através da equação II.4.:

$$M_s = g S N \beta \quad \text{Eq. II.4}$$

onde g é o fator de Landé e S é o valor do *spin* da espécie.

Em relação ao comportamento magnético, quando é aplicado um campo externo, podemos considerar um átomo, ou uma molécula como diamagnético ou paramagnético. O diamagnetismo é uma propriedade de todos os materiais e surge da interação dos elétrons emparelhados em um orbital atômico ou molecular com o campo magnético. O paramagnetismo é uma consequência das interações entre os orbitais e/ou momento angular de *spin* dos elétrons desemparelhados e o campo

aplicado.³

Quando o material é colocado em um campo, pode-se aumentar ou diminuir a densidade desse fluxo. Os materiais diamagnéticos reduzem a densidade das linhas de força e os materiais paramagnéticos aumentam a densidade de fluxo, que é o mesmo que a substância produzir um fluxo magnético na mesma direção do campo, como mostra a Figura II.2

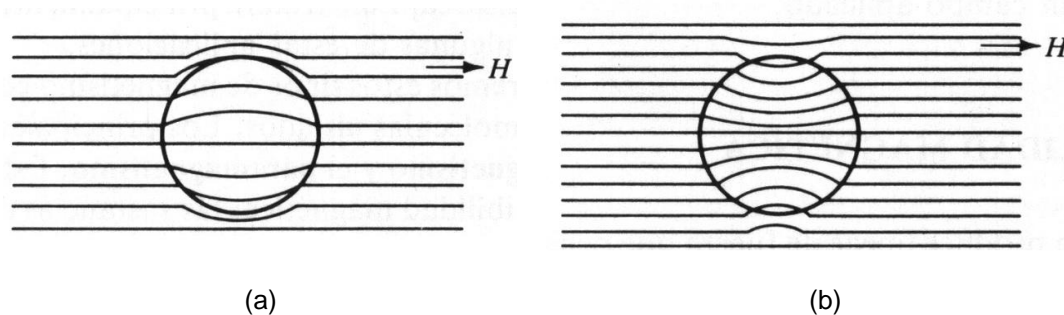


Figura II.2 – (a) material diamagnético submetido a um campo magnético H (b) material paramagnético submetido a um campo magnético H

Em substâncias paramagnéticas, os spins podem estar isolados ou interagir de duas formas opostas. A interação ferromagnética (Ferro ou F) leva a um alinhamento paralelo dos spins eletrônicos e, no caso de cooperatividade por todo o material, pode ocorrer uma transição para uma fase onde o momento magnético resultante é elevado. Quando os spins dos elétrons orientam-se antiparalelamente anulando-se, a interação é antiferromagnética (AF). Porém, quando o emparelhamento antiparalelo entre spins é de magnitude diferente e não anula o campo magnético total da molécula o comportamento é denominado ferrimagnético. As interações (F e AF) e comportamentos podem ser exemplificados pela Figura II.3.

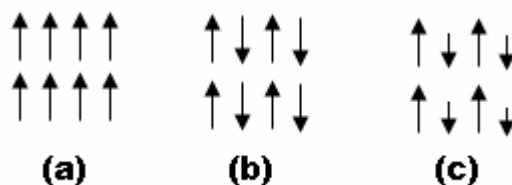


Figura II.3 - Esquema dos comportamentos ferromagnético (a), antiferromagnético (b) e ferrimagnético (c).

Esses tipos de comportamentos podem ser determinados quando aplicamos um campo magnético externo (H) ao material desejado. A resposta do material a esse campo é denominada susceptibilidade magnética (χ) e é definida por:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad \text{Equação II.5}$$

onde M é a magnetização do material, definida pela equação II.2. Como a magnetização é definida por $\text{emu}\cdot\text{G}\cdot\text{mol}^{-1}$ e H por oersted (Oe), a susceptibilidade magnética é dada por ($\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$), uma vez que emu e oersted são unidades de campo magnético.

Na maioria das vezes, o campo aplicado é pequeno, assim M varia linearmente em função de H, logo podemos descrever a susceptibilidade magnética na forma:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{Equação II.5}$$

Como o diamagnetismo está presente em todas as moléculas como uma propriedade intrínseca da matéria, até mesmo em moléculas paramagnéticas, uma vez que há emparelhamento de elétrons, logo a susceptibilidade total pode ser escrita como a soma algébrica das contribuições diamagnéticas (χ_{dia}) e paramagnéticas (χ_{para}), como mostrado na equação II.6. Sendo assim, é necessário fazer uma correção das medidas magnéticas realizadas. Esta correção é feita utilizando-se as constantes de Pascal².

$$\chi = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}} \quad \text{Equação II.6}$$

A suscetibilidade molar (χ_M) de um composto paramagnético é a soma algébrica das suscetibilidades dos seus componentes (átomos, íons ou moléculas), e essa grandeza é inversamente proporcional à temperatura (T) e pode ser comprovada, quando desconsideramos as interações intermoleculares, pela aproximação da Lei de Curie que é dada pela relação simplificada na equação II.7, onde C é a constante de Curie

$$\chi_M = \frac{C(\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1})}{T(\text{K})} \quad \text{Equação II.7}$$

Essa expressão, chamada de “spin-only” só é válida se os spins forem isolados e se não existir acoplamento spin-órbita. A baixas temperaturas, quando as

interações intermoleculares são consideráveis, a Lei de Curie é substituída pela Lei de Curie- Weiss (equação II.8).

$$\chi_M = \frac{C}{(T - \theta)} \quad \text{Equação II.8}$$

Para se obter a curva de $\chi_M T$ em função da temperatura, é necessário se multiplicar o valor de susceptibilidade paramagnética molar pela temperatura. Com isso obtém-se a equação II.9:

$$\chi_M T = \left\{ \left(\frac{M}{H} \times \frac{MM}{m} \right) - \chi_{dia} \right\} \quad \text{Equação II.9}$$

Onde M é o valor da magnetização medida, MM é a massa molar do composto, H é o campo aplicado, m é a massa da amostra, χ_{dia} é a contribuição diamagnética e T é a temperatura. Para se calcular o valor teórico de $\chi_M T$ e comparar com o valor experimental, utiliza-se a equação *spin-only*, a qual considera que todas as espécies estão isoladas (Equação II.10):

$$\chi_M T = \sum \frac{g^2 \times S(S+1)}{8} \text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Equação II.10}$$

Onde g é o fator de Landé e S é o valor do spin ser calculado sua contribuição isolada.

Para os valores de acoplamento magnético, J, pode-se descrever três casos. Quando J igual a zero, não há interação, logo segue a Lei de Curie; para J maior que zero o acoplamento é ferromagnético e para J menor que zero o acoplamento é antiferromagnético. Na Figura II.4 é mostrado como experimentalmente um material segue a Lei de Curie, ou seja, qual o comportamento de um material paramagnético. O gráfico demonstra a dependência do produto da suscetibilidade molar com a temperatura em função da temperatura.

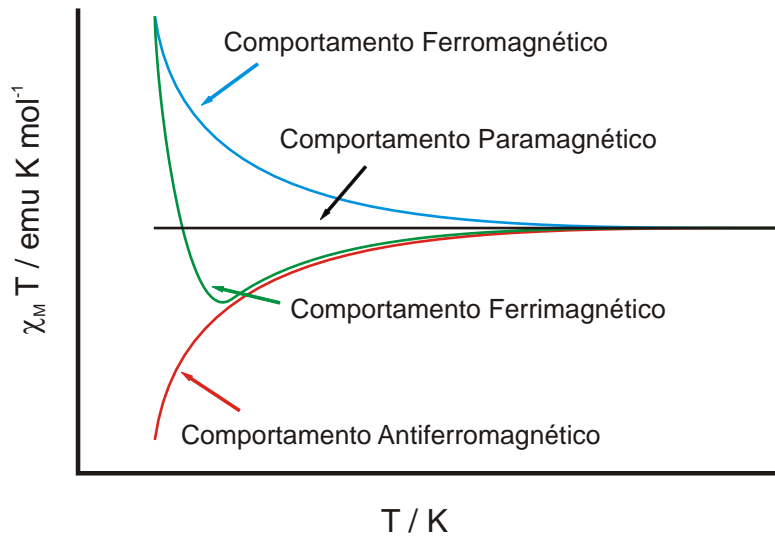


Figura II.4 - Comportamentos possíveis da curva $\chi_M T$ versus T para composto paramagnético sem apresentar ordem à longa distância.

Quando há um ordenamento a longa distância, os compostos passam a ser denominados materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos ou ferrimagnéticos. A uma dada temperatura, a energia térmica (kT) leva a um desalinhamento parcial e, portanto, a um comportamento paramagnético. A esta temperatura damos o nome de temperatura crítica ou de Curie (T_c). No caso de comportamento antiferromagnético é chamada de temperatura de Néel (T_N).

O estudo da magnetização com a temperatura podem ser medidas através das curvas FCM (Field Cooled Magnetization), REM (Remanent Magnetization) e ZFCM (Zero Field Cooled Magnetization).⁶. Como mostra a Figura II.5.

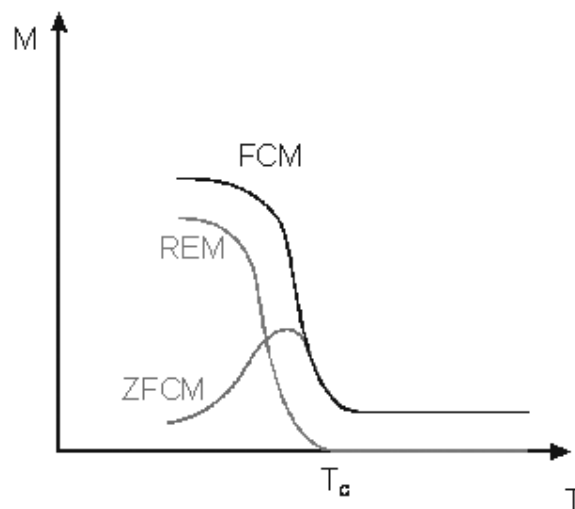


Figura II.5 – Esquema das curvas FCM, REM e ZFCM para uma transição ferromagnética.

A curva de FCM é obtida através do resfriamento da amostra desmagnetizada a partir de uma temperatura máxima com um campo fraco até uma temperatura mínima. Esta curva é reversível e, se a amostra for aquecida com o mesmo valor de campo aplicado no resfriamento, deve-se encontrar os mesmos valores de magnetização.

Após a realização da FCM, retira-se o campo aplicado (H passa a ser nulo) e aquece-se a amostra, obtendo assim a curva REM, porém se essa amostra for resfriada, sem a aplicação do campo, os valores de magnetização serão menores daqueles obtidos na fase de aquecimento, logo a REM não é reversível.

Já a ZFCM é obtida através do resfriamento da amostra em um campo nulo, aplicando-se em seguida o mesmo valor do campo utilizado em FCM. Para um composto que possua transição ferromagnética, é observado um salto da FCM e um máximo na ZFCM em uma determinada temperatura de transição, que é denominado temperatura de Curie (T_c). Depois da T_c o material, na curva ZFCM, se comporta como um composto paramagnético e a curva se iguala a de FCM.

II.4 – Referências Bibliográficas

- (1) Tarján, I.; Mátrai, M. *Laboratory Manual on Crystal Growth*; Akadémiai Kiadó: Budapest, 1972.
- (2) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993.
- (3) Cullity, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*; Wesley: New York, 1972.
- (4) Smart, L.; Moore, E. *Solid State Chemistry, An Introduction*; Chapman & Hall: Londres, 1992.
- (5) Earnshaw, A. *Introduction to Magnetochemistry*; Academic Press Inc. Ltda: London, 1968.
- (6) Hitzfeld, M.; Ziemann, P.; Buckel, W.; Claus, H. *Physical Review B* **1984**, 29, 5023-5030.

Capítulo III
Sistemas trinucleares contendo
opba e bpca

Neste capítulo são descritas as sínteses de compostos de baixa dimensionalidade contendo ligantes oxamato do tipo, $[\text{NBu}_4]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$, $[\text{NBu}_4][\text{Mn}(\text{opba})]$ e $[\text{PP}\Phi_4][\text{Mn}(\text{opba})]$, onde opba = *orto*-fenilenobis(oxamato) e ligantes bpca do tipo, $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$. A seguir, no item III.1, são esquematizadas as sínteses desses precursores.

III.1 – Esquema das sínteses dos Blocos Construtores contendo opba e bpca

Para as sínteses dos precursores contendo opba é necessário preparar o pré-ligante dietiléster $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$. A síntese dos pré-ligantes foi feita de acordo com a literatura. O esquema da reação está indicada na Figura III.1. A caracterização do composto está descrita no Anexo I.1.

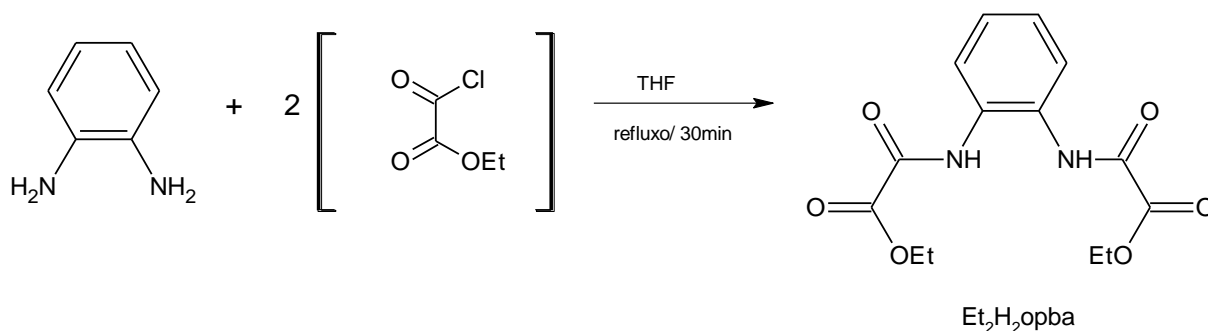


Figura III.1 – Esquema de síntese do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$.

III.1.1- Síntese do bloco construtor $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$

A síntese do $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ foi feita de acordo com a literatura.¹ O esquema da síntese completa do bloco construtor está indicada na Figura III.2. A caracterização do composto está descrita no Anexo II.1.

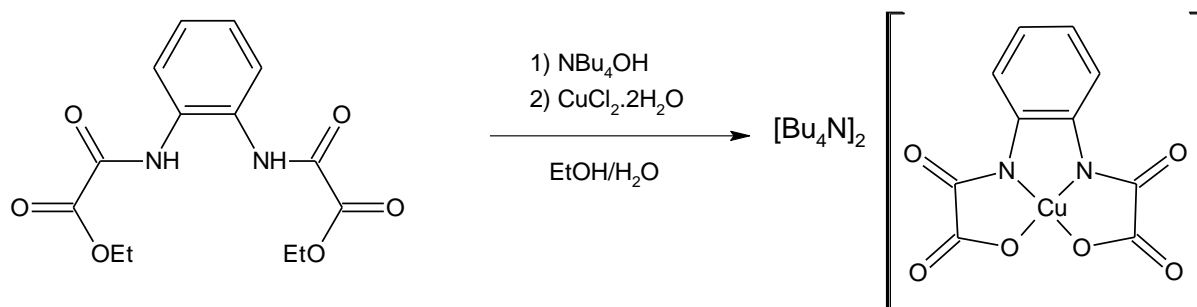


Figura III.2 – Esquema de síntese do Bloco Construtor $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$.

III.1.2 – Síntese do Bloco Construtor $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mn}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_2]$

A síntese do $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mn}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi feita de acordo com a literatura.² A síntese do bloco construtor está indicada no esquema da Figura III.3. A caracterização do composto está descrita no Anexo II.2.

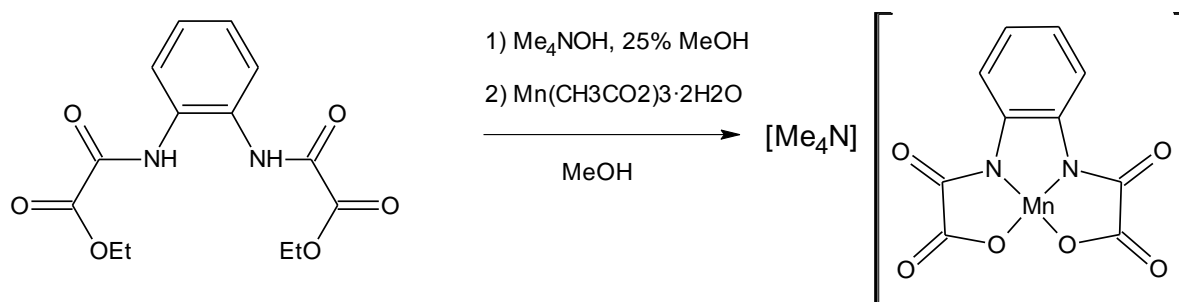


Figura III.3 – Esquema de síntese do Bloco Construtor $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Mn}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

III.1.3 – Síntese do Bloco Construtor $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Mn}(\text{opba})]$

A síntese do $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Mn}(\text{opba})]$ foi feita de acordo com a literatura.² A síntese do bloco construtor está indicada no esquema da Figura III.4. A caracterização do composto está descrita no Anexo II.3.

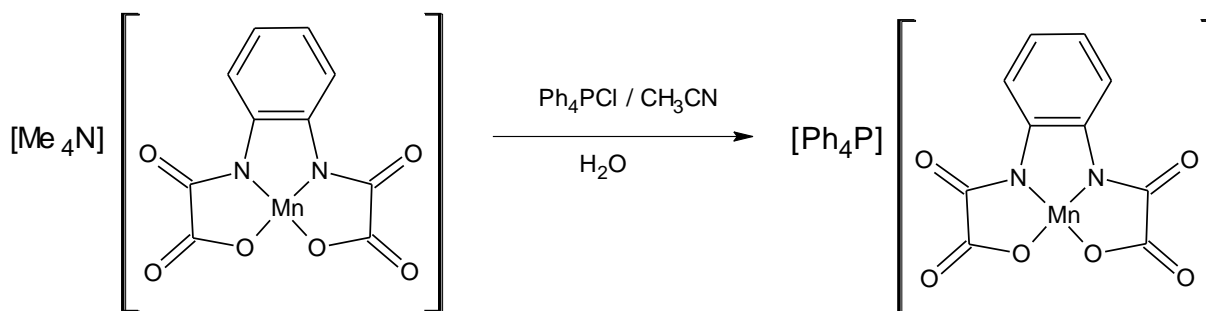


Figura III.4 – Esquema de síntese do Bloco Construtor $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Mn}(\text{opba})]$.

III.1.4 – Síntese do $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A síntese do $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi feita de acordo com a literatura.³ O esquema da síntese completa do complexo de cobre está indicado da Figura III.5. A caracterização do composto está descrita no Anexo II.6.

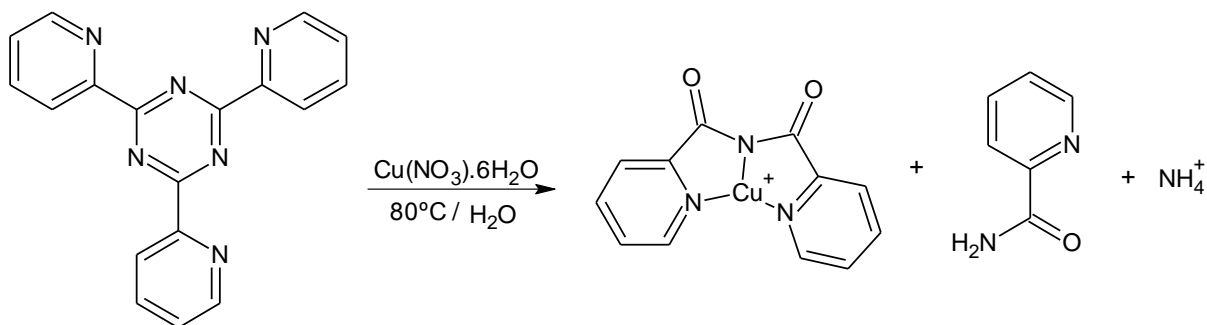


Figura III.5 – Esquema da síntese do complexo de cobre $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

III.1.5 – Síntese do $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Para a síntese dos precursores contendo bpca e Fe(III) é necessária a hidrólise do $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na presença de solução edta em clorofórmio para a obtenção do ligante livre Hbpca. A caracterização do ligante livre Hbpca está descrita no Anexo 1.2.

A síntese do $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ foi feita de acordo com a literatura.⁴ O esquema da reação está indicado na Figura III.6. A caracterização do composto está descrita no Anexo II.7.

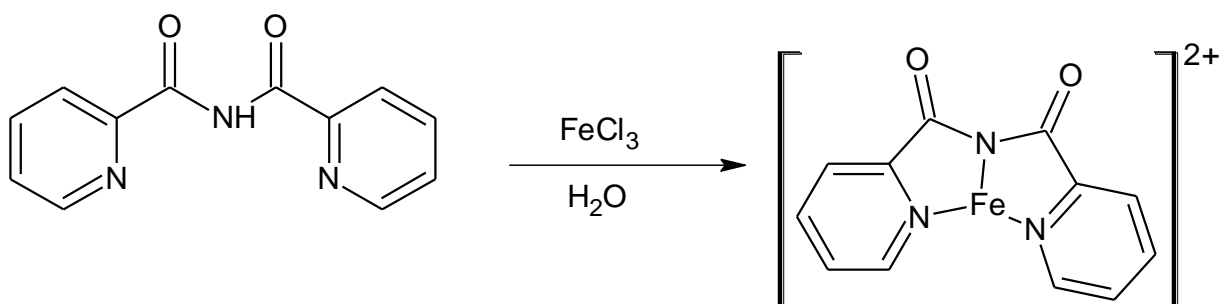


Figura III.6 – Esquema da síntese do complexo de ferro $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

III.2 – Síntese dos sistemas trinucleares

III.2.1 – Síntese do $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Em um tubo em U, de 100 mL, foi adicionado DMSO até preenchimento parcial. Em um lado do tubo adicionou-se uma solução contendo 42,3 mg (0,1mmol) de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$ em 5,0 mL de etanol e no outro lado uma solução contendo 39,8 mg (0,05 mmol) de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em 5,0 mL de etanol. Após trinta dias houve a dissolução completa e formaram-se microcristais azuis. A análise elementar do produto está indicada na tabela III.1.

Tabela III.1 – Análise elementar do $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

<i>Fórmula determinada</i>		%C	%H	%N	%Cu
$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cu}_3\text{N}_8\text{O}_{14}\text{S}$	calculado	42,25	3,15	10,95	18,63
MM = 1023,38 g.mol ⁻¹	experimental	42,18	2,96	10,67	19,69

O espectro de absorção na região do infravermelho para o composto (Figura III.7) apresentou bandas características de opba e bpca como indicado na Tabela III.2. A Tabela III.4 apresentada as atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho

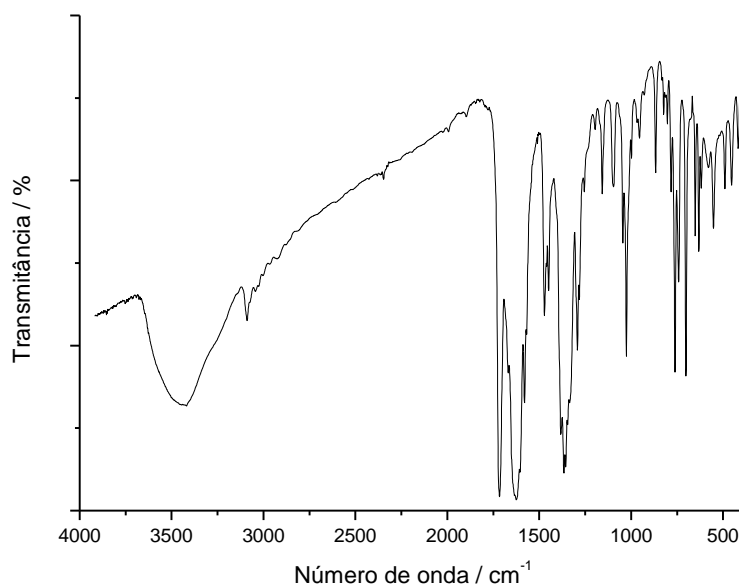


Figura III.7 – Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela III.2 – Atribuição das principais bandas do [Cu(bpca)]₂[Cu(opba)]·DMSO·3H₂O no espectro de IV

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3419 _F	ν(O-H)
3059 _f	ν(C-H)
1716 _F	ν (C=O) (bpca)
1625 _F	ν (C=O) (opba)
1579 _F , 1471 _f , 1448 _f	ν(C=C) e ν(C=N)
1365 _F	ν (N-O)
651 _M , 631 _M , 618 _f	δ(C=C) e δ(C=N)
580 _f , 552 _f , 453 _f	ν(Cu-O)
417 _f	ν(Cu-N)

F= forte, M= média e fr= fraca

O espectro de infravermelho do composto [Cu(bpca)]₂[Cu(opba)]DMSO·3H₂O possui banda de absorção forte na faixa de 3400 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento OH das moléculas de água,⁵ apresenta também picos intensos em 1716 cm⁻¹ atribuído à vibração do grupo amida, ν(C=O), pico característico ao ligante bpca,³ e em 1625 cm⁻¹ atribuído à vibração do grupo carboxílico ν(C=O) do ligante opba.¹

A presença de bandas na região de 600-400 cm⁻¹ são atribuídas às ligações metal-ligante. Para o composto [Cu(bpca)]₂[Cu(opba)]DMSO·3H₂O observa-se a presença de estiramentos em 580, 552, 453 cm⁻¹ [ν (Cu-O)] e 417 cm⁻¹ [ν(Cu-N)].⁶

A quantidade de solvente presente neste composto foi confirmada através da termogravimetria (figura III.8). Verificou-se através da curva TG que o primeiro evento na faixa de temperatura de 37,5 a 294,7°C corresponde à perda de massa de 12,7 % (129,52 g·mol⁻¹). Os valores obtidos estão em acordo com a de uma molécula de dimetilsulfóxido e três moléculas de água propostas pela análise elementar.

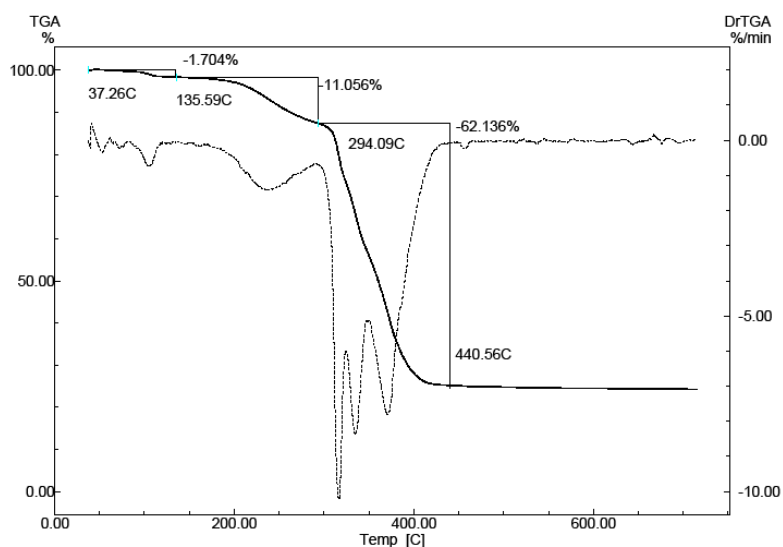


Figura III.8 – Termograma do composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Estudo das propriedades magnéticas

A dependência térmica do produto $\chi_M T$ para o complexo $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi medida sob um campo aplicado de 2 kOe e é mostrada na Figura III.9, onde χ_M é a suscetibilidade molar por três íons cobre(II). A correção diamagnética foi estimada utilizando-se as constantes de Pascal,⁷ e o valor encontrado foi de $-4,48\cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$, os cálculos para a correção diamagnética estão demonstrados no Anexo III.1.

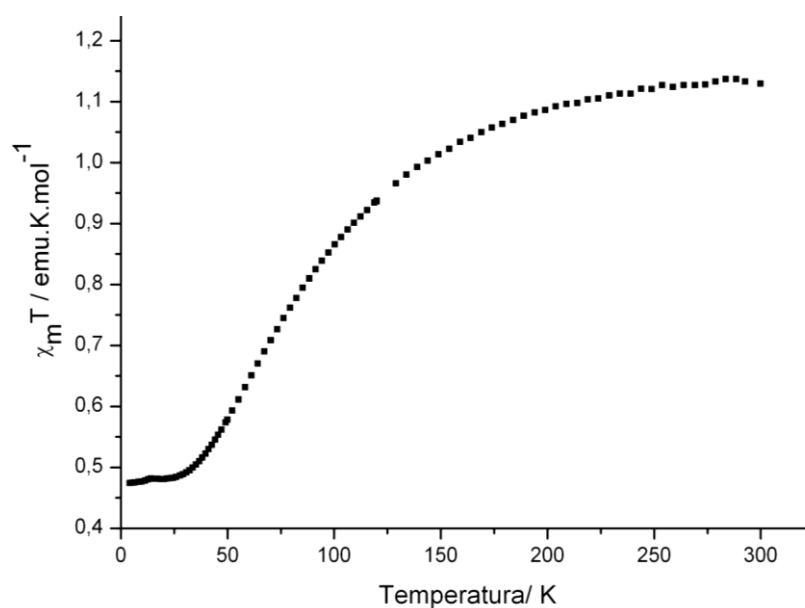


Figura III.9 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Em baixas temperaturas os spins dos três cobres estão todos acoplados, logo temos um elétron desemparelhado como resultante (Figura III.10a). Usando a equação $\chi_M T = [n(n+2)] / 8$, onde $n = n^\circ$ de elétrons desemparelhados, o valor teórico encontrado é de $0,38 \text{ emu k mol}^{-1}$. Com o resfriamento da amostra, observa-se um decréscimo de $\chi_M T$ e a formação de um *plateau* em $0,47 \text{ emu k mol}^{-1}$ em $T = 4,15 \text{ K}$. A formação de *plateau* a baixas temperaturas é característica de trinucleares de cobre, onde há o acoplamento entre os spins.⁸ De acordo com o perfil da curva podemos dizer também, que o composto não segue a Lei de Curie, e que a interação existente é do fortemente antiferromagnética. Após *plateau* os valores diminuem rapidamente em direção a zero, indicando que unidades do trinuclear não estão bem isolados magneticamente, havendo interação intermolecular entre unidades.

Em altas temperaturas os átomos de cobre já não estão mais fortemente acoplados (Figura III.10b), podemos assim considerar os spins isolados, como demonstrado no capítulo II, pela equação II.10.



Figura III.10 - a) Esquema de três átomos de cobre acoplados a baixa temperatura e b) Esquema de três átomos de cobre desacoplados a alta temperatura

Utilizamos então os dados de magnetismo para confirmar a fórmula proposta pela análise elementar. Como o íon metálico Cu^{2+} tem configuração eletrônica d^9 , sua resultante de spin é $S = \frac{1}{2}$. O valor teórico para o produto $\chi_M T$ considerando spins isolados ($g = 2$), e para três Cu(II) (spin $\frac{1}{2}$) é $1,125 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ a temperatura ambiente. O valor experimental encontrado é de $1,129 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ para $T = 300 \text{ K}$. Este valor está em acordo com o valor calculado, confirmando a fórmula molecular proposta pela análise elementar.

A curva de magnetização em função do campo foi obtida a 4 K. Não se pode observar uma tendência à saturação da magnetização quando o campo aplicado atinge valores por volta de 50 kOe, como mostra a Figura III.11.

A magnetização da saturação, M_S , calculada, para o três íons metálicos Cu^{2+} com acoplamento antiferromagnético, resultante $S = \frac{1}{2}$, M_S , de acordo com a equação II.4 (Cap. 2), para o composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é $M_S = 1N\beta$. No experimento realizado, o campo aplicado só atinge o valor de 50 kOe e pelo gráfico pode-se observar que a magnetização começa a sofrer uma redução na inclinação, sendo assim necessário aplicar um campo com valores superiores ao aplicado para que seja observado a saturação da magnetização. A necessidade de se aplicar um campo mais alto pode ser explicado pelo forte acoplamento antiferromagnético do composto, que dificulta a saturação da magnetização.

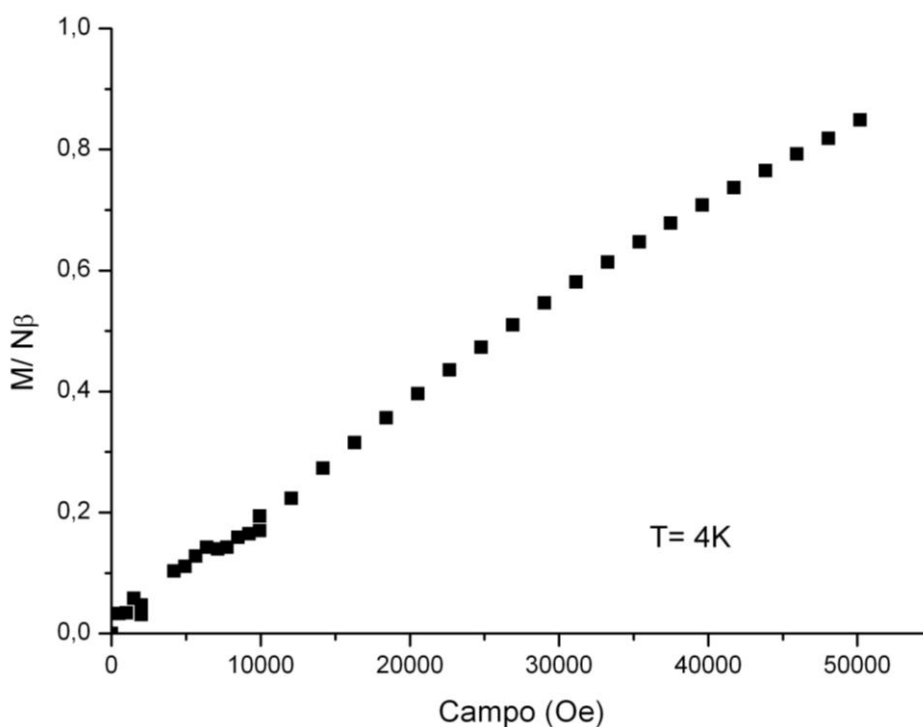


Figura III.11 – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 4K para o composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

III.2.2 – Síntese do $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Por difusão lenta, em tubo em H, de 300mL, foi adicionado em um lado do tubo uma solução aquosa de $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (36,00mg, 0,10 mmol), e

uma solução aquosa de $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{opba})]$ (39,80 mg, 0,05 mmol) no outro lado. Após vinte dias a difusão completa houve formação de cristais azuis, que foram difratados por raios-X de monocristal.

Após a difração de raios-X de monocristal, observou-se a troca do ferro(III) ligado ao bpca pela íon de cobre(II), formando assim $[\text{Cu}(\text{bpca})]^{+1}$. que pode ser explicada pela formação do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, onde moléculas de H_2O coordenadas ao íon Fe^{3+} apresentam elevada polarização das ligações OH^- , favorecendo a liberação de H^+ e, conseqüentemente, as soluções aquosas de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ apresentam-se ácidas.⁹ Estudos sobre oxamatos mostram que em soluções aquosas de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$, quando o pH do meio é ácido, uma parte dos íons Cu^{2+} se apresentam livres em solução, ou seja não coordenados ao ligante opba. Essa observação pode ser evidenciada pela formação do subproduto observado, pó verde, que apresenta aspecto da cadeia $\text{CuCu}(\text{opba})$, conforme Figura III.12.

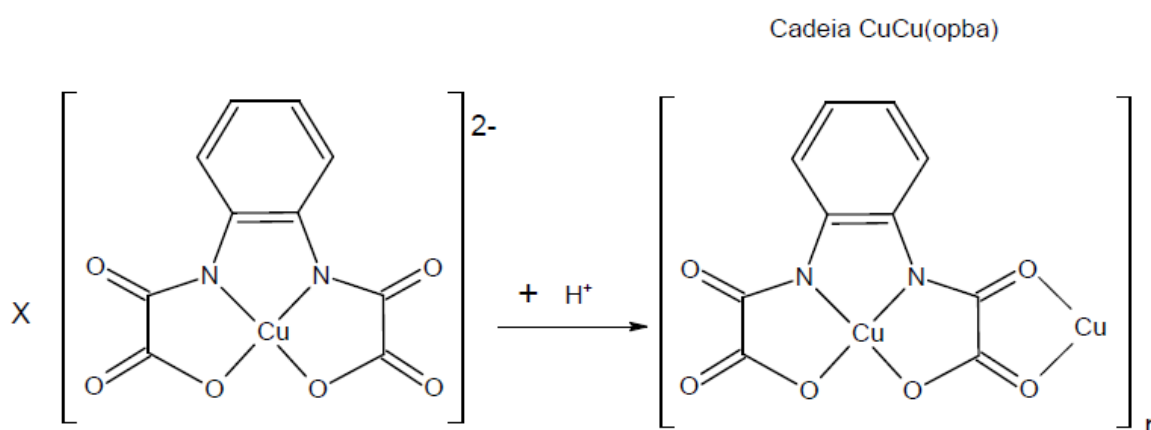


Figura III.12- Formação da cadeia $\text{CuCu}(\text{opba})$ a partir do $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ em meio ácido.

O espectro de absorção na região do infravermelho para o composto formado (Figura III.13) apresentou bandas características de opba e bpca como indicado na Tabela III.3, que apresentada as atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho

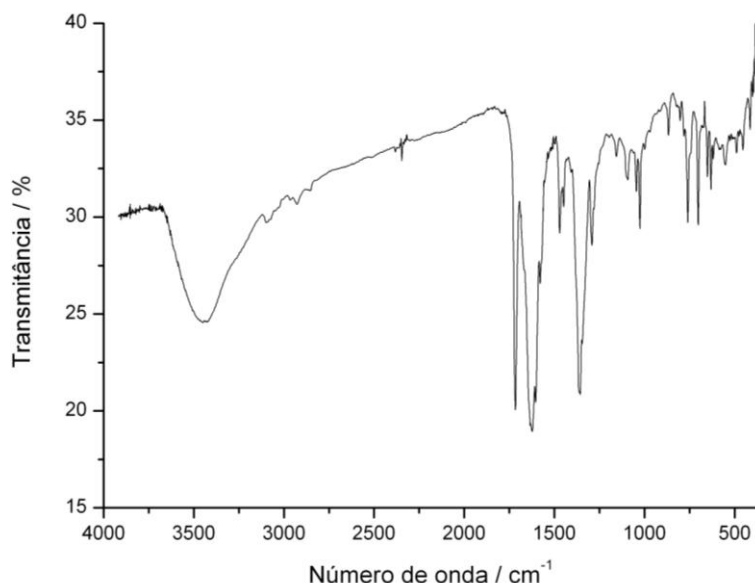


Figura III.13 – Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabela III.3 – Atribuição das principais bandas do $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ no espectro de IV

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3450 _F	$\nu(\text{O-H})$
3098 _f , 2926 _f , 1920 _f	$\nu(\text{C-H})$
1716 _F	$\nu(\text{C=O})$ (bpca)
1622 _F	$\nu(\text{C=O})$ (opba)
1604 _F , 1470 _M , 1448 _f	$\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C=N})$
1355 _F	$\nu(\text{N-O})$
651 _M , 631 _M , 619 _f	$\delta(\text{C=C})$ e $\delta(\text{C=N})$
585 _f , 551 _f , 490 _f	$\nu(\text{Cu-O})$
415 _f	$\nu(\text{Cu-N})$

F= forte, M= média e fr= fraca

O espectro de infravermelho do composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ possui banda de absorção forte na faixa de 3400 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento OH das moléculas de água.⁵ Apresenta também picos intensos em 1716 cm^{-1} atribuído à vibração do grupo amida, $\nu(\text{C=O})$, pico característicos ao ligante bpca,³ e 1622 cm^{-1} atribuído à vibração do grupo carboxílico $\nu(\text{C=O})$ do ligante opba.¹

A presença de bandas na região de 600-400 cm⁻¹ são atribuídas às ligações metal-ligante. Para o composto [Cu(bpca)₂[Cu(opba)]·2H₂O observa-se a presença de estiramento em 585, 551, 490 cm⁻¹ [ν(Cu-O)] e 415 cm⁻¹ [ν(Cu-N)].⁶

Descrição da estrutura cristalina

O experimento de difração de raios-X em monocristal do composto [Cu(bpca)₂[Cu(opba)(H₂O)]·H₂O foi realizado a 293 K. Informações gerais com respeito à coleta de dados podem ser visualizadas na tabela III.4 e as adicionais no Anexo IV (tabelas Tabela A.IV.1 a A.IV.4).

Tabela III.4 – Dados cristalográficos e condições de refinamento para [Cu(bpca)₂[Cu(opba)(H₂O)]·H₂O

Composto	[Cu(bpca)₂[Cu(opba)]·2H₂O	
Fórmula molecular	C ₃₄ H ₂₄ Cu ₃ N ₈ O ₁₂	
Massa molecular, g/mol	927,23	
Temperatura, K	293	
λ, Å	0,71073	
Célula unitária		
	a, Å	11,6502(3)
	b, Å	13,4289(4)
	c, Å	13,6461(5)
	α, (°)	61,971(3)
	β, (°)	65,206(3)
	γ, (°)	80,022(3)
Volume, Å ³	1710,05(9)	
Z	2	
D _{calc.} , mg m ⁻³	1,720	
R	0,0307	

A estrutura do composto [Cu(bpca)₂[Cu(opba)(H₂O)]·H₂O consiste de uma espécie neutra trinuclear, [Cu(bpca)₂[Cu(opba)(H₂O)] com uma molécula de água de cristalização (confira Figura III.14).

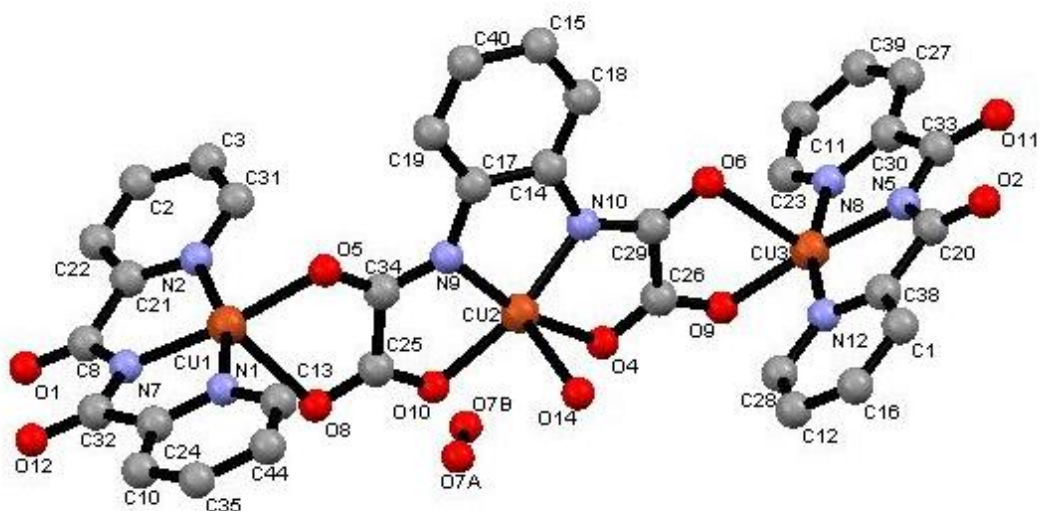


Figura III.14 – Estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A molécula de água coordenada ao cobre possui ligação de hidrogênio com um oxigênio do opba da unidade seguinte ($\text{O14}\cdots\text{O8}$) e com a água de cristalização ($\text{O14}\cdots\text{O7ab}$), que por seguinte possui ligação de hidrogênio com os oxigênios carbonílicos do bpca ($\text{O7ab}\cdots\text{O2}$) de uma terceira unidade, formando assim um trímero como indicado na Figura III.15. Observado pelo modelo refinado, a molécula de água de cristalização apresenta grande desordem, que pode ser justificada por possuir ligações de hidrogênio tanto com a água coordenada ao cobre de uma unidade, quanto ao oxigênio carbonílico do bpca de outra unidade vizinha e ainda com um oxigênio do opba de uma terceira unidade. A tabela com as distâncias de ligação das interações de hidrogênio estão indicadas no Anexo IV (tabela A.IV.4).

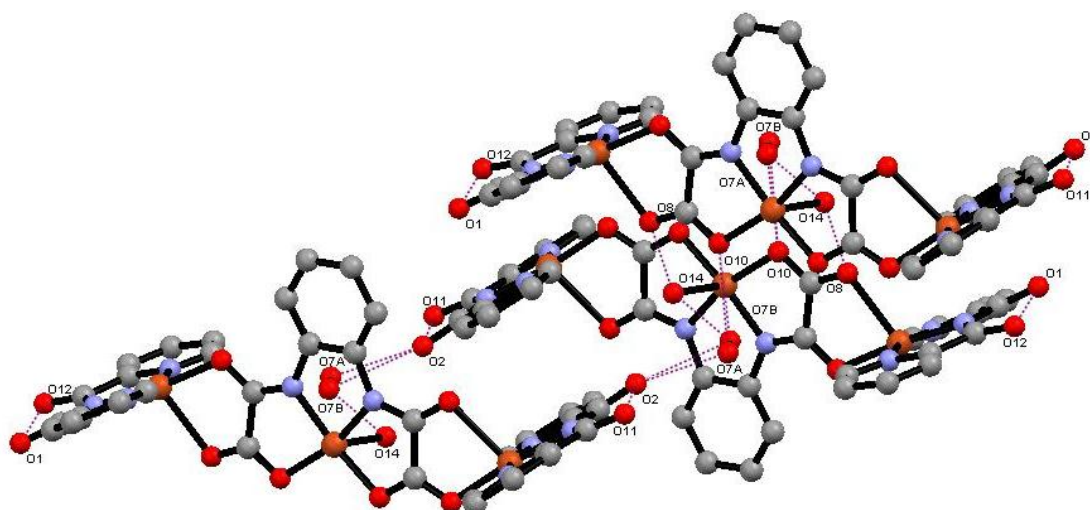


Figura III.15 - Visão aproximada das ligações de hidrogênio para a composto $[\text{Cu}(\text{bpca})_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

O empacotamento cristalino do monocristal apresenta duas unidades de $[\text{Cu}(\text{bpca})_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$, que não interagem por ligação de hidrogênio, como mostra a Figura III.16.

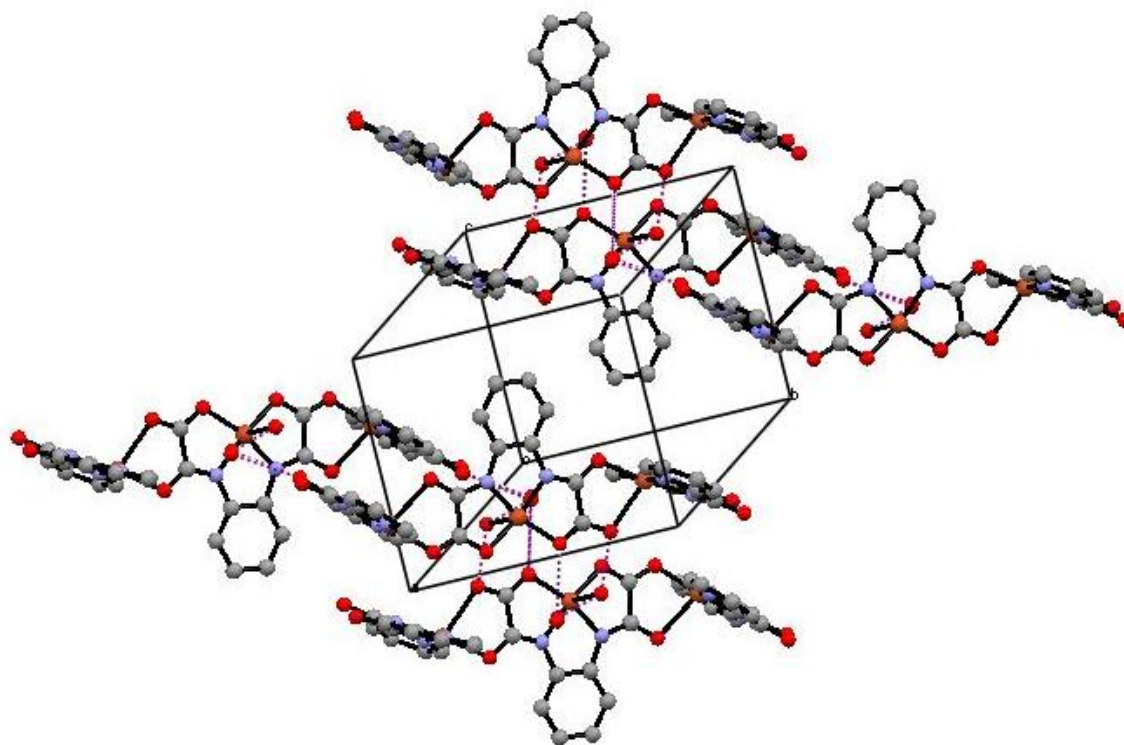


Figura III.16 – Vista do empacotamento cristalino e da célula unitária do $[\text{Cu}(\text{bpca})_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mostrando as ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas).

Os átomos de Cu(II) periféricos, provenientes dos complexos contendo bpca, são pentacoordenado em geometria piramidal de base quadrada distorcida. Similar geometria foi encontrada e descrita¹⁰ para compostos do tipo [M(bpca)].

Para o íon de Cu(II), Cu1, coordenado a um bpca, os ângulos N1Cu1N2 e N7Cu1O5 apresentam valores de 162,39° e 172,85°, respectivamente, demonstrando o desvio da linearidade. O átomo de Cu(II) dista de 0,1398Å do plano, N1N7N2O5, formado pela base quadrática da pirâmide.

As distâncias de ligação de Cu1–N1, Cu1–N2, Cu1–N7 e Cu1–O5 observadas são, respectivamente, 1,996Å, 2,011Å, 1,926Å e 1,968Å, valores menores do que a ligação Cu-O8 (2,328Å), que se encontra no apical.

Para o íon de Cu(II), Cu3, coordenado a outro bpca, os ângulos N8Cu3N12 e O9Cu3N5 apresentam valores de 163,49° e 173,85°, respectivamente, demonstrando o desvio da linearidade, onde o segundo ângulo, O9Cu3N5, foi o mais preservado. O átomo de Cu(II) dista de 0,1064Å do plano, N8N5N12O9, formado pela base quadrática da pirâmide.

As distâncias de ligação de Cu3–N5, Cu3–N8, Cu3–N12 e Cu1–O9 observadas são 1,929Å, 1,990Å, 2,013Å, 1,955Å, valores menores do que a ligação Cu-O6 (2,320Å).

O íon de Cu(II) central, Cu2, coordenado ao opba, está pentacoordenado em geometria piramidal de base quadrada distorcida, também como descrita na literatura¹¹. Os ângulos N10Cu2O10 e N9Cu2O4 apresentam valores de 165,63° e 164,45°, o que indica um desvio da linearidade. O átomo de Cu(II) dista de 0,14Å do plano N9O10N10O4, formado pela base quadrática da pirâmide.

As distâncias Cu2–N9, Cu–N10, Cu–O4 e Cu–O10 observadas são 1,922Å, 1,918Å, 1,977Å, e 1,984Å, valores menores do que a ligação Cu-O14 [2,424Å].

III.2.3 – Síntese do [Cu(bpca)]₂[Mn(opba)]NO₃·7H₂O

A uma solução contendo 39,80mg (0,50 mmol) de [Cu(bpca)]SO₄ em uma mistura 1:1 de água e etanol foi adicionada lentamente uma solução contendo 64,24mg (1,00 mmol) de (P₄)[Mn(opba)] em uma mistura 1:1 de água e etanol. Após a completa adição, a solução resultante foi agitada por 1 hora. Formou-se um

pó cristalino verde. O produto foi lavado com água e posteriormente com clorofórmio. A análise elementar do produto está indicada na tabela III.5.

Rendimento: 20,3%

Tabela III.5 – Análise elementar do $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Fórmula determinada		%C	%H	%N
$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Cu}_2\text{MnN}_9\text{O}_{20}$	calculado	38,14	3,20	11,77
MM = 1050,72 g.mol ⁻¹	experimental	39,69	2,59	10,58

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Figura III.17) apresentou bandas características de opba e bpca como indicado na Tabela III.6. A Tabela III.6 apresenta as atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho.

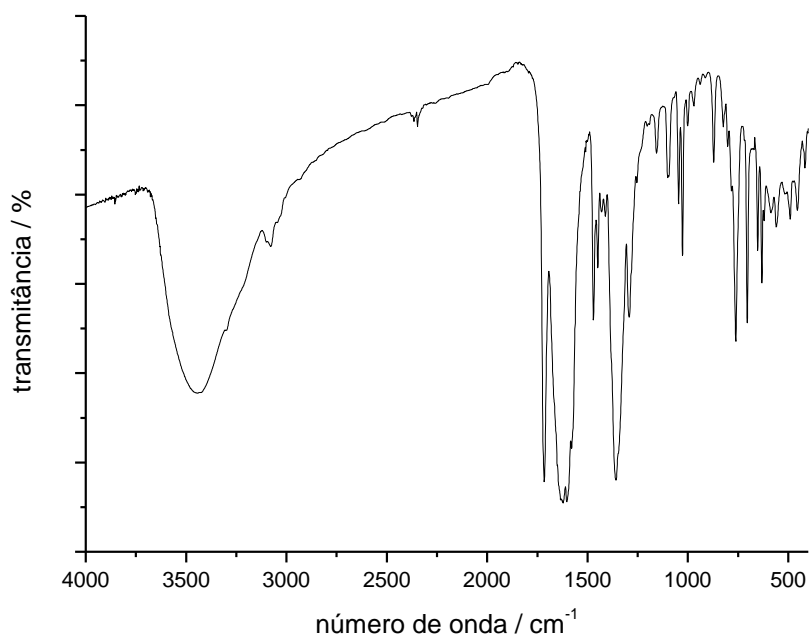


Figura III.17 – Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tabela III.6 – Atribuição das principais bandas do $[\text{Cu}(\text{bpca})_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ no espectro de IV

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3445 _F	$\nu(\text{O-H})$
3075 _f	$\nu(\text{C-H})$ aromático
1715 _F	$\nu(\text{C=O})$ (bpca)
1622 _F	$\nu(\text{C=O})$ (opba)
1470 _M	$\nu(\text{C=C})$ aromático
1357 _F	$\nu(\text{C-N})$ amida
823 _f	$\delta_{\text{angular}} \text{C-H}$ aromático
650 _f , 414 _f	$\nu(\text{Cu-N})$
490 _f	$\nu(\text{Mn-O})$

F= forte, M= média e fr= fraca

O espectro de infravermelho do composto $[\text{Cu}(\text{bpca})_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ possui banda de absorção forte em 3445 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento OH das moléculas de água,⁵ apresenta também picos intensos em 1715 cm^{-1} atribuído à vibração do grupo amida, $\nu(\text{C=O})$, pico característico ao ligante bpca,³ e 1622 cm^{-1} atribuído a vibração do grupo carboxílico $\nu(\text{C=O})$ do ligante opba.¹

A presença de bandas na região de $600\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída às ligações metal-ligante. Para o composto $[\text{Cu}(\text{bpca})_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ observa-se a presença de bandas em $650, 414 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{Cu-N})$], 490 cm^{-1} [$\nu(\text{Mn-O})$] e 454 cm^{-1} [$\nu(\text{Mn-N})$].⁶

Há um significativo deslocamento de bandas características do bpca e da ligação metal-ligante em relação ao precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ (1717 para 1715 cm^{-1} e 652 para 650 cm^{-1} respectivamente), o que indica uma possível coordenação nova ao átomo cobre. Já para as bandas de opba houve um deslocamento de 1668 para 1622 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), e de 528 para 490 cm^{-1} ($\nu_{\text{Mn-O}}$) e 455 para 454 cm^{-1} e 454 cm^{-1} ($\nu_{\text{Mn-N}}$), em relação ao precursor $(\text{P}\phi_4)[\text{Mn}(\text{opba})]$.

O espectro de raio-x de pó do composto está indicado na Figura III.18.

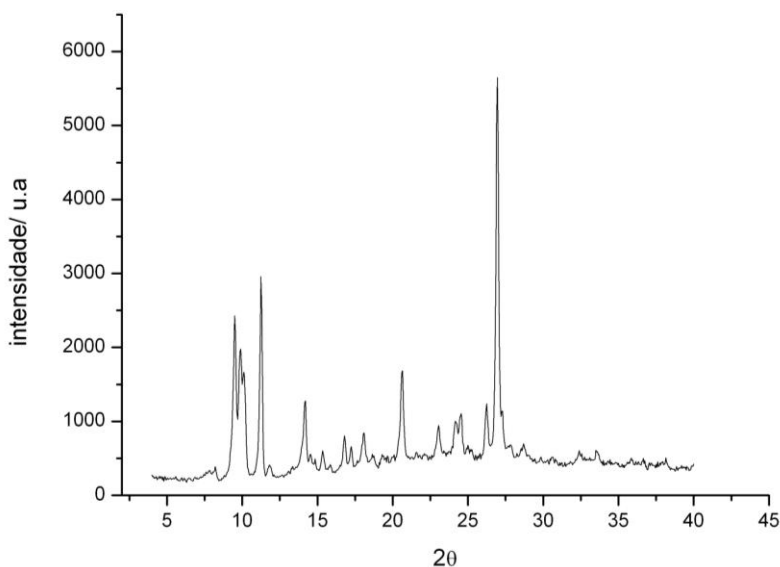


Figura III.18 – Difratoograma de raios-X de pó do composto $[\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Mn}(\text{opba})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Estudo das propriedades magnéticas

A dependência térmica do produto $\chi_M T$ para o complexo $[\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi medida sob um campo aplicado de 3kOe e é mostrada na Figura III.19, onde χ_M é a suscetibilidade molar para dois íons cobre(II) e um íon manganês(III). A correção diamagnética foi estimada utilizando-se as constantes de Pascal⁷ e o valor encontrado foi de $-4,53 \cdot 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$, os cálculos estão demonstrados no Anexo III.2.

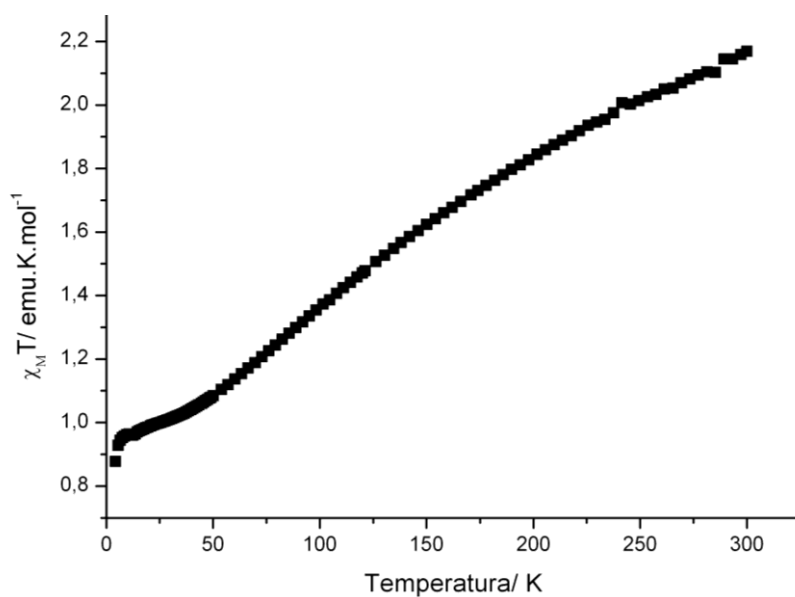


Figura III.19 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto $[\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Em altas temperaturas, os átomos de cobre e de manganês não estão fortemente acoplados, podemos assim considerar os spins isolados. Podemos então utilizar os dados de magnetismo para confirmar a fórmula proposta pela análise elementar, pois temos que, à temperatura ambiente, o valor teórico para o produto $\chi_M T$, considerando spins isolados ($g = 2$). Para este composto observou-se que, o valor de $\chi_M T$ esperado para dois íons Cu(II) (spin $\frac{1}{2}$, para cada) e um íon Mn(III) (spin 2) é aproximadamente $3,75 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ a temperatura ambiente. O valor experimental encontrado é de $2,17 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ para $T = 300 \text{ K}$.

Em altas temperaturas os átomos de cobre e de manganês já não estão mais fortemente acoplados (Figura III.20b), podemos assim considerar os spins isolados. Podemos então utilizar os dados de magnetismo para confirmar a fórmula proposta pela análise elementar, pois temos que, à temperatura ambiente, o valor teórico para o produto $\chi_M T$, considerando spins isolados ($g = 2$), é calculado por: $\chi_M T = \sum[n(n+2)] / 8$, onde $n = n^\circ$ de elétrons desemparelhados. Para este composto observou-se que, o valor de $\chi_M T$ esperado para dois íons Cu(II) (spin $\frac{1}{2}$, para cada) e um íon Mn(III) (spin 2) é aproximadamente $3,75 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ a temperatura ambiente. O valor experimental encontrado é de $2,17 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ para $T = 300 \text{ K}$. O valor distante do calculado pode ser explicado pelo forte acoplamento antiferromagnético dos átomos metálicos que a essa temperatura (300K) não estão ainda isolados, assim o valor da $\chi_M T$ é abaixo do esperado. Os dados do magnetismo confirmam a fórmula molecular proposta pela análise elementar.

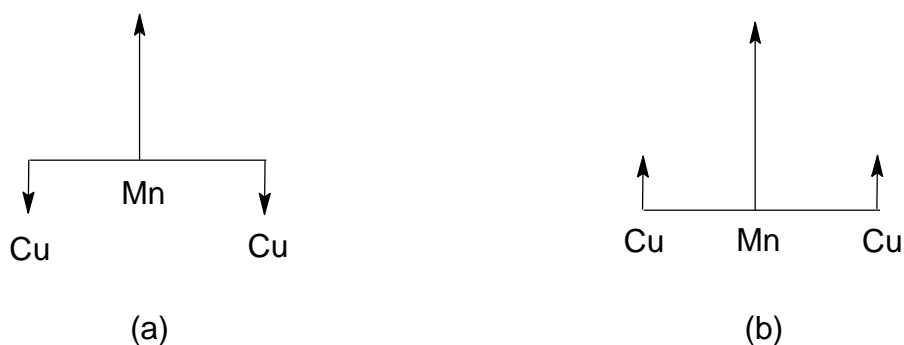


Figura III.20 - a) Esquema de dois átomos de cobre acoplados a baixa temperatura com manganês e b) Esquema de dois átomos de cobre acoplados a alta temperatura com manganês

A curva de magnetização em função do campo foi obtida a 4 K. Não se pode observar uma tendência à saturação da magnetização quando o campo aplicado atinge valores por volta de 50 kOe, como mostra a Figura III.21.

A magnetização de saturação, M_S , calculada de acordo com a equação II.4 (Cap. II), para o composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ é $M_S = 2N\beta$, para os íons $\text{Cu}(\text{II})$ ($S = 1/2$) e para o íon $\text{Mn}(\text{III})$ com estado de spin alto ($S = 2$) e $g = 2$, considerando um forte acoplamento antiferromagnético. Os valores das resultantes de *spin* utilizadas são devido ao íon de $\text{Cu}(\text{II})$ ter configuração eletrônica d^9 e não contribuir para diferentes valores de M_S , pois sua resultante de spin é sempre $S = 1/2$, e o íon $\text{Mn}(\text{III})$ estar diretamente ligado a átomos de oxigênio que favorecem campo fraco, spin alto.

No experimento realizado, o campo aplicado só atinge o valor de 50 kOe e pelo gráfico pode-se observar que a magnetização começa a sofrer uma redução na inclinação, sendo assim necessário aplicar um campo com valores superiores ao aplicado para que seja observado a saturação da magnetização.

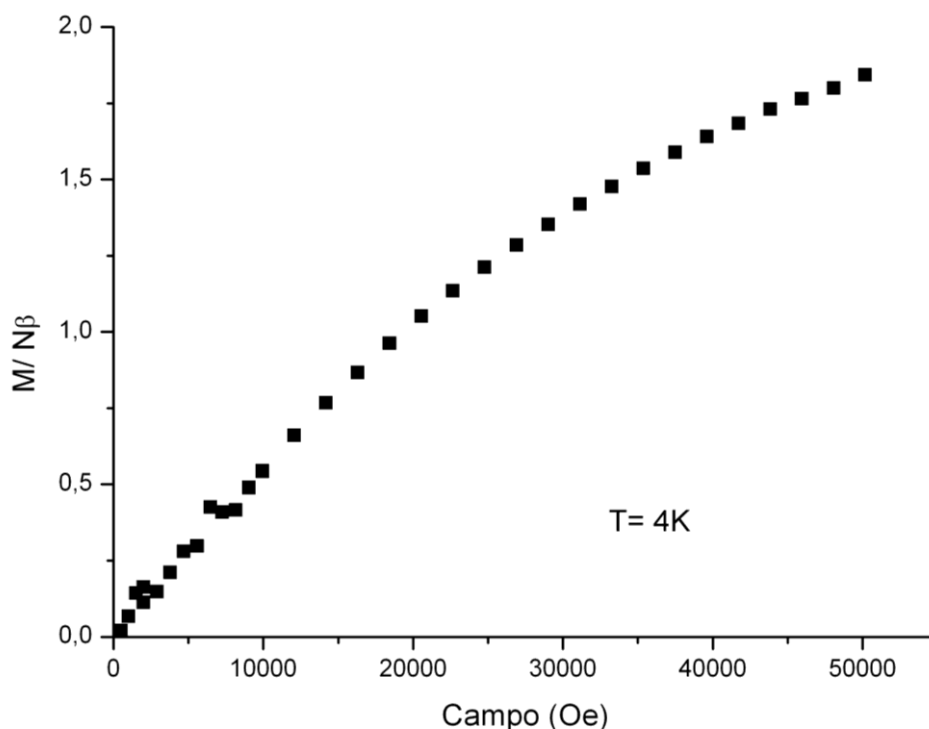


Figura III 21 – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 4K para o composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

III.2.4 – Síntese do $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{Cl}_3$

Por difusão lenta, em tubo em H, de 200mL, foi adicionado em um lado do tubo uma solução em acetonitrila de $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})].(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (89,40mg, 0,20 mmol), e uma solução aquosa de $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Mn}(\text{opba})]$ (74,20 mg, 0,10 mmol) no outro lado. Após a difusão completa não houve formação de produto. Adicionou-se aproximadamente 10,00mL de acetonitrila a solução resultante. Após trinta minutos de agitação observou-se a formação de pó verde. A análise elementar do produto está indicada na tabela III.7.

Rendimento: 20,3%

Tabela III.7 – Análise elementar do $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{Cl}_3$

<i>Fórmula determinada</i>		%C	%H	%N
$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{Fe}_2\text{MnN}_8\text{O}_{10}$	calculado	41,95	2,07	11,47
MM = 973,56 g.mol ⁻¹	experimental	41,66	2,99	12,15

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{Cl}_3$ (Figura III.22) apresentou bandas características de bpca e opba como indicado na Tabela III.2. A Tabela III.8 apresenta as atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho.

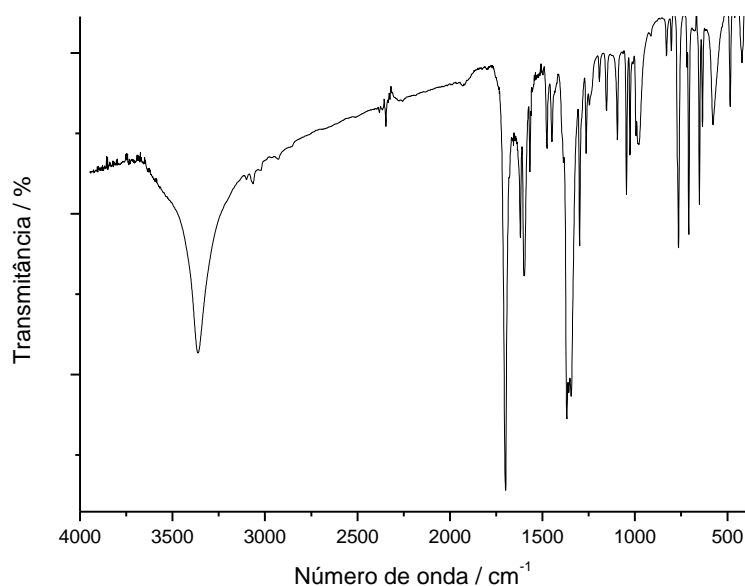


Figura III.22 – Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{Cl}_3$

Tabela III.8 – Atribuição das principais bandas do $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{Cl}_3$ no espectro de IV

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3065 _F	ν (C-H) aromático
3101 _f , 3064 _f , 3020 _f	ν (C-H) aromático
1699 _F	ν (C=O) (bpca)
1619 _F	ν (C=O) (opba)
1449 _M	ν (C=C) aromático
1367 _F	ν C-N amida
830 _f	δ_{angular} C-H aromático
634 _f	ν (Fe-N)
420 _f	ν (Mn-N)
484 _f	ν (Mn-O)

F= forte, M= média e fr= fraca

O espectro de infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{Cl}_3$ possui banda de absorção forte em 1699 cm^{-1} atribuído à vibração do grupo amida, $\nu(\text{C}=\text{O})$, pico característico do ligante bpca³, e 1619 cm^{-1} atribuídos à vibração do grupo carboxílico $\nu(\text{C}=\text{O})$ do ligante opba.¹

As presenças de bandas em $700\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às ligações metal-ligante. Para o composto $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{Cl}_3$ observa-se a presença de bandas em 634 cm^{-1} [ν (Fe-N)] e 420 e 484 cm^{-1} [ν (Mn-N)] e [ν (Mn-O)] respectivamente.⁶

Há um significativo deslocamento de bandas características do bpca e da ligação metal-ligante em relação ao precursor $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})].(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (1711 para 1699 cm^{-1} e 656 para 634 cm^{-1} respectivamente), o que indica uma possível coordenação nova ao átomo de ferro.

O difratograma de raios-X de pó para o composto é mostrados na Figura III.23.

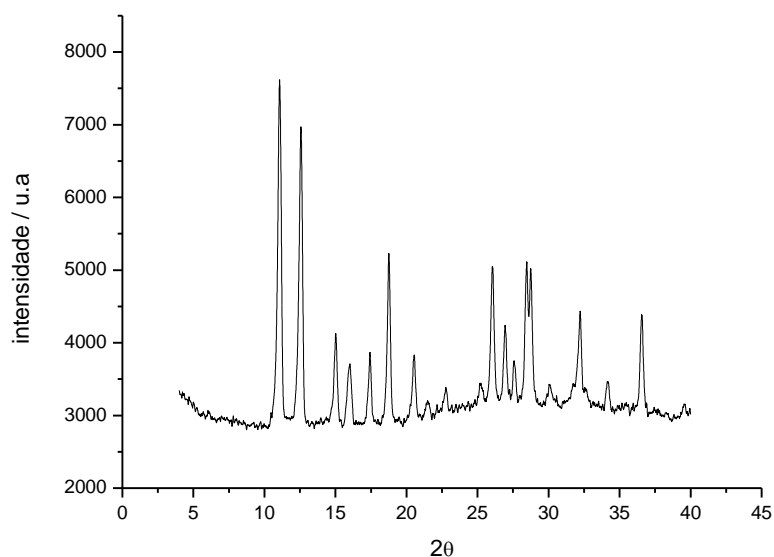


Figura III.23 – Difratograma de raios-X de pó do composto $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{Cl}_3$.

Os picos finos observados para o composto revelam uma considerável ordem cristalina, até o momento não foram obtidos monocristais para a resolução de estrutura. Estudos continuarão sendo feitos com o intuito de se obter monocristais apropriados para difração de raio-x de monocristal.

III.3 – Conclusão

Neste capítulo foi desenvolvido os métodos de síntese dos novos compostos mistos cujas fórmulas propostas são $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{Cl}_3$.

O composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica e o estudo das propriedades magnéticas ajudaram na caracterização do composto. Os monocristais obtidos não foram apropriados para resolução da estrutura através de difração de raios-X de monocristais

O composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-X de pó e o estudo das propriedades magnéticas ajudaram na caracterização do composto. O

produto formado na forma de pó impossibilitou a resolução da estrutura através de difração de raios-X de monocristais.

Através do estudo das propriedades magnéticas dos compostos $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{NO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ concluiu-se que a interação entre os centros metálicos de ambos é antiferromagnética. As fórmulas propostas por análise elementar foram também confirmadas através das medidas magnéticas; observou-se que os valores de $\chi_{\text{M}}T$ (à temperatura ambiente) obtido experimentalmente estão bem próximo dos valores teóricos.

O composto $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{Cl}_3$ foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios-X de pó. O produto formado na forma de pó impossibilitou a resolução da estrutura através de difração de raios-X de monocristais.

III.4 – Referências

- (1) Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, *261*, 447-449.
- (2) Barroso, S.; Blay, G.; Fernandez, I.; Pedro, J. R.; Ruiz-Garcia, R.; Pardo, E.; Lloret, F.; Munoz, M. C. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2006**, *243*, 214-220.
- (3) Lerner, E. I.; Lippard, S. J. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 5397-5398.
- (4) Wocadlo, S.; Massa, W.; Folgado, J. V. *Inorganica Chimica Acta* **1993**, *207*, 199-206.
- (5) Castro, I.; Faus, J.; Julve, M.; Mollar, M.; Monge, A.; Gutierrezpuebla, E. *Inorganica Chimica Acta* **1989**, *161*, 97-104.
- (6) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; fourth ed.; Wiley: New York, 1986.
- (7) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993.
- (8) Gao, E. Q.; Zhao, Q. H.; Tang, J. K.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Yan, S. P. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2001**, 1537-1540.
- (9) Basolo, F. *Mechanisms of Inorganic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc.: EUA, 1967.
- (10) Castro, I.; Faus, J.; Julve, M.; Amigo, J. M.; Sletten, J.; Debaerdemaeker, T. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1990**, 891-897.
- (11) Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Chavan, S. A.; Yakhmi, J. V. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *326*, 106-110.

Capítulo IV
Complexos de $[Cu(bpca)]^+$ com o
ligante opba

Neste capítulo, com o objetivo de explorar a habilidade do bloco construtor [Cu(bpca)(H₂O)₂](NO₃)H₂O, estudamos a formação de complexos com o ligante livre, opba. As sínteses dos precursores utilizados nesse capítulo foram descritos no capítulo III (item III.1).

IV.1 – Síntese dos complexos

IV.1.1 – Síntese do [Cu₂(bpca)₂(opba)]₂·3H₂O

A uma solução contendo 29,00 mg (0,005 mmol) de (P₄)[Mn(opba)] em 20 mL de água foi adicionada lentamente uma solução contendo 20,08 mg (0,05 mmol) de [Cu(bpca)(H₂O)₂]NO₃·2H₂O em água suficiente para a solubilização. Após a completa adição, a solução resultante foi agitada por 1 hora e levada a estufa em temperatura de 20°C. Após aproximadamente 20 dias formaram-se monocristais azuis em pequenas quantidades.

Descrição da estrutura cristalina

O experimento de difração de raios-X em monocristal do composto [Cu₂(bpca)₂(opba)]₂·3H₂O foi realizado a 260 K. Informações gerais com respeito à coleta de dados podem ser visualizadas na tabela IV.1 e as adicionais no Anexo IV (tabelas A.IV.5 a A.IV.8).

Capítulo IV – Complexos de [Cu(bpca)]⁺ com o ligante opba

Tabela IV.1 – Dados cristalográficos e condições de refinamento para [Cu₂(bpca)₂(opba)]₂·3H₂O

Composto	[Cu₂(bpca)₂(opba)]₂·3H₂O	
Fórmula molecular	C ₃₄ H ₂₈ Cu ₂ N ₈ O ₁₃	
Massa molecular, g.mol ⁻¹	883,72	
Temperatura, K	260K	
λ, Å	0,71073	
Célula unitária	a, Å	9.4754(3)
	b, Å	11.2719(7)
	c, Å	17.1504(10)
	α, (°)	75.078(5)
	β, (°)	80.280(4)
	γ, (°)	89.321(4)
	Volume, Å ³	1743.62(16)
Z	2	
D _{calc.} , mg m ⁻³	1.683	
R	0.0431	

A estrutura do [Cu₂(bpca)₂(opba)]₂·3H₂O é formada por uma unidade neutra dinuclear de cobre(II), com um grupo oxamato (opba) em ponte, onde o cobre, Cu1, coordenado ao [Cu(bpca)]⁺ também coordena a um oxigênio, O3, do ligante opba de outra unidade, semelhante a primeira, e por seguinte, uma espécie de [Cu(bpca)]⁺ dessa segunda unidade se coordena ao oxigênio O3 (opba) da primeira unidade, formando assim um tetrâmero centrossimétrico onde o centro de simetria está entre os átomos de cobre central, conforme indicado na figura IV.1.

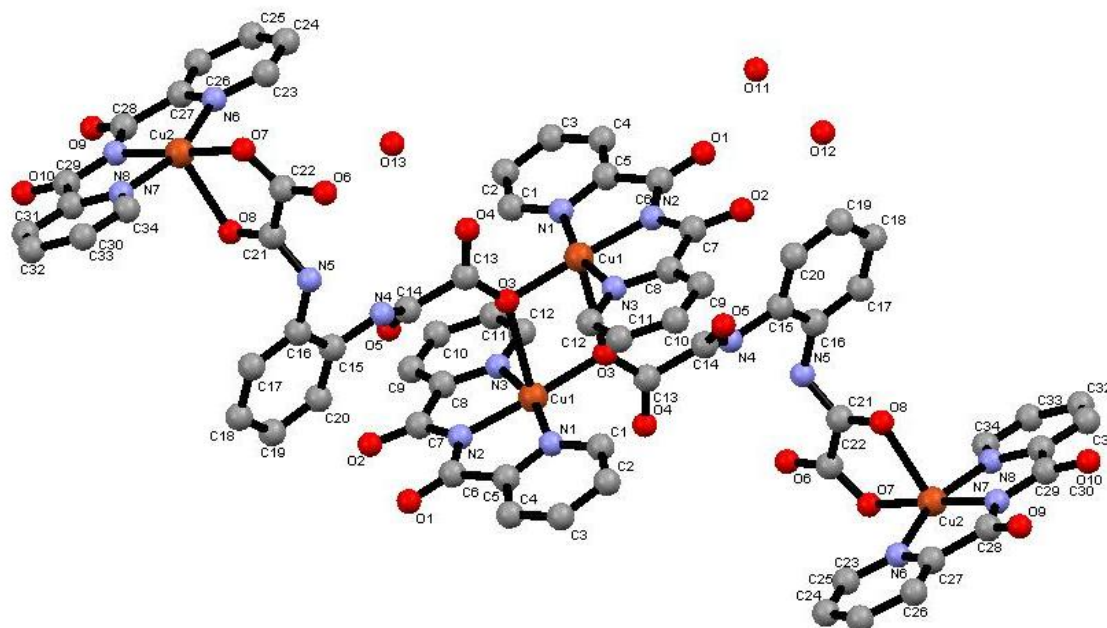


Figura IV.1 – Estrutura do composto $[Cu_2(bpca)_2(opba)]_2 \cdot 3H_2O$

Os quatro átomos de Cu(II) periféricos, Cu2, da unidade de $[Cu_2(bpca)_2(opba)]_2 \cdot 3H_2O$ estão pentacoordenado a três nitrogênios do ligante bpca e dois oxigênios do ligante opba em geometria piramidal de base quadrada distorcida. Similar geometria foi encontrada e descrita para compostos do tipo $[Cu(bpca)]^+$.¹

O estudo da geometria para o átomo de cobre, Cu1, mostra que os ângulos N1Cu1N3 e N2Cu1O3 apresentam valores de $164,59^\circ$ e $176,31^\circ$, respectivamente, demonstrando o desvio da linearidade, onde o segundo ângulo, N2Cu1O3, foi o mais preservado. As distâncias Cu1–N1, Cu1–N2, Cu1–N3, Cu–O3, Cu–O3 (segunda unidade) observadas são $2,007\text{Å}$, $1,918\text{Å}$, $2,000\text{Å}$, $1,940\text{Å}$ e $2,678\text{Å}$. Como se pode observar, a formação do tetrâmero exige uma torção na geometria, uma vez que a ligação para unir duas unidades apresenta valores bem maiores. O átomo Cu1 dista de $0,0008\text{Å}$ do plano, N1N2N3O3, formado pela base quadrática da pirâmide. Apesar de esta distância encontrada ser muito pequena, os ângulos formados pelos átomos da base, com o cobre, listadas acima, mostram uma grande distorção da linearidade.

Já o estudo da geometria para o átomo de cobre, Cu2, mostra que os ângulos N6Cu2N8 e N7Cu2O7 apresentam valores de $144,92^\circ$ e $177,47^\circ$, respectivamente, demonstrando o desvio da linearidade, onde o segundo ângulo, N7Cu2O7, foi o mais preservado. As distâncias Cu2–N6, Cu2–N7, Cu2–N8, Cu2–

Capítulo IV – Complexos de $[Cu(bpca)]^+$ com o ligante opba

O7, Cu2–O8 observadas são 1,525Å, 1,936Å, 2,014Å, 1,938Å e 2,249Å. O átomo Cu2 dista de 0,1106Å do plano, N6N7N8O7, formado pela base quadrática da pirâmide.

A célula unitária do monocristal apresenta duas unidades do $[Cu_2(bpca)_2(opba)]_2 \cdot 3H_2O$ que interagem por ligação de hidrogênio. Uma molécula de água de cristalização possui ligação de hidrogênio com um oxigênio carbonílico livre do opba e com um oxigênio carbonílico do bpca de outra unidade, que por sua vez possui ligação de hidrogênio com outra molécula de água de cristalização, como pode ser observado na Figura IV.2. As distâncias de ligações de hidrogênio encontradas variam de 2.8433Å a 3.1791Å, o que as caracterizam como principalmente de natureza eletrostática e de força moderada.² As tabelas com as distâncias das ligações estão no Anexo IV (tabela A.IV.8).

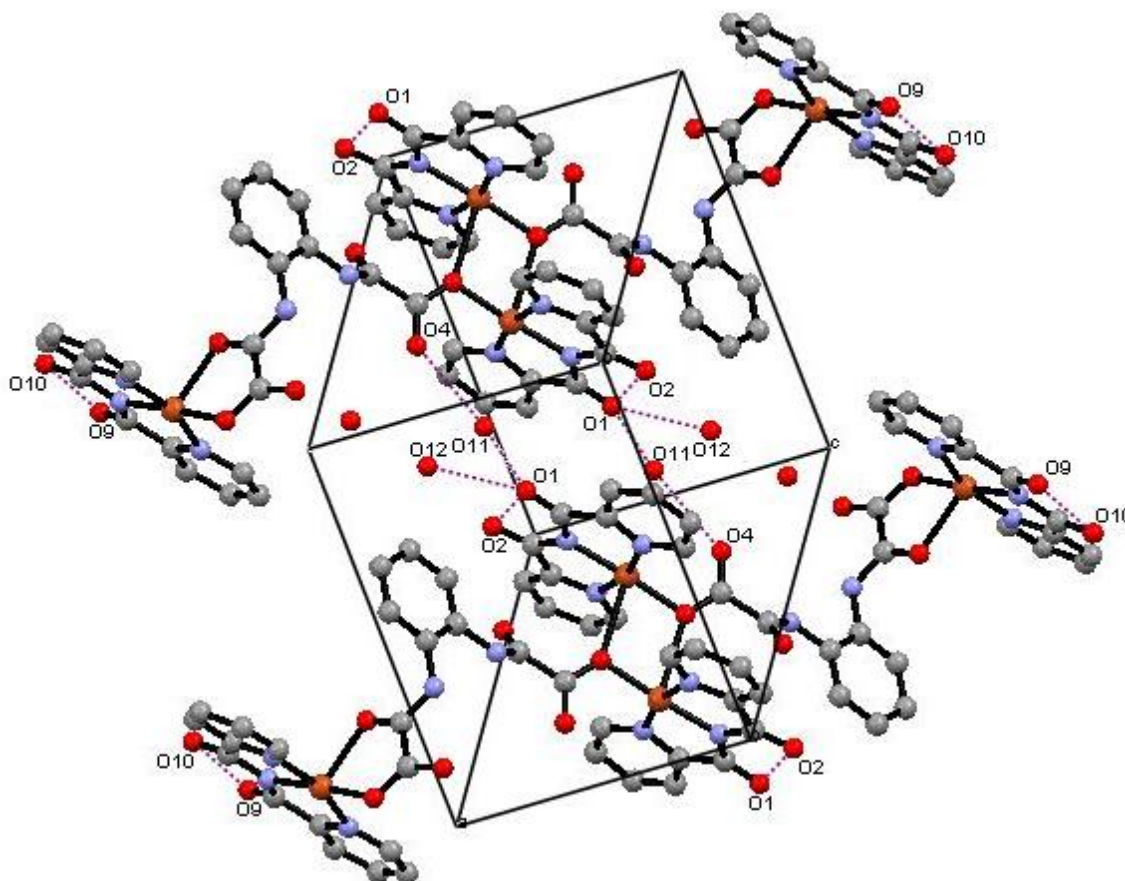


Figura IV.2 – Vista do empacotamento cristalino e da célula unitária de $[Cu_2(bpca)_2(opba)]_2 \cdot 3H_2O$ mostrando as ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas).

A Figura IV.3 mostra um desenho ORTEP para o composto $[Cu_2(bpca)_2(opba)]_2 \cdot 3H_2O$ com elipsoides com 50% de probabilidade.

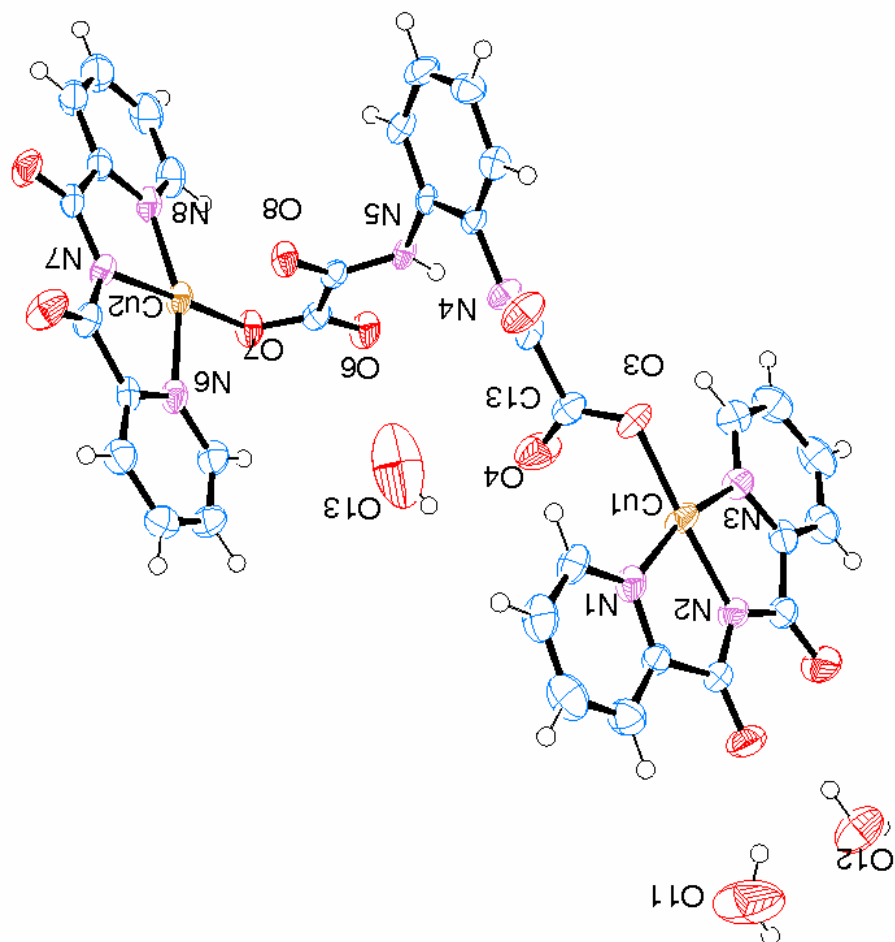


Figura IV. 3 - Desenho do tipo ORTEP para o composto $[Cu(bpca)_2[Cu(opba)(H_2O)] \cdot H_2O$ com elipsóides com 50% de probabilidade.

IV.2.2 – Síntese do $[Cu(bpca)(opba)]$

Em uma solução contendo 136 mg de $[Cu(bpca)(H_2O)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ em 25 mL de água foi adicionada lentamente outra solução contendo 100 mg de $Et_2H_2(opba)$ em 10 mL de acetona; a solução ficou sob agitação por 30 minutos. Não houve precipitação de produto, a solução foi colocada em cristalizador de vidro para possível formação de monocristal. Após alguns dias, houve formação de agulhas azuis. A estrutura cristalina mostra a formação do composto $[Cu(bpca)(opba)]$.

O espectro de absorção na região do infravermelho para o cristal azul (Figura IV.4) apresentou bandas características de opba e bpca como indicado na Tabela IV.2. A Tabela IV.2 apresenta as atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho

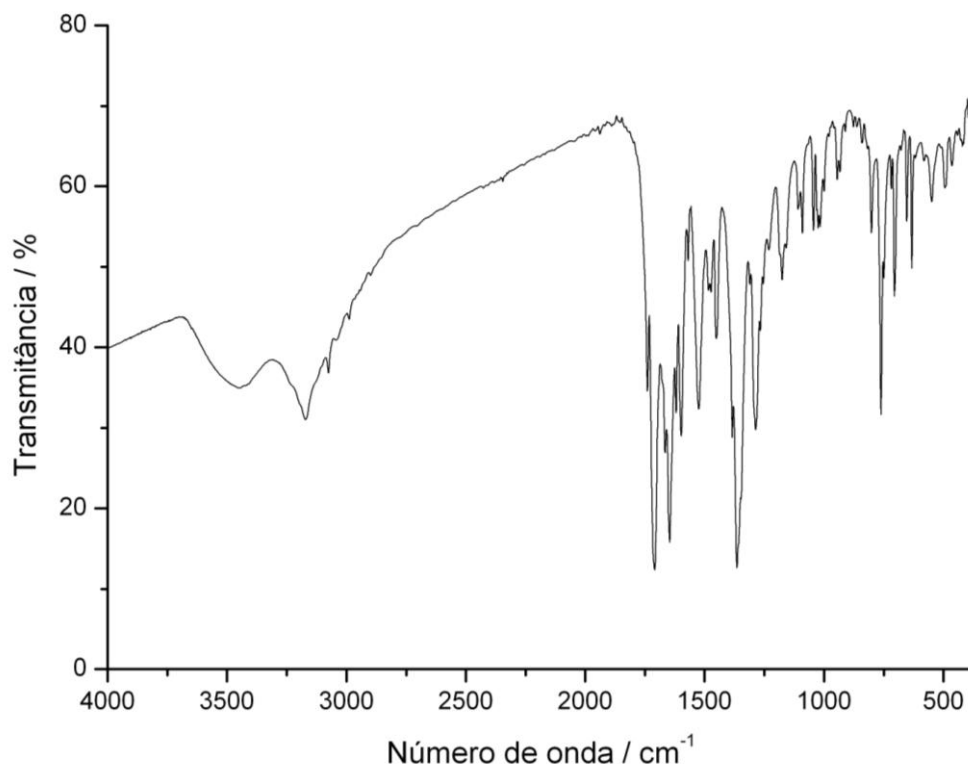


Figura IV. 4 – Espectro de absorção na região do infravermelho do $[Cu(bpca)(opba)]$.

Tabela IV.2 – Atribuição das principais bandas do $[Cu(bpca)(opba)]$ no espectro de IV

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3075 _f , 3041 _f , 2989 _f	$\nu(C-H)$
1709 _F	$\nu(C=O)$ (bpca)
1646 _F	$\nu(C=O)$ (opba)
1473 _M , 1451 _f	$\nu(C=C)$ e $\nu(C=N)$
1364 _F	$\nu(N-O)$
654 _M , 632 _M	$\delta(C=C)$ e $\delta(C=N)$
549 _f , 494 _f	$\nu(Cu-O)$
420 _f	$\nu(Cu-N)$

F= forte, M= média e fr= fraca

O espectro de infravermelho do composto $[Cu(bpca)(opba)]$ possui banda de absorção forte na 1709 cm^{-1} atribuído à vibração do grupo amida, $\nu(C=O)$, pico característico do ligante bpca,³ e 1646 cm^{-1} atribuídos a vibração do grupo carboxílico $\nu(C=O)$ do ligante opba.⁴

Capítulo IV – Complexos de [Cu(bpca)]⁺ com o ligante opba

A presença de bandas na região de 600-400 cm⁻¹ são atribuídas às ligações metal-ligante. Para o composto [Cu(bpca)(opba)] observa-se a presença de estiramentos em 549 e 494 cm⁻¹ [$\nu(\text{Cu-O})$] e 420 cm⁻¹ [$\nu(\text{Cu-N})$].⁵

Descrição da estrutura cristalina

O experimento de difração de raios-X em monocristal do composto [Cu(bpca)(opba)] foi realizado a 293 K. Informações gerais com respeito à coleta de dados podem ser visualizadas na Tabela IV.3 e as adicionais no Anexo IV (tabelas A.IV.9 a A.IV.12).

Tabela IV.3 – Dados cristalográficos e condições de refinamento para [Cu(bpca)(opba)]

Composto		[Cu(bpca)(opba)]
Fórmula molecular		C ₂₄ H ₁₉ CuN ₅ O ₈
Massa molecular, g/mol		568,99
Temperatura, K		293
λ , Å		0,71073
Célula unitária		
	a, Å	13,3406(3)
	b, Å	9,6824(2)
	c, Å	19,1209(5)
	α , (°)	90
	β , (°)	107,715(2)
	γ , (°)	90
Volume, Å ³		2352,71(9)
Z		4
D _{calc.} , mg m ⁻³		1,606
R		0.0579

A estrutura do composto [Cu(bpca)(opba)] consiste de uma espécie neutra mononuclear, [Cu(bpca)(opba)] e nenhuma molécula de solvente de cristalização (confira Figura IV.5).

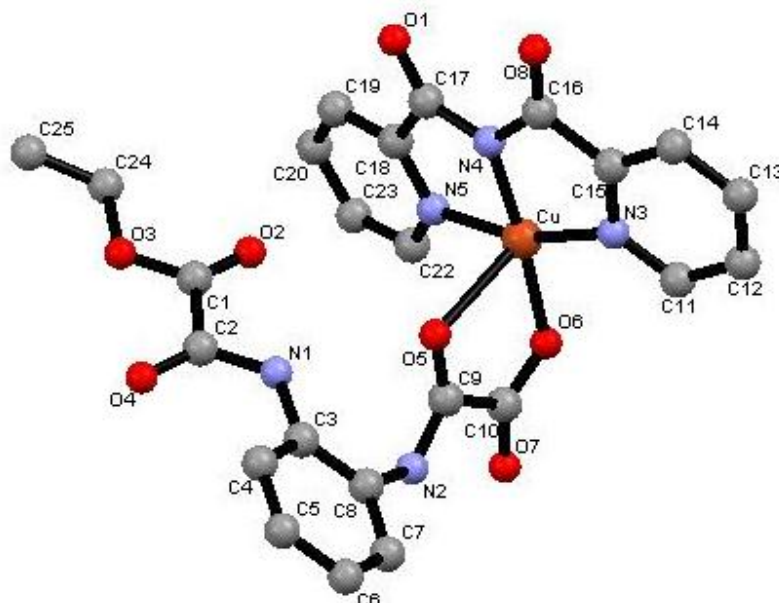


Figura IV. 5 – Estrutura do composto $[Cu(bpca)(opba)]$

O átomo de Cu(II) está pentacoordenado a três nitrogênios do ligante bpca (N3, N4, N5) e dois oxigênios do ligante opba (O5 e O6) em geometria piramidal de base quadrada distorcida.

Os ângulos $N3CuN5$ e $N4CuO6$ apresentam valores de $162,66^\circ$ e $173,69^\circ$, respectivamente, demonstrando o desvio da linearidade.

As distâncias Cu–N3, Cu–N4, Cu–N5 e Cu–O6 observadas são $1,9975(17)\text{Å}$, $1,9384(15)\text{Å}$, $1,9916(17)\text{Å}$, $2,017(4)\text{Å}$ e $1,9542(13)\text{Å}$ valores menores do que a ligação Cu–O5 [$2,475(10)\text{Å}$]. O átomo de Cu dista do plano N3N4N5O6 de $0,0076\text{Å}$, que apesar ser uma pequena distância, os ângulos listados acima comprovam a geometria piramidal de base quadrática.

No empacotamento cristalino, onde há quatro unidades de $[Cu(bpca)(opba)]$, as unidades não possuem ligação de hidrogênio entre si, como mostrado na Figura IV.6. As ligações de hidrogênio presentes estão entre dois oxigênios carbonílico do bpca e entre um oxigênio e nitrogênio do ligante opba, como indicado na Figura IV.7. As distâncias de ligações de hidrogênio encontradas variam de $2,6671\text{Å}$ a $2,855\text{Å}$, que as caracterizam como principalmente de natureza eletrostática e de força moderada.² A tabela indicando as ligações de hidrogênio está no Anexo IV (tabela A.IV.12).

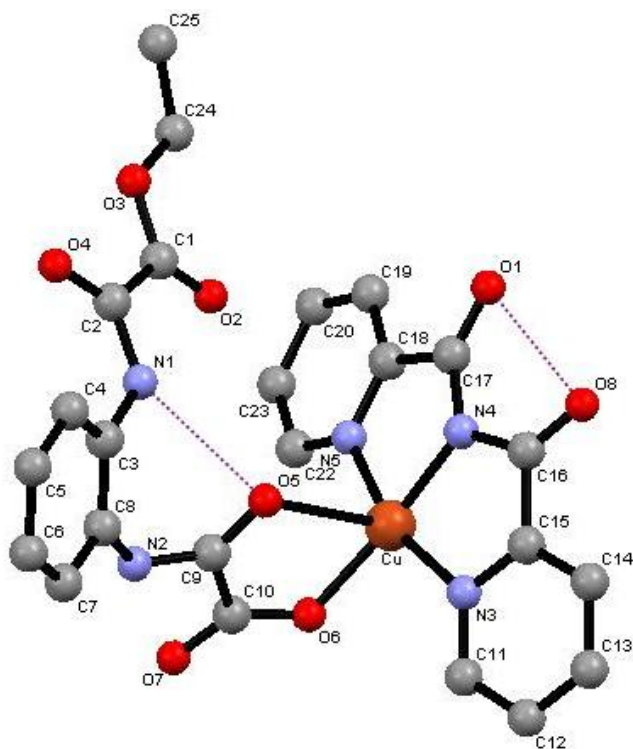


Figura IV. 6 - Visão aproximada das ligações de hidrogênio para a composto $[Cu(bpca)(opba)]$.

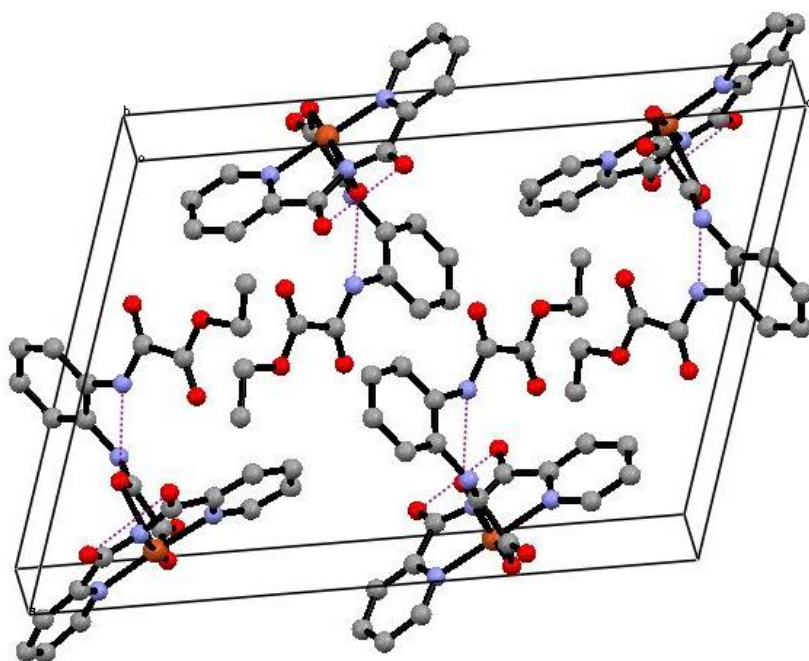


Figura IV. 7 – Vista do empacotamento cristalino e da célula unitária de $[Cu(bpca)(opba)]$ mostrando as ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas).

A Figura IV.8 mostra um desenho ORTEP para o composto $[Cu(bpca)(opba)]$ com elipsoides com 50% de probabilidade.

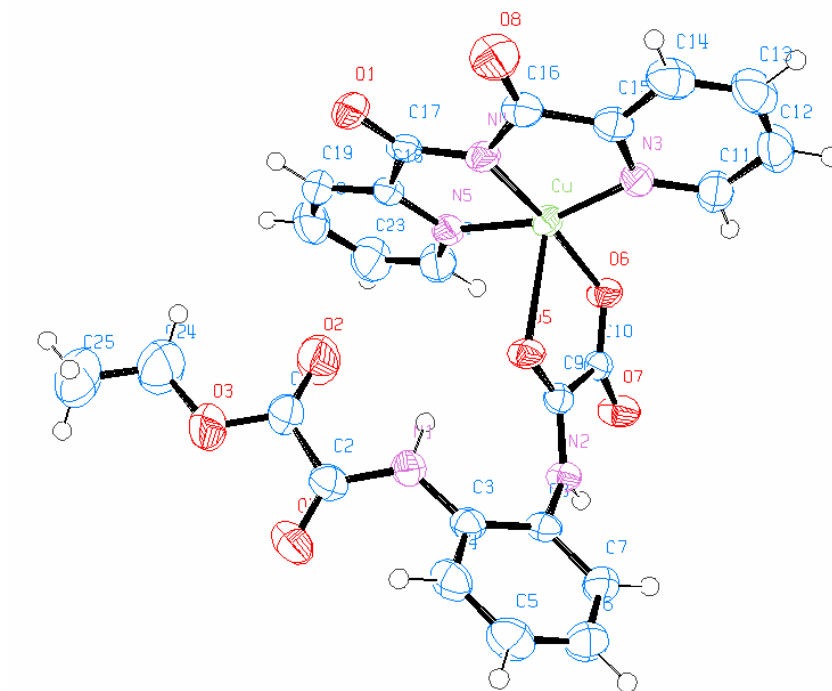


Figura IV. 8 - Desenho do tipo ORTEP para o composto $[Cu(bpca)_2[Cu(opba)(H_2O)] \cdot H_2O$ com lipsóides com 50% de probabilidade.

IV.II – Conclusão

Neste capítulo foram desenvolvidos os métodos de síntese dos novos compostos mistos cujas fórmulas são [Cu₂(bpca)₂(opba)]₂·3H₂O e [Cu(bpca)(opba)].

O composto [Cu₂(bpca)₂(opba)]₂·3H₂O foi caracterizado por difração de raios-X de monocristal. Nessa síntese há a saída do íon Mn(III) do precursor (Pφ₄)[Mn(opba)]. Estudos sobre oxamatos mostram que em soluções aquosas, quando o pH do meio é ácido, uma parte dos íons metálicos se apresenta livre em solução, ou seja, não coordenados ao ligante opba. Como o meio da solução aquosa do [Cu(bpca)]⁺, pH em torno de 5, é ácido, justifica a saída dos íons metálicos, Mn(III).

O composto [Cu(bpca)(opba)] foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios-X de monocristal.

IV.3 - Referências

- (1) Castro, I.; Faus, J.; Julve, M.; Amigo, J. M.; Sletten, J.; Debaerdemaeker, T. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1990**, 891-897.
- (2) Steiner, T. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, 41, 48-76.
- (3) Lerner, E. I.; Lippard, S. J. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 5397-5398.
- (4) Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, 261, 447-449.
- (5) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; fourth ed.; Wiley: New York, 1986.

Capítulo V
Sistemas bimetálicos contendo
dmit e bpca

Neste capítulo são descritas as sínteses de sistemas contendo o ligante derivado da unidade 1,2-ditioleno, dmit = 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato do tipo $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e o ligante bpca do tipo, $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})].(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $[\text{Fe}(\text{bpca})_2]\text{NO}_3$, $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{pia})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ onde pia= 2-carboxiamida piridina. A seguir, no item V.1 são esquematizadas as sínteses desses precursores. As sínteses dos compostos $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})].(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ já foram descritas no capítulo III.

V.1 – Esquema das sínteses dos Blocos Construtores contendo dmit (1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato)

As sínteses dos compostos que contêm dmit são bastante complexas uma vez que parte-se de compostos tóxicos como dissulfeto de carbono (CS_2), com etapas em atmosfera inerte, rigoroso controle de temperatura, purificação e caracterização dos compostos intermediários.

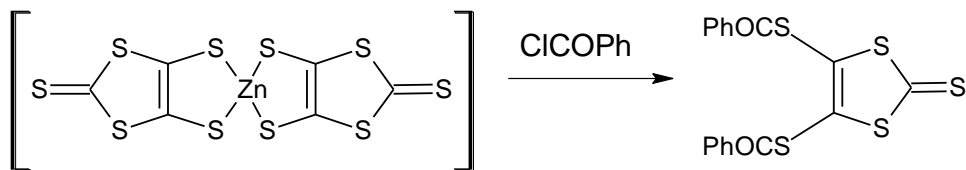
V.1.1-Síntese do bloco construtor $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

A síntese dos compostos $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ foram feitas de acordo com o descrito na literatura.¹ A figura V.1 indica o esquema da reação completa.

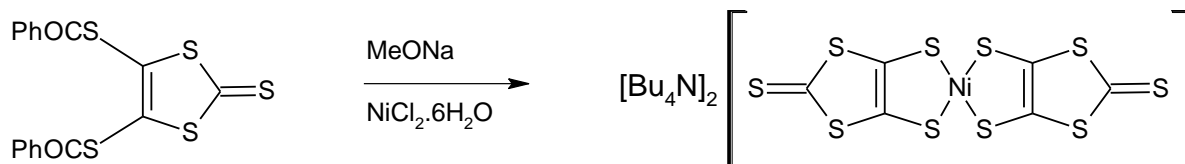
1ª etapa: Síntese do $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$



2ª etapa: Síntese do sal $(\text{PhCO})_2\text{dmit}$



3ª etapa: Síntese do $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$



4ª etapa: Síntese do $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

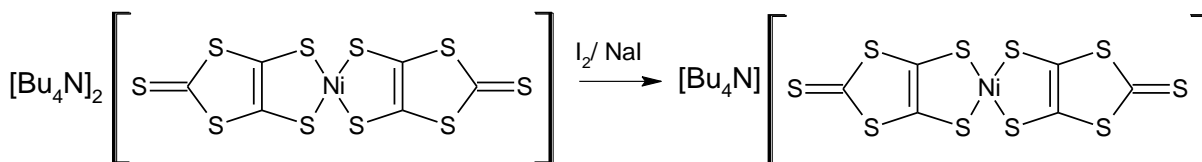


Figura V. 1 – Esquema da síntese dos Blocos Construtores $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

V.1.2 – Síntese do bloco construtor $[\text{Fe}(\text{bpca})_2](\text{NO}_3)$

A síntese do $[\text{Fe}(\text{bpca})_2](\text{NO}_3)$ foi feita de acordo com a literatura.² A síntese completa do complexo de ferro está indicada no esquema da Figura V.2. A caracterização do composto está descrita no Anexo II.4.

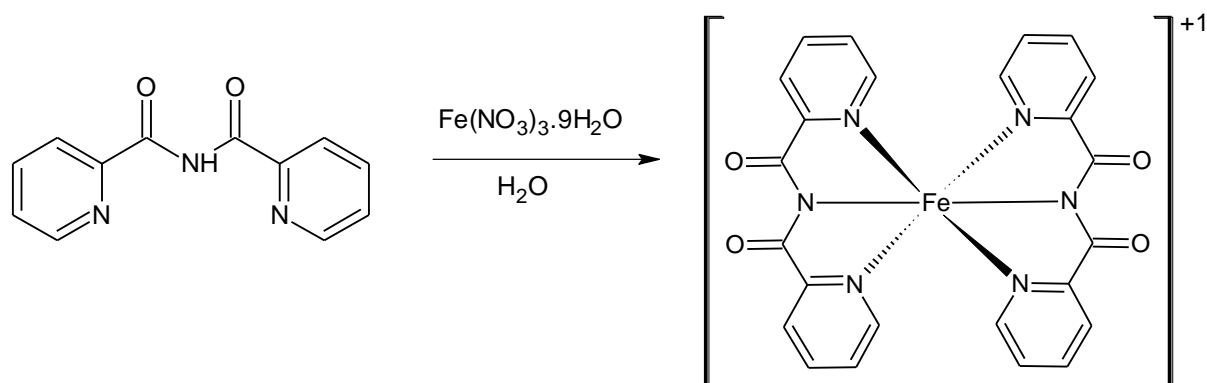


Figura V. 2 – Esquema da síntese do complexo de ferro $[\text{Fe}(\text{bpca})_2](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

V.1.3 – Síntese dos blocos construtores $[\text{Cu}(\text{bpca})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{pia})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$

A síntese do $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é feita sob aquecimento gradativo da solução de tptz e $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ até 70°C . Quando a solução é aquecida rapidamente ou a solução aquosa de tptz é aquecida previamente, o equilíbrio é deslocado, formando $[\text{Cu}(\text{bpca})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{pia})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, como indicado na Figura V.3.^{4,5}

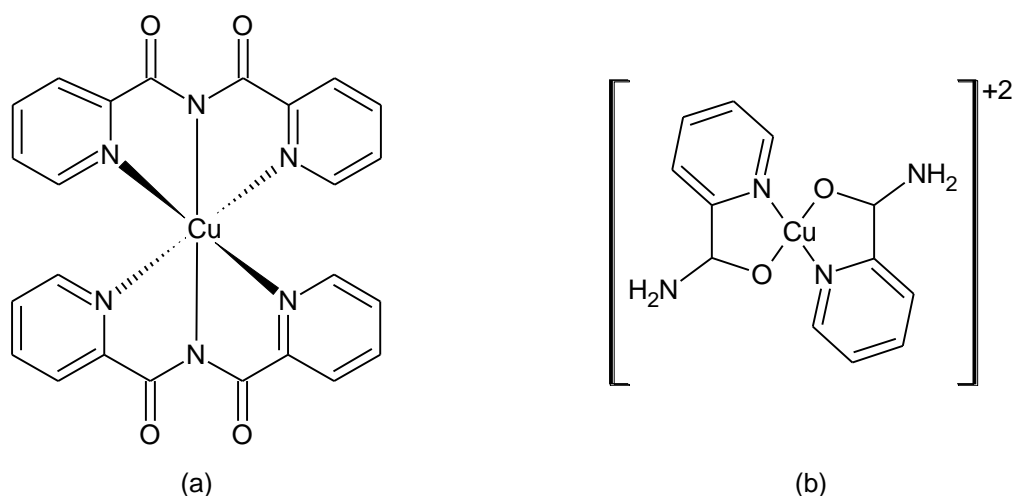


Figura V. 3 – Esquema das estruturas dos precursores $[\text{Cu}(\text{bpca})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{pia})_2]^{2+}$.

V.2 – Síntese dos sistemas bimetalícos

V.2.1 – Síntese do $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A uma solução contendo 55mg (0,05 mmol) de $[\text{BuN}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ em 10mL de acetonitrila foi adicionado lentamente uma solução contendo 57mg (0,1 mmol) de $[\text{Fe}(\text{bpca})_2](\text{NO}_3)$ em 20mL de acetonitrila. A solução resultante foi colocada em um bloco aquecedor a uma temperatura de 45°C , formou-se pó verde cristalino. O produto apresentou decomposição a 300°C . A análise elementar do produto está indicada na tabela V.1.

Tabela V.1 – Análise elementar do $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fórmula determinada		%C	%H	%N	%Fe	%Ni
$\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{FeN}_7\text{NiO}_6\text{S}_{10}$	Calculado	44,62	4,56	7,92	4,51	4,74
$\text{MM} = 1238,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Experimental	41,03	5,08	5,32	5,13	4,33

O espectro de absorção na região do infravermelho para o composto $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura V.4) apresentou bandas características de bpca e dmit como indicado na Tabela V.2. A Tabela V.2 apresenta as atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho.

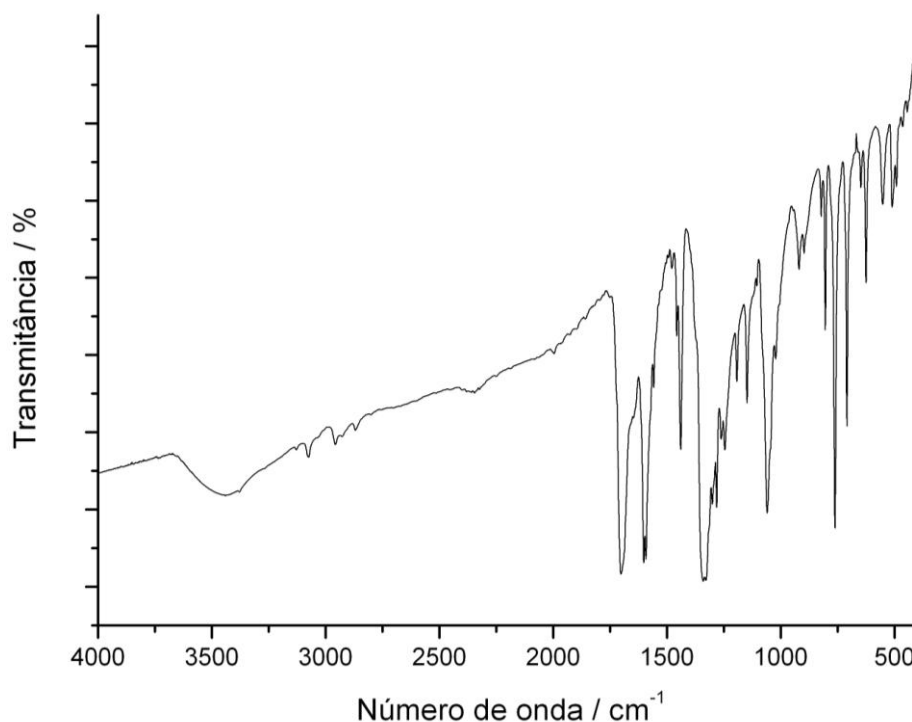


Figura V. 4 – Espectro de absorção na região do infravermelho do $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabela V.2 – Atribuição das principais bandas do $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no espectro de IV

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3440 _M	ν (O-H) água
2956 _f , 2868 _f , 2868 _f	ν (C-H) (Bu_4N)
1701 _F	ν (C=O) (bpca)
1602 _F	ν (N-H) (bpca)
1340 _F	ν (C=C) (dmit)
1059 _F , 1021 _M	ν (C=S) (dmit)
897 _M	ν (C-S) (dmit)
648 _f	ν (Fe-N)
491 _f	ν (Ni-S) (dmit)

F= forte, M= média e fr= fraca

O espectro de infravermelho do composto $[(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possui banda de absorção forte em 1701 cm^{-1} atribuído à vibração do grupo amida, $\nu(\text{C}=\text{O})$, pico característico do ligante bpca,³ e $1340, 1021 \text{ cm}^{-1}$ atribuídos à vibração do grupo carboxílico $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$ do ligante dmit.⁶

As presenças de bandas em $700\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às ligações metal-ligante. Para o composto $[(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ observa-se a presença de bandas em 648 cm^{-1} [$\nu(\text{Fe-N})$] e 491 cm^{-1} [$\nu(\text{Ni-S})$].⁷

Há um significativo deslocamento de bandas características do bpca e da ligação metal-ligante em relação ao precursor $[\text{Fe}(\text{bpca})_2](\text{NO}_3)$ (1710 para 1701 cm^{-1} e 656 para 648 cm^{-1} respectivamente), o que indica uma possível coordenação nova ao átomo de ferro.

A quantidade de solvente presente neste composto foi confirmada através da análise termogravimétrica (Figura V.5). Verificou-se através da curva TG que o primeiro evento na faixa de temperatura de 192°C corresponde à perda de massa de 4%. Os valores obtidos estão em acordo com duas moléculas de água propostas pela análise elementar.

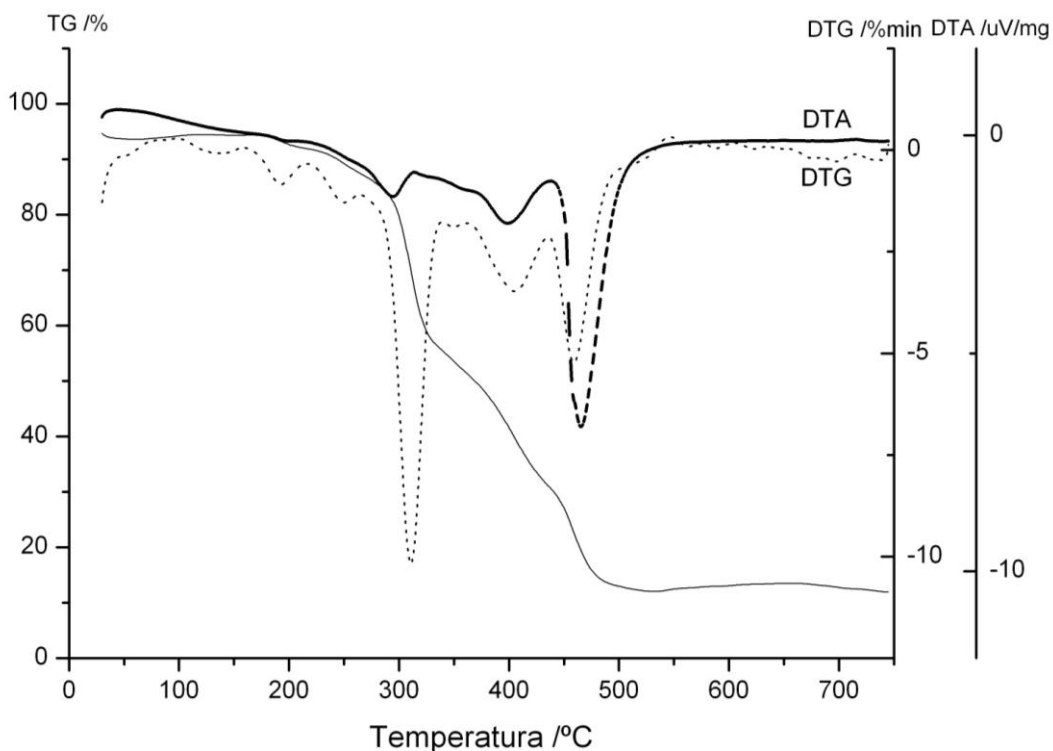


Figura V. 5 – Termograma do composto $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

O difratograma de raios-X de pó para o composto é mostrado na figura V.6.

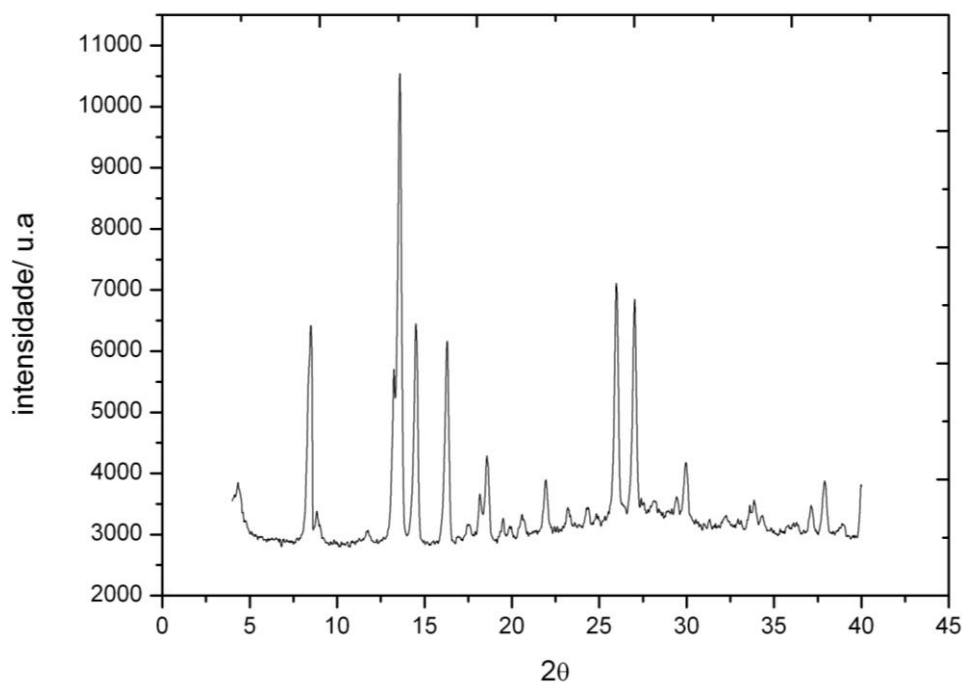


Figura V. 6 – Difratograma de raios-X de pó do composto $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os picos finos observados para o composto revelam uma considerável ordem cristalina. Ainda o momento não foram obtidos monocristais para a resolução de estrutura. Estudos continuarão sendo feitos com o intuito de se obter cristais de melhor qualidade.

Estudo das propriedades magnéticas

A dependência térmica do produto $\chi_M T$ para o produto formado foi medida sob um campo aplicado de 3 kOe e é mostrada na Figura V.7, onde χ_M é a suscetibilidade molar para um íon ferro(III) e um íon níquel(II).

A correção diamagnética foi estimada utilizando-se as constantes de Pascal,⁸ e o valor encontrado foi de $-3,91 \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$. os cálculos para a correção diamagnética estão demonstrados no Anexo III.3.

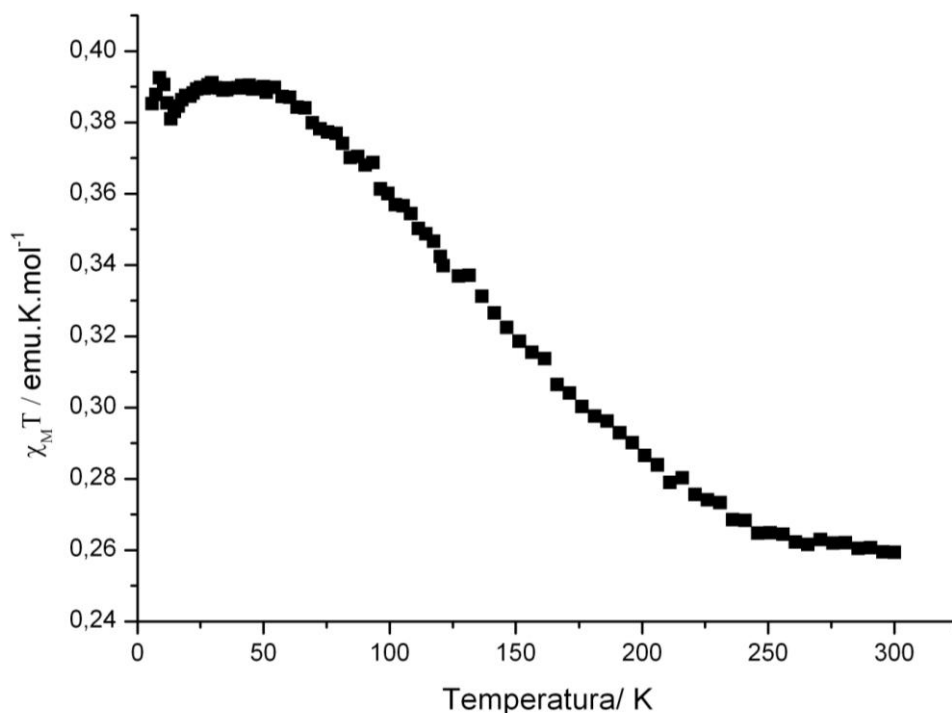


Figura V. 7 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

De acordo com o perfil da curva podemos dizer que o composto $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não segue a Lei de Curie e que a interação existente é do tipo ferromagnética. Comportamentos ferromagnéticos são dificilmente encontrados, uma vez que há a necessidade dos orbitais estarem interagindo ortogonalmente. Até mesmo em compostos encontrados na natureza, é raro um composto ter comportamento ferromagnético.

Íons de níquel(II), apresentam configuração d^8 e ligados a átomos de enxofre favorecem campo forte, logo o spin resultante é zero ($S=0$). Já os íons de ferro(III) possuem configuração d^5 e, pela coordenação a ligantes nitrogenados, devem estar em campo forte, logo $S=1/2$. Em alta temperatura, os átomos de níquel e ferro não estão acoplados, podemos assim considerar os spins isolados. À temperatura ambiente, o valor teórico para o produto $\chi_M T$, considerando spins isolados e $g = 2$ é calculado por: $\chi_M T = \sum [n(n+2)] / 8$, onde $n = n^e$ de elétrons desemparelhados. O valor de $\chi_M T$ esperado para um íon Fe(III) (spin $1/2$) e um íon Ni(II) (spin 0) é aproximadamente $0,375 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a temperatura ambiente. O valor experimental encontrado é de $0,26 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ para $T = 300 \text{ K}$. Uma explicação para este valor

baixo seria a presença de condutividade (transporte eletrônico) que, assim como o diamagnetismo, apresenta valores negativos de suscetibilidade magnética. Este é um fenômeno comum nos compostos de d_{mit} e pode ser evidenciado também no formato da linha base no espectro na região do infravermelho (figura V.3). Como o íon níquel não apresenta elétron desemparelhado o ferro não acopla com ele, porém a formação de *plateau* em baixas temperaturas mostra que há acoplamento entre spins. Assim, é provável que ocorra a formação de um dímero, onde spins de átomos de ferro(III) se acoplam. Para essa hipótese a resultante será a contribuição de dois íons ferro(III), com um elétron desemparelhado cada. O valor teórico, calculado pela fórmula $\chi_{\text{MT}} = [n(n+2)] / 8$, onde $n = 2$ (dois elétrons em sistema com spin resultante $S = 1$) para baixas temperaturas é de $1,0 \text{ emu K mol}^{-1}$ ou $0,5$ por átomo de ferro(III). Com o resfriamento da amostra, observa-se um acréscimo de χ_{MT} e um *plateau* em $0,39 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$, valor abaixo do calculado assim como o descrito anteriormente para χ_{MT} na temperatura do ambiente. Nos dois casos a diferença está em torno de $0,11 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$.

A curva de magnetização em função do campo foi obtida a 2 K . Não se pode observar uma tendência à saturação da magnetização quando o campo aplicado atinge valores por volta de 40 kOe , como mostra a Figura V.8.

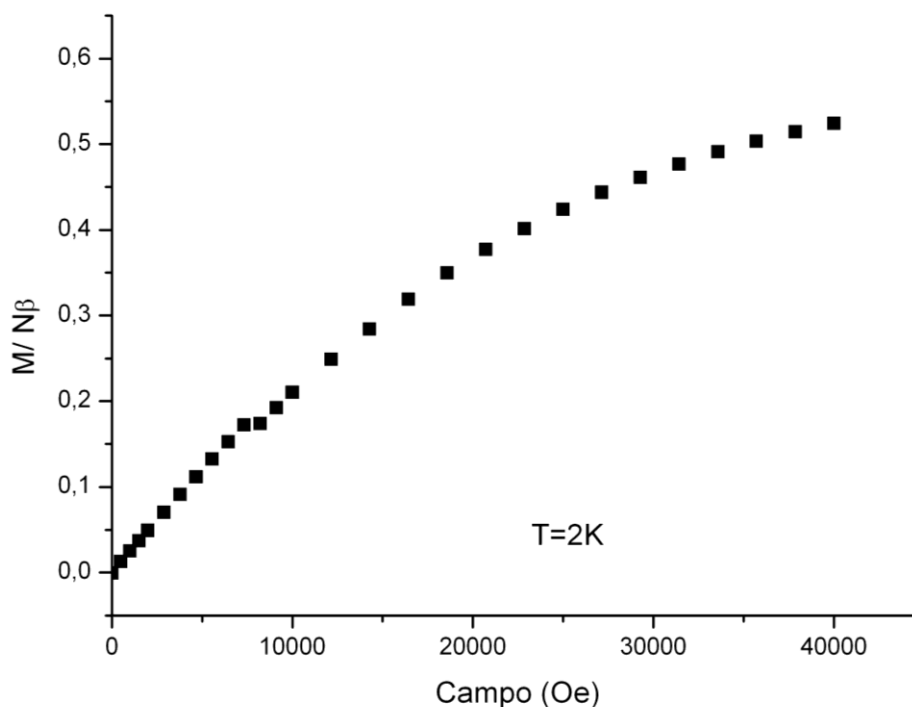


Figura V. 8 – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 2K para o composto $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A magnetização de saturação, M_S , calculada de acordo com a equação II.4 (Cap. II), para o composto $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é $M_S = 1 N\beta$, para os íons Ferro(III) ($S = 1/2$), Níquel(III) ($S=0$) e $g = 2$. No experimento realizado, o campo aplicado atinge o valor de 40 KOe e pelo gráfico pode-se observar que a magnetização começa a sofrer uma redução na inclinação em $0,52 N\beta$, sendo assim atingindo um valor abaixo do esperado para a magnetização da saturação. A explicação para esta diferença, além da possibilidade da amostra apresentar condutividade, é a presença de fontes de anisotropia na amostra além de isolamento dos prováveis dímeros.

V.2.2 – $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

A uma solução contendo 18,2mg (0,02 mmol) de $[\text{BuN}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ em 8mL de acetonitrila foi adicionado lentamente uma solução contendo 15mg (0,03 mmol) de $[\text{Fe}(\text{bpca})_2]\text{NO}_3$ em 10mL de acetonitrila Imediatamente após a adição formou-se

um precipitado verde escuro, a solução resultante foi colocada na geladeira, para tentativa de formação de monocristal. A análise elementar do produto está indicada na tabela V.3.

Tabela V.3 – Análise elementar do $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

<i>Fórmula determinada</i>		%C	%H	%N	%Fe	%Ni
$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{FeN}_6\text{NiO}_4\text{S}_{10}$	Calculado	37,55	1,68	8,76	4,51	4,74
$\text{MM} = 959,67 \text{ g.mol}^{-1}$	Experimental	41,03	5,08	5,32	5,01	4,85

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (Figura V.9) apresentou bandas características de bpca e dmit como indicado na Tabela V.4. A Tabela V.4 apresenta as atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho.

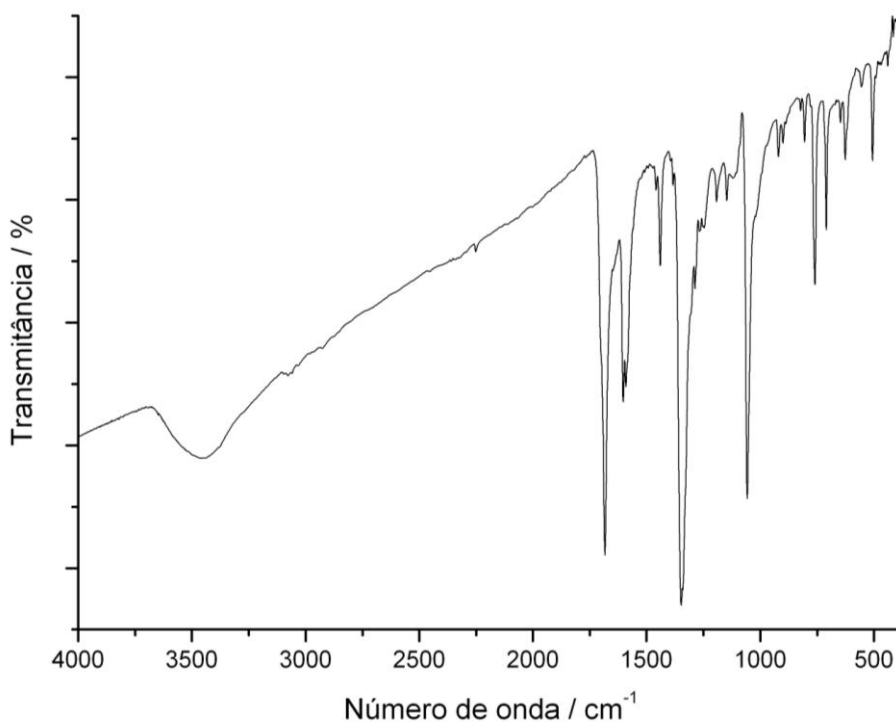


Figura V. 9 – Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Tabela V.4 - – Atribuição das principais bandas do $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ no espectro de IV

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
1682 _F	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (bpca)
1348 _F	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (dmit)
1046 _M	$\nu(\text{C}=\text{S})$ (dmit)
920 _M	$\nu(\text{C}-\text{S})$ (dmit)
626 _f	$\nu(\text{Fe}-\text{N})$
500 _f	$\nu(\text{Ni}-\text{S})$ (dmit)

F= forte, M= média e fr= fraca

O espectro de infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ possui banda de absorção forte em 1701 cm^{-1} atribuído à vibração do grupo amida, $\nu(\text{C}=\text{O})$, pico peculiar ligante bpca,³ e 1348 e 1046 atribuídos a vibração do grupo carboxílico $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$ do ligante dmit.

As presenças de bandas em $700\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às ligações metal-ligante. Para o composto $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ observa-se a presença de bandas em 626 cm^{-1} [$\nu(\text{Fe}-\text{N})$] e 500 cm^{-1} [$\nu(\text{Ni}-\text{S})$].⁷

Há um significativo deslocamento de bandas características do bpca e da ligação metal-ligante em relação ao precursor $[\text{Fe}(\text{bpca})_2]\text{NO}_3$ (1710 para 1682 cm^{-1} e 656 para 626 cm^{-1} , respectivamente), o que indica uma possível coordenação nova ao átomo de ferro.

V.2.3 – Síntese do $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

A uma solução contendo 47mg (0,1 mmol) de $[\text{BuN}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ em 20mL de acetonitrila foi adicionado lentamente uma solução contendo 37mg (0,1 mmol) de $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ em 20mL de uma solução 1:1 em água e acetonitrila. Imediatamente após a adição, formou-se um precipitado verde escuro; a solução resultante foi colocada na geladeira para tentativa de formação de monocristal. O produto apresenta decomposição a 300°C . A análise elementar do produto está indicada na tabela V.5.

Tabela V.5 – Análise elementar do [Fe(bpca)][Ni(dmit)₂].H₂O:

<i>Fórmula determinada</i>		%C	%H	%N
C ₁₈ H ₁₀ FeN ₃ NiO ₃ S ₁₀	Calculado	28,70	1,34	5,59
MM = 751,47 g·mol ⁻¹	Experimental	30,50	1,92	7,00

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto [Fe(bpca)][Ni(dmit)₂].H₂O (Figura V.10) apresentou bandas características de bpca e dmit como indicado na Tabela V.6. A Tabela V.6 apresenta as atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho.

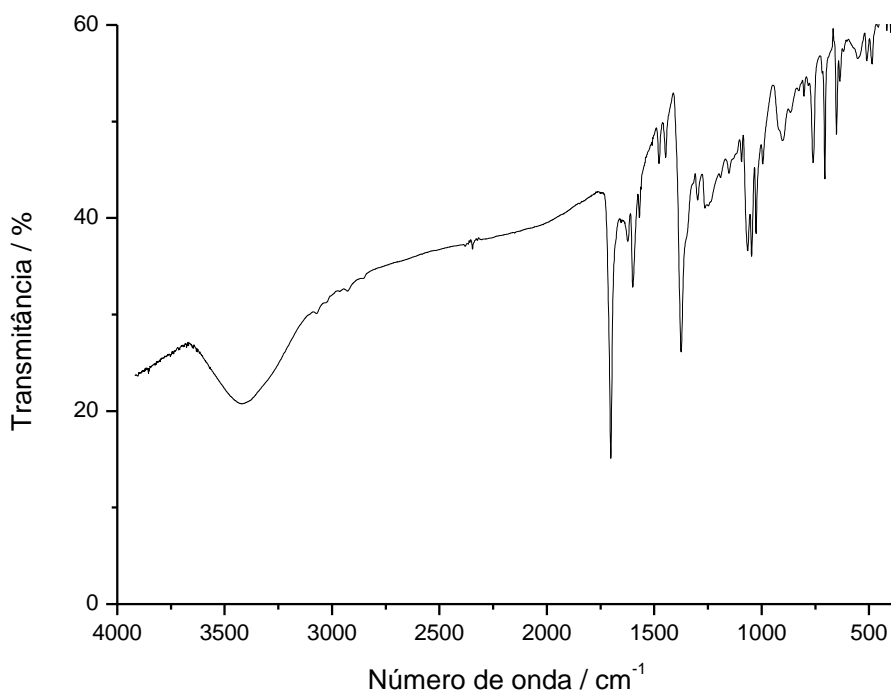


Figura V. 10– Espectro de absorção na região do infravermelho do [Fe(bpca)][Ni(dmit)₂].H₂O

Tabela V.6 – Atribuição das principais bandas do [Fe(bpca)][Ni(dmit)₂].H₂O no espectro de IV

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3424 _M	v (O-H) água
3065 _F	v (C-H) aromático
3071 _f , 3069 _f , 3024 _f	v(C-H) aromático
1701 _F	v (C=O) (bpca)
1374 _F	v(C=C) (dmit)
1046 _M , 1026 _M	v (C=S) (dmit)
900 _M	v (C-S) (dmit)
651 _f	v(Fe-N)
486 _f	v (Ni-S) (dmit)

F= forte, M= média e fr= fraca

O espectro de infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ possui banda de absorção forte em 1701 cm^{-1} atribuído à vibração do grupo amida, $\nu(\text{C}=\text{O})$, pico característico do ligante bpca,³ 1374 cm^{-1} atribuídos a vibração do grupamento $(\text{C}=\text{C})$, 1046 e 1026 cm^{-1} atribuídos à vibração do grupamento $(\text{C}=\text{S})$ do ligante dmit.⁶

As presenças de bandas em $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às ligações metal-ligante. Para o composto $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ observa-se a presença de bandas em 651 cm^{-1} [$\nu(\text{Fe-N})$] e 486 cm^{-1} [$\nu(\text{Ni-S})$].⁷

Há um significativo deslocamento de bandas características do bpca e da ligação metal-ligante em relação ao precursor $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (1711 para 1701 cm^{-1} e 656 para 651 cm^{-1} respectivamente), o que indica uma possível coordenação nova ao átomo de ferro.

A quantidade de solvente presente neste composto foi confirmada através da análise termogravimétrica (Figura V.11). Verificou-se através da curva TG que o primeiro evento na faixa de temperatura de 111°C corresponde à perda de massa de 2,65%. Os valores obtidos estão em acordo com uma molécula de água propostas pela análise elementar.

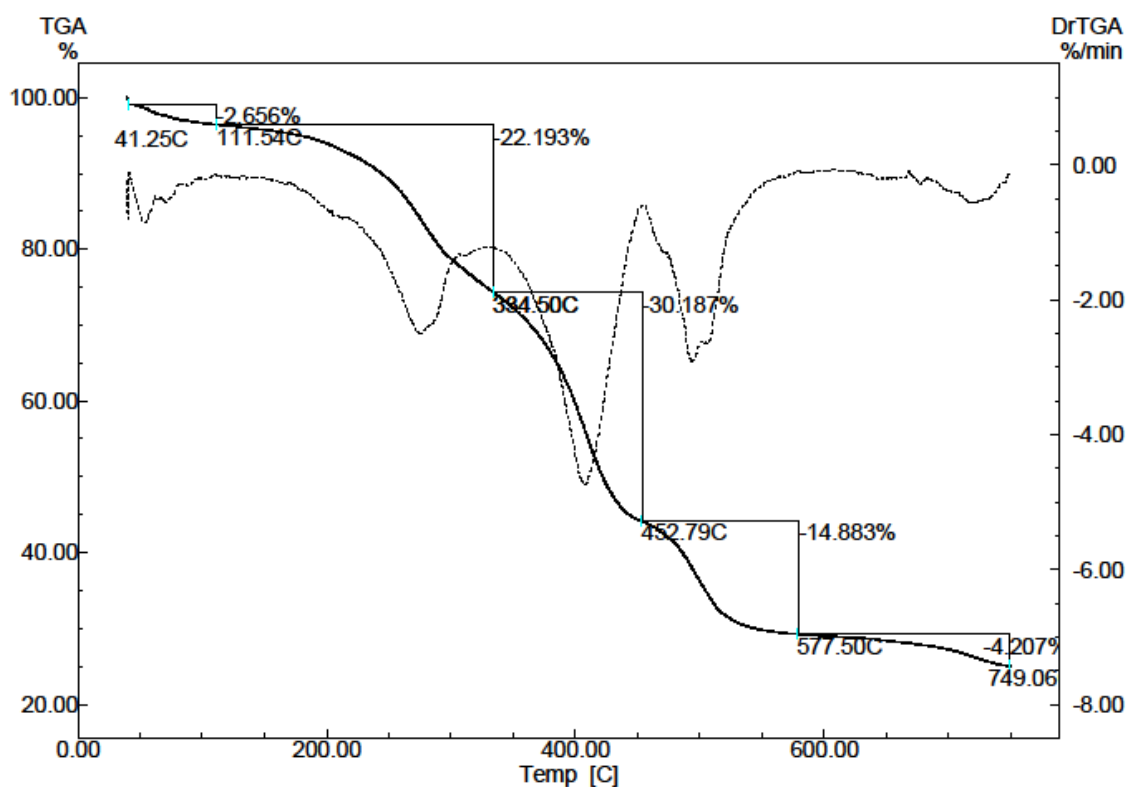


Figura V. 11 – Termograma do composto $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

O difratograma de raios-X de pó para o composto (Figura V.12) indica que o composto formado não é muito cristalino.

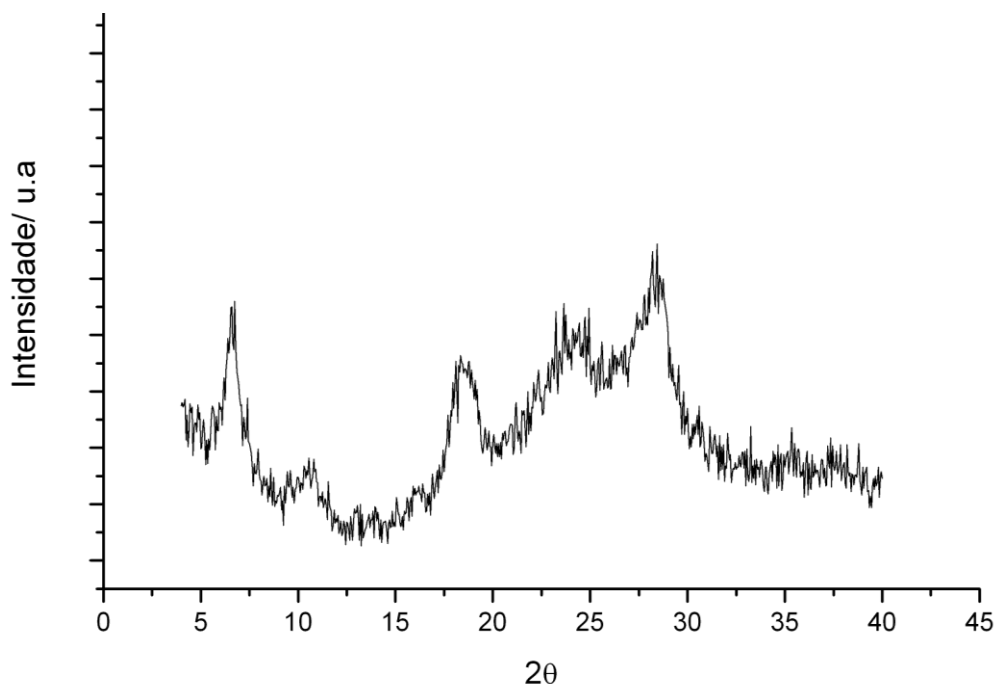


Figura V. 12 – Difratograma de raios-X de pó do composto $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

V.2.4 – Síntese do $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

A uma solução contendo 51,5 mg (0,1 mmol) de $[\text{Cu}(\text{bpca})_2]$ em 5 mL de metanol foi adicionado lentamente uma solução contendo 69,4 mg (0,1 mmol) de $[\text{BuN}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ em 40mL de uma solução 1:1 em metanol e acetonitrila. Imediatamente após a adição formou-se micro-agulhas verdes, que foram separados para difração de raios-X de monocristal. A análise elementar do produto está indicada na tabela V.7.

Tabela V.7 – Análise elementar do $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

<i>Fórmula determinada</i>		%C	%H	%N	%Cu	%Ni
$\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Cu}_2\text{N}_{11}\text{NiO}_{11}\text{S}_{10}$	Calculado	37,66	2,73	10,98	9,06	4,18
MM = 1403,27 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Experimental	38,66	1,98	11,03	9,30	7,84

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (Figura V.13) apresentou bandas

características de bpca, pia e dmit como indicado na Tabela V.8, que apresenta também, as principais bandas do espectro de infravermelho.

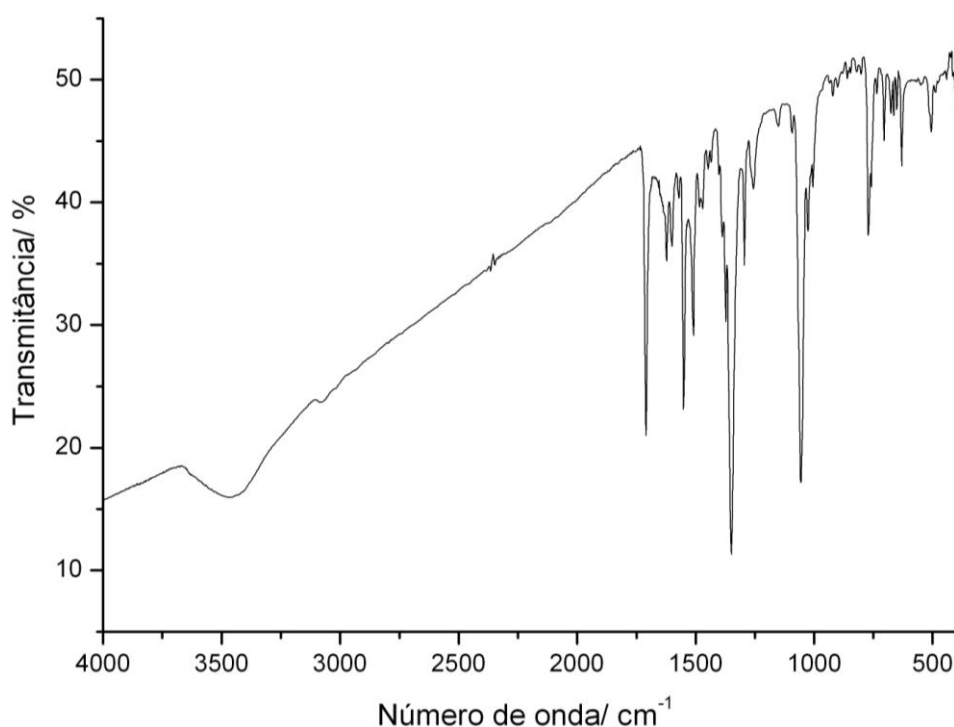


Figura V. 13 – Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

Tabela V.8 – Atribuição das principais bandas do $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ no espectro de IV

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3424 _M	ν (O-H)
1709 _F	ν (C=O) (bpca)
1349 _F	ν (C=C) (dmit)
1373 _F	Característico (NO_3) ⁻¹
1550 _M , 771 _M , 759 _M	Característicos do 2-carboxiamida-piridina (Pia)
1056 _F	ν (C=S) (dmit)
1005 _M	ν (C-S) (dmit)
505 _f	ν (Cu-O)
488 _f	ν (Ni-S) (dmit)

F= forte, M= média e fr= fraca

A quantidade de solvente presente neste composto foi confirmada através da análise termogravimétrica (Figura V.14). Verificou-se através da curva TG que o primeiro evento na faixa de temperatura de 123°C corresponde à perda de massa

de 4,8%. Os valores obtidos estão em acordo com duas moléculas de metanol propostas pela análise elementar.

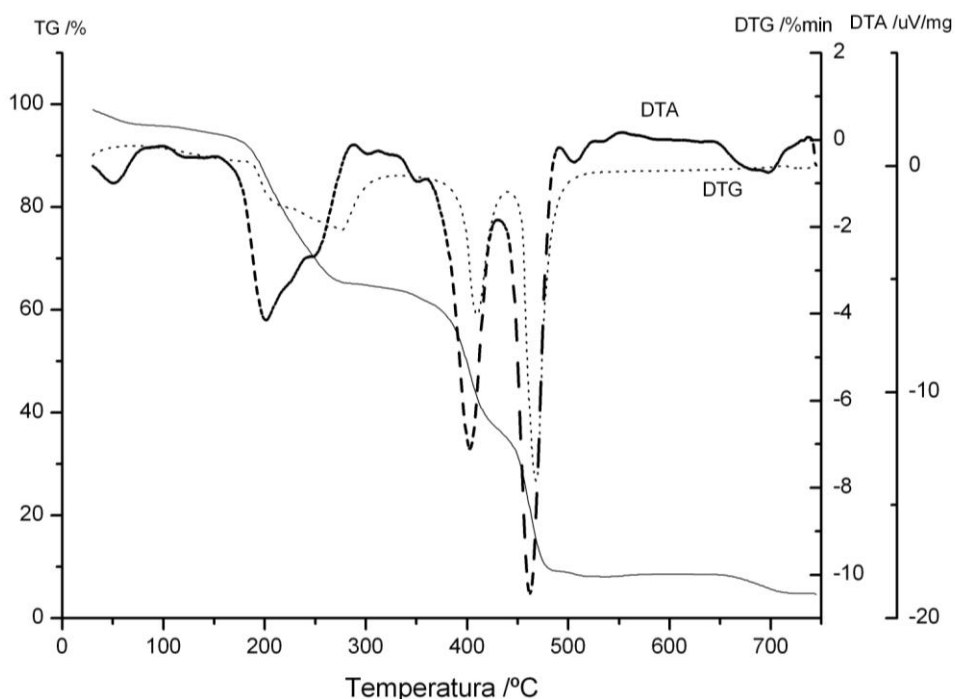


Figura V. 14 – Termograma do composto $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

O difratograma de raios-X de pó para o composto é mostrado na Figura V.15.

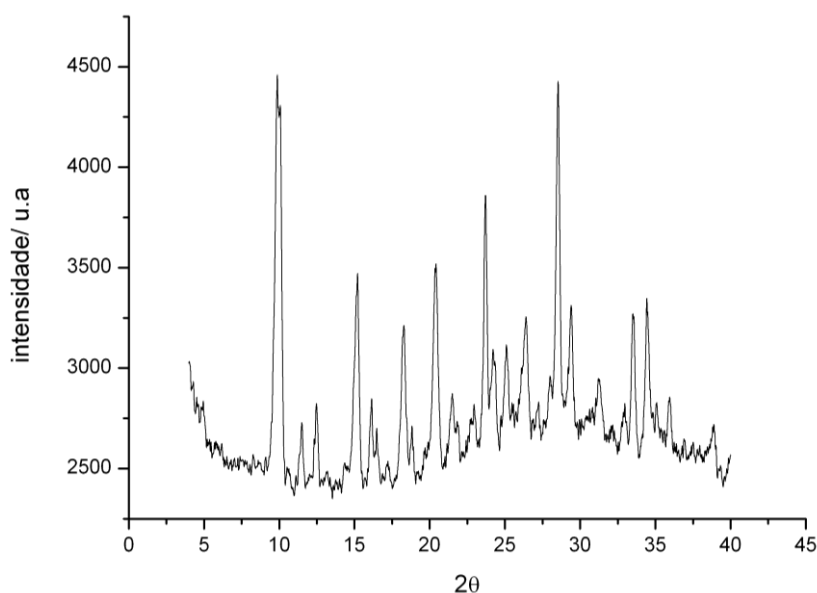


Figura V. 15 – Difratograma de raios-X de pó do composto $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

Os picos finos observados para o composto revelam uma considerável ordem cristalina, as micro-agulhas formadas apresentaram imperfeições e não puderam

ser difratadas.. Estudos continuarão sendo feitos com o intuito de se obter monocristais mais apropriados para difração de raios-x de monocristal.

Estudos das propriedades Magnéticas

A dependência térmica do produto $\chi_M T$ para o complexo $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ foi medida sob um campo aplicado de 3kOe e é mostrada na Figura III.16, onde χ_M é a suscetibilidade molar para dois íons cobre(II) e um íon níquel(III). A correção diamagnética foi estimada utilizando-se as constantes de Pascal⁸ e o valor encontrado foi de $3,19 \cdot 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$, os cálculos estão demonstrados no Anexo III.4.

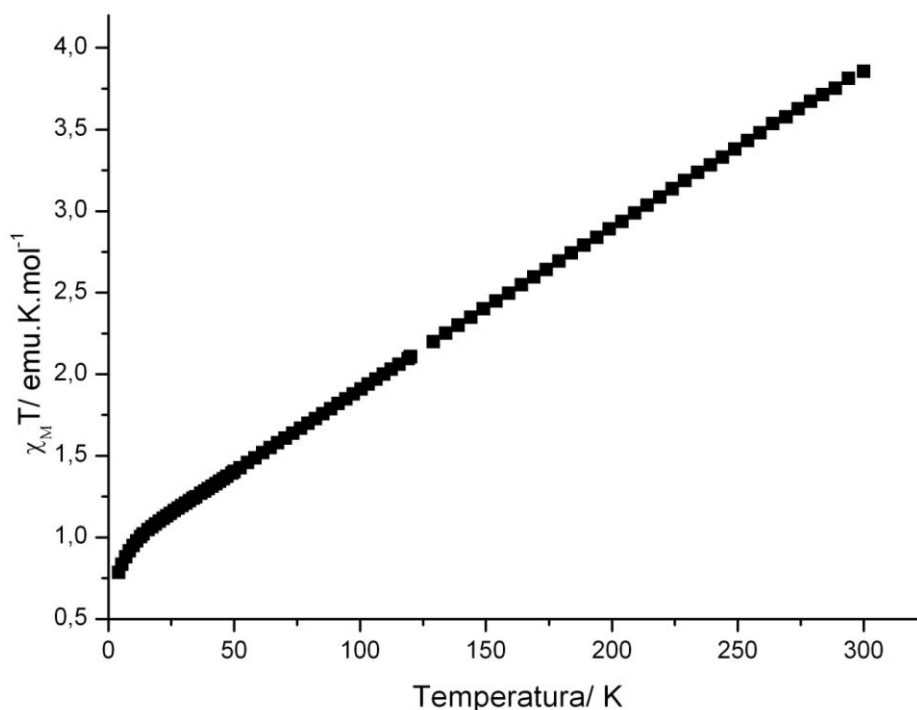


Figura V. 16 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

A alta temperatura considera os spins isolados, sem estarem acoplados (Figura V.17a). Os íons de Cu(II), possuem configuração d^9 resultando em $\text{spin} = \frac{1}{2}$ e o íon Ni(III) com configuração d^7 e por estar ligado a átomos de enxofre que favorecem campo forte, possui $\text{spin} = \frac{1}{2}$). À temperatura ambiente, o valor teórico para o produto $\chi_M T$, considerando spins isolados ($g = 2$), é calculado por: $\chi_M T =$
80

$\Sigma[n(n+2)] / 8$, onde $n = n^\circ$ de elétrons desemparelhados. Para este composto observou-se que, o valor de $\chi_M T$ esperado é de $1,50 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a temperatura ambiente. O valor experimental encontrado é de $3,85 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ para $T = 300 \text{ K}$.



Figura V. 17 - a) Esquema de dois átomos de cobre acoplados a baixa temperatura com níquel e b) Esquema de dois átomos de cobre acoplados a alta temperatura com níquel.

Os átomos de cobre a baixa temperatura estão acoplados fortemente com o átomo de níquel (Figura V.17b). Sabendo-se que o cobre possui um elétron desemparelhado e um do níquel, a resultante é de dois elétrons desemparelhados. A resultante será de um elétrons desemparelhado. O valor teórico para baixas temperaturas é de $0,375 \text{ emu k mol}^{-1}$. Com o resfriamento da amostra, observa-se um decréscimo de $\chi_M T$ e um valor de $0,78 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ é alcançado para $T = 4,16 \text{ K}$. De acordo com o perfil da curva podemos dizer que o composto $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ não segue a Lei de Curie, e que a interação existente é do tipo antiferromagnética.

A curva de magnetização em função do campo foi obtida a 4 K . Não se pode observar uma tendência à saturação da magnetização quando o campo aplicado atinge valores por volta de 50 kOe , como mostra a Figura V.18.

A magnetização de saturação, M_S , calculada de acordo com a equação II.4 (Cap. II), para o composto $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ é $M_S = 3 N\beta$, para dois íons $\text{Cu}(\text{II})$ ($S = 1/2$) e um íon $\text{Ni}(\text{III})$ com spin $S = 1/2$ e $g = 2$. Considerando um forte acoplamento antiferromagnético, a resultante seria de um spin $S = 1/2$ (figura V.15b) e $M_S = 1 N\beta$.

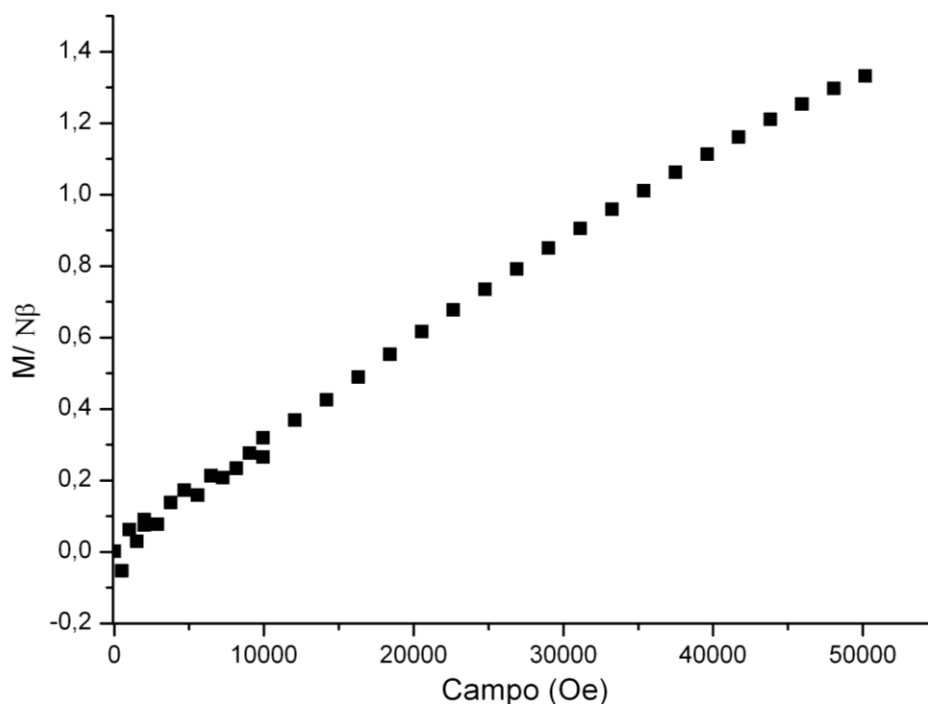


Figura V. 18 – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 4K para o composto $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

Os valores teóricos distam dos valores experimentais encontrados e não equivalem à fórmula proposta pelas análises elementar. Pela absorção atômica pode-se observar que a porcentagem de níquel é muito acima do esperado. Considerando a possibilidade de alguns íons de níquel estarem fora do composto, justificaria os desvios encontrados nas análises magnéticas

V.3 – Conclusão

Neste capítulo foi desenvolvido os métodos de síntese dos novos compostos mistos cujas fórmulas propostas são $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$: e $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

Os compostos $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica e difração de raios-X de pó. O estudo das propriedades magnéticas ajudaram na identificação do composto e na tentativa de encontrar as causas dos desvios encontrados nas amostras. Possíveis impurezas podem também ter causado erros uma vez que as medidas foram feitas com pó. Tentativa de obtenção de monocristal desses compostos por eletrocristalização são perspectiva desse trabalho.

O composto $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ foi caracterizado por análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho. Pela quantidade de amostra não foi possível fazer análise termogravimétrica, não sendo possível analisar a quantidade de solvente. Tentativa de obtenção de monocristal desse composto por eletrocristalização são perspectivas desse trabalho.

O composto $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica e difração de raios-X de pó. O composto não apresenta cristalinidade aparente o que impossibilita a análise por difração de raios-X de monocristal.

V.4 – Referências

- (1) Steimecke, G.; Hoyer, E. *Zeitschrift Fur Chemie* **1979**, *19*, 268-268.
- (2) Wocadlo, S.; Massa, W.; Folgado, J. V. *Inorganica Chimica Acta* **1993**, *207*, 199-206.
- (3) Lerner, E. I.; Lippard, S. J. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 5397-5398.
- (4) Castro, I.; Faus, J.; Julve, M.; Amigo, J. M.; Sletten, J.; Debaerdemaeker, T. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1990**, 891-897.
- (5) Casellas, H.; Mandonnet, A.; Caneschi, A.; Gatteschi, D. *Journal De Physique Iv* **2004**, *114*, 617-619.
- (6) Dias, M. C.; Stumpf, H. O.; Sansiviero, M. T. C.; Pernaut, J. M.; Matencio, I.; Knobel, M.; Cangussu, D. *Quimica Nova* **2007**, *30*, 904-908.
- (7) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; fourth ed.; Wiley: New York, 1986.
- (8) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993.

Capítulo VI
Considerações Finais

Considerações Finais

Neste trabalho foram realizadas as sínteses de compostos trinucleares e sistemas bimetálicos e os estudos de suas propriedades magnéticas. Também foram sintetizados novos complexos na tentativa de utilização de ligante em ponte.

Inicialmente, para a síntese dos trinucleares, foram preparados os precursores do tipo $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{opba})]^{1-}$ e os blocos construtores $[\text{Cu}(\text{bpca})]^{+1}$ e $[\text{Fe}(\text{bpca})]^{+2}$, onde *opba*=orto-fenilenobis(oxamato) e *bpca*= ânion bis(2-piridilcarbonil)-amida. Foi possível a obtenção de quatro compostos trinucleares inéditos a partir das reações utilizando os precursores, como segue: $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\cdot\text{NO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\cdot\text{Cl}_3$. Os compostos $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot\text{DMSO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\cdot\text{NO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ apresentam interação antiferromagnética entre seus íons metálicos e possuem, a 300 K, valores de χ_{MT} iguais a 1,129 e 2,17 $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$, respectivamente. Os valores M_{S} obtidos a partir de medidas de magnetização em função do campo foram comparados com os valores calculados. O composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ foi caracterizado por difração de raios-X de monocristal onde foi possível a determinação de sua fórmula estrutural. O composto $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\cdot\text{Cl}_3$ foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios-X de pó, que ajudou na identificação da fórmula molecular.

Dois novos compostos contendo $[\text{Cu}(\text{bpca})]^{+1}$ e o ligante *opba*, $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{opba})]$, foram sintetizados e suas estruturas foram determinadas por difração de raios-X de monocristal.

Na etapa subsequente, foram preparados também os precursores $[\text{Ni}(\text{dmit})]^{-2}$, $[\text{Ni}(\text{dmit})]^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{bpca})_2]^{+1}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{pia})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$, onde *dmit*=1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato e *pia*=2-carboxiamida piridina. A partir deles foi possível a obtenção de quatro sistemas bimetálicos inéditos: $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Os compostos $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ apresentam interação ferromagnética e antiferromagnética, respectivamente, entre

seus íons metálicos e possuem, a 300 K, valores de χ_{MT} iguais a 0,26 e 3,85 $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$, respectivamente. Os compostos $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{pia})][\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot \text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ apresentam interação ferromagnética e antiferromagnética, respectivamente, entre seus íons metálicos e possuem, a 300 K, valores de χ_{MT} iguais a 1,129 e 2,17 $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$, respectivamente. Os valores de M_S obtidos experimentalmente a partir de medidas de magnetização em função do campo foram comparados com os valores calculados. Esses compostos também foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica e raios-X de pó. Os compostos $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ foram caracterizados por análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho e o segundo ainda foi caracterizado por análise termogravimétrica e difração de raios-X de pó.

A determinação da estrutura cristalina dos compostos trinucleares, que ainda não foram determinadas, pode ser feita através de novas tentativas de obtenção de monocristais apropriados para as medidas ou ainda através de métodos teóricos desenvolvidos para resolução da estrutura através do difratograma de raios-X de pó.

Estudos de condutividade e obtenção de monocristais a partir de eletrocristalização serão feitos para melhor entendimento dos sistemas bimetálicos contendo dmit.

A caracterização magnética dos compostos $[\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Mn}(\text{opba})]\cdot \text{Cl}_3$, $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{opba})]$, $[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{bpca})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ também se fazem necessárias, para estudos da correlação entre estruturas e propriedades.

Anexos

Anexo I – Caracterizações dos ligantes e pré-ligantes.

Anexo I.1- Caracterização do pré-ligante Et₂H₂(opba):

A caracterização de Et₂H₂(opba) foi realizada utilizando-se técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia por absorção na região do infravermelho (IV) e ponto de fusão.

O composto apresentou ponto de fusão em um intervalo de 108,5 a 110,8 °C. A pequena faixa de temperatura indica que o composto apresenta um bom grau de pureza.

Na Figura A.I.1 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de Et₂H₂(opba) e na Tabela A.I.1 é apresentada a atribuição das principais bandas.

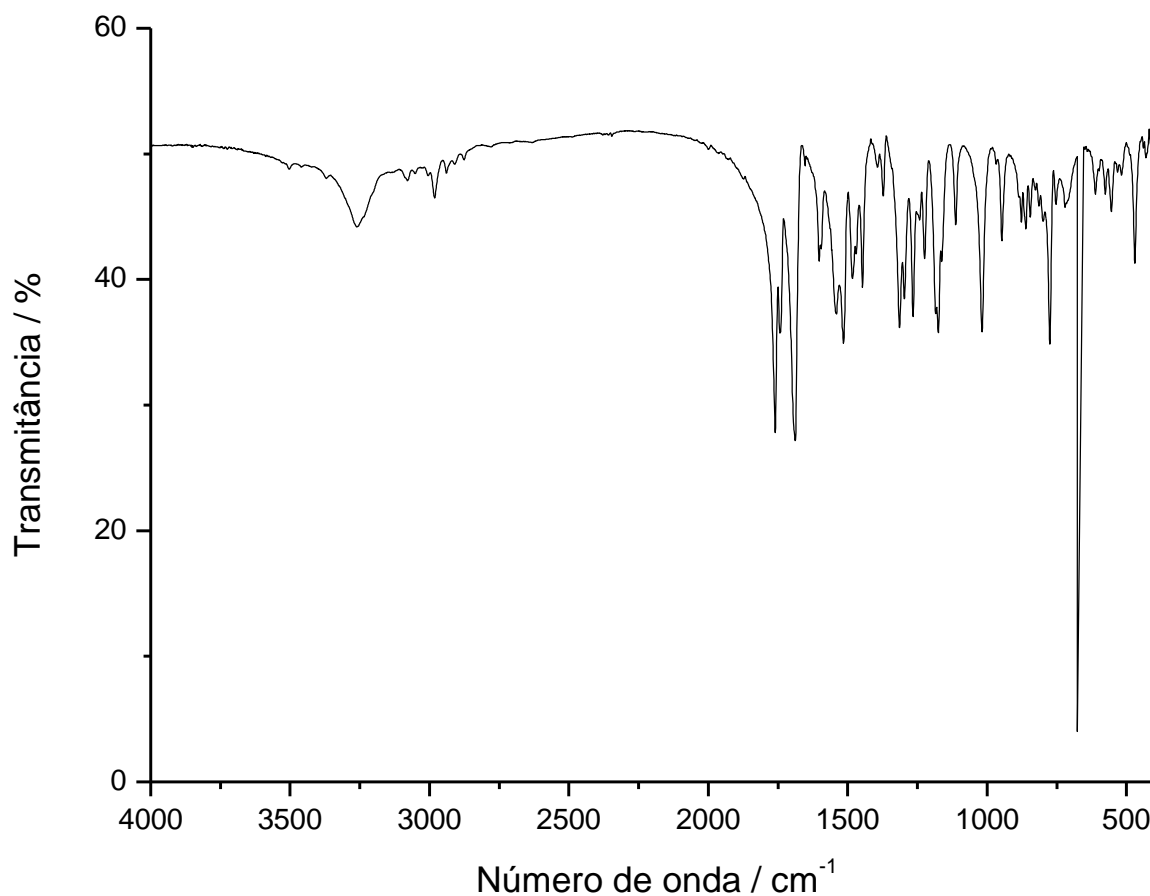


Figura A.I.1 – Espectro de absorção na região do infravermelho de Et₂H₂(opba)].

Tabela A.I.1 – Atribuição das principais bandas de Et₂H₂(opba)] no espectro de IV

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3260	Amidas secundárias / ν N-H
3080-2900	ν C-H de aromático
1763	ν de C=O de éster
1687	ν de C=O de amida
1500-1550	ν C=C de anel aromático
1300-1000	ν C-O
1180	ν assimétrico de O-C=C
1262	δ N-H
750	δ fora do plano de C-H de aromático
673	δ assimétrica CH ₂

A Figura A.I.2 mostra o espectro de RMN de ¹H (200 MHz) de Et₂H₂(opba), empregando-se DMSO-d₆ como solvente. Na Tabela A.I.2 estão relacionados os hidrogênios do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.

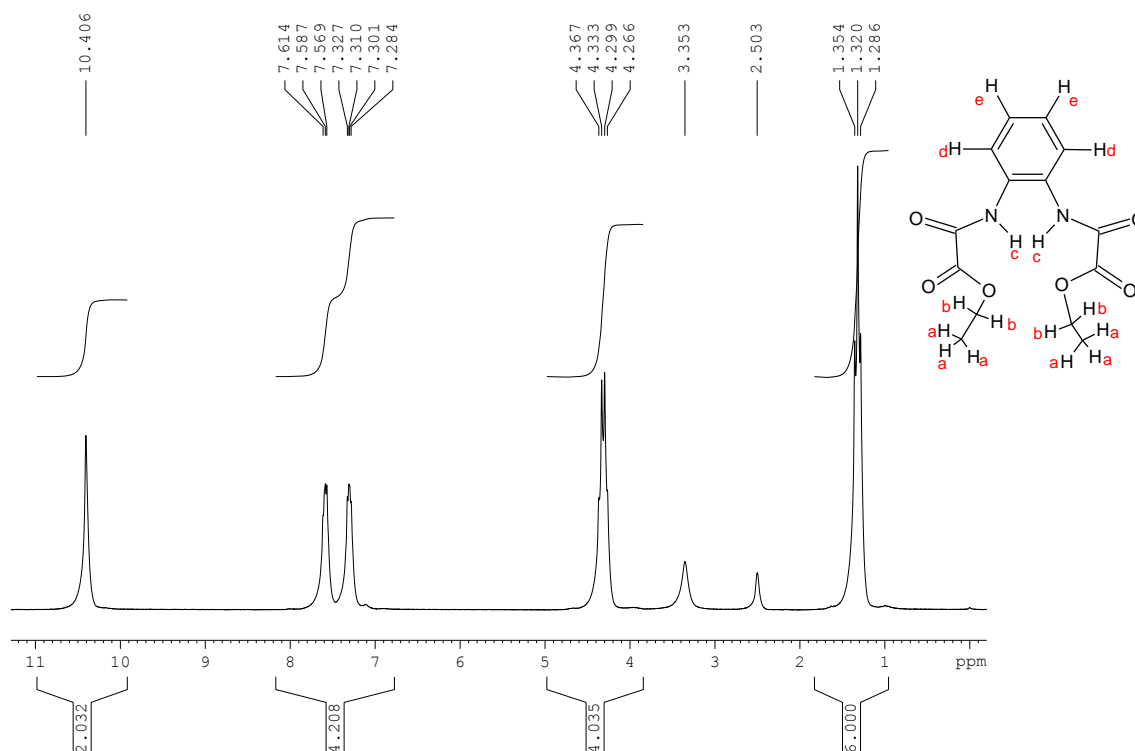


Figura A.I.2 – Espectro de RMN de ¹H de Et₂H₂(opba)].

Anexos

Tabela A.I.2 – Deslocamentos químicos dos hidrogênios de Et₂H₂(opba)] no espectro de RMN de ¹H

Hidrogênios	Deslocamento Químico δ_H
Hidrogênios “a” (grupo CH ₃)	1,32
Hidrogênios “b” (grupo CH ₂)	4,31
Hidrogênios “e” (anel aromático)	7,31
Hidrogênios “d” (anel aromático)	7,59
Hidrogênios “c” (grupo NH)	10,41

A Figura A.I.3 mostra o espectro de RMN de ¹³C de Et₂H₂(opba). Na Tabela A.I.3 estão relacionados os carbonos do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.

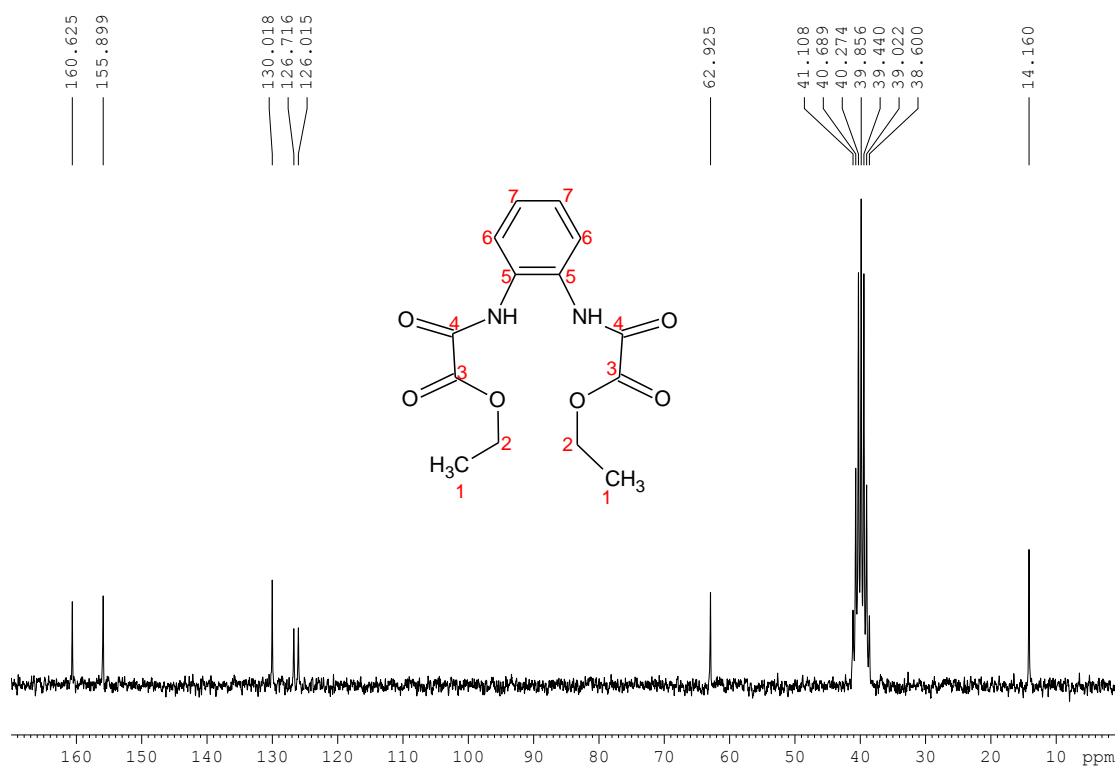


Fig. A.I.3 – Espectro de RMN de ¹³C de Et₂H₂(opba)].

Tabela A.I.3 – Deslocamentos químicos dos carbonos de Et₂H₂(opba)] no espectro de RMN de ¹³C

Carbonos	Deslocamento Químico δ_C
Carbono 1	14,16
Carbono 2	62,92
Carbonos 6 e 7 (aromáticos)	126,02 e 126,72
Carbono 5	130,02
Carbonos 4 (amida)	155,90
Carbonos 3 (éster)	160,62

Anexo I.2: Caracterização do ligante Hbpca:

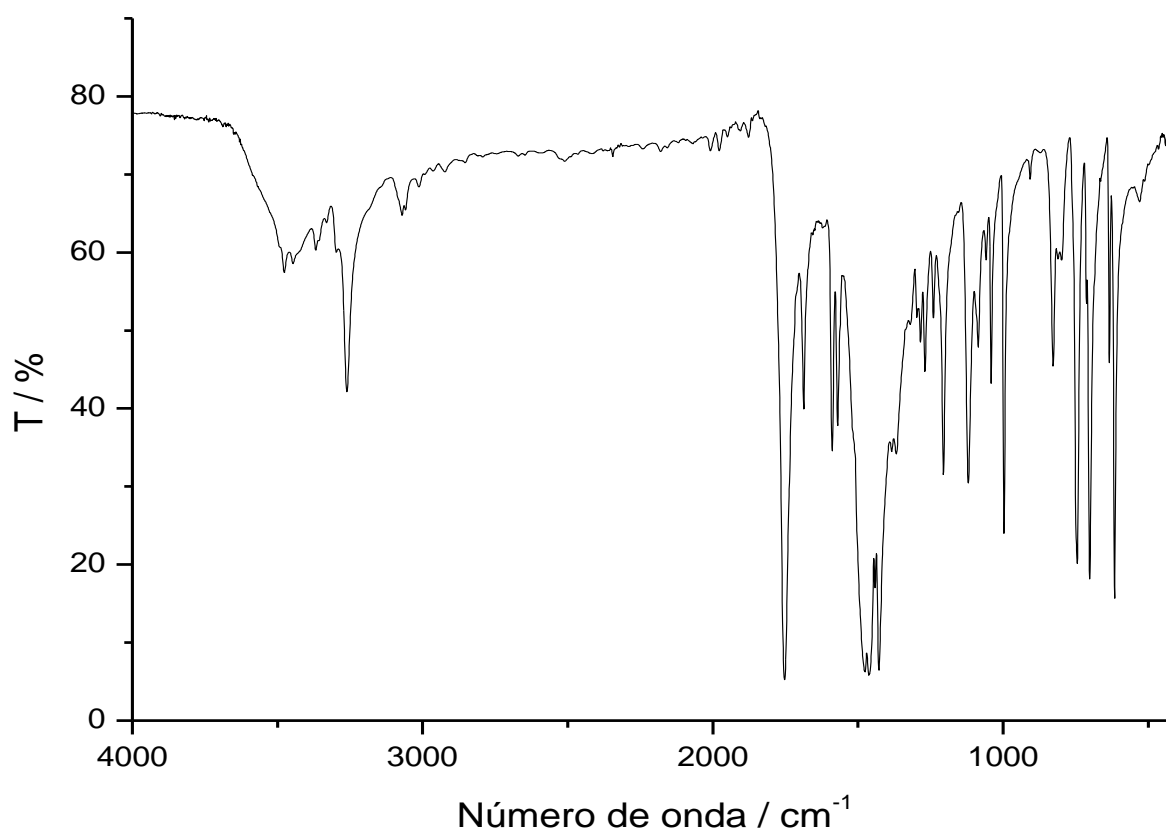
A caracterização do Hbpca foi realizada utilizando-se técnicas de análise elementar, ponto de fusão, e espectroscopia por absorção na região do infravermelho. O resultado da análise elementar está indicado na tabela A.I.4

O composto fundiu em um intervalo de 138 a 139°C.

Tabela A.I.4– Análise elementar do ligante Hbpca.

<i>Fórmula determinada</i>		%C	%H	%N
$C_{12}H_9N_3O_2$	Calculado	63.43	3.99	18.49
MM = 227.219 g.mol ⁻¹	Experimental	61.20	4.11	18,83

Na Figura A.I.4 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de Hbpca e na Tabela A.I.5 é apresentada a atribuição das principais bandas.



.Figura A.I.4: Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante Hbpca.

Tabela A.I.5: Tentativas de atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do composto Hbpca.

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuições
3286	v N-H, amida.
2923	v C-H aromático
1753	v C=O de amida
1684	v C=N de amida
1482	v C=N de anel aromático
1430	v C=C de anel aromático

Anexo II – Caracterização dos precursores.

Os precursores foram caracterizados utilizando técnicas de análise elementar, ponto de fusão e espectroscopia por absorção na região do infravermelho.

Anexo II.1- Caracterização do $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$:

Na Figura A.II.1 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ e na Tabela A.II.1 é apresentada a atribuição das principais bandas.

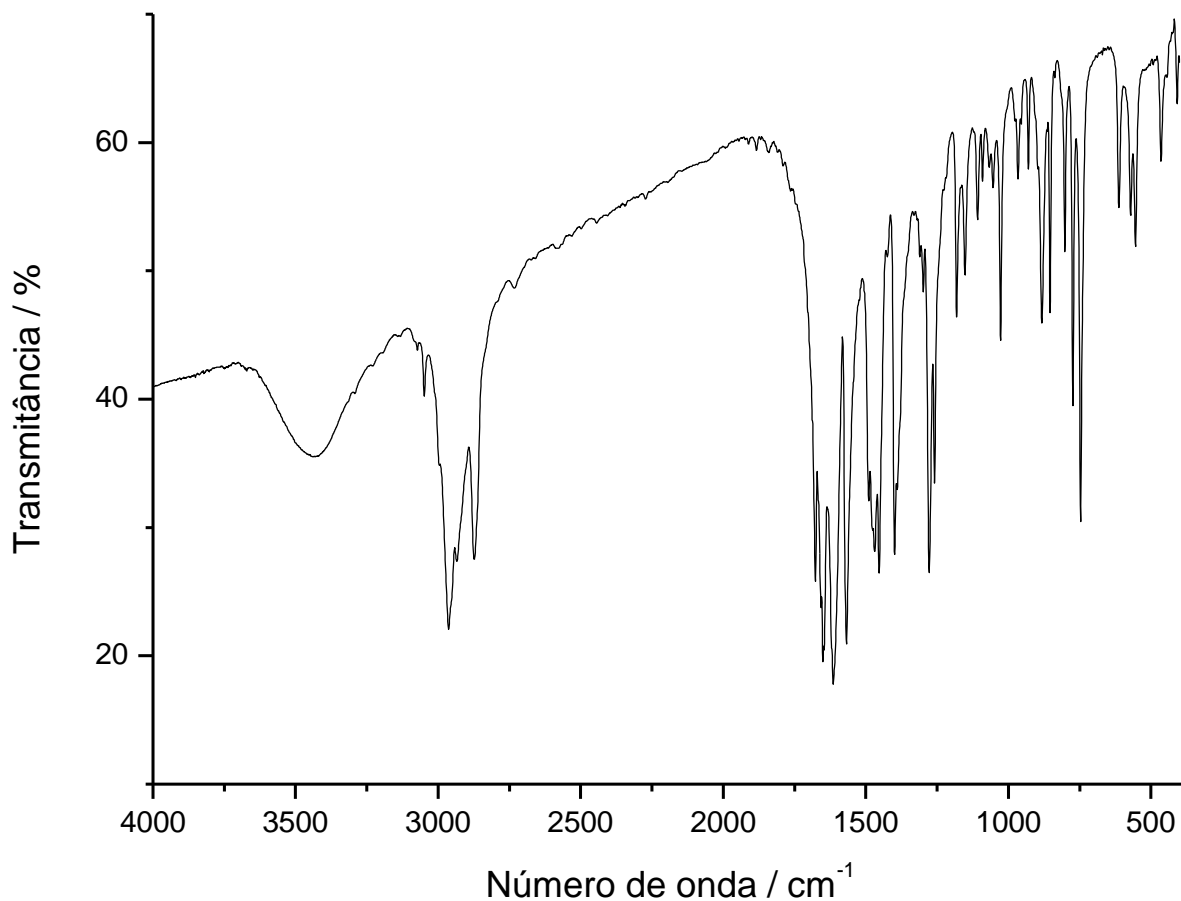


Figura A.II.1 – Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$.

Tabela A.II.1 – Atribuição das principais bandas do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ no espectro de IV

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3048-2875	ν C-H aromático
1650	ν de C=O de éster
1612	ν de C=O de amida
1400	ν de C=C de anel aromático
1300 a 1000	ν C-O
780	δ fora do plano de C-H de aromático
661	δ assimétrica de C-H ₂

Anexo II.2- Caracterização do $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mn}(\text{opba})]$:

Na Figura A.II.2 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mn}(\text{opba})]$ e na Tabela A.II.2 é apresentada a atribuição das principais bandas.

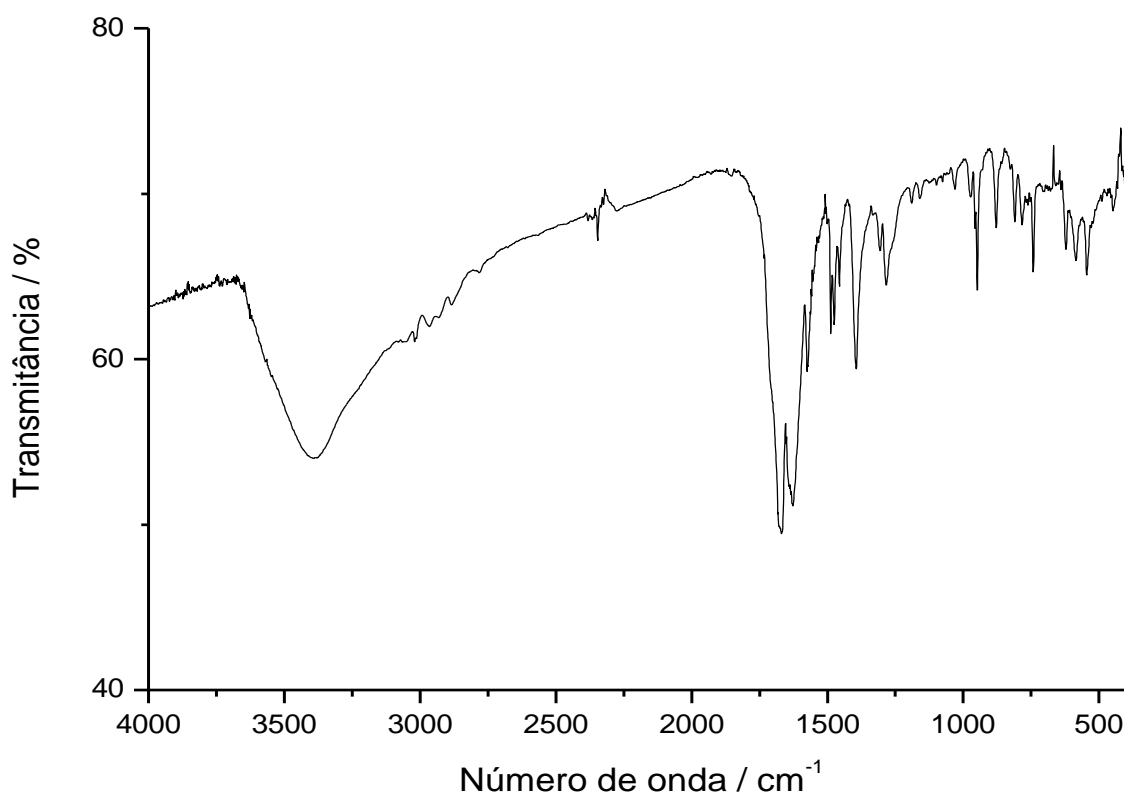


Figura A.II.2 – Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mn}(\text{opba})]$.

Tabela A.II.2 – Atribuição das principais bandas do precursor (Me₄N)[Mn(opba)] no espectro de IV

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3048-2875	ν(C-H) aromático
1669	ν(C=O) éster
1627	ν (C=O) amida
1488	ν(C=C) anel aromático
1300 a 1000	ν (C-O)
783	δ fora do plano de C-H de aromático
621	δ assimétrica de C-H ₂

Anexo II.3- Caracterização do (Ph₄P)[Mn(opba)]:

Na Figura A.II.3 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de (Ph₄P)[Mn(opba)] e na Tabela A.II.3 é apresentada a atribuição das principais bandas.

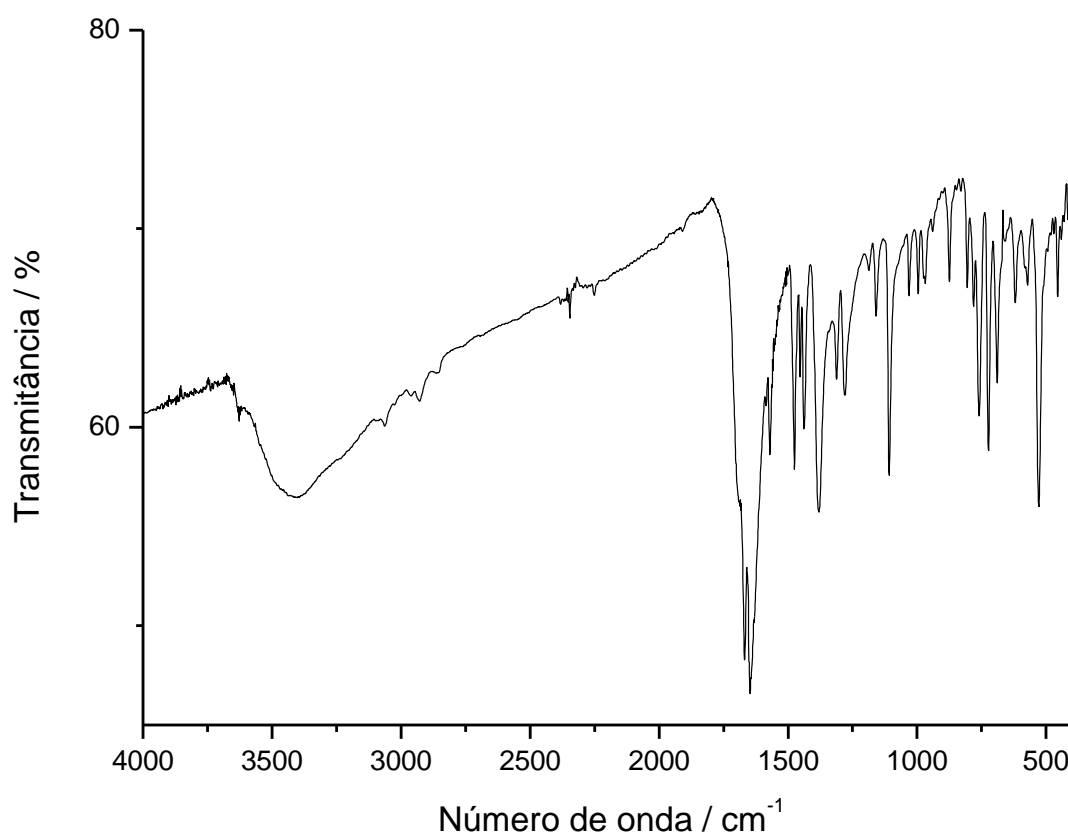


Figura A.II.3 – Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor (Me₄N)[Mn(opba)].

Tabela A.II.3 – Atribuição das principais bandas do precursor (Me₄N)[Mn(opba)] no espectro de IV

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3062-2250	ν(C-H) aromático
1667	ν(C=O) éster
1642	ν (C=O) amida
1475	ν(C=C) anel aromático
1300 a 1000	ν (C-O)
782	δ fora do plano de C-H de aromático
620	δ assimétrica de C-H ₂

Anexo II.4- Caracterização do [Bu₄N]₂[Ni(dmit)₂]:

O composto [Bu₄N]₂[Ni(dmit)₂] fundiu em um intervalo de 196 a 198°C. O resultado da análise elementar está indicado na tabela A.II.4

Tabela A.II.4 – Análise elementar do ligante [Bu₄N]₂[Ni(dmit)₂].

Fórmula determinada		%C	%H	%N
C ₃₈ H ₇₂ N ₂ S ₁₀ Ni	Calculado	48,76	7,75	2,99
MM = 935,70 g mol ⁻¹	Experimental	47.58	8.20	2.96

Na Figura A.II.4 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de (Bu₄N)₂[Ni(dmit)₂] e na Tabela A.II.5 é apresentada a atribuição das principais bandas. A linha base do espectro foi ajustada.

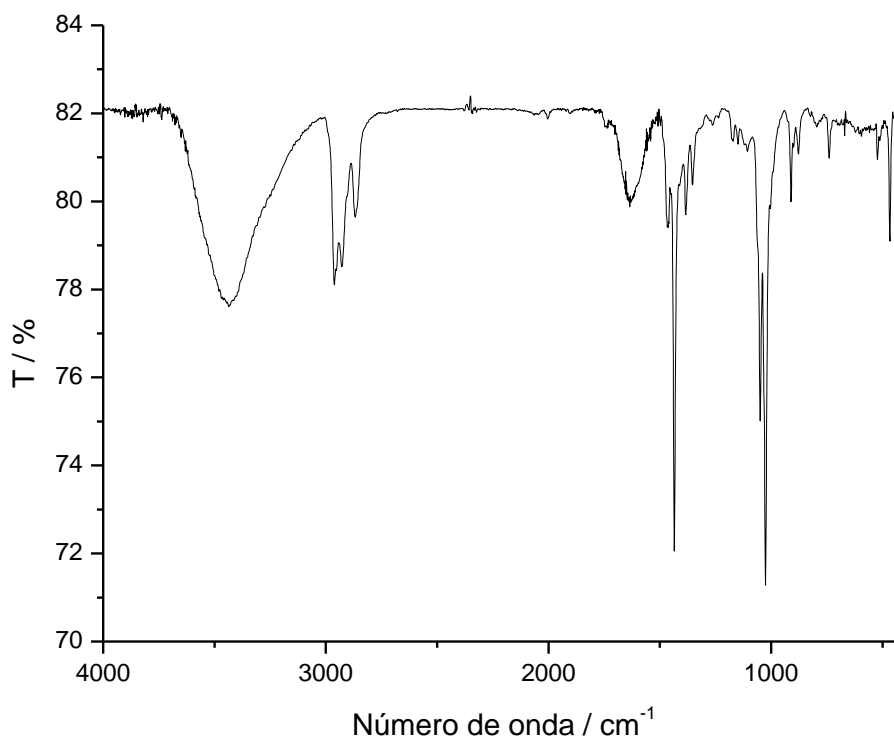


Figura A.II.4: Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Tabela A.II.5: Tentativas de atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
2957	ν_{as} de CH_3
2861	ν_{ass} de CH_2
1461	ν de $\text{C}=\text{S}$
1023	ν de $\text{C}-\text{N}$
738	ν de $\text{C}-\text{S}$
467	ν de $\text{Ni}-\text{S}$

Anexo II.5- Caracterização do $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$:

O composto $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ fundiu em um intervalo de 190 a 192°C.

O resultado da análise elemental está indicado na tabela A.II.6.

Tabela A.II.6– Análise elemental do ligante $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

<i>Fórmula determinada</i>		%C	%H	%N
$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{NS}_{10}\text{Ni}$	Calculado	38.08	5.23	2.02
$\text{MM} = 693.77 \text{ g mol}^{-1}$	Experimental	38.30	5.60	1.90

Na Figura A.II.5 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e na Tabela A.II.7 é apresentada a atribuição das principais bandas.

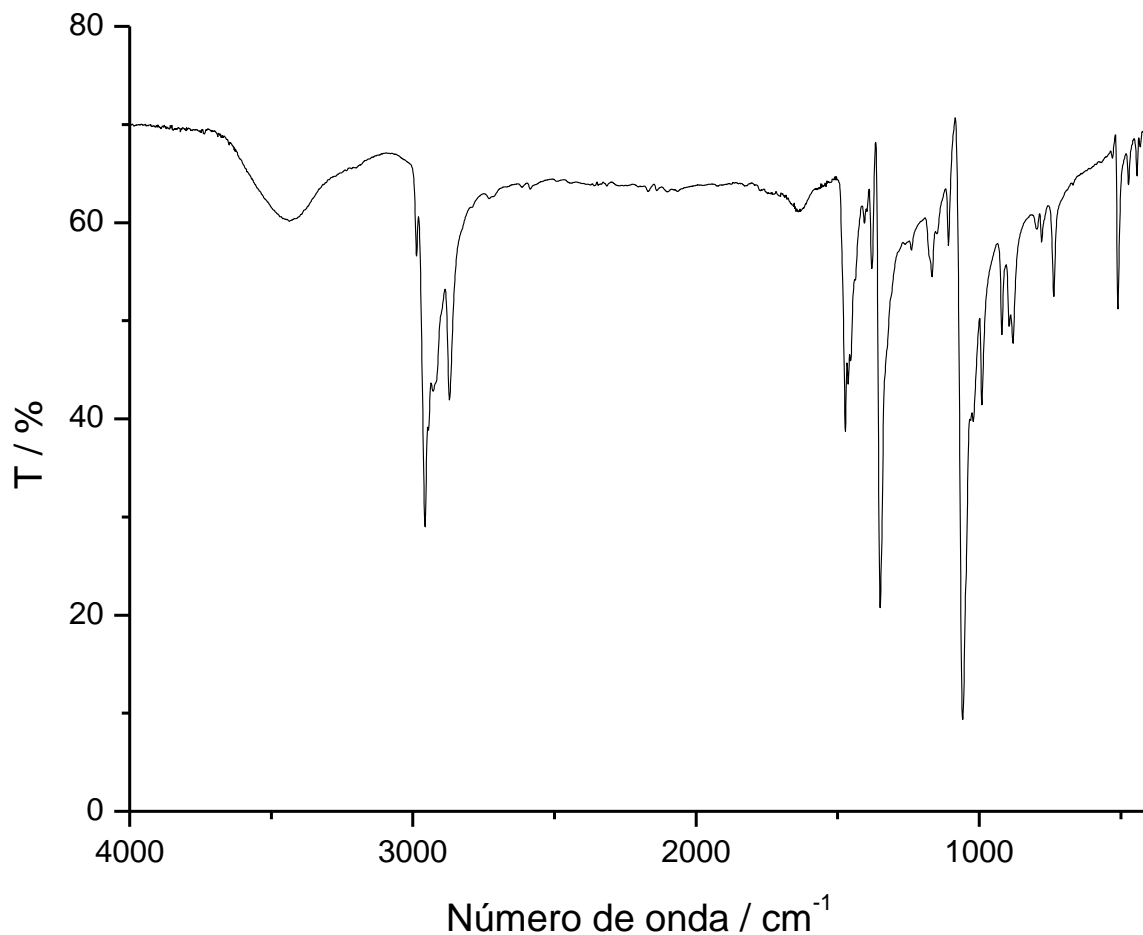


Figura A.II.5: Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante precursor $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Tabela A.II.7: Tentativas de atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Número de onda (cm^{-1})	absorções
2956	ν_{as} de CH_3
2861	ν_{as} de CH_2
1347	ν de $\text{C}=\text{S}$
733	ν de $\text{C}-\text{S}$
504	ν_{as} de $\text{Ni}-\text{S}$

Anexo II.6- Caracterização do $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Na Figura A.II.6 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e na Tabela A.II.8 é apresentada a atribuição das principais bandas.

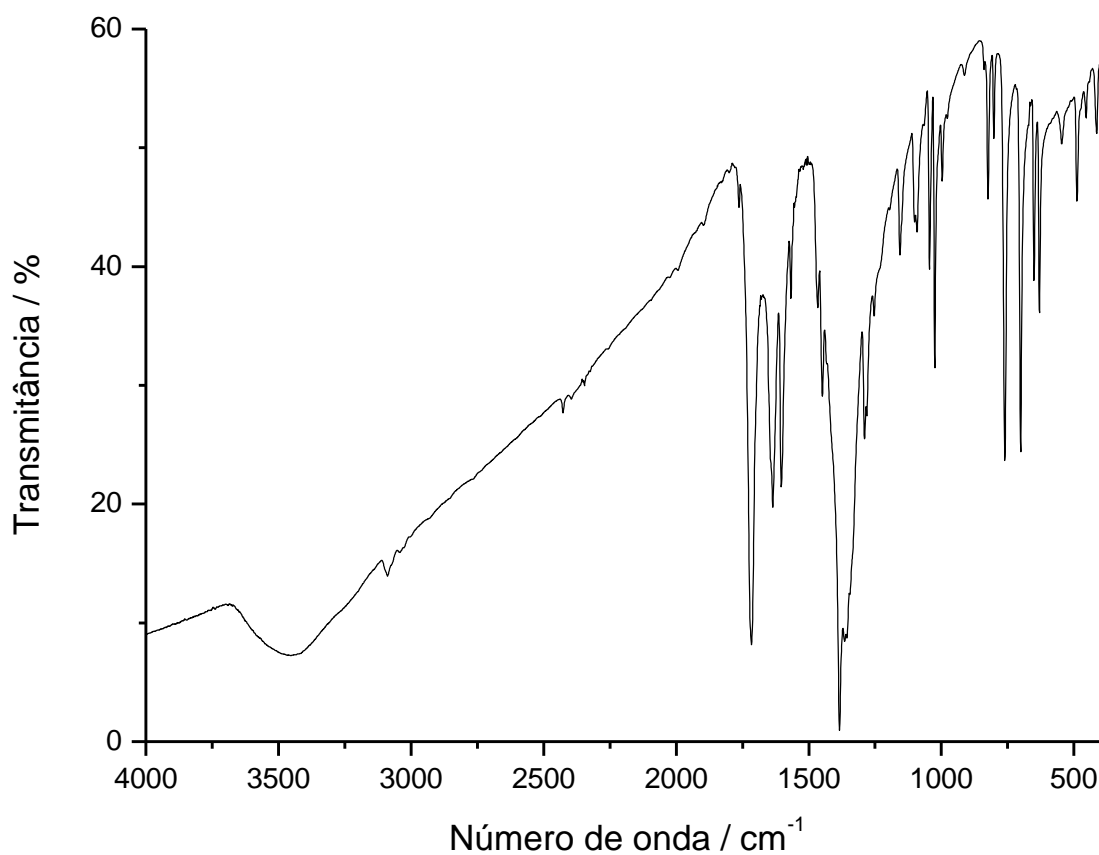


Figura A.II.6: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela A.II.8: Tentativas de atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3446	$\nu(\text{O-H})$ água
2430, 1384, 824	nitrato
1716	$\nu(\text{C=O})$ bpca
1635	$\nu(\text{C=N})$
1465	$\nu(\text{C=C})$ aromático
760	δ fora do plano de C-H de aromático
545	$\nu(\text{Cu-O})$

Anexo II.7- Caracterização do $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$:

O composto $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ fundiu em um intervalo de 294 a 295°C.

O resultado da análise elementar está indicado na tabela A.II.9.

Tabela A.II.9: Análise elementar do composto $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

<i>Fórmula determinada</i>		%C	%H	%N
$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{FeN}_3\text{O}_4$	Calculado	41.99	3.76	9.79
MM = 429.06g mol ⁻¹	Experimental	38.35	3.79	10.24

Na Figura A.II.7 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ e na Tabela A.II.10 é apresentada a atribuição das principais bandas.

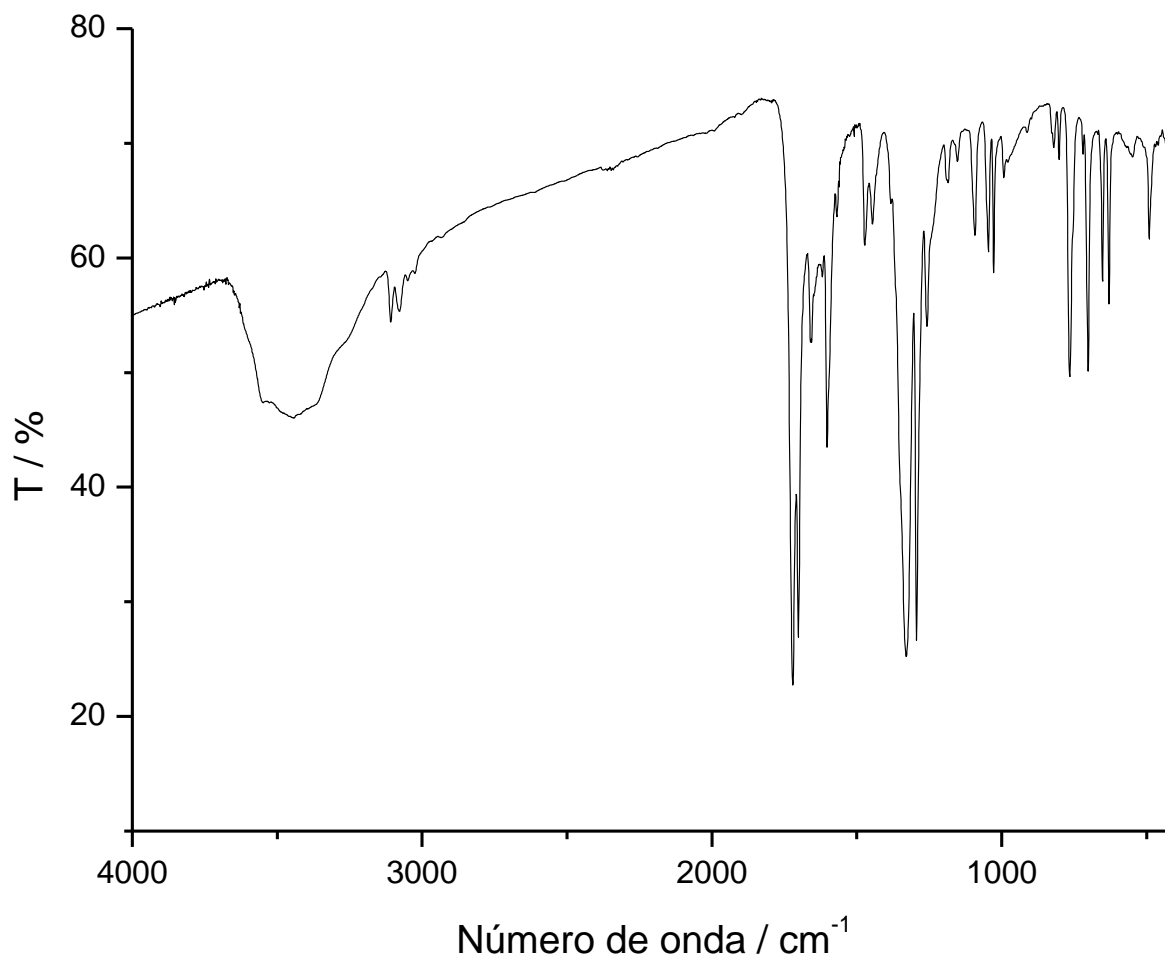


Figura A.II.7: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}]$.

Tabela A.II.10: Tentativas de atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do $[\text{Fe}(\text{bpca})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}]$.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3108	ν de C-H aromático
1724	ν de C=O
1700	ν de C=N
1472	ν de C=C aromático
765	ν de C-H de anel aromático
652	ν de Fe-N

Anexo III – Dados das Medidas Magnéticas

Anexo III.1- Cálculo da suscetibilidade diamagnética do composto [Cu(bpca)]₂[Cu(opba)]·DMSO·3H₂O

As correções diamagnéticas foram feitas de acordo com as Tabelas de Pascal. Cada elemento apresenta um valor de diamagnetismo, assim toma-se este valor, acrescentando-se ao mesmo um valor associado à presença de ligações. Cálculo para [Cu(bpca)]₂[Cu(opba)]·DMSO·3H₂O:

Fórmula – C₃₆H₃₂Cu₃N₈O₁₄S

$$36 \text{ C} = 36 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -2,16 \cdot 10^{-4}$$

$$26 \text{ H} = 26 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -7,62 \cdot 10^{-5}$$

$$3\text{Cu}^{2+} = -3,30 \cdot 10^{-5}$$

$$4 \text{ N (anel)} = 4 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -1,84 \cdot 10^{-5}$$

$$2 \text{ N (diamida)} = 2 \times (-2,11 \cdot 10^{-6}) = -4,22 \cdot 10^{-6}$$

$$2 \text{ N (monoamida)} = 2 \times (-1,54 \cdot 10^{-6}) = -3,08 \cdot 10^{-6}$$

$$11 \text{ O} = 11 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -5,07 \cdot 10^{-6}$$

$$26 \text{ C (aromático)} = 26 \times (-0,24 \cdot 10^{-6}) = -6,24 \cdot 10^{-6}$$

$$1 \text{ S} = 1 \times (-1,50 \cdot 10^{-6}) = -1,50 \cdot 10^{-6}$$

$$3 \text{ H}_2\text{O} = 3 \times (-1,30 \cdot 10^{-5}) = -3,90 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Total} = -4,48 \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$$

Anexo III.2- Cálculo da suscetibilidade diamagnética do composto [Cu(bpca)]₂[Mn(opba)]NO₃·7H₂O

Fórmula – C₃₄H₃₄Cu₂MnN₉O₂₀

$$34\text{C} = 34 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -2,04 \cdot 10^{-4}$$

$$20 \text{ H} = 20 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -5,85 \cdot 10^{-5}$$

$$2\text{Cu}^{2+} = -2,20 \cdot 10^{-5}$$

$$1\text{Mn}^{3+} = -1,00.10^{-5}$$

$$4\text{ N (anel)} = 4 \times (-4,61.10^{-6}) = -1,84.10^{-5}$$

$$2\text{ N (diamida)} = 2 \times (-2,11.10^{-6}) = -4,22.10^{-6}$$

$$2\text{ N (monoamida)} = 2 \times (-1,54.10^{-6}) = -3,08.10^{-6}$$

$$10\text{ O} = 10 \times (-4,61.10^{-6}) = -4,61.10^{-6}$$

$$26\text{ C (aromático)} = 26 \times (-0,24.10^{-6}) = -6,24.10^{-6}$$

$$1\text{ (NO}_3\text{)}^{1-} = 1 \times (-1,89.10^{-5}) = -1,89.10^{-5}$$

$$7\text{ H}_2\text{O} = 7 \times (-1,30.10^{-5}) = -9,10.10^{-5}$$

$$\text{Total} = -4,53.10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$$

Anexo III.3- Cálculo da suscetibilidade diamagnética do composto (Bu₄N)[Fe(bpca)₂][Ni(dmit)₂]-2H₂O

Fórmula – C₄₆H₅₆FeN₇NiO₆S₁₀

$$46\text{C} = 46 \times (-6,00.10^{-6}) = -2,76.10^{-4}$$

$$52\text{ H} = 52 \times (-2,93.10^{-6}) = -1,52.10^{-5}$$

$$1\text{Fe}^{3+} = -1,30.10^{-5}$$

$$1\text{Ni}^{2+} = -1,20.10^{-5}$$

$$4\text{ N (anel)} = 4 \times (-4,61.10^{-6}) = -1,84.10^{-5}$$

$$2\text{ N (diamida)} = 2 \times (-2,11.10^{-6}) = -4,22.10^{-6}$$

$$1\text{ N} = 1 \times (-5,57.10^{-6}) = -5,57.10^{-6}$$

$$10\text{ S} = 10 \times (1,50.10^{-6}) = 1,50.10^{-5}$$

$$4\text{ O} = 4 \times (-4,61.10^{-6}) = -1,84.10^{-6}$$

$$16\text{ C (aromático)} = 16 \times (-0,24.10^{-6}) = -3,84.10^{-6}$$

$$2\text{ H}_2\text{O} = 2 \times (-1,30.10^{-5}) = -2,60.10^{-5}$$

$$\text{Total} = -5,45.10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$$

Anexo III.4 Cálculo da suscetibilidade diamagnética do composto [Cu(pia)][Cu(bpca)₂][Ni(dmit)₂]·NO₃·2CH₃OH

Fórmula – C₄₄H₃₈Cu₂N₁₁NiO₁₁S₁₀

$$44 = 44 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -2,64 \cdot 10^{-4}$$

$$38 \text{ H} = 38 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -1,11 \cdot 10^{-5}$$

$$2\text{Cu}^+ = -1,30 \cdot 10^{-5}$$

$$1\text{Ni}^{3+} = -1,20 \cdot 10^{-5}$$

$$6 \text{ N (anel)} = 6 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -2,77 \cdot 10^{-5}$$

$$2 \text{ N (diamida)} = 2 \times (-2,11 \cdot 10^{-6}) = -4,22 \cdot 10^{-6}$$

$$2 \text{ N (monoamida)} = 2 \times (-1,54 \cdot 10^{-6}) = -3,08 \cdot 10^{-6}$$

$$10 \text{ S} = 10 \times (1,50 \cdot 10^{-6}) = 1,50 \cdot 10^{-5}$$

$$8 \text{ O} = 8 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -3,69 \cdot 10^{-6}$$

$$36 \text{ C (aromático)} = 16 \times (-0,24 \cdot 10^{-6}) = -3,84 \cdot 10^{-6}$$

$$1 (\text{NO}_3)^{1-} = 1 \times (-1,89 \cdot 10^{-5}) = -1,89 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Total} = -5,35 \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$$

Anexo IV - Dados cristalográficos:

Anexo IV.1- Dados cristalográficos do [Cu(bpca)]₂[Cu(opba)(H₂O)]·H₂O

Tabela A.IV.1 – Coordenadas atômicas (Åx10⁴) e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes (Å²x10³) para do [Cu(bpca)]₂[Cu(opba)(H₂O)]·H₂O, U(eq) é definida como um terço do traço do tensor ortogonalizado U^{ij}.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	7271(1)	7842(1)	1071(1)	33(1)
Cu(2)	10686(1)	4804(1)	2244(1)	39(1)
Cu(3)	13355(1)	1564(1)	4289(1)	29(1)
O(1)	7464(2)	11141(2)	-1153(2)	74(1)
O(2)	12378(2)	-1676(1)	6679(2)	69(1)
C(39)	15676(3)	2404(3)	5947(3)	72(1)
O(4)	12437(1)	4266(1)	1870(1)	42(1)
O(5)	7485(1)	6490(1)	2433(1)	36(1)
O(6)	11564(1)	2500(1)	4983(1)	32(1)
O(8)	9124(1)	7125(1)	101(1)	41(1)
O(9)	13540(1)	2959(1)	2820(1)	33(1)
O(10)	10569(2)	5972(1)	711(1)	50(1)
N(12)	12396(2)	678(2)	4010(2)	34(1)
C(40)	7066(2)	4520(2)	6207(2)	41(1)
C(44)	5113(2)	5759(2)	815(2)	52(1)
C(38)	12101(2)	-387(2)	4888(2)	38(1)
N(1)	6174(2)	7184(2)	711(2)	38(1)
O(11)	14090(2)	-786(2)	7134(2)	69(1)
N(5)	13305(2)	120(2)	5628(2)	36(1)
C(35)	4588(3)	6562(3)	48(3)	58(1)
N(7)	6929(2)	9224(2)	-110(2)	40(1)
N(8)	14447(2)	1997(2)	4831(2)	36(1)
C(1)	11394(2)	-1114(2)	4900(3)	56(1)
C(2)	9051(3)	10594(2)	1336(2)	55(1)
C(3)	9033(2)	9488(2)	2162(2)	51(1)
N(9)	9050(2)	5322(1)	2965(1)	32(1)
O(14)	10072(2)	3324(2)	2004(2)	68(1)
N(2)	8027(2)	8905(2)	1312(2)	36(1)

Anexos

N(10)	10498(2)	3907(1)	3890(2)	32(1)
(continuação da Tabela A.IV.1)				
C(8)	7436(2)	10198(2)	-358(2)	45(1)
O(12)	5706(2)	9950(2)	-1261(2)	63(1)
C(10)	4897(2)	7677(3)	-419(2)	54(1)
C(11)	15635(3)	3235(3)	4878(3)	69(1)
C(12)	11249(3)	340(3)	3095(3)	57(1)
C(13)	5900(2)	6095(2)	1124(2)	45(1)
C(14)	9359(2)	4031(2)	4742(2)	28(1)
C(15)	7837(2)	3733(2)	6714(2)	42(1)
C(16)	10971(3)	-749(3)	3992(3)	64(1)
C(17)	8552(2)	4826(2)	4233(2)	28(1)
C(18)	8981(2)	3488(2)	5992(2)	34(1)
C(19)	7418(2)	5071(2)	4967(2)	35(1)
C(20)	12619(2)	-734(2)	5843(2)	44(1)
C(21)	8043(2)	9982(2)	514(2)	39(1)
C(22)	8544(2)	10843(2)	502(2)	51(1)
C(23)	15011(2)	3005(2)	4339(3)	48(1)
C(24)	5693(2)	7970(2)	-72(2)	41(1)
C(25)	9494(2)	6414(2)	890(2)	36(1)
C(26)	12557(2)	3515(2)	2812(2)	29(1)
C(27)	15125(3)	1351(3)	6444(3)	60(1)
C(28)	11970(2)	1030(2)	3128(2)	43(1)
C(29)	11444(2)	3247(2)	4050(2)	28(1)
C(30)	14522(2)	1178(2)	5857(2)	40(1)
C(31)	8520(2)	8668(2)	2127(2)	42(1)
C(32)	6097(2)	9171(2)	-559(2)	44(1)
C(33)	13943(2)	48(2)	6302(2)	44(1)
C(34)	8561(2)	6050(2)	2219(2)	29(1)
O(7A)	7100(10)	3614(8)	1451(7)	80(4)
O(7B)	7759(16)	3900(6)	1615(5)	89(4)

Tabela A.IV.2 – Parâmetros de deslocamentos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Pnma), O expoente do fator de deslocamento anisotrópico tem a seguinte forma: $-2 p^2 [h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a b U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	35(1)	31(1)	30(1)	-8(1)	-20(1)	10(1)
Cu(2)	31(1)	45(1)	24(1)	-5(1)	-12(1)	14(1)
Cu(3)	32(1)	26(1)	30(1)	-9(1)	-19(1)	6(1)

Anexos

O(1)	122(2)	34(1)	59(1)	0(1)	-54(1)	7(1)
(continuação da Tabela A.IV.2)						
O(2)	89(2)	33(1)	56(1)	3(1)	-26(1)	-4(1)
C(39)	71(2)	101(3)	105(3)	-78(2)	-65(2)	38(2)
O(4)	30(1)	46(1)	28(1)	-3(1)	-11(1)	9(1)
O(5)	33(1)	35(1)	29(1)	-6(1)	-15(1)	9(1)
O(6)	35(1)	30(1)	28(1)	-8(1)	-18(1)	9(1)
O(8)	43(1)	40(1)	26(1)	-5(1)	-16(1)	12(1)
O(9)	26(1)	31(1)	31(1)	-6(1)	-13(1)	5(1)
O(10)	38(1)	58(1)	26(1)	-5(1)	-11(1)	18(1)
N(12)	32(1)	34(1)	37(1)	-18(1)	-11(1)	1(1)
C(40)	44(1)	39(1)	31(1)	-16(1)	-8(1)	10(1)
C(44)	50(2)	58(2)	47(2)	-28(1)	-11(1)	-5(1)
C(38)	32(1)	31(1)	43(1)	-18(1)	-8(1)	4(1)
N(1)	34(1)	44(1)	32(1)	-14(1)	-16(1)	7(1)
O(11)	79(1)	66(1)	43(1)	-2(1)	-40(1)	18(1)
N(5)	40(1)	31(1)	32(1)	-10(1)	-18(1)	9(1)
C(35)	48(2)	84(2)	60(2)	-45(2)	-22(1)	1(2)
N(7)	51(1)	33(1)	39(1)	-10(1)	-30(1)	3(1)
N(8)	34(1)	40(1)	43(1)	-22(1)	-26(1)	16(1)
C(1)	48(2)	37(1)	76(2)	-24(1)	-18(1)	-4(1)
C(2)	53(2)	60(2)	55(2)	-33(2)	-9(1)	10(1)
C(3)	49(2)	64(2)	44(2)	-25(1)	-19(1)	-2(1)
N(9)	31(1)	34(1)	22(1)	-7(1)	-11(1)	7(1)
O(14)	70(1)	90(2)	56(1)	-41(1)	-26(1)	3(1)
N(2)	38(1)	34(1)	31(1)	-12(1)	-14(1)	7(1)
N(10)	31(1)	34(1)	25(1)	-7(1)	-14(1)	7(1)
C(8)	56(2)	37(1)	35(1)	-11(1)	-21(1)	14(1)
O(12)	87(1)	61(1)	53(1)	-20(1)	-54(1)	30(1)
C(10)	47(2)	82(2)	49(2)	-39(2)	-30(1)	20(1)
C(11)	62(2)	69(2)	120(3)	-60(2)	-59(2)	0(2)
C(12)	53(2)	72(2)	67(2)	-41(2)	-28(1)	-2(1)
C(13)	45(1)	44(1)	39(1)	-14(1)	-15(1)	1(1)
C(14)	33(1)	25(1)	26(1)	-10(1)	-14(1)	3(1)
C(15)	54(2)	38(1)	22(1)	-10(1)	-11(1)	6(1)
C(16)	58(2)	61(2)	94(2)	-46(2)	-31(2)	-4(1)
C(17)	32(1)	24(1)	25(1)	-7(1)	-13(1)	2(1)
C(18)	45(1)	28(1)	30(1)	-11(1)	-20(1)	10(1)
C(19)	38(1)	31(1)	32(1)	-12(1)	-15(1)	9(1)

Anexos

C(20)	45(1)	33(1)	38(1)	-12(1)	-10(1)	8(1)
(continuação da Tabela A.IV.2)						
C(21)	42(1)	34(1)	32(1)	-14(1)	-11(1)	7(1)
C(22)	59(2)	39(1)	40(1)	-16(1)	-8(1)	-1(1)
C(23)	47(1)	43(1)	72(2)	-31(1)	-38(1)	14(1)
C(24)	38(1)	52(2)	34(1)	-21(1)	-19(1)	15(1)
C(25)	37(1)	34(1)	27(1)	-7(1)	-14(1)	7(1)
C(26)	31(1)	26(1)	28(1)	-6(1)	-14(1)	-2(1)
C(27)	55(2)	92(2)	60(2)	-50(2)	-43(1)	36(2)
C(28)	45(1)	50(1)	40(1)	-21(1)	-19(1)	-2(1)
C(29)	30(1)	25(1)	31(1)	-12(1)	-17(1)	4(1)
C(30)	35(1)	55(2)	39(1)	-27(1)	-23(1)	22(1)
C(31)	44(1)	43(1)	36(1)	-13(1)	-19(1)	4(1)
C(32)	52(2)	52(2)	34(1)	-21(1)	-27(1)	23(1)
C(33)	40(1)	51(2)	30(1)	-13(1)	-17(1)	18(1)
C(34)	30(1)	25(1)	27(1)	-8(1)	-13(1)	5(1)
O(7A)	63(5)	72(4)	48(3)	1(3)	-10(3)	20(4)
O(7B)	110(8)	61(3)	55(3)	-14(2)	-18(3)	22(4)

Tabela A.IV.3 – Coordenadas do átomo de hidrogênio ($\text{\AA} \times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
H(39A)	16072	2548	6336	86
H(40A)	6301	4682	6702	50
H(44A)	4936	4996	1120	62
H(35A)	4028	6352	-152	70
H(1A)	11205	-1846	5518	67
H(2A)	9400	11163	1341	67
H(3A)	9366	9300	2737	61
H(10A)	4575	8231	-965	64
H(11A)	16020	3939	4523	83
H(12A)	10958	606	2479	69
H(13B)	6258	5547	1640	54
H(15A)	7585	3365	7547	50
H(16A)	10498	-1234	3982	77
H(18A)	9499	2961	6338	41
H(19A)	6895	5602	4632	42
H(22A)	8540	11584	-62	61
H(23A)	14981	3565	3615	57

Anexos

H(27A)	15162	775	7157	71
(continuação da Tabela A.4.3)				
H(28A)	12168	1764	2518	51
H(31A)	8513	7921	2686	50
H(7AA)	6700(60)	2890(30)	1910(50)	90(30)
H(7AB)	7800(40)	3510(50)	830(40)	70(20)
H(7BA)	8030(70)	4020(60)	810(20)	106
H(7BB)	7260(70)	3230(40)	2010(60)	106
H(14A)	9225(14)	3480(30)	2090(30)	106
H(14B)	10430(30)	3260(30)	1279(18)	106

Tabela A.IV.4 – Ligações de hidrogênio para $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [Å e °]

	D-H	d(H...A)	d(D...A)	d(D-H...A)
>O(7A)--H(32A)..O(10) #1	0.58	2.35	2.8890	156
>O(7A)--H(33A)..O(2) #2	1.04	2.11	2.7656	119
O(13)--H(34)..O(8) #3	0.94	2.02	2.9434	167
O(13)--H(35)..O(7A) #4	0.94	1.99	2.8742	157
C(2)--H(2A)..O(8) #5	0.93	2.53	3.2953	140
C(10)--H(10A)..O(11)	0.93	2.56	3.4311	156
C(13)--H(13B)..O(7A)	0.93	2.57	3.3131	137
C(18)--H(18A)..O(6) #6	0.93	2.53	3.0939	119
C(19)--H(19A)..O(5) #7	0.93	2.47	3.0376	120
C(27)--H(27A)..O(12) #8	0.93	2.22	3.1001	157

Operação de simetria para gerar os átomos equivalentes:

#1 $1+x, y, -1+z$, #2 $1+x, -1+y, z$, #3 $x, 1-y, 2-z$, #4 $1-x, 1-y, 1-z$, #5 $-x, -y, 2-z$, #6 $1+x, -1+y, 1+z$, #7 $1-x, 1-y, 1-z$, #8 $-1+x, 1+y, -1+z$

Anexo IV.2- Dados cristalográficos do $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tabela A.IV.5 – Coordenadas atômicas ($\text{Å}\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2\times 10^3$) para $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $U(\text{eq})$ é definida como um terço do traço do tensor ortogonalizado U^{ij} .

	x	y	z	U(eq)
O(6)	399(2)	-1593(2)	10162(1)	39(1)
N(8)	-4278(2)	-3439(2)	10775(1)	32(1)
O(2)	8408(2)	3526(2)	5250(1)	51(1)
O(3)	3869(2)	-212(2)	5726(1)	39(1)
O(7)	-1982(2)	-1475(2)	10327(1)	34(1)
N(5)	388(2)	-2823(2)	8997(1)	26(1)
O(1)	6388(2)	4746(2)	4291(1)	48(1)
O(9)	-6757(2)	-1397(2)	8540(1)	49(1)
O(10)	-7157(2)	-3707(2)	9750(1)	40(1)
O(4)	2652(2)	346(2)	6795(1)	58(1)
N(4)	1723(2)	-2154(2)	7333(1)	31(1)

Anexos

O(5)	1411(2)	-1771(2)	6000(1)	46(1)
(continuação da Tabela A.4.5)				
N(7)	-5434(2)	-2169(2)	9572(1)	29(1)
C(20)	1015(3)	-4176(2)	7207(2)	32(1)
C(16)	424(2)	-3670(2)	8500(2)	24(1)
N(3)	6543(2)	666(2)	6124(1)	32(1)
C(23)	-2897(3)	771(3)	8962(2)	37(1)
N(6)	-3798(2)	-200(2)	9147(1)	32(1)
C(10)	8791(3)	131(3)	6984(2)	49(1)
N(1)	3758(2)	2358(2)	4755(1)	32(1)
C(13)	2886(3)	-351(2)	6352(2)	33(1)
C(31)	-6006(3)	-5101(3)	11135(2)	37(1)
N(2)	6229(2)	2756(2)	5115(1)	32(1)
C(18)	-151(3)	-5679(2)	8396(2)	36(1)
C(24)	-3042(3)	1809(3)	8351(2)	43(1)
C(27)	-4878(2)	-162(2)	8711(2)	28(1)
C(19)	430(3)	-5344(2)	7574(2)	36(1)
C(6)	5773(3)	3752(2)	4598(2)	30(1)
C(29)	-6121(2)	-3281(2)	9929(2)	30(1)
C(26)	-5081(3)	855(2)	8108(2)	37(1)
C(30)	-5442(3)	-3990(2)	10640(2)	31(1)
C(15)	1029(2)	-3322(2)	7668(2)	25(1)
C(14)	1927(2)	-1510(2)	6541(2)	30(1)
C(28)	-5816(2)	-1311(2)	8929(2)	31(1)
C(17)	-161(2)	-4842(2)	8856(2)	31(1)
C(12)	6583(3)	-417(3)	6670(2)	38(1)
C(22)	-762(2)	-1758(2)	9989(2)	28(1)
C(11)	7685(3)	-711(3)	7117(2)	47(1)
C(4)	3609(3)	4391(3)	3936(2)	43(1)
C(21)	-845(2)	-2410(2)	9303(2)	25(1)
C(7)	7489(2)	2714(2)	5405(2)	33(1)
C(32)	-5377(3)	-5656(3)	11795(2)	48(1)
C(9)	8769(3)	1245(3)	6424(2)	44(1)
C(5)	4319(3)	3504(2)	4414(2)	28(1)
C(1)	2450(3)	2097(3)	4631(2)	38(1)
C(2)	1691(3)	2936(3)	4148(2)	47(1)
C(25)	-4146(3)	1857(3)	7919(2)	41(1)
C(8)	7642(3)	1493(2)	6001(2)	34(1)
C(3)	2279(3)	4103(3)	3795(2)	51(1)
C(33)	-4192(3)	-5089(3)	11941(2)	49(1)
C(34)	-3677(3)	-3992(3)	11414(2)	41(1)
Cu(2)	-3684(1)	-1841(1)	9933(1)	30(1)
Cu(1)	5029(1)	1293(1)	5451(1)	33(1)
O(11)	6317(4)	7186(3)	3301(2)	108(1)
O(12)	9021(3)	6115(2)	4146(2)	63(1)
O(13)	620(4)	709(5)	8294(2)	131(2)

Tabela A.IV.6 – Parâmetros de deslocamentos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{Pnma})$, O expoente do fator de deslocamento anisotrópico tem a seguinte forma: $-2 p^2 [h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a b U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O(8)	20(1)	46(1)	39(1)	-21(1)	-12(1)	2(1)
O(6)	25(1)	52(1)	47(1)	-20(1)	-16(1)	-4(1)
N(8)	20(1)	45(1)	33(1)	-12(1)	-7(1)	3(1)

Anexos

O(2) (continuação da Tabela A.4.6)	31(1)	42(1)	84(2)	-12(1)	-22(1)	-10(1)
O(3)	33(1)	39(1)	37(1)	-2(1)	1(1)	-16(1)
O(7)	24(1)	51(1)	34(1)	-23(1)	-8(1)	-1(1)
N(5)	16(1)	36(1)	28(1)	-11(1)	-6(1)	-6(1)
O(1)	38(1)	32(1)	66(2)	1(1)	-10(1)	-10(1)
O(9)	43(1)	54(1)	51(1)	-2(1)	-27(1)	15(1)
O(10)	24(1)	45(1)	49(1)	-5(1)	-12(1)	-7(1)
O(4)	75(2)	49(1)	51(1)	-23(1)	2(1)	-21(1)
N(4)	35(1)	33(1)	25(1)	-7(1)	-5(1)	-11(1)
O(5)	49(1)	56(1)	31(1)	-7(1)	-9(1)	-24(1)
N(7)	21(1)	36(1)	31(1)	-9(1)	-5(1)	-5(1)
C(20)	30(1)	37(2)	29(1)	-11(1)	-5(1)	-1(1)
C(16)	13(1)	30(1)	29(1)	-8(1)	-5(1)	-1(1)
N(3)	31(1)	34(1)	31(1)	-7(1)	-7(1)	-1(1)
C(23)	30(1)	42(2)	46(2)	-23(2)	-9(1)	-4(1)
N(6)	22(1)	40(1)	37(1)	-19(1)	-6(1)	-1(1)
C(10)	45(2)	60(2)	55(2)	-26(2)	-28(2)	21(2)
N(1)	24(1)	40(1)	36(1)	-14(1)	-7(1)	-2(1)
C(13)	31(1)	34(2)	31(2)	-2(1)	-11(1)	-6(1)
C(31)	27(1)	42(2)	40(2)	-8(1)	-3(1)	2(1)
N(2)	23(1)	30(1)	42(1)	-6(1)	-10(1)	-4(1)
C(18)	32(1)	29(1)	46(2)	-1(1)	-14(1)	-8(1)
C(24)	38(2)	35(2)	58(2)	-19(2)	-5(1)	-10(1)
C(27)	18(1)	41(2)	29(1)	-16(1)	-4(1)	2(1)
C(19)	34(1)	31(2)	47(2)	-14(1)	-16(1)	0(1)
C(6)	26(1)	28(2)	34(2)	-6(1)	-1(1)	-3(1)
C(29)	18(1)	39(2)	34(2)	-13(1)	-3(1)	2(1)
C(26)	33(1)	41(2)	41(2)	-16(1)	-10(1)	1(1)
C(30)	22(1)	38(2)	35(2)	-14(1)	-1(1)	2(1)
C(15)	17(1)	27(1)	28(1)	-4(1)	-5(1)	-3(1)
C(14)	24(1)	37(2)	28(2)	-9(1)	1(1)	-7(1)
C(28)	24(1)	42(2)	30(2)	-10(1)	-7(1)	-4(1)
C(17)	23(1)	39(2)	28(1)	-1(1)	-5(1)	-7(1)
C(12)	43(2)	40(2)	33(2)	-9(1)	-7(1)	-1(1)
C(22)	26(1)	30(1)	27(1)	-5(1)	-10(1)	-4(1)
C(11)	58(2)	45(2)	41(2)	-10(2)	-17(2)	14(2)
C(4)	42(2)	40(2)	47(2)	-8(2)	-13(1)	4(1)
C(21)	22(1)	28(1)	25(1)	-4(1)	-6(1)	-3(1)
C(7)	23(1)	33(2)	45(2)	-14(1)	-7(1)	-3(1)
C(32)	42(2)	47(2)	46(2)	-1(2)	-4(1)	4(1)
C(9)	32(1)	52(2)	57(2)	-25(2)	-18(1)	7(1)
C(5)	26(1)	28(1)	29(1)	-8(1)	-2(1)	-2(1)
C(1)	26(1)	49(2)	42(2)	-14(2)	-7(1)	-10(1)
C(2)	28(1)	65(2)	54(2)	-23(2)	-17(1)	1(1)
C(25)	40(2)	35(2)	50(2)	-15(2)	-7(1)	4(1)
C(8)	26(1)	41(2)	40(2)	-22(1)	-6(1)	2(1)
C(3)	46(2)	61(2)	56(2)	-19(2)	-25(2)	16(2)
C(33)	40(2)	60(2)	43(2)	-5(2)	-15(1)	13(2)
C(34)	27(1)	60(2)	39(2)	-12(2)	-13(1)	5(1)
Cu(2)	20(1)	42(1)	34(1)	-14(1)	-9(1)	-2(1)
Cu(1)	26(1)	33(1)	37(1)	-2(1)	-9(1)	-11(1)
O(11)	106(2)	66(2)	142(3)	26(2)	-77(2)	-6(2)
O(12)	60(2)	72(2)	57(2)	-11(1)	-17(1)	-26(1)
O(13)	93(2)	243(5)	105(3)	-119(4)	-38(2)	37(3)

Anexos

Tabela A.IV.7 – Coordenadas do átomo de hidrogênio ($\text{\AA} \times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

	x	y	z	U(eq)
H(2AA)	1177	-2578	9099	31
H(1AA)	2049	-1822	7668	37
H(8AA)	1401	-3958	6652	38
H(11A)	-2150	747	9255	44
H(13A)	9548	-50	7272	59
H(16A)	6798	-5469	11025	45
H(18A)	-537	-6469	8639	43
H(19A)	2397	2472	8231	52
H(21A)	429	-5909	7264	43
H(24A)	-5841	870	7827	44
H(30A)	-562	-5066	9409	37
H(31A)	5844	-995	6752	46
H(33A)	7676	-1465	7500	57
H(34A)	4018	5177	3709	51
H(38A)	-5741	-6406	12141	57
H(39A)	9509	1826	6330	53
H(41A)	2042	1317	4881	46
H(42A)	798	2722	4059	56
H(43A)	-4263	2553	7508	50
H(45A)	1784	4690	3467	62
H(46A)	3756	-5448	12388	58
H(47A)	-2874	-3619	11507	49
H(111)	6550(50)	6450(30)	3560(30)	130
H(112)	6950(40)	7730(40)	3360(30)	130
H(121)	9700(40)	6090(30)	4410(20)	76
H(123)	8430(40)	5500(30)	4380(20)	76
H(131)	1270(50)	1340(40)	8030(40)	157
H(132)	580(60)	730(50)	8819(16)	157

Tabela A.IV.8– Ligações de hidrogênio para $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [\AA e $^\circ$]

	D-H	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	d(D-H \cdots A)
N5--H2AA \cdots O6		0.86	2.38	2.7111
N5--H2AA \cdots O9	#1	0.86	2.30	3.0425
N5--H2AA \cdots O10	#1	0.86	2.27	2.8926
N4--H1AA \cdots O4		0.86	2.53	2.8302
				103
				144'
				129"
				102

(continuação da Tabela A.IV.8)

N4--H1AA...O9	#1	0.86		2.17	3.0056	165'
N4--H1AA N5		0.86		2.54	2.8308	101''
O11--H111..O1	#2	0.88		1.99	2.8433	161
O11 --H112..O4	#3	0.90		2.14	2.9152	143
O12--H121 ..O2	#4		0.84	2.06	2.8746	163
O12--H123 ..O1	#3		0.87	2.16	2.8897	141
O12--H123 ..O2	#3		0.87	2.33	3.0435	139'
O13--H132..O6	#5		0.90	2.27	3.0666	147
O13--H132..O7	#5		0.90	2.44	3.1791	140
C20--H8A ..O5			0.93	2.43	2.9402	114
C23--H11A..O6	#6		0.93	2.40	3.2685	156
C10--H13A..O13	#7		0.93	2.50	3.2518	138
C31--H16A..O8	#8		0.93	2.57	3.3982	148
C19--H21A..O12	#9		0.93	2.46	3.2434	143
C17--H30A..O10	#8		0.93	2.58	3.2997	135
C9--H39A ..O12	#4		0.93	2.59	3.4863	162
C2--H42A ..O5	#10		0.93	2.39	3.3089	168
C25--H43A..O11	#11		0.93	2.55	3.1643	124

operação de simetria para gerar os átomos equivalentes:

#1 -1+x,y,z, #2 1-x,-y,1-z, #3 x,1+y,z, #4 -x,-y,1-z, #5 2-x,1-y,-z, #6 2-x,-y,-z, #7 -1+x,-1+y,z, #8 3-x,1-y,-z, #9 1-x,1-y,1-z, #10 2-x,-y,1-z, #11 1+x,-1+y,z

Anexo IV.3- Dados cristalográficos do [Cu(bpca)(opba)]:

Tabela A.IV.9 – Coordenadas atômicas ($\text{Å} \times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para [Cu(bpca)(opba)], U(eq) é definida como um terço do traço do tensor ortogonalizado U^{ij} .

	x	y	z	U(eq)
O(8)	8835(1)	631(2)	707(1)	62(1)
C(24)	4255(3)	3290(4)	2305(2)	94(1)
C(25)	3245(3)	2671(4)	2205(2)	102(1)
Cu	9233(1)	4198(1)	1842(1)	31(1)
O(5)	7769(1)	5666(1)	1112(1)	35(1)
N(3)	10008(1)	3926(2)	1109(1)	34(1)
N(4)	8648(1)	2409(2)	1480(1)	33(1)
O(6)	9675(1)	6088(1)	2141(1)	36(1)
C(9)	8015(1)	6842(2)	1350(1)	28(1)
O(1)	7590(1)	678(1)	1723(1)	49(1)
C(10)	9055(1)	7111(2)	1971(1)	28(1)
N(2)	7460(1)	7978(2)	1099(1)	30(1)
O(7)	9195(1)	8261(1)	2239(1)	43(1)
C(8)	6566(1)	8107(2)	460(1)	30(1)
N(5)	8495(1)	3850(2)	2588(1)	34(1)
C(7)	6586(2)	9174(2)	-12(1)	41(1)
C(18)	7986(1)	2636(2)	2494(1)	35(1)

Anexos

(continuação da Tabela A.4.9)

N(1)	5629(1)	6208(2)	819(1)	39(1)
C(15)	9819(2)	2681(2)	777(1)	38(1)
C(3)	5680(2)	7258(2)	315(1)	35(1)
C(17)	8047(1)	1781(2)	1850(1)	35(1)
C(4)	4843(2)	7495(2)	-317(1)	44(1)
C(5)	4883(2)	8552(3)	-785(1)	53(1)
C(13)	11143(2)	3079(3)	205(2)	62(1)
O(2)	5867(1)	4386(2)	1927(1)	72(1)
C(16)	9025(2)	1776(2)	976(1)	39(1)
C(1)	5008(2)	4755(2)	1604(1)	48(1)
C(2)	4759(2)	5809(2)	975(1)	45(1)
O(4)	3874(1)	6230(2)	685(1)	76(1)
C(6)	5745(2)	9405(2)	-637(1)	51(1)
C(12)	11339(2)	4331(3)	542(1)	57(1)
O(3)	4136(1)	4324(2)	1714(1)	72(1)
C(14)	10368(2)	2238(3)	313(1)	53(1)
C(19)	7480(2)	2183(2)	2982(1)	48(1)
C(22)	8523(2)	4620(2)	3171(1)	48(1)
C(11)	10745(2)	4735(3)	985(1)	46(1)
C(23)	8050(2)	4214(3)	3683(2)	59(1)
C(20)	7518(2)	2989(3)	3586(2)	60(1)

Tabela A.IV.10 – Parâmetros de deslocamentos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{opba})]$, (Pnma), O expoente do fator de deslocamento anisotrópico tem a seguinte forma: $-2 p^2 [h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a b U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O(8)	65(1)	42(1)	80(1)	-32(1)	24(1)	12(1)
C(24)	75(2)	102(3)	100(3)	47(2)	20(2)	-2(2)
C(25)	94(3)	109(3)	111(3)	51(2)	45(2)	-7(2)
Cu	32(1)	24(1)	39(1)	-5(1)	11(1)	-5(1)
O(5)	30(1)	24(1)	45(1)	-7(1)	4(1)	0(1)
N(3)	30(1)	35(1)	35(1)	1(1)	8(1)	0(1)
N(4)	31(1)	24(1)	40(1)	-3(1)	6(1)	-1(1)
O(6)	29(1)	25(1)	47(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(9)	29(1)	28(1)	29(1)	-2(1)	11(1)	-1(1)
O(1)	40(1)	26(1)	78(1)	-7(1)	14(1)	-9(1)
C(10)	25(1)	26(1)	32(1)	-2(1)	8(1)	-3(1)

Anexos

(continuação da Tabela A.4.10)

N(2)	29(1)	24(1)	34(1)	-7(1)	3(1)	-1(1)
O(7)	38(1)	30(1)	52(1)	-12(1)	-2(1)	0(1)
C(8)	29(1)	28(1)	31(1)	-4(1)	5(1)	4(1)
N(5)	31(1)	28(1)	42(1)	-4(1)	11(1)	-1(1)
C(7)	36(1)	39(1)	47(1)	5(1)	10(1)	-1(1)
C(18)	25(1)	29(1)	48(1)	5(1)	9(1)	4(1)
N(1)	29(1)	35(1)	51(1)	1(1)	8(1)	-3(1)
C(15)	38(1)	39(1)	33(1)	1(1)	6(1)	7(1)
C(3)	31(1)	29(1)	43(1)	-5(1)	9(1)	1(1)
C(17)	23(1)	26(1)	49(1)	1(1)	1(1)	4(1)
C(4)	30(1)	49(1)	48(2)	-8(1)	3(1)	-3(1)
C(5)	40(1)	66(2)	44(2)	4(1)	-1(1)	7(1)
C(13)	67(2)	80(2)	51(2)	13(2)	35(1)	22(2)
O(2)	47(1)	87(2)	74(1)	27(1)	5(1)	-4(1)
C(16)	35(1)	33(1)	41(1)	-8(1)	2(1)	1(1)
C(1)	45(1)	42(1)	60(2)	-1(1)	20(1)	-5(1)
C(2)	41(1)	40(1)	59(2)	-3(1)	21(1)	5(1)
O(4)	44(1)	87(1)	107(2)	37(1)	39(1)	21(1)
C(6)	47(1)	55(2)	47(2)	16(1)	7(1)	5(1)
C(12)	50(2)	73(2)	55(2)	18(1)	26(1)	3(1)
O(3)	55(1)	78(1)	90(2)	35(1)	33(1)	2(1)
C(14)	64(2)	55(2)	43(2)	-2(1)	20(1)	13(1)
C(19)	38(1)	40(1)	70(2)	14(1)	21(1)	0(1)
C(22)	51(1)	43(1)	52(2)	-10(1)	21(1)	-5(1)
C(11)	41(1)	48(1)	47(1)	6(1)	14(1)	-3(1)
C(23)	70(2)	64(2)	54(2)	-8(1)	34(1)	-1(1)
C(20)	58(2)	70(2)	65(2)	14(2)	38(1)	6(1)

Tabela A.IV.11 – Coordenadas do átomo de hidrogênio ($\text{\AA} \times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{opba})]$.

	x	y	z	U(eq)
H(24A)	4764	2591	2278	113
H(24B)	4501	3733	2782	113
H(25A)	3297	2000	2584	15
H(25B)	3014	2226	1734	152
H(25C)	2748	3372	2230	152
H(2)	7662	8719	1350	36
H(7)	7173	9747	90	49

Anexos

(continuação da tabela A.4.11)

H(1)	6206	5791	1045	47
H(4)	4252	6931	-423	53
H(5)	4320	8693	-1207	64
H(13)	11531	2790	-98	75
H(6)	5764	10129	-952	61
H(12)	11863	4903	475	69
H(14)	10219	1388	77	64
H(19)	7117	1349	2905	58
H(22)	8875	5462	3234	57
H(11)	10862	5602	1204	55
H(23)	8091	4766	4089	71
H(20)	7187	2699	3924	72

Tabela A.IV.12 – Ligações de hidrogênio para [Cu(bpca)(opba)] [Å e °]

	D-H	d(H [⋯] A)	d(D [⋯] A)	d(D-H [⋯] A)
N(1)--H(1)..O(2)	0.86	2.32	2.6996	107
N(1)--H(1)..O(5)	0.86	2.05	2.7860	143
N(2)--H(2)..O(1)	#1 0.86	2.04	2.8559	159
N(2)--H(2)..O(7)	#1 0.86	2.27	2.6671	108'
C(4)--H(4)..O(4)	0.93	2.42	2.8900	111
C(5)--H(5)..O(1)	#2 0.93	2.51	.3253	146
C(7)--H(7)..O(8)	#1 0.93	2.33	3.2200	159
C(20)--H(20)..O(4)	#3 0.93	2.29	3.1403	152

Operação de simetria para gerar os átomos equivalentes:

#1 $x, 1+y, z$, #2 $1-x, 1-y, -z$, #3 $1-x, -1/2+y, 1/2-z$

Anexo V – Produções Bibliográficas

Anexo V.1- Trabalhos Publicados em Anais de Congressos

- MAMBRINI, Raquel V., FONSECA, T. L., CASTRO, D.C.G, STUMPF, H. O.
Síntese e caracterização do sistema magnético $[\text{Fe}(\text{bpca})]_2[\text{Mn}(\text{opba})]\text{Cl}_3$ In: 23º Encontro Regional da SBQ:Fronteiras da Química: Ciência de Vanguarda no Estado de Minas Gerais, 2009, Juiz de Fora. **Fronteiras da Química: Ciência de Vanguarda no Estado de Minas Gerais.** , 2009.
- . MAMBRINI, Raquel V., BUARQUE, J. M. M., CASTRO, D.C.G, STUMPF, H. O.
Sistemas bimetálicos contendo bpca (ânion bis(2-piridilcarbonil)-amida) e dmit (1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato) In: 32ª Reunião Anual SBQ- Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza., 2009.
- MAMBRINI, Raquel V., STUMPF, H. O., CASTRO, D.C.G, FONSECA, T. L.
Síntese e caracterização de sistemas mistos contendo os ligantes bpca (ânion bis(2-piridilcarbonil)-Amida) e opba (orto-fenilenobisoxamato),. In: Reunião Regional SBQ- Sociedade Brasileira de Química, Belo Horizonte, 2008. (Comunicação,Apresentação de Trabalho)