

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Tatiana Renata Gomes Simões

**Nanomagnetos Moleculares  
Contendo Fenilenobis(oxamato),  
Bipiridina e Bis(2-piridilcarbonil)-amida**

Belo Horizonte

2010

UFMG/ ICEx/ DQ 798<sup>a</sup>

D.464<sup>a</sup>

**Tatiana Renata Gomes Simões**

**Nanomagnetos Moleculares Contendo  
Fenilenobis(oxamato), Bipyridina e  
bis(2-piridilcarbonil)-amida**

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

Orientador: Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf

Coorientador: Prof. Dr. Gilmar Pereira de Souza

Belo Horizonte

2010

S593n Simões, Tatiana Renata Gomes  
2010 Nanomagnetos moleculares contendo fenilenobis  
D (oxamato), bipyridina e bis(2-piridilcarbonil)-amida  
[manuscrito] / Tatiana Renata Gomes Simões. 2010.  
xi, 119 f. : il.

Orientador: Humberto Osório Stumpf.  
Co-orientador: Gilmar Pereira de Souza.

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Nanomagnetos  
moleculares - Teses 3. Oxamato - Teses 4.  
Nanotecnologia - Teses 5. Complexos metálicos de  
transição - Teses I. Stumpf, Humberto Osório,  
Orientador II. Souza, Gilmar Pereira de, Co-orientador  
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



**"Nanomagnetos Moleculares Contendo Fenilenobis(oxamato), Bipyridina e  
Bis(2-piridilcarbonil)-amida"**

**Tatiana Renata Gomes Simões**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

*Humberto Osório Stumpf*  
Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador  
UFMG

*Gilmar Pereira de Souza*  
Prof. Gilmar Pereira de Souza - Co-Orientador  
UFOP

*Danielle Cangussu de Castro Gomes*  
Prof. Danielle Cangussu de Castro Gomes  
UFG

*Maria Irene Yoshida*  
Prof. Maria Irene Yoshida  
UFMG

Belo Horizonte, 24 de fevereiro de 2010.

## Resumo

Neste trabalho foram realizadas sínteses, caracterizações e estudos das propriedades magnéticas de magnetos moleculares de baixa dimensionalidade. Primeiramente, sintetizou-se o composto inédito  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})]_3[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (onde  $\text{mpba} = \text{metafenileno-bis(oxamato)}$  e  $\text{bipy} = 2,2'$ -bipiridina) que é um paramagneto apresentando acoplamento antiferromagnético e, a 300 K, um valor do produto  $\chi_m T$  igual  $1,70 \text{ emu K mol}^{-1}$  (onde  $\chi_m$  é a suscetibilidade magnética molar) coerente com a fórmula proposta. Formou-se, como subproduto, a cadeia  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{ClO}_4][\text{ClO}_4]\}_n$  que apresentou comportamento antiferromagnético devido ao acoplamento entre os spins dos íons metálicos através de pontes de perclorato. A estrutura do composto inédito  $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foi determinada através de difração de raios X de monocristal demonstrando que este *cluster* possui três íons Ni(II) em geometria octaédrica distorcida. Na segunda parte deste trabalho obteve-se cristais do composto  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2$  onde  $\text{opba} = \text{ortofenilenobis(oxamato)}$  por rota de síntese diferente da descrita na literatura e sintetizou-se o composto inédito  $\{[\text{Ni}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}$ . Através de reação direta por adição simultânea dos reagentes, foram preparados o sistema pentanuclear  $\{[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Co}(\text{bipy}))_2\text{Co}]\text{Cl}_2 \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  e o sistema heptanuclear  $\{[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Cu}(\text{bipy}))_3\text{Co}]\text{Cl}_2 \cdot \text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Na última parte deste trabalho foi obtido um *cluster* totalmente fechado de fórmula  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{bpca} = \text{ânion (bis(2-piridilcarbonil)-amida)}$  e um *cluster* contendo três posições de coordenação livres de fórmula  $\text{Li}_5\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_3[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Também foram obtidos cristais do composto  $[\text{Cu}_4(\text{bpca})_4(\text{mpba})]$  que difere daquele descrito na literatura por não possuir três moléculas de água de cristalização em sua estrutura.

**Palavras-chave:** Nanomagnetos moleculares, oxamato, bipy, bpca.

## Abstract

In this work, low dimensional molecular magnets were synthesized and characterized and their magnetic properties were investigated. Initially, the novel compound  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})]_3[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (where mpba is *metaphenylene-bis(oxamate)* and bipy is 2,2'-bipyridine) was synthesized, being a paramagnetic compound that exhibits an antiferromagnetic coupling. At 300 K, the  $\chi_m T$  for this compound assumes the value equal to  $2.01 \text{ emu K mol}^{-1}$  ( $\chi_m$  is the molar magnetic susceptibility), that is in accordance to the proposed formula. The chain  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{ClO}_4]\text{ClO}_4\}_n$  was also formed, as a *sub* product, and exhibits an antiferromagnetic behavior owed to the spin coupling between the metallic ions into the perchlorate bridges. The structure of the novel compound  $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  was determined by single crystal X-ray diffraction, being the *cluster* characterized as three Ni(II) ions in a distorted octahedral geometry. Afterwards, in the second part of the present work, crystals of the  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2$ , where opba means *ortophenilenobis(oxamate)*, were obtained by using a different approach from that described in the literature. In addition, the novel compound  $\{[\text{Ni}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}$  was synthesized. Through the direct reaction, by simultaneous mixing of the reagents, the pentanuclear  $\{[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Co}(\text{bipy})_2\text{Co})\text{Cl}_2 \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  and the heptanuclear  $\{[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Cu}(\text{bipy})_3\text{Co})\text{Cl}_2 \cdot \text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  systems were prepared. Finally, it was synthesized the totally closed cluster  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , being bpca = anion (bis(2-pyridylcarbonil)-amide), and another cluster of the  $\text{Li}_5\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_3[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  containing three free coordination positions. Crystals of the compound  $[\text{Cu}_4(\text{bpca})_4(\text{mpba})]$  without three crystallization water molecules, in contrast to that reported in the literature, were also isolated.

Keywords: Molecular Nanomagnets, oxamate, bipy, bpca.

## Dedicatória

*Aos meus queridos pais: “Papyrus” e  
“Mamis”, dedico tão pouco a vocês que dedicaram  
tanto por mim!*

## Agradecimentos

Agradeço a Deus porque esteve comigo todos os momentos e com seu amor e carinho tão grande que me trouxe até aqui!

Agradeço aos meus pais que sempre me apoiaram e foram amigos verdadeiros. Pai, mãe, vocês são um exemplo de vida para mim! Amos vocês! Aos meus queridos irmãos Bruno e Marcelo por tudo que passamos juntos e pelo carinho tão grande que têm comigo.

Ao amor da minha vida: Dani, obrigada por todo apoio, amor, carinho e compreensão principalmente nestes “momentos de dissertação”. Amo você!

Agradeço ao Humberto pela amizade, confiança, orientação e idéias novas mesmo quando parecia que nada havia dado certo. Ao Gilmar por ter me acolhido ao laboratório, pela coorientação, pelo entusiasmo e pela amizade. A todos os amigos do laboratório 129 pela amizade e por tornarem o ambiente de trabalho tão agradável: Emerson, Cynthia, Gustavo M., Gustavo S., João, Willian e também aos que já passaram por ele Danielle, Rangel, Bia, Rozângela, Valéria e Caetano. Ao Marcos por ter me ajudado tanto com as estruturas cristalinas e ao Wdeson por estar sempre bem humorado e disposto a ajudar, obrigada pela amizade de vocês! À “Rachel” pela amizade e por termos compartilhado expectativas e incertezas em infinitas conversas desde a seleção para o mestrado. Ao Wallace por todo trabalho que fizemos juntos, pelas idéias criativas e pelo ânimo que trouxe ao meu trabalho quando já estava cansada de resultados negativos. Valeu Wallace!

Agradeço ao pessoal dos serviços gerais, aos funcionários do Departamento de Química responsáveis pelas análises, ao Carlos pelas análises de difração de raios X de monocristal, ao Alexandre pelas análises de Raios X de pó. Às meninas da pós-graduação por me ajudarem sempre Paulete, kátia e Lílian.

A todos que de alguma forma contribuíram mesmo que indiretamente para este trabalho, nunca teria conseguido sozinha, obrigada!



## Lista de Símbolos e Abreviaturas

B	Indução magnética
$\beta$	Magnétons de Bohr
bipy	Bipiridina
bpca	Ânion bis(2-piridilcarbonil)-amida
$\chi$	Suscetibilidade magnética por massa
C	Constante de Curie
$\chi_{\text{dia}}$	Suscetibilidade diamagnética
$\chi_{\text{M}}$	Suscetibilidade magnética molar
$\chi_{\text{par}}$	Suscetibilidade paramagnética
cyclam	1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
emu	Eletromagnetic units
Et <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mpba	Meta-fenilenobis(oxamato) dietiléter
g	Fator de Landé
H	Campo magnético
H <sub>C</sub>	Campo magnético coercitivo
k	Constante de Boltzman
M	Magnetização por volume
Me <sub>3</sub> tacn	1,4,7-trimetil-1,4,7-triazociclononano
MM	Massa molar
mpba	<i>Meta</i> -fenilenobis(oxamato)
M <sub>r</sub>	Magnetização Remanescente
M <sub>S</sub>	Magnetização de Saturação
N	Número de Avogadro
Oe	Oersted
opba	<i>Orto</i> -fenilenobis(oxamato)
pbaOH	2-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato)
pmdt	Pentametildietilenotriamina
PPh <sub>4</sub>	tetrafenilfosfônio

S	Spin da espécie considerada
SCM	Single Chain Magnet
SMM	Single Molecule Magnet
$T_C$	Temperatura de Crítica
TCNE	Tetracianoetileno
THF	Tetrahidrofurano
$T_N$	Temperatura de Néel
TPA	Tris[(2-piridil)metil]amina
$\theta$	Constante de Currie-Weiss

# Sumário

Resumo .....	iii
Abstract .....	vi
Agradecimentos .....	viii
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	ix
Capítulo I Introdução.....	1
I.1 Introdução.....	2
I.2 Objetivos.....	9
I.3 Referências Bibliográficas.....	10
Capítulo II Técnicas Experimentais e Considerações Gerais Sobre Magnetismo .....	12
II.1 Técnicas de Cristalização .....	13
II.2 Técnicas de caracterização.....	14
II.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho .....	14
II.2.2 Análise Térmica .....	14
II.2.3 Análise Elementar .....	14
II.2.4 Ponto de fusão .....	14
II.2.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear .....	15
II.2.6 Difração de raios X de pó.....	15
II.2.6 Difração de raios X em monocristal.....	15
II.2.7 – Medidas Magnéticas .....	15
II.3 Aspectos Gerais do Magnetismo.....	16
II.3.1 Definições e curva do produto suscetibilidade por temperatura ( $\chi T$ ) versus temperatura.....	16
II.3.2 Curva de primeira magnetização e histerese.....	20
II.4 Referências Bibliográficas.....	22
Capítulo III Síntese de nanomagnetos contendo mpba e bipyridina.....	23
III.1 Introdução.....	24
III.2 Esquemas de síntese dos precursores .....	24
III.2.1 – Síntese do precursor $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .....	25
III.2.2 – Síntese do precursor $(\text{PPh}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .....	25
III.2.3 – Síntese do precursor $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_x](\text{ClO}_4)_2$ .....	26
III.2.4 – Síntese do precursor $[\text{Ni}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$ .....	26
III.3 Cluster $\{[\text{Cu}(\text{bipy})]_3[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ e cadeia $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{ClO}_4]\text{ClO}_4\}_n$ .....	27
III.3.1 – Síntese.....	27

III.3.2 – Caracterização e discussão de resultados de [Cu(bipy)] <sub>3</sub> [Cu <sub>2</sub> (mpba) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .11H <sub>2</sub> O .....	28
III.3.3 – Medidas Magnéticas [Cu(bipy)] <sub>3</sub> [Cu <sub>2</sub> (mpba) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .11H <sub>2</sub> O .....	30
III.3.4 – Caracterização e discussão dos resultados da cadeia {[Cu(bipy) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> ]ClO <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> .....	32
III.3.5 – Medidas Magnéticas da cadeia {[Cu(bipy) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> ]ClO <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> .....	34
III.4 Cluster [Ni <sub>3</sub> (mpba) <sub>2</sub> (bipy) <sub>3</sub> ].3DMSO.5H <sub>2</sub> O .....	36
III.4.1 – Síntese .....	36
III.4.2 – Estrutura cristalina.....	37
III.4.2 – Proposta para a formação do cluster [Ni <sub>3</sub> (mpba) <sub>2</sub> (bipy) <sub>3</sub> ].3DMSO.5H <sub>2</sub> O.	40
III.5 Referências Bibliográfica.....	42
Capítulo IV Síntese de nanomagnetos contendo opba e bipyridina .....	43
IV.1 Introdução .....	44
IV.2 Esquemas de síntese dos precursores .....	44
IV.2.1- Síntese do precursor [Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Cu(opba)].....	44
IV.2.2 – Síntese do precursor [Cu(bipy)Cl <sub>2</sub> ].....	45
IV.2.3 – Síntese do precursor [Ni(bipy)Cl <sub>2</sub> ].....	45
IV.3 Composto {[Cu(bipy)][Cu(opba)]} <sub>2</sub> .....	45
IV.3.1 – Síntese .....	45
IV.3.2 – Caracterização e discussão dos resultados .....	46
IV.4 Composto {[Ni(bipy)][Cu(opba)]} .....	51
IV.4.1 – Síntese .....	51
IV.4.2 – Caracterização e discussão dos resultados .....	51
IV.5 Reação de {[Cu(bipy)][Cu(opba)]} e Co <sup>2+</sup> na proporção 2:1 .....	55
IV.5.1 – Síntese .....	55
IV.5.2 – Caracterização e discussão dos resultados do pó .....	56
IV.5.3 – Estrutura Cristalina de [Cu(bipy)] <sub>2</sub> [Cu(opba)] <sub>2</sub> .....	58
IV.6 Reação de {[Cu(bipy)][Cu(opba)]} e Co <sup>2+</sup> na proporção 3:1 .....	59
IV.6.1 – Síntese .....	59
IV.6 – Caracterização e discussão dos resultados .....	60
IV.7 Referências bibliográficas.....	63
Capítulo V Síntese de nanomagnetos contendo mpba e [Cu(bpca)] <sup>+</sup> .....	64
V.1 - Introdução .....	65
V.2 Esquemas de síntese dos precursores .....	66
V.2.1 Síntese do precursor Li <sub>8</sub> [Co <sub>2</sub> (mpba) <sub>3</sub> ].18H <sub>2</sub> O .....	66
V.2.2 – Síntese do precursor [Cu(bpca)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O .....	66
V.3 Composto {[Cu(bpca)] <sub>4</sub> [Cu <sub>2</sub> (mpba) <sub>2</sub> ]} <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O .....	67

V.3.1 – Síntese .....	67
V.3.2 – Caracterização e discussão dos resultados .....	67
V.4 Composto $[Cu_4(bpca)_4(mpba)]$ .....	70
V.4.1 – Síntese .....	70
V.4.2 – Caracterização e discussão dos resultados .....	70
V.4.3 – Estrutura cristalina .....	71
V.5 Composto $Li_5[[Cu(bpca)]_3[Co_2(mpba)_3]] \cdot 10H_2O$ .....	74
V.5.1 – Síntese e Caracterização .....	74
V.5.2 – Caracterização e discussão dos resultados .....	74
V.6 Referências Bibliográficas .....	77
Capítulo VI Conclusões e Perspectivas .....	78
Anexos .....	81
Anexo A - Caracterização dos pré-ligantes .....	82
Anexo A.1- Caracterização de $Et_2H_2mpba$ .....	82
Anexo A.2 - Caracterização de $Et_2H_2opba$ .....	85
Anexo B - Caracterização dos precursores .....	89
Anexo B.1- Caracterização de $Na_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 8H_2O$ .....	89
Anexo B.2 Caracterização de $Li_8[Co_2(mpba)_3] \cdot 18H_2O$ .....	91
Anexo B.3 Caracterização de $(PPh_4)_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 8H_2O$ .....	92
Anexo B.4 Caracterização de $(Bu_4N)_2[Cu(opba)]$ .....	93
Anexo B.5 Caracterização de $[Cu(bpca)(H_2O)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ .....	94
Anexo B.6 Caracterização de $[Cu(bipy)Cl_2]$ .....	95
Anexo B.7 Caracterização de $[Ni(bipy)Cl_2]$ .....	96
Anexo C – Cálculo da suscetibilidade .....	98
Anexo D – Dados cristalográficos de $[Ni_3(mpba)_2(bipy)_3] \cdot 3DMSO \cdot 5H_2O$ .....	99
Anexo E – Produção Científica .....	119
Anexo E.1 – Trabalhos Publicados em Anais de Congressos .....	119
Anexo E.2 – Apresentação de trabalho .....	119

# **Capítulo I**

## **Introdução**

### ***I.1 Introdução***

Um dos principais desafios para os químicos e os físicos neste milênio é o desenvolvimento, caracterização e exploração tecnológica de novos materiais. Diversos setores da economia já buscam estes materiais, especialmente para serem utilizados como componentes em sistemas inteligentes. Em especial os setores de comunicação e informação têm buscado novos magnetos. Os magnetos são um importante componente da economia, pois já alcançaram vendas mundiais de \$30 bilhões. Por isso, grupos de pesquisa no mundo inteiro visam a preparação e estudo dos novos magnetos, especialmente em combinação com outras características tecnologicamente importantes.<sup>1,2</sup>

O magnetismo molecular é uma área interdisciplinar em que as técnicas da química molecular são exploradas a fim de projetar e sintetizar uma nova classe de materiais magnéticos que são baseados em uma estrutura molecular (cuja base são moléculas) ao invés de uma estrutura contínua (cuja base são átomos) como nos magnetos clássicos.<sup>3,4</sup> Esta nova classe de materiais é chamada de magnetos moleculares.

Como as forças intermoleculares são tipicamente mais fracas e de alcance mais curto que as interatômicas (encontradas em cristais iônicos), os cristais moleculares apresentam propriedades físicas diferentes dos típicos materiais magnéticos (magnetos clássicos). Estas propriedades são: baixa densidade, transparência, isolamento elétrico e baixa temperatura de processamento. Também é possível combinar o ordenamento magnético com outras propriedades como fotosensibilidade.<sup>2,4-6</sup> Uma das principais vantagens dos magnetos moleculares é a possibilidade de se modificar suas propriedades físicas através de variações em sua estrutura química.

O desenvolvimento do magnetismo molecular já passou por vários estágios. O primeiro deles foi mostrar que compostos puramente orgânicos podem apresentar comportamento magnético antes observado somente em metais, ligas e óxidos metálicos. Em magnetos clássicos, o comportamento magnético está relacionado com a presença de elétrons desemparelhados nos orbitais d ou f. O trabalho de Iwamura mostrou que os elétrons desemparelhados nos orbitais p de policarbonos (Figura I.1) apresentaram um forte acoplamento ferromagnético.<sup>3,7</sup>

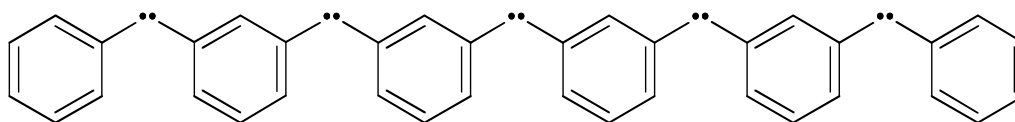


Figura I.1 – Estrutura de um policarbeno com  $S=10$

A fase  $\beta$  de 4-nitrofenil nitronil nitróxido (Figura I.2) foi o primeiro e mais estudado composto puramente orgânico que se comporta como um ferromagneto. Sua temperatura de crítica ( $T_C$ ), ou seja, a temperatura na qual o material passa de uma fase paramagnética para uma fase ferromagnética, é 0,6 K.<sup>2,8</sup> Muitos outros radicais orgânicos da classe dos nitróxidos foram estudados e a temperatura crítica máxima apresentada para esta classe foi de 1,4 K.<sup>3,9</sup>

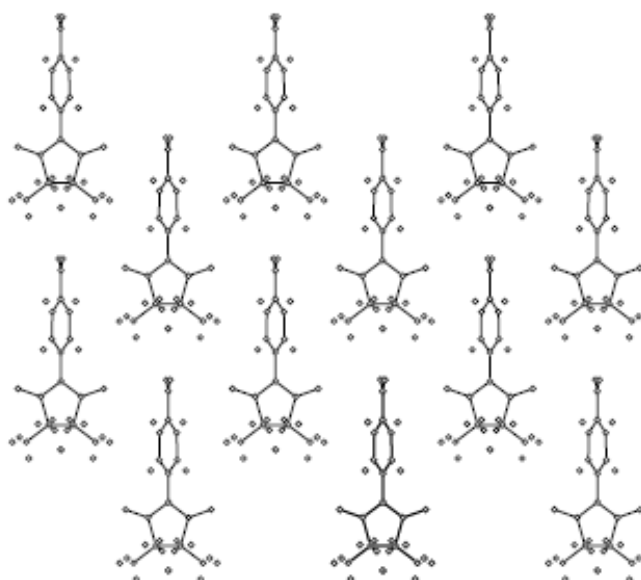


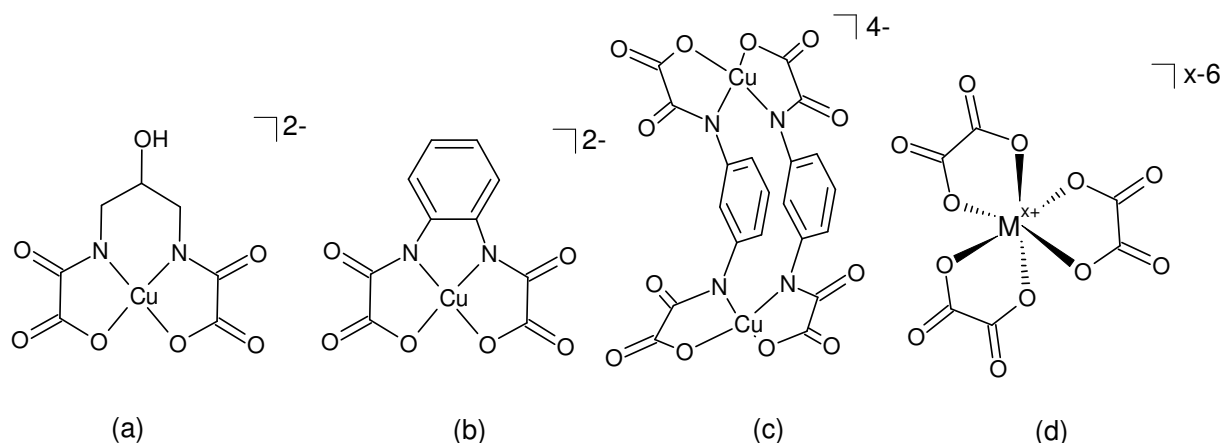
Figura I.2 – Estrutura cristalina do cátion radicalar *p*-nitrofenil nitronil nitróxido

O segundo grande passo do magnetismo molecular foi a obtenção de um ferrimagneto em temperatura ambiente.<sup>10</sup> Este composto, de fórmula  $V(\text{TCNE})_2$ , faz parte da classe dos compostos que são formados por radicais orgânicos e centros moleculares inorgânicos. Nestes compostos, os spins estão localizados em orbitais *p* e *d*. Estima-se que a temperatura em que ocorre o ordenamento magnético seja 400 K. Não é possível determinar esta temperatura exata, pois o composto decompõe-se abaixo desta temperatura. A partir deste composto, um novo impulso foi dado na corrida para obtenção de magnetos moleculares com  $T_C$  próxima da temperatura ambiente.<sup>11</sup> É conhecido que o ordenamento magnético é um fenômeno 3D, ou seja, é necessário que ocorra um acoplamento cooperativo em três dimensões. Não existe



ordenamento magnético em temperatura finita em sistemas unidimensionais (1D). No entanto, o ordenamento magnético pode ocorrer em sistemas bidimensionais (2D) somente se a anisotropia magnética do plano for tipo Ising.<sup>6</sup> Por isso muitos pesquisadores usaram estratégias para obtenção de sistemas estendidos que pudessem ter um ordenamento magnético de longa distância nas três dimensões. Uma destas estratégias é o uso de “blocos construtores”.<sup>12</sup>

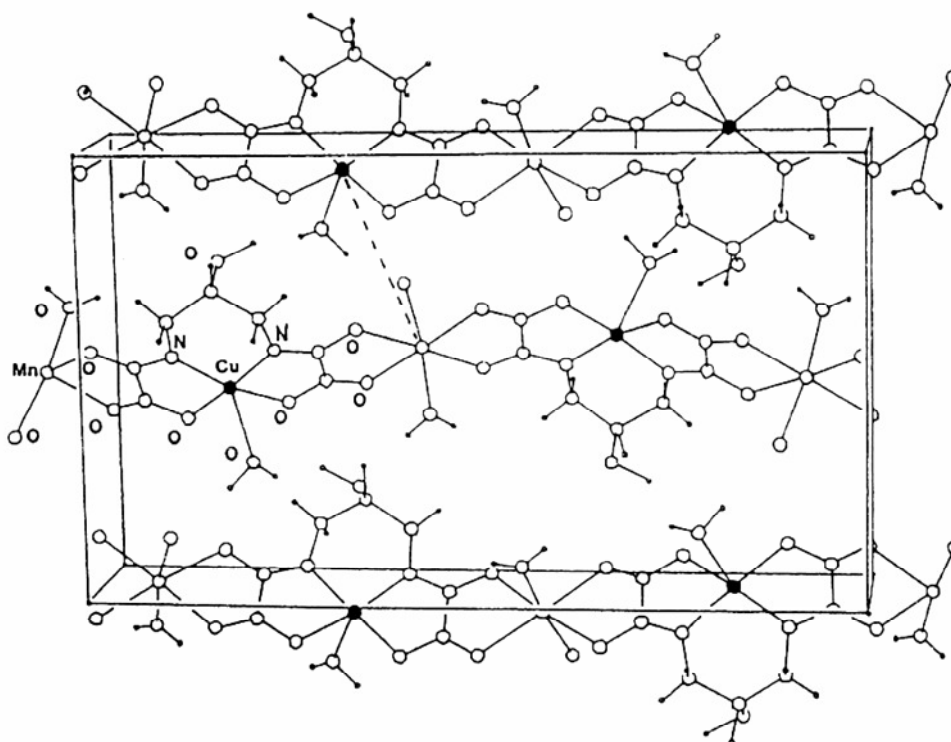
Os blocos construtores são complexos metálicos que possuem outros sítios de coordenação livres e por isso são usados como “blocos” para construção de sistemas de várias dimensionalidades. A forma e a estrutura eletrônica das moléculas usadas como blocos construtores são fatores cruciais na determinação da estrutura cristalina e, conseqüentemente, nas propriedades físicas observadas no material. As moléculas escolhidas também precisam funcionar como “pontes” capazes de transmitir de maneira eficiente o momento magnético entre as espécies portadoras de spin. Esta característica é importante porque as propriedades magnéticas de sistemas polimetálicos derivam das interações cooperativas entre os íons metálicos paramagnéticos através dos ligantes.<sup>6,12</sup> Alguns blocos construtores são mostrados na Figura I.3.



**Figura I.3** – Exemplos de blocos construtores: **(a)**  $[\text{Cu}(\text{pbaOH})]^{2-}$  em que  $\text{pbaOH} = 2\text{-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato)}$  **(b)**  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  em que  $\text{opba} = \text{ortofenilenobis(oxamato)}$  **(c)**  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  em que  $\text{mpba} = \text{metafenilenobis(oxamato)}$  **(d)**  $[\text{M}^{x+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{x-6}$

Um dos primeiros magnetos moleculares, sintetizado na década de 80, que utilizou a estratégia dos blocos construtores foi a cadeia  $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3$  cuja temperatura crítica,  $T_C$ , é igual a 4,6K (Figura I.4).<sup>13,14</sup> Apesar de ser um sistema que se estende em apenas uma direção (1D), as cadeias bimetálicas não estão isoladas, e por causa deste acoplamento existe um ordenamento ferromagnético. O bloco

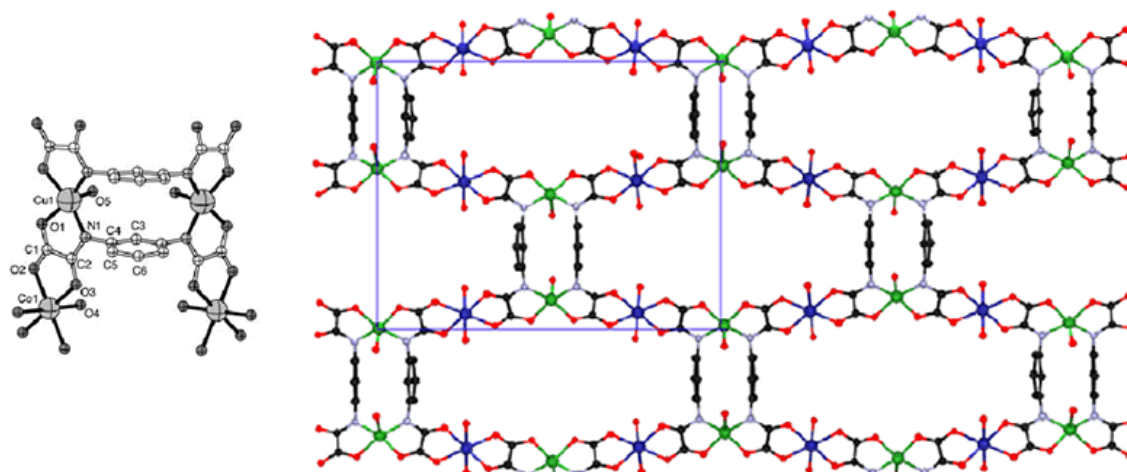
construtor utilizado neste trabalho foi o  $[\text{Cu}(\text{pbaOH})]^{2-}$  (Figura 1.3-a) em que  $\text{pbaOH} = 2\text{-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato)}$ .



**Figura I.4** – Estrutura cristalina de  $\text{MnCu}(\text{pbaOH})$ .

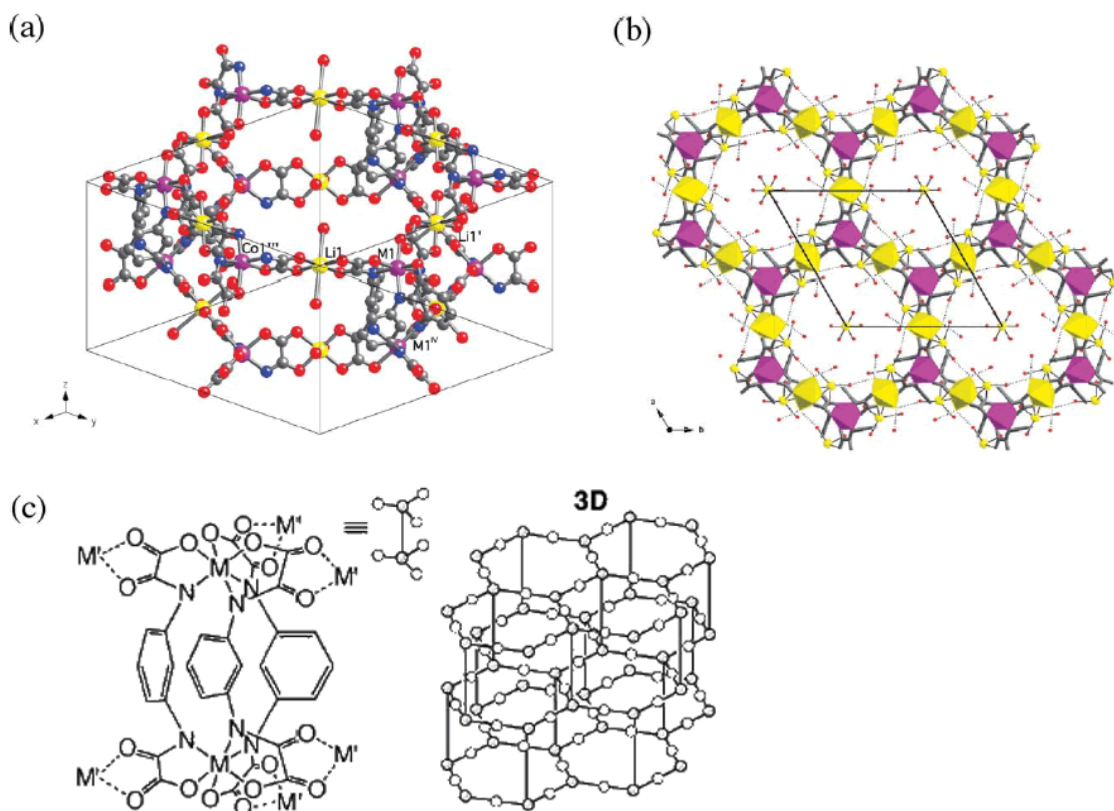
Os ligantes contendo oxamato, como o utilizado no trabalho acima, foram largamente estudados e merecem uma atenção especial pela grande diversidade de estruturas e propriedades magnéticas que podem apresentar.<sup>15</sup> A partir deles foi possível sintetizar desde compostos de coordenação polinucleares discretos (0D) até polímeros de coordenação multidimensionais (1D, 2D e 3D).<sup>14,16-18</sup>

Um exemplo de bloco construtor do tipo oxamato que pode formar sistemas estendidos é o  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{8-}$ , onde  $\text{mpba} = \text{meta-fenilenobis(oxamato)}$  (Figura 1.3c). Este precursor reage com íons  $\text{Co}^{2+}$  para formar um plano de fórmula  $[\text{Co}_2\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Figura 1.5). Neste composto, os dois grupos fenileno meta substituídos garantem uma interação ferromagnética entre as cadeias ferrimagnéticas ligadas pelo oxamato. Conseqüentemente, o complexo  $[\text{Co}_2\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  é um metamagneto com um ordenamento antiferromagnético 3D de longa distância com campo zero a  $T_N$  igual a 8,5K e uma transição ferromagnética a um campo crítico de 1,2 kOe que é suficiente para superar as fracas interações antiferromagnéticas entre os planos.<sup>6,16</sup>



**Figura I.5** - Representação da estrutura cristalina de um plano de  $\text{Co}_2\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . As moléculas de água de hidratação e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Outro precursor dinuclear semelhante ao utilizado no trabalho anterior é o  $[\text{M}_2(\text{mpba})_3]^{8-}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ). Ele age como ligante hexakis(bidentado) reagindo com  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  em água para formar os compostos tridimensionais de fórmula geral  $[\text{M}'_3\text{M}_2(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_6]_n^{5n-}$  ou  $[\text{M}'_3\text{M}_2(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_6]_n^{2n-}$  ( $\text{M}' = \text{Li}^+$  e  $\text{Mn}^{2+}$  respectivamente)<sup>18</sup>. A estrutura cristalina do sal de lítio destes complexos mostra uma rede estrutural semelhante a um favo de mel (Figura I.6). As propriedades magnéticas desta família dependem principalmente da natureza paramagnética ou diamagnética e da anisotropia magnética de  $\text{M}'$ .<sup>19,20</sup> Conseqüentemente, os compostos  $\text{Li}_5[\text{Li}_3\text{M}_2(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$  comportam-se como dímeros  $[\text{M}_2(\text{mpba})_3]^{8-}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ) bem isolados com fraco acoplamento ferromagnético entre os íons através das três pontes de fenilodiamidato. Já nos compostos  $\text{Li}_2[\text{Mn}_3\text{M}_2(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}$  e  $\text{Ni}$ ), os três ligantes fenileno meta substituídos garantem uma interação ferromagnética entre as pontes oxamato dos planos ferrimagnéticos. Esta interação leva a um ordenamento magnético 3D de longa distância em  $T_c$  igual a 6,5 K para os dois compostos. Estes compostos são os primeiros exemplos de magnetos moleculares hetero-bimetálicos 3D que utilizam oxamato como ponte. Apesar de apresentarem um baixo valor de ordenamento magnético suas estruturas fazem deles candidatos atraentes como magnetos porosos e sensores magnéticos hospedeiro-convidado (host-guest).<sup>6,21</sup>



**Figura 1.6** – (a) Perspectiva do hexágono na célula unitária prismática de  $\text{Li}_5[\text{Li}_3\text{M}_2(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ) (os átomos de hidrogênio foram omitidos) (b) Projeção da rede de “favo de mel” ao longo do eixo c (c) Representação da rede 3D formada.

A terceira conquista do magnetismo molecular foi a observação de importantes efeitos quânticos em nanomagnetos moleculares. Estes efeitos foram observados no cluster  $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$  cuja fórmula é  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ . Sua estrutura foi publicada em 1980 e consiste de quatro íons  $\text{Mn}^{4+}$  com os momentos de *spin* paralelos entre si ( $S = 6$ ), e oito íons  $\text{Mn}^{3+}$  com os momentos de *spin* paralelos entre si ( $S = 16$ ), porém antiparalelos em relação aos dos íons de  $\text{Mn}^{4+}$ . Dessa forma a resultante de *spin* em é  $S = 10$  (Figura 1.7).<sup>22</sup>

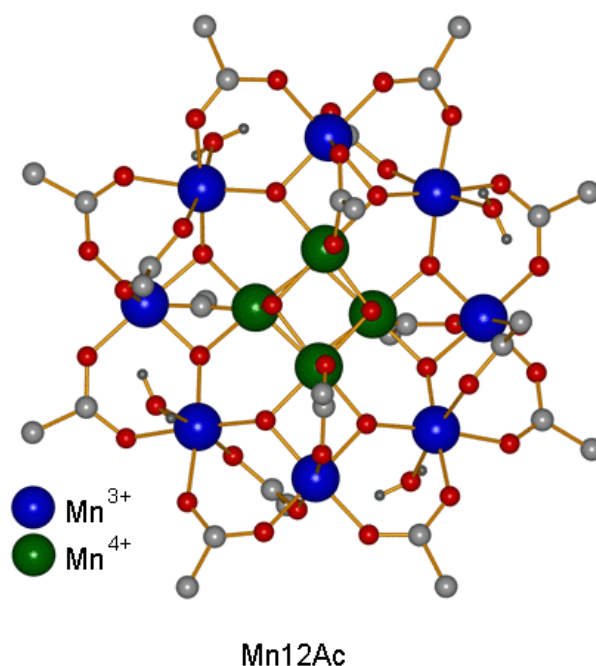
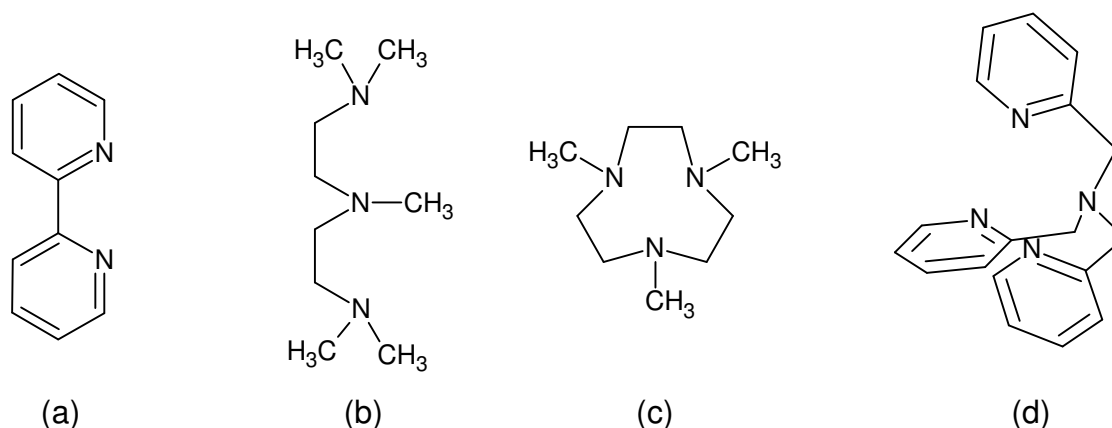


Figura I.7 – Estrutura cristalina de Mn<sub>12</sub>Ac.

Em 1993, estudos do Mn<sub>12</sub>Ac mostraram tunelamento quântico e relaxação lenta da magnetização acompanhada pelo efeito de histerese magnética abaixo da temperatura de bloqueamento ( $T_B$ ).<sup>23</sup> Este peculiar comportamento magnético não existe no universo dos magnetos clássicos e não ocorre devido ao ordenamento magnético de longa distância nas três dimensões. Por isso, nos últimos anos a busca por sistemas zerodimensionais (clusters) e unidimensionais (cadeias) se tornou prioridade no campo do magnetismo molecular. Os *clusters*, espécies polinucleares, que apresentam relaxação da magnetização são também conhecidos como *Single Molecule Magnets* (SMM) e as cadeias com estas propriedades são conhecidas como *Single Chain Magnets* (SCM).<sup>6</sup>

Uma das estratégias utilizadas para a obtenção de sistemas zerodimensionais é a utilização de ligantes de terminação. Estes ligantes possuem sítios de ligação em apenas uma direção. Desta forma, eles se ligam às extremidades dos blocos construtores e não podem ligar-se a outros íons metálicos em outras direções evitando a formação de sistemas estendidos.<sup>12,24</sup> Muitas poliaminas acíclicas incluindo di, tri e tetraminas, biperidina, fenantrolina tem sido amplamente utilizadas em trabalhos, pois são disponibilizadas comercialmente.<sup>12</sup> Alguns exemplos de ligantes de terminação são mostrados na Figura I.8.



**Figura I.8** – Ligantes de terminação: (a) 2,2'-Bipiridina (bipy); (b) Pentametildietilenotriamina (pmdt); (c) 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazociclononano ( $\text{Me}_3\text{tacn}$ ); (d) Tris[(2-piridil)metil]amina (TPA).

O grande impulso que ocorreu nos últimos anos no estudo dos nanomagnetos moleculares deve-se principalmente às grandes perspectivas do uso destes sistemas para armazenamento de informações a um nível molecular, o que permitiria a sua utilização na construção de computadores quânticos.<sup>25,26</sup>

### 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização de sistemas de baixa dimensionalidade bem como o estudo de suas propriedades magnéticas. Foram utilizados como “ligantes-ponte” o opba = *ortofenilenobis(oxamato)* e o mpba = *metafenilenobis(oxamato)*. Para o controle de dimensionalidade foi utilizado o ligante de terminação bipy = 2,2'-bipiridina e bpca = bis(2-piridilcarbonil)-amida.

### ***I.3 Referências Bibliográficas***

1. Drillon, J. S. M. a. M. *Magnetism: Molecules to Materials I: Models and Experiments.*; Wiley-VCH: Federal Republic of Germany, 2002; Vol. 1.
2. Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Mrs Bulletin* **2000**, *25*, 21-28.
3. Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, *272-76*, 1030-1036.
4. Verdaguer, M. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1115-1128.
5. Blundell, S. J.; Pratt, F. L. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2004**, *16*, R771-R828.
6. Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Transactions* **2008**, 2780-2805.
7. Fujita, I.; Teki, Y.; Takui, T.; Kinoshita, T.; Itoh, K.; Miko, F.; Sawaki, Y.; Iwamura, H.; Izuoka, A.; Sugawara, T. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 4074-4075.
8. Tamura, M.; Nakazawa, Y.; Shiomi, D.; Nozawa, K.; Hosokoshi, Y.; Ishikawa, M.; Takahashi, M.; Kinoshita, M. *Chemical Physics Letters* **1991**, *186*, 401-404.
9. Chiarelli, R.; Novak, M. A.; Rassat, A.; Tholence, J. L. *Nature* **1993**, *363*, 147-149.
10. Manriquez, J. M.; Yee, G. T.; Mclean, R. S.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Science* **1991**, *252*, 1415-1417.
11. Harvey, M. D.; Crawford, T. D.; Yee, G. T. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 5649-5655.
12. Chaudhuri, P. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *243*, 143-190.
13. Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 7428-7430.
14. Kahn, O.; Pei, Y.; Verdaguer, M.; Renard, J. P.; Sletten, J. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 782-789.
15. Kahn, O. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 647-657.
16. Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Stumpf, H. O.; Novak, M. A.; Ricard, L.; Ruiz-Garcia, R.; Riviere, E.; Journaux, Y. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 955-958.
17. Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, *261*, 447-449.
18. Pardo, E. Ph. D. Thesis, Universitat de València, 2006.
19. Cangussu, D.; Pardo, E.; Dul, M. C.; Lescouezec, R.; Herson, P.; Journaux, Y.; Pedroso, E. F.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Munoz, M. C.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 3394-3402.
20. Pardo, E.; Cangussu, D.; Dul, M. C.; Lescouezec, R.; Herson, P.; Journaux, Y.; Pedroso, E. F.; Pereira, C. L. M.; Munoz, M. C.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Amoros, P.; Julve, M.; Lloret, F. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 4211-4216.

21. Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H. L.; Chen, B. L.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 319-330.
22. Lis, T. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1980**, *36*, 2042-2046.
23. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141-143.
24. Lecren, L.; Roubreau, O.; Li, Y. G.; Le Goff, X. F.; Miyasaka, H.; Richard, F.; Wernsdorfer, W.; Coulon, C.; Clerac, R. *Dalton Transactions* **2008**, 755-766.
25. Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410*, 789-793.
26. Stepanenko, D.; Trif, M.; Loss, D. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 3740-3745.



## **Capítulo II**

### **Técnicas Experimentais e Considerações Gerais Sobre Magnetismo**

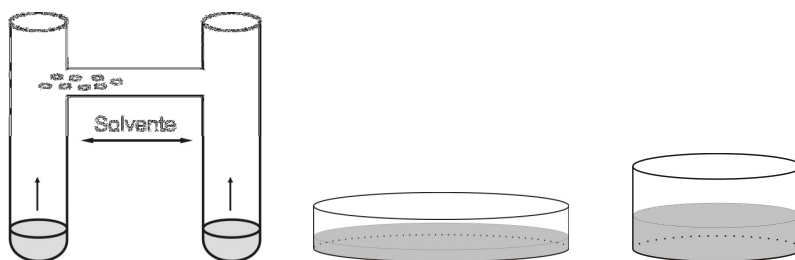
Neste capítulo serão descritas as técnicas utilizadas na obtenção de monocristais, caracterização e estudo das propriedades magnéticas dos compostos sintetizados.

### II.1 Técnicas de Cristalização

A obtenção de monocristais adequados para o experimento de difração de Raios X, ou seja, cristais que possuam tamanho adequado, boa forma e não possuam geminações e defeitos, é de grande importância para pesquisadores desta área. Através deles é possível determinar a estrutura cristalina dos sistemas e as interações intermoleculares existentes.

Para a tentativa de obtenção de monocristais neste trabalho foram utilizadas as técnicas de evaporação lenta e difusão lenta. A técnica de evaporação lenta consiste em dissolver os reagentes em um solvente suficientemente volátil de modo que a evaporação ocorra lentamente e assim apareçam os primeiros germes de cristalização. Vários fatores podem influenciar na formação e na qualidade dos cristais. Por isso, muitas vezes é necessário fazer testes variando a forma e as dimensões dos cristalizadores, as concentrações dos reagentes e o solvente utilizado (Figura II.1b e c).

Na técnica de difusão lenta, cada reagente é colocado em um braço do tubo em H (Figura II.1a) e o solvente é adicionado lentamente para que não ocorra a dissolução imediata dos reagentes. Também podem ser utilizadas soluções concentradas destes últimos ao invés do sólido. Os reagentes difundem lentamente, um em direção ao outro, e a cristalização pode ocorrer no ponto onde eles se encontram.<sup>1</sup>



**Figura II.1** - Exemplos de cristalizadores (a) Tubo em H usado na técnica de difusão lenta (b) e (c) cristalizadores usados na técnica para evaporação lenta de solvente.

## **II.2 Técnicas de caracterização**

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise térmica, ponto de fusão, ressonância magnética nuclear de próton e análise elementar, foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As análises de raios X de pó e de monocristal foram realizadas no Departamento de Física da UFMG. As medidas magnéticas foram realizadas no Instituto de Física Gleb Wataghin, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

### **II.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho**

Todos os espectros de infravermelho apresentados foram obtidos em pastilha de KBr na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  no aparelho Perkin-Elmer FTIR spectrum GX.

### **II.2.2 Análise Térmica**

A análise térmica (curvas TG, DTG e DTA) da amostra P1 (pág. 29) foi realizada usando-se uma Termobalança Shimadzu-TGA50H e as análises das demais amostras foram realizadas usando-se uma Termobalança Shimadzu DTG60. Todas as análises foram realizadas utilizando-se um fluxo de 100 mL/min de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em cadinho de alumina.

### **II.2.3 Análise Elementar**

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados usando-se um analisador CHN Perkin-Elmer 2400. Os metais foram dosados por absorção atômica usando-se um espectrômetro modelo Hitachi-Z8200.

### **II.2.4 Ponto de fusão**

O ponto de fusão das amostras foi medido em um aparelho digital de ponto de fusão da marca Micro Química MQAPF-302 e modelo 12038DV.

### **II.2.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear**

As análises de ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) foram realizadas no LAREMAR (Laboratório de Ressonância Magnética de Alta Resolução) usando-se o espectrômetro Bruker AVANCE DPX 200 com frequência de 200 MHz para núcleos de  $^1\text{H}$  e DMSO- $d_6$  como solvente.

### **II.2.6 Difração de raios X de pó**

A análise de difração de raios X de pó foi realizada no Difratômetro Theta-2Theta do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG (LabCri).

### **II.2.6 Difração de raios X em monocristal**

A análise de difração de raios X de monocristal foi realizada no Difratômetro Oxford Diffraction GEMINI à 4-círculos dotado com detector CCD com a radiação  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) do Centro de Caracterização Estrutural de Materiais e Moléculas (CCEM&M) da UFMG e atualmente localizado no LabCri.

### **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).

As amostras foram acondicionadas em cápsulas de gelatina, e essas, 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 magnetização em função da temperatura sofreram correção diamagnética utilizando-se tabelas de Pascal.<sup>2-4</sup>

## II.3 Aspectos Gerais do Magnetismo

### II.3.1 Definições e curva do produto suscetibilidade por temperatura ( $\chi T$ ) versus temperatura.

Todas as substâncias possuem propriedades magnéticas, ou seja, são afetadas de alguma maneira pela aplicação de um campo magnético.

Quando uma substância é colocada em um campo magnético ( $H$ ), a densidade de linhas de força na substância, ou a indução magnética ( $B$ ) é dada pelo valor do campo mais a contribuição devido à própria substância como mostra equação abaixo:<sup>2</sup>

$$B = H + \Delta H \quad (\text{Equação II.1})$$

O corpo torna-se então magnetizado e  $\Delta H$  é definido como intensidade da magnetização  $M$  do corpo, ou seja:

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

onde  $M$  = magnetização por unidade de volume na substância.

Porém a resposta da substância frente ao campo magnético aplicado, geralmente é medida em termo de suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) ao invés de magnetização ( $M$ ) e a suscetibilidade é definida como:<sup>2,4</sup>

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (\text{Equação II.3})$$

Quando  $H$  tem um valor pequeno,  $M$  varia linearmente em função de  $H$  e a relação acima pode ser escrita como:

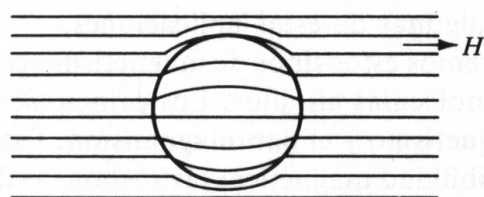
$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{Equação II.4})$$

Como a magnetização, a suscetibilidade,  $\chi$ , também é expressa por unidade de volume. Porém na prática, ela é normalmente expressa por unidade de mol ( $\chi_M$ ).

Usando a definição de suscetibilidade, a equação II.2 pode ser escrita como:

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi\chi \quad (\text{Equação II.5})$$

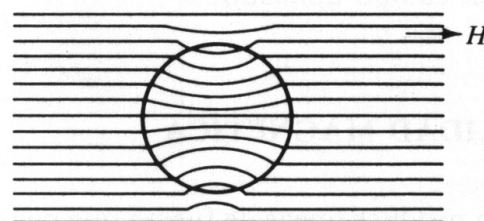
Quando  $B/H < 1$ , significa que  $\chi$  é negativo e ocorre uma redução na densidade das linhas de força (Figura II.2). Neste caso a substância é chamada diamagnética. Isto equivale a dizer que a substância produz um fluxo oposto ao campo. Experimentalmente, nos materiais diamagnéticos, os valores de  $\chi$  são da ordem de  $1 \times 10^{-6}$  e são independentes da temperatura e do campo aplicado.<sup>2</sup>



**Figura II.2** - Material diamagnético em um campo H.

O diamagnetismo é uma propriedade que existe em todos os materiais e surge da interação dos elétrons emparelhados com o campo magnético. Até mesmo as substâncias que possuem elétrons desemparelhados, possuem camadas preenchidas que participam com uma contribuição diamagnética na suscetibilidade. A suscetibilidade magnética diamagnética é uma propriedade aditiva, ou seja, é igual à soma algébrica da suscetibilidade dos átomos, íons e moléculas que constituem o material. A tabela de Pascal contém valores empíricos de suscetibilidade diamagnética para átomos, íons e moléculas e com ela é possível estimar a suscetibilidade diamagnética total do composto desejado.<sup>2-4</sup>

Quando  $B/H > 1$ , significa que  $\chi$  é positivo e ocorre um aumento na densidade das linhas de força (Figura II.3). Neste caso a substância é denominada paramagnética. Isto equivale a dizer que a substância produz um fluxo na mesma direção do campo. Experimentalmente, nos materiais paramagnéticos, os valores de  $\chi$  são muito mais altos que nos materiais diamagnéticos ( $1$  a  $100 \times 10^{-6}$ ) e embora seja independente do campo, neste caso  $\chi$  é fortemente dependente da temperatura.<sup>2</sup>



**Figura II.3** - Material paramagnético em um campo H.

A suscetibilidade total,  $\chi$ , é então a soma algébrica de duas contribuições: a diamagnética ( $\chi_{dia}$ ) e a paramagnética ( $\chi_{par}$ ):

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

Quando as interações entre os momentos magnéticos de diferentes átomos não são levadas em consideração, a suscetibilidade magnética molar ( $\chi_M$ ) como função da temperatura obedece à lei de Curie:<sup>2-4</sup>

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT} \quad (\text{Equação II.7})$$

onde C = constante de Curie, N = constante de Avogadro; g = fator de Landé; S = spin da espécie considerada; k = constante de Boltzmann;  $\beta$  = magnéton de Bohr e T = temperatura em Kelvin.

Uma maneira para visualizar esta lei é traçando-se a curva do produto  $\chi_M T$  em função da temperatura, onde  $\chi_M T = C$ . Para um material que obedece esta lei, observa-se uma reta horizontal em relação ao eixo da temperatura (Figura II.4), o que é observado em materiais paramagnéticos.

Quando as interações entre os momentos magnéticos de diferentes átomos são consideráveis, a lei de Curie pode ser modelada pela Lei Curie-Weiss:

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

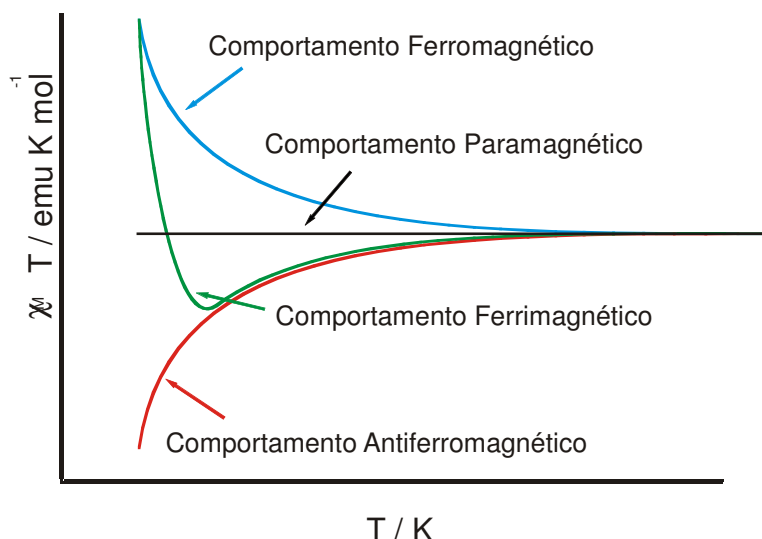
onde  $\theta$  é a constante de Curie-Weiss.

$$\theta = zJ \frac{S(S+1)}{3kT} \quad (\text{Equação II.9})$$

onde J = parâmetro de interação magnética (constante de acoplamento) e z = número de portadores de spin.

Quando a constante  $\theta$  é positiva, os centros paramagnéticos de uma amostra interagem magneticamente uns com os outros e alinham-se paralelamente ao campo aplicado. Esta interação é chamada ferromagnética. Porém, quando a constante  $\theta$  é

negativa, os spins alinham-se de maneira antiparalela e dois casos podem acontecer. Se a resultante do spin for igual a zero, tem-se um comportamento antiferromagnético, por outro lado, se a resultante de spin for diferente de zero, tem-se um comportamento ferrimagnético. (Figura II.4)



**Figura II.4** – Esquema de curvas do produto  $\chi_M T$  em função da temperatura, para materiais com comportamento ferro-, ferri- e antiferromagnéticos.

À temperaturas elevadas, todos os materiais magnéticos são paramagnetos. Isto ocorre devido ao efeito de  $kT$ , que faz com que as interações entre os *spins* sejam mínimas. Por isso é possível calcular o valor teórico de  $\chi_M T$  através da equação *spin-only*, a qual considera que todas as espécies estejam isoladas:<sup>5</sup>

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

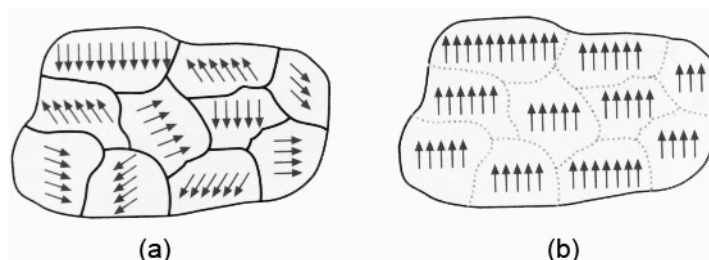
onde  $g$  é o fator de Landé e  $S$  é o valor do *spin* da espécie.

À medida que a temperatura abaixa, os spins se alinham gradualmente até atingirem uma temperatura abaixo da qual ocorre o ordenamento magnético. Esta temperatura é denominada temperatura de Néel ( $T_N$ ) no caso de ordenamento antiferromagnético e temperatura crítica ( $T_C$ ) no caso de ordenamento ferro e ferrimagnético.



### II.3.2 Curva de primeira magnetização e histerese

As propriedades magnéticas de um material também podem ser estudadas verificando como a magnetização varia em função do campo aplicado. Em um material desmagnetizado os domínios estão orientados ao acaso, de forma que seus efeitos se cancelam. Entretanto, os domínios podem ser alinhados por um campo magnético (Figura II.5)



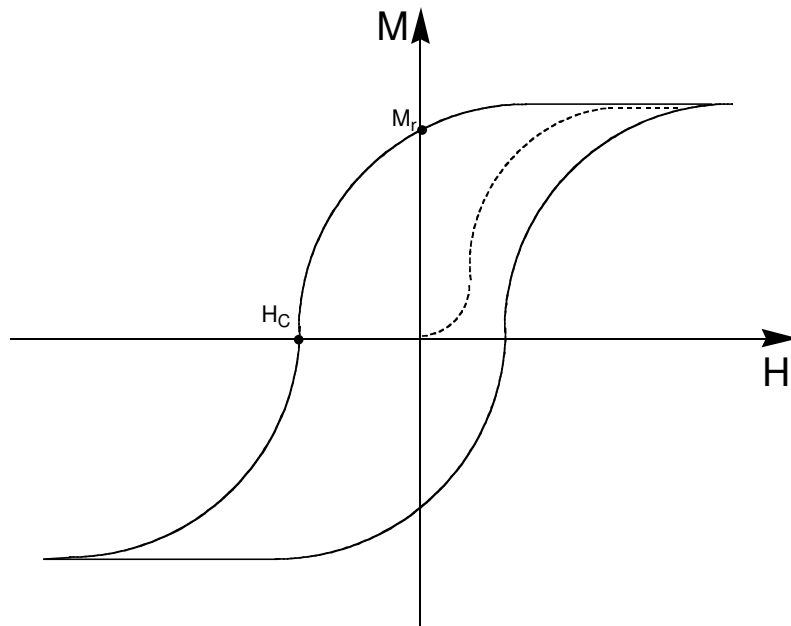
**Figura II.5** – Representação dos domínios magnéticos (a) corpo desmagnetizado cujos domínios estão alinhados ao acaso (b) corpo com domínios alinhados após aplicação de um campo magnético.

A primeira curva de magnetização é construída submetendo-se um material desmagnetizado a um campo  $H$  crescente a uma temperatura abaixo da  $T_C$  e medindo a magnetização. Quando os valores de campo ficam suficientemente altos, a magnetização começa a ficar constante até um valor de saturação,  $M_S$  (Figura II.6). A magnetização de saturação para várias espécies portadoras de *spin* pode ser calculada através da equação abaixo:<sup>4</sup>

$$M_S = g S N \beta \quad (\text{Equação II.11})$$

A curva de histerese é obtida após a curva de primeira magnetização. Quando o material atinge a saturação, diminui-se o campo a partir deste valor. O valor da magnetização decresce lentamente até um valor residual em um campo nulo. Este valor de magnetização é chamado de magnetização remanescente,  $M_r$ , onde o material permanece magnetizado sem a aplicação de campo. Isto ocorre porque quando o material foi magnetizado, aconteceram deslocamentos irreversíveis nas paredes dos domínios e rotações dos mesmos. Invertendo o sentido do campo, a magnetização continua a diminuir até que esta se anule para determinado valor de campo, chamado campo coercivo,  $H_c$ . Variando o módulo do campo, o material chega

novamente a uma região de saturação. Repetindo o ciclo no sentido inverso obtém-se uma curva fechada que é denominada curva de histerese (Figura II.6).<sup>6,7</sup>



**Figura II.6** – Curva de Histerese: a linha pontilhada é a curva de primeira magnetização e a curva cheia é a curva de histerese .

Remanência e histerese são propriedades características de materiais ferromagnéticos. Quando um magneto possui a curva de histerese larga, significa que é necessário um campo muito alto para desmagnetizá-lo. Este tipo de material é chamado magneto duro. Já quando o magneto possui uma curva de histerese estreita é facilmente desmagnetizado e é chamado magneto macio.

#### **II.4 Referências Bibliográficas**

1. Tarján, M. M. *Laboratory Manual on Crystal Growth*; Akadémiai Kiadó: Budapest, 1972.
2. Earnshaw, A. *Introduction to Magnetochemistry*; Academic Press Inc: London, 1968.
3. Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer-Verlag: Berlin, 1986.
4. Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993.
5. Mabbs, F. E. M., D. J. ; *Magnetism and Transition Metal Complexes*; Chapman and Hall: London, 1973.
6. Rezende, S. M. *A Física dos Materiais e Dispositivos Eletrônicos*; Ed. Universitária da UFPE: Recife, 1996.
7. Ribeiro, G. A. P. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2000**, 22, 299-305.

## **Capítulo III**

### **Síntese de nanomagnetos contendo mpba e bipiridina**

### III.1 Introdução

Como mencionado no Capítulo I, uma das estratégias utilizadas para obtenção de materiais magnéticos moleculares é a síntese de compostos de coordenação contendo um centro metálico e outros sítios de ligação. Esses funcionam como verdadeiros "blocos construtores", denominados precursores de magnetos moleculares.

Os precursores de magnetos moleculares usados neste trabalho foram os sais de sódio e de tetrafenilfosfônio do ânion  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$ , onde mpba = *meta*-fenilenobis(oxamato). Ligantes do tipo oxamato foram utilizados em diversos trabalhos<sup>1-5</sup> pois funcionam como uma "ponte" capaz de transmitir de maneira eficiente o momento magnético entre as espécies envolvidas.

Os ligantes de terminação evitam a formação de sistemas estendidos como, por exemplo, cadeias e planos, permitindo a formação de clusters e o controle na formação de sistemas dinucleares, trinucleares, etc.<sup>6,7</sup>

Neste capítulo são descritas sínteses para obtenção de *clusters* que possuam o ânion  $[\text{Cu}(\text{mpba})]^{8-}$  como bloco construtor e a 2,2'-bipyridina (bipy), utilizada na forma dos complexos:  $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$  e  $[\text{Ni}(\text{bipy})]^{2+}$ , como ligante de terminação.

### III.2 Esquemas de síntese dos precursores

Para as sínteses dos precursores contendo mpba (*meta*-fenileno bis(oxamato)) é necessário preparar primeiramente o pré-ligante dietiléster  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{mpba}$ . A Figura III.1 mostra o esquema desta síntese que foi feita conforme descrito na literatura<sup>8</sup> (rendimento = 72 %). A caracterização do produto é descrita no Anexo A.1.

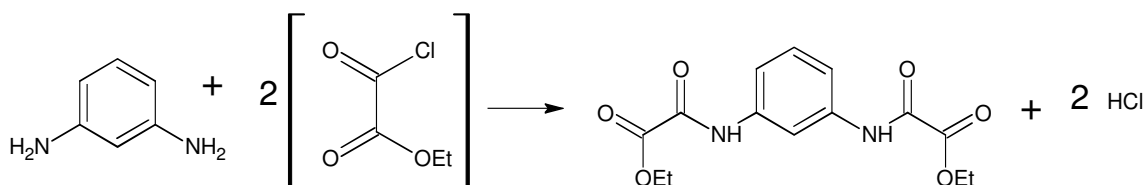


Figura III.1 – Esquema da síntese do ligante  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{mpba}$ .

### III.2.1 – Síntese do precursor $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Na Figura III.2 está apresentado o esquema de síntese do composto  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  conforme relatado na literatura<sup>8</sup> (rendimento = 69 %). As caracterizações estão descritas no Anexo B.1.

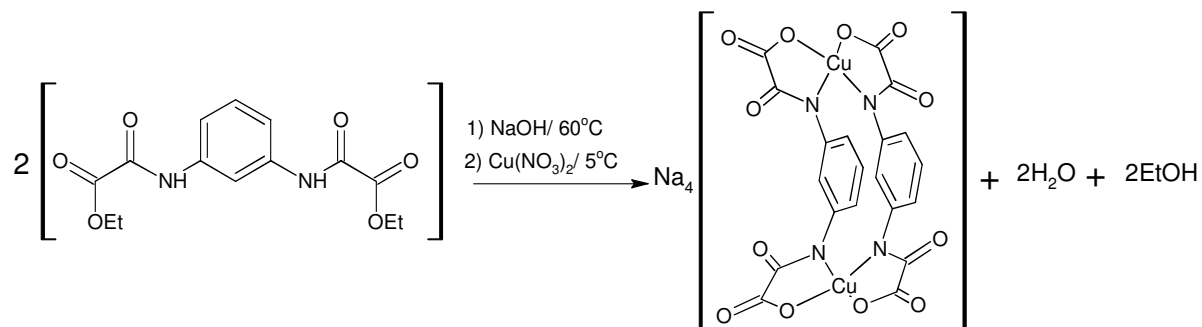


Figura III.2 – Esquema da síntese do precursor  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

### III.2.2 – Síntese do precursor $(\text{PPh}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

O composto  $(\text{PPh}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  foi preparado a partir do precursor  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  conforme descrito na literatura<sup>9</sup> (rendimento = 88%). O esquema da reação de troca de cátion é mostrada na Figura III.3 e a caracterização do produto é mostrada no Anexo B.3.

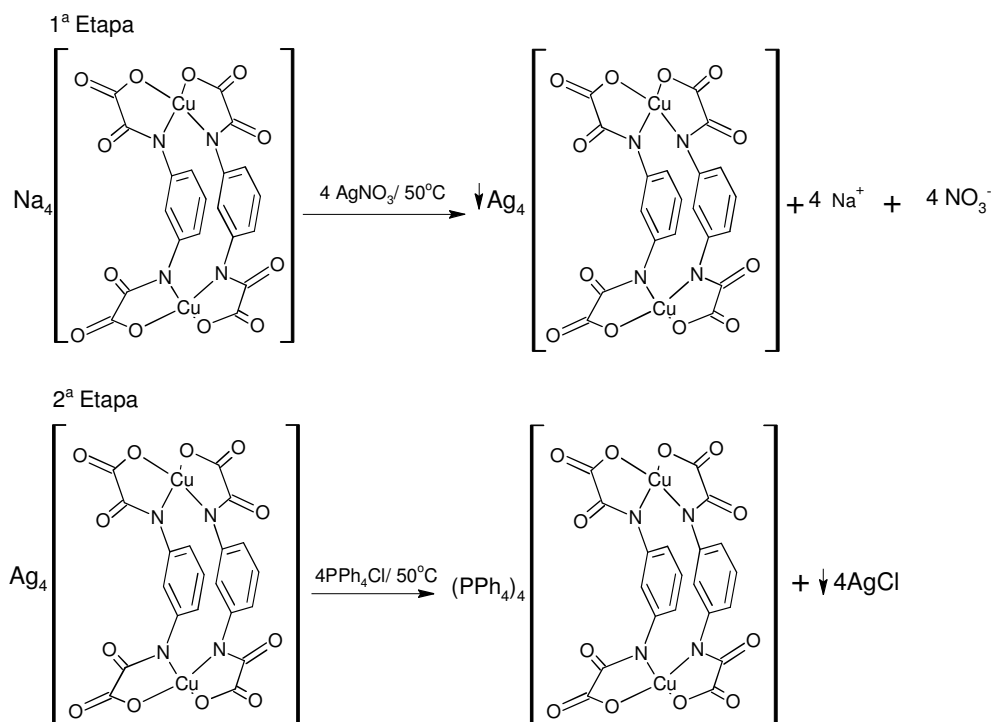


Figura III.3 – Esquema da síntese do precursor  $(\text{PPh}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

### III.2.3 – Síntese do precursor $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_x](\text{ClO}_4)_2$

A síntese de  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_x](\text{ClO}_4)_2$  ( $x = 2, 3$  ou  $4$ ) foi feita pela adição de 4,0 mmol (624,76 mg) de 2,2'- bipyridina a uma solução contendo 4,0 mmol (148,21 mg) de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 80 mL de água. O produto não foi isolado e a solução límpida azul obtida foi usada nas reações. Um esquema da reação esperada é mostrado na Figura III.4.

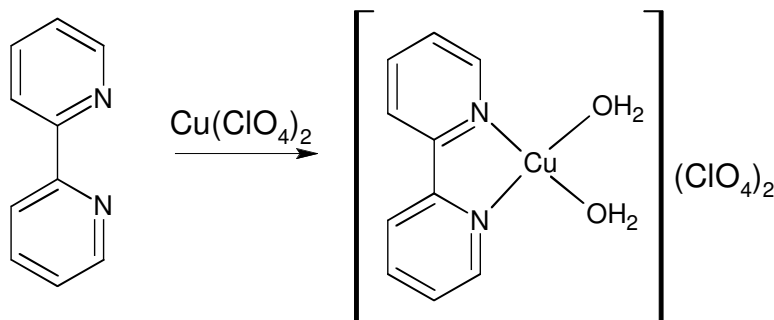


Figura III.4 - Esquema mostrando a formação de  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_x](\text{ClO}_4)_2$  ( $x = 2, 3$  ou  $4$ ).

### III.2.4 – Síntese do precursor $[\text{Ni}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$

A síntese de  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$  foi feita pela adição de 1,6 mmol (585,1 mg) de 2,2'- bipyridina à uma solução de 0,8 mol (292,5 mg) de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 10 mL de água e 30 mL de etanol. O produto não foi isolado e a solução límpida cor-de-rosa obtida foi usada nas reações. Um esquema da reação esperada é mostrado na Figura III.5.

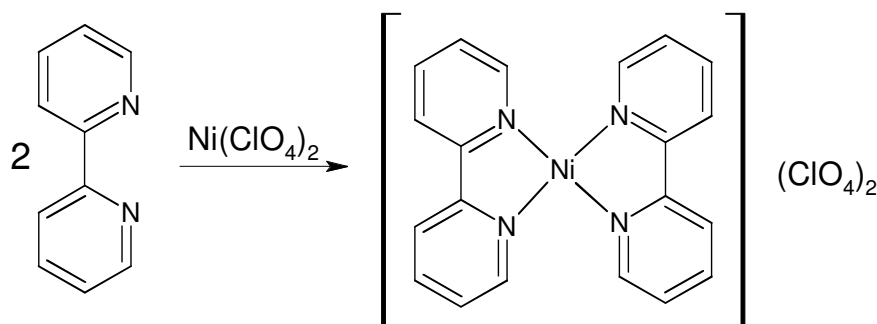


Figura III.5 - Esquema mostrando a formação de  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$ .

### III.3 Cluster $\{[Cu(bipy)]_3[Cu_2(mpba)_2]\}(ClO_4)_2 \cdot 11H_2O$ e cadeia $\{[Cu(bipy)_2ClO_4]ClO_4\}_n$

#### III.3.1 – Síntese

Para sintetizar o composto  $\{[Cu(bipy)]_3[Cu_2(mpba)_2]\}(ClO_4)_2 \cdot 11H_2O$ , utilizou-se a técnica “one-pot” que consiste em adicionar todos os reagentes ao meio reacional sem isolar os precursores previamente. Um esquema da reação para obtenção do produto é mostrado na Figura III.6.

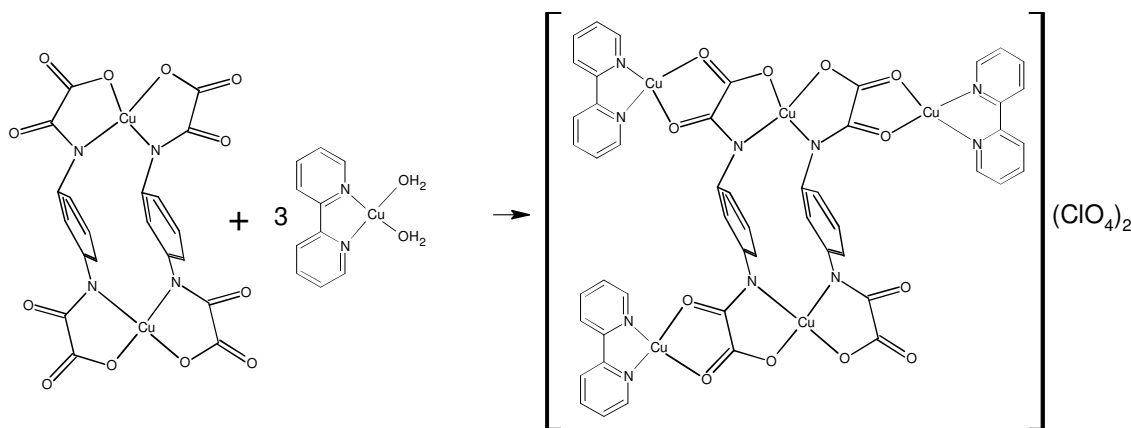


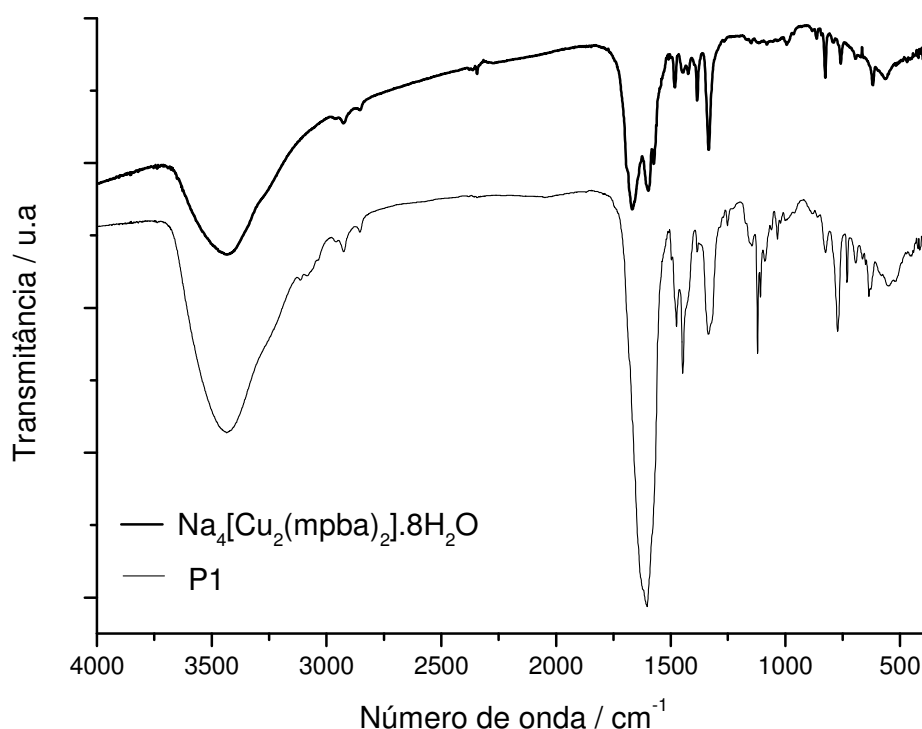
Figura III.6 – Esquema da reação de síntese de  $[Cu(bipy)]_3[Cu_2(mpba)_2](ClO_4)_2 \cdot 11H_2O$ .

Uma solução aquosa (65 mL) contendo de 0,5 mmol de  $Na_4[Cu_2(mpba)_2]$  foi adicionada lentamente à uma solução de 4,0 mmol de  $[Cu(bipy)](ClO_4)_2$  em 80 mL de água. Durante a adição houve a formação imediata de um precipitado verde (**P1**), que foi separado por centrifugação, lavado com água e secado sob vácuo. Obteve-se 1,3012 g do sólido (rendimento = 74%). O sobrenadante foi colocado em cristalizador de vidro e após 20 dias houve formação de cristais azuis (**C1**). Os cristais foram lavados com éter dietílico. O sólido (**P1**) não fundiu antes de decompor-se a 193,4 °C e foi insolúvel em água, etanol, acetona, éter dietílico, DMSO e acetonitrila. Os cristais (**C1**) decompueram-se a 196,2 °C. Estes foram insolúveis em éter dietílico, etanol e acetona, pouco solúveis em acetonitrila e solúveis em água, DMSO.



### III.3.2 – Caracterização e discussão de resultados de $[\text{Cu}(\text{bipy})]_3[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

O espectro de absorção na região do infravermelho de **P1** é mostrado na Figura III.7 e a atribuição das suas bandas na Tabela III.1.



**Figura III.7** Espectros de absorção na região do Infravermelho de P1 e do precursor  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabela III.1** – Atribuição das principais bandas de P1 no espectro de IV

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3426	Estiramento O-H
1606	Estiramento C=O e C=N
1471 e 1449	Estiramento C=C <sub>arom</sub>
1121	Estiramento Cl-O
771	Deformação C-H <sub>arom</sub>

Através da comparação do espectro deste composto (P1) com o do precursor  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Figura III.7) foi possível observar o aparecimento da banda correspondente ao estiramento Cl-O ( $1121 \text{ cm}^{-1}$ ) do grupo  $\text{ClO}_4^-$ . Devido à coordenação com o íon  $\text{Cu}^{2+}$  ocorreu um deslocamento e junção das bandas

correspondentes às carbonilas em 1671 e 1598  $\text{cm}^{-1}$ , presentes no espectro do precursor, para 1600  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de **P1**.

A curva TG de **P1** é mostrada na Figura III.8 e a análise elementar na Tabela III.2.

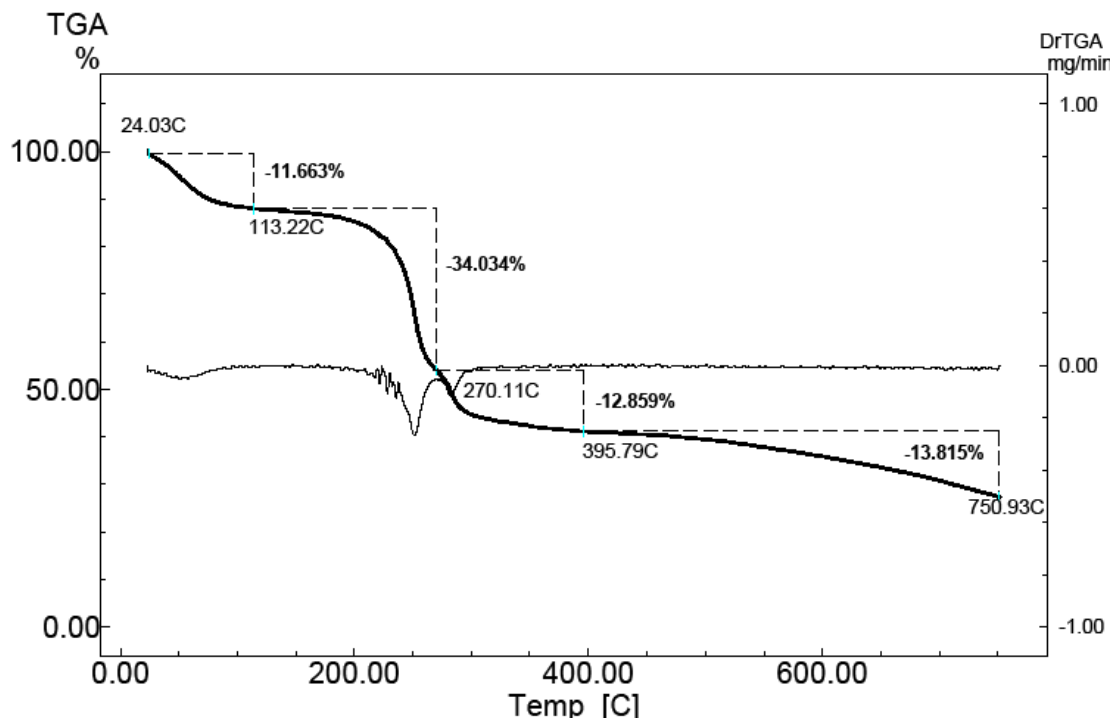


Figura III.8 - Curva TG de P1.

Tabela III.2 Análise elementar de **P1**  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})]_3[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

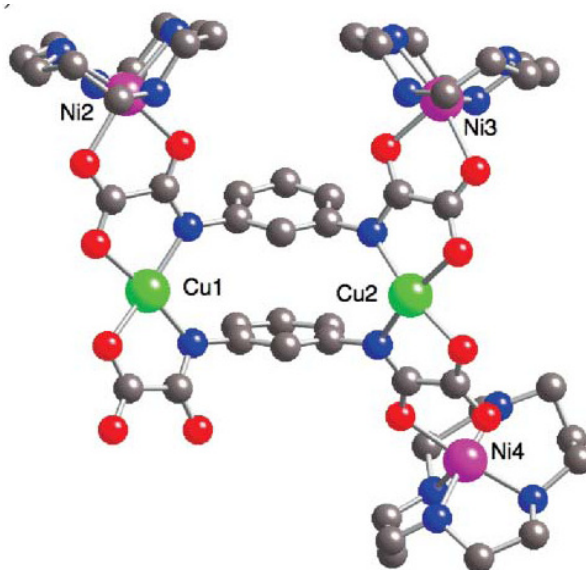
<i>Fórmula proposta</i>		%C	%H	%N	%Cu
$\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{Cu}_5\text{N}_{10}\text{O}_{31}$	Calc	35,8	3,2	8,3	18,9
MM = 1679.64816 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Exp	35,8	3,4	8,4	20,1

A interpretação da curva TG foi realizada considerando-se a obtenção do composto de fórmula  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})]_3[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , em concordância com os dados de espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar.

A curva TG mostra uma perda de massa de 11,66% entre 24,03 e 113,22  $^{\circ}\text{C}$ . Esta perda corresponde a 11 moléculas de água de cristalização, cujo valor calculado é 11,79%.

Um composto semelhante a  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})]_3[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  foi sintetizado por Pardo<sup>10</sup> em 2007 usando-se o “bloco construtor”  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  e  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  como complexo de terminação. O  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  é um ligante tetraquis(bidentado), porém neste composto, cuja fórmula é

$[\text{Ni}(\text{cyclam})]\{\text{Cu}_2(\text{mpba})_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  , onde cyclam = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, possui uma extremidade bidentada livre (Figura III.9).



**Figura III.9** – Unidade pentanuclear de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\{\text{Cu}_2(\text{mpba})_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em que os átomos de hidrogênio e moléculas de água foram omitidos para clareza da visualização.

O composto obtido,  $\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_3\{\text{Cu}_2(\text{mpba})_2\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , possui uma das extremidades livre e todas as outras “bloqueadas”, por isso pode ser usado como um “grande” ligante de terminação. A troca dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  coordenados às bipyridinas por metais com spin maior levariam a formação de um sistema com spin total elevado. A grande perspectiva é utilizar estes compostos para fechamento de outros sistemas o que resultaria em um spin total resultante mais elevado ainda.

#### III.3.3 – Medidas Magnéticas $[\text{Cu}(\text{bipy})]_3\{\text{Cu}_2(\text{mpba})_2\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Na Figura III.10 está apresentada a curva do produto da suscetibilidade magnética molar pela temperatura ( $\chi_M T$ ) em função da temperatura feita sob a aplicação de um campo de 3 kOe. Observa-se que há um decréscimo dos valores de  $\chi_M T$  à medida que a temperatura diminui. Isto é esperado devido às interações antiferromagnéticas entre os centros metálicos do composto.

A correção diamagnética foi realizada utilizando-se as constantes de Pascal<sup>11</sup>, o valor encontrado foi de  $636,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Em temperatura ambiente é esperado que as interações magnéticas entre os íons metálicos sejam desprezíveis

devido ao alto valor de  $kT$ , ou seja, os spins dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  do *cluster* estão isolados. Usando-se a equação *spin-only*,  $\chi_M T = \sum \frac{g^2 S(S+1)}{8} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  (equação II.10), considerando  $g = 2$ , e  $S = 1/2$  para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\chi_M T = 3/8 = 0,375$ . Assim, para **P1** o valor esperado de  $\chi_M T_{\text{total}}$  é  $5 \times 0,375 = 1,875 \text{ emu. K. mol}^{-1}$  à temperatura ambiente. Observa-se que o valor experimental é de  $1,70 \text{ emu. K. mol}^{-1}$  é mais baixo que o valor calculado pela equação *spin-only*. Isso ocorre porque à temperatura ambiente já existe um pequeno acoplamento antiferromagnético entre os spins.

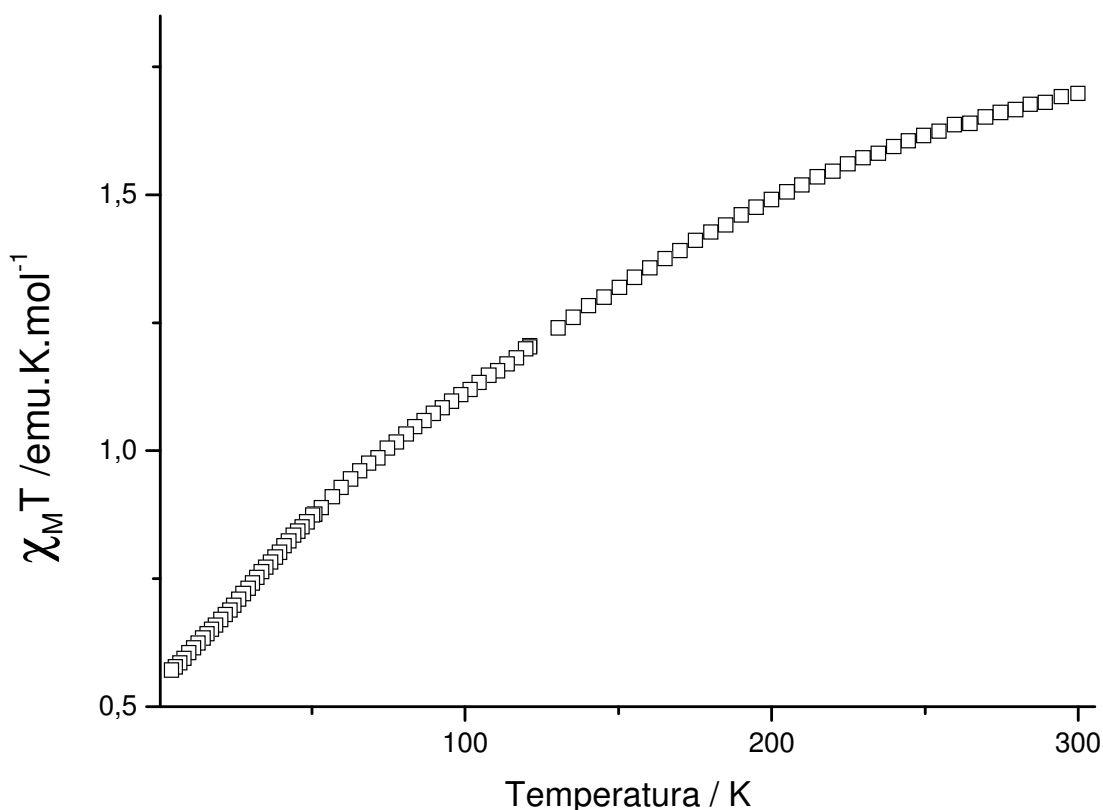


Figura III.10 – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura para **P1**.

A curva de magnetização em função do campo aplicado a 2 K de **P1** é mostrada na Figura III.11. Esta tende a uma saturação por volta de 40 kOe, com  $M_s = 1,14 \text{ N}\beta$ . A magnetização de saturação esperada é calculada por  $M_s = g.S.N.\beta$ . (Equação II.11). Considerou-se  $g = 2$ ,  $S = 1/2$  para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ . O bloco construtor  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  é conhecido por promover um acoplamento antiferromagnético entre os metais ligados através do grupo oxamato e um moderado acoplamento ferromagnético através dos grupos fenileno<sup>12,13</sup>. A estrutura proposta para **P1** apresenta três íons  $\text{Cu}^{2+}$  acoplados através de um dos grupos oxamato ( $S = 1/2$ ) e dois íons  $\text{Cu}^{2+}$  acoplados através do

outro grupo oxamato ( $S = 0$ ). O acoplamento ferromagnético através dos grupos fenileno leva a  $S_{\text{total}} = \frac{1}{2}$  e, portanto a magnetização de saturação total seria  $M_{s,\text{total}} = 1,00 N\beta$ , que é próximo do valor experimental.

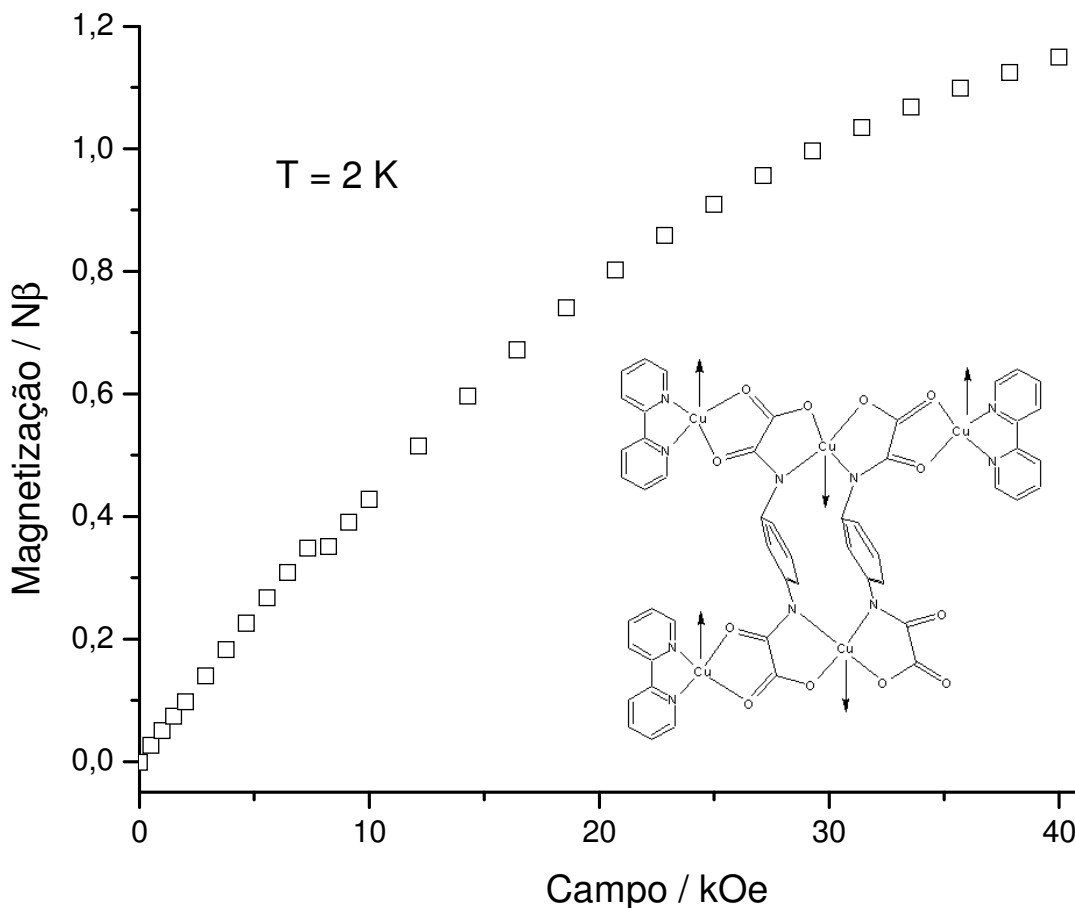


Figura III.11 – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 2K de P1.

O estudo magnético de P1 está de acordo com os demais resultados de caracterização e confirma a fórmula proposta  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})]_3[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

### III.3.4 – Caracterização e discussão dos resultados da cadeia $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{ClO}_4]\text{ClO}_4\}_n$

Os cristais azuis de C1 foram caracterizados por análise elemental (Tabela III.3) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura III.12). A atribuição das principais bandas é mostrada na Tabela III.4.

Tabela III.3 - Análise elementar de **C1**  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{ClO}_4]\text{ClO}_4\}_n$

<b>Fórmula proposta</b>		<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%Cu</b>
$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_8$	Calculado	41,8	2,8	9,7	11,1
MM = 574,82 g.mol <sup>-1</sup>	Experimental	39,3	2,4	9,4	12,5

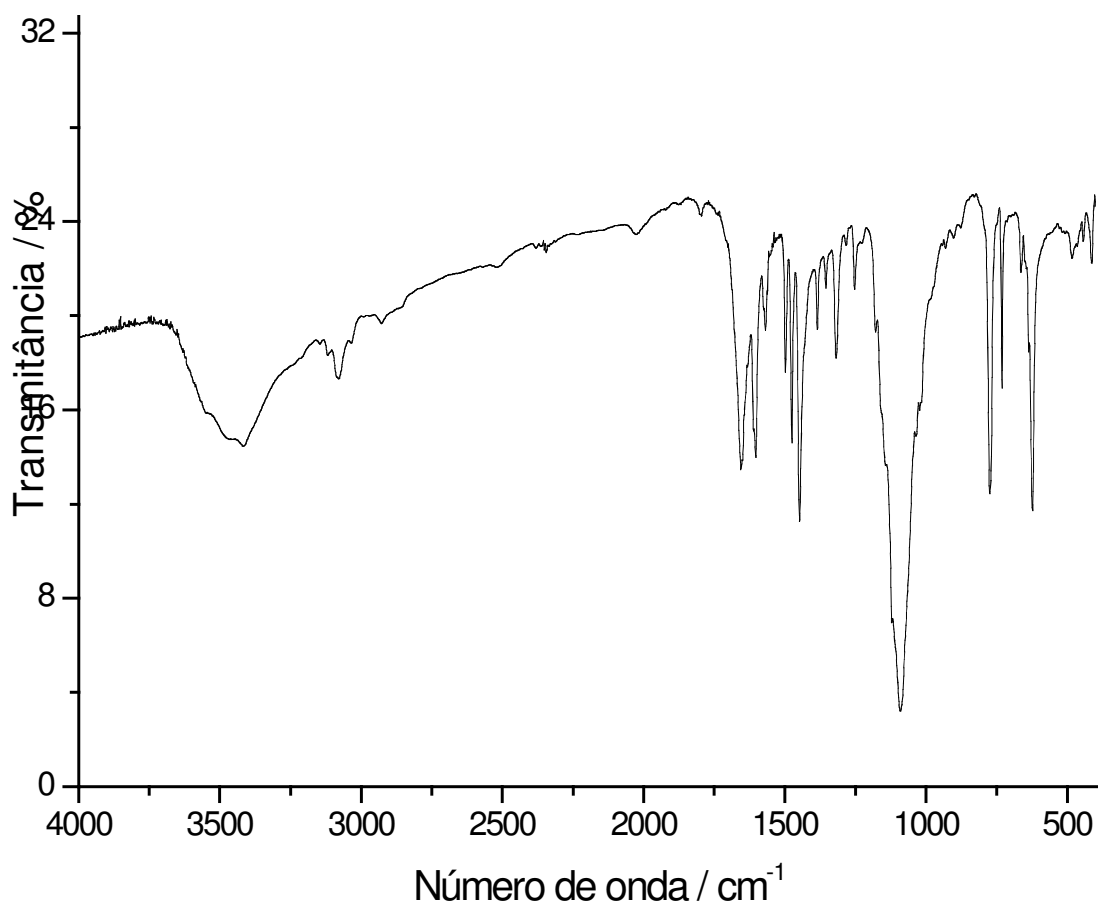


Figura III.12 - Espectros de absorção na região do Infravermelho de **C1**  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{ClO}_4]\text{ClO}_4\}_n$

Tabela III.4 – Atribuição das principais bandas de P1 no espectro de IV

<b>Número de onda / cm<sup>-1</sup></b>	<b>Tipo de absorção</b>
3442	Estiramento O-H
3079 e 3032	Estiramento C-H de aromáticos
1653 e 1601	Estiramento C=N e C=C
1568,1499, 1475,1449	Estiramento C=C anel aromático
1087	Estiramento Cl-O
774, 730	Deformação C-H aromáticos

A difração de raios X de monocristal de **C1** mostrou a formação da cadeia  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{ClO}_4]\text{ClO}_4\}_n$  (Figura III.13) já descrita na literatura<sup>14</sup>.

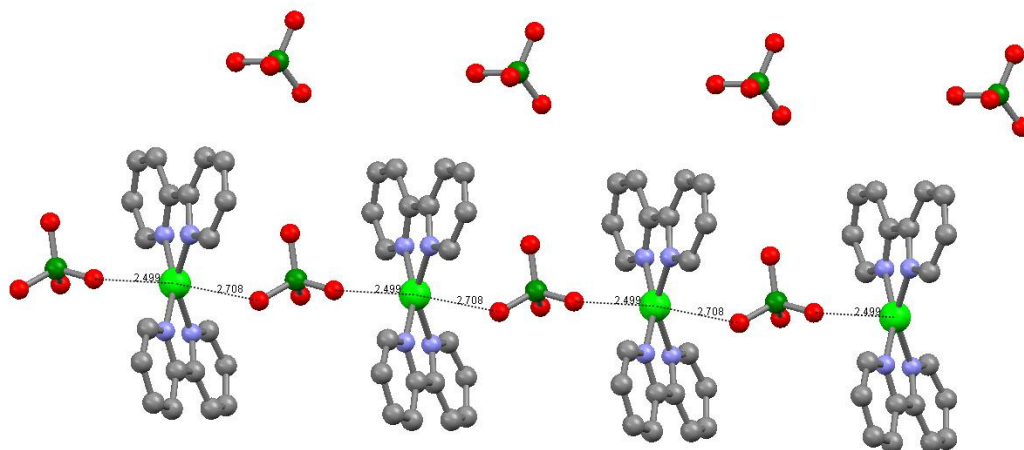


Figura III.13 - Estrutura cristalina da cadeia C1 {[Cu(bipy)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub>}<sub>n</sub>

A estrutura de {[Cu(bipy)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub>}<sub>n</sub> consiste de uma cadeia catiônica [Cu(bipy)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup> e um ânion perclorato por unidade de repetição. A estrutura possui um átomo de cobre(II) hexacoordenado em geometria octaédrica distorcida. Apesar de ter a estrutura publicada, ainda não havia nenhum relato de estudo magnético da cadeia {[Cu(bipy)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub>}<sub>n</sub>.

### III.3.5 – Medidas Magnéticas da cadeia {[Cu(bipy)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub>}<sub>n</sub>

A curva de magnetização em função do campo aplicado a 2 K de **C1** é mostrada na Figura III.14. Esta tende a uma saturação por volta de 50 kOe, com  $M_s = 0,92 N\beta$ . A magnetização de saturação esperada é calculada por  $M_s = g.S.N.\beta$ . Considerou-se  $g = 2$ ,  $S = \frac{1}{2}$  para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Desta maneira  $M_{s\text{total}} = 1N\beta$ . O valor de magnetização de saturação é um pouco inferior ao esperado, mostrando que parte dos spins da amostra tem dificuldade para se orientar com o campo aplicado. Isto pode ser devido às interações antiferromagnéticas que impedem que os momentos magnéticos girem. Em compostos com forte anisotropia oriunda de acoplamento spin-órbita é comum a saturação não ocorrer a não ser em campos elevados. O íon  $\text{Cu}^{2+}$  não está em simetria octaédrica efetivamente, mas não possui valor elevado de anisotropia (fator  $g$  não é muito maior que 2) e este fator deve ter menor influência.

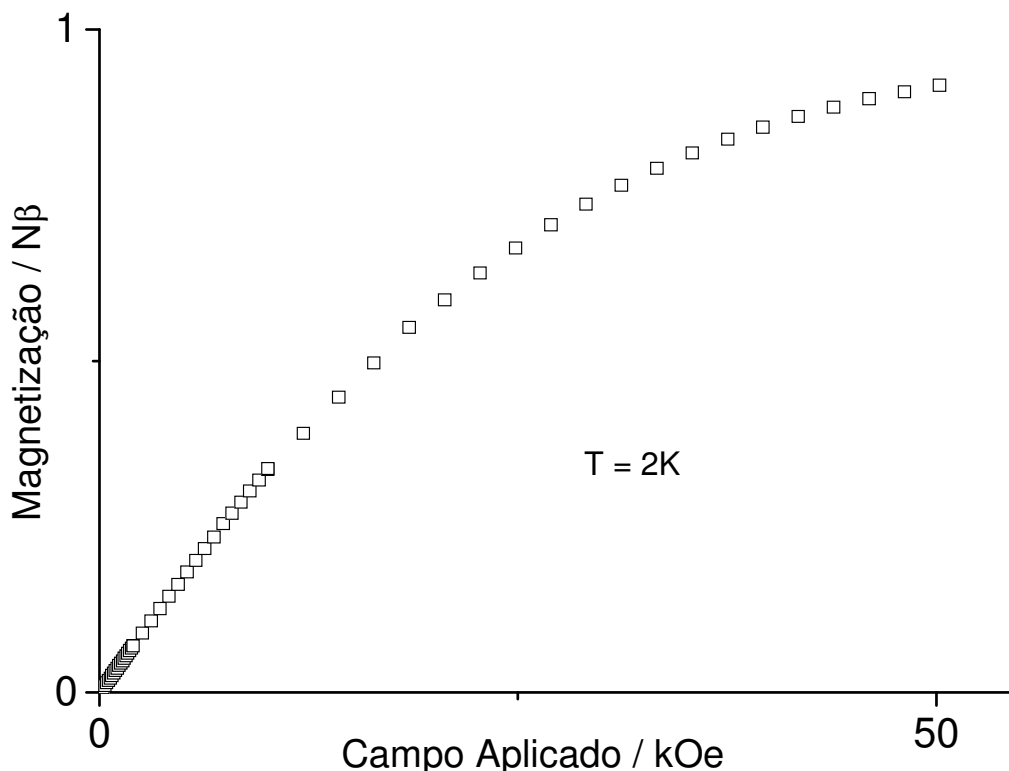


Figura III.14 – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 2K.

A curva do produto da suscetibilidade magnética molar versus temperatura ( $\chi_M T$ ) em função da temperatura foi feita sob aplicação de um campo de 3 kOe (Figura III.15). A correção diamagnética de **C1**, feita utilizando-se as constantes de Pascal<sup>11</sup> foi de  $248,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Na temperatura ambiente, é esperado que as interações magnéticas entre os íons metálicos sejam desprezíveis devido ao alto valor de  $kT$ , ou seja, os spins dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  da cadeia estão isolados. Usando-se a equação para spin-only,  $\chi_M T = \sum \frac{g^2 S(S+1)}{8} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , considerando  $g = 2$ , e  $S = 1/2$  para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\chi_M T = 3/8 = 0,375 \text{ emu K mol}^{-1}$  para um íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Observa-se que o valor experimental de  $0,553 \text{ emu K mol}^{-1}$  é mais alto que o valor calculado pela equação spin-only. Para íons em que há contribuição do momento angular orbital no momento magnético total o valor do fator  $g$  é maior que 2 e ocorre um desvio da equação spin-only. O íon de Cu(II) apresenta, em geral, um fator  $g$  entre 2,05 e 2,20. Mesmo considerando o valor maior, isto não é suficiente para justificar a diferença observada. Outras fontes de possíveis desvios são a aproximação dos valores das constantes de Pascal (de pouca influência) e erros experimentais como a pesagem ou pequena impureza de composto de Cu(II).



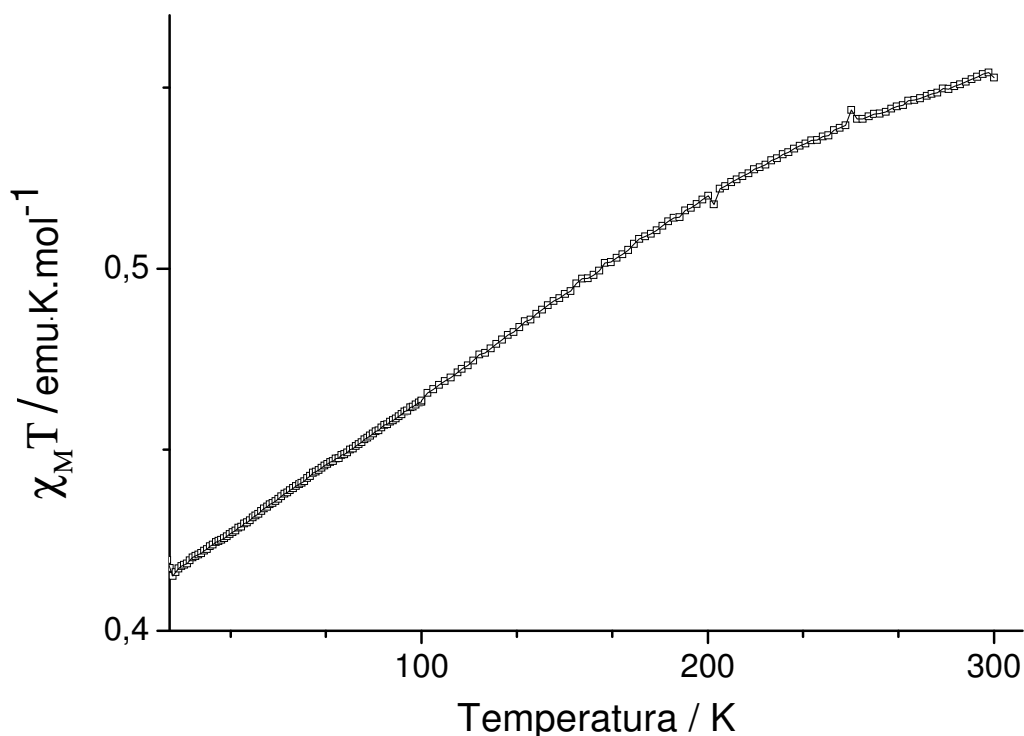


Figura III.15 – Dependência da suscetibilidade com a temperatura para C1.

A Figura III.15 mostra ainda que há um decréscimo dos valores de  $\chi_M T$  à medida que a temperatura diminui. Isto é esperado devido às interações antiferromagnéticas entre os centros metálicos do composto. Como não se observa transição antiferromagnética ( $T_N$ ) pode-se concluir que as interações intercadeias são fracas.

### III.4 Cluster $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

#### III.4.1 – Síntese

Preparou-se uma solução 0,2 mmol (424,6 mg) de  $\{(\text{PPh}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  em uma mistura com 5 mL de água e 10 mL de etanol. Esta solução foi adicionada lentamente à uma solução etanólica 75% (v/v) 0,8 mmol (292,5) de  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$ . Formou-se um precipitado verde que foi filtrado e seco. O produto obtido foi solubilizado em 45 mL de DMSO com aquecimento de 50 °C e deixado em repouso por três meses. Após este período foram obtidos pequenos cristais verdes de forma cúbica adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal.

### III.4.2 – Estrutura cristalina

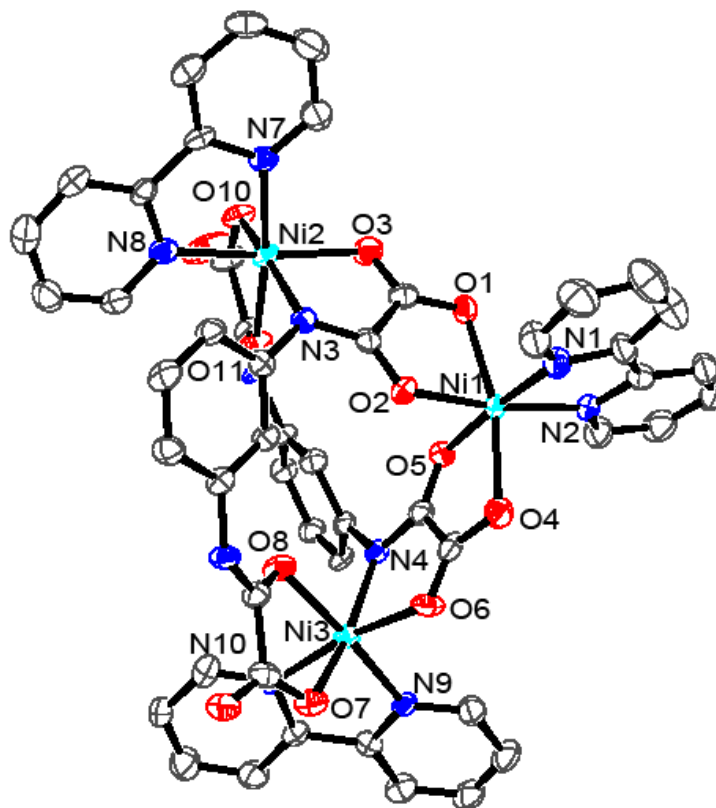
A coleta de dados foi realizada em um monocristal utilizando um tubo de molibidênio à temperatura de 140 K. As principais informações sobre condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na Tabela III.5.

**Tabela III.5** – Dados cristalográficos e condições de refinamento para o cluster  
 $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3].3\text{DMSO}.5\text{H}_2\text{O}$

<b>Fórmula molecular</b>	$\text{C}_{56}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{Ni}_3\text{O}_{20}\text{S}_3$
<b>Massa molar g/mol</b>	1.467,42
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	$\text{P2}_1/\text{n}$
<b>Temperatura</b>	140(2) K
<b>a, Å</b>	12,644(4)
<b>b, Å</b>	23,015(8)
<b>c, Å</b>	22,240(7)
<b><math>\alpha</math>, °</b>	90,00
<b><math>\beta</math>, °</b>	103,64(3)
<b><math>\gamma</math>, °</b>	90,00
<b>Volume Å<sup>3</sup></b>	6289,7(4)
<b>Z</b>	4
<b>Densidade Calculada</b>	1,550 mg/m <sup>3</sup>
<b><math>\lambda</math>, Å</b>	0,71073
<b>Índices finais R1, wr2 (I &gt; 2<math>\sigma</math>)</b>	0,0722; 0,1830

A estrutura de  $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3].3\text{DMSO}.5\text{H}_2\text{O}$  consiste de uma molécula neutra trinuclear, três moléculas de DMSO e cinco moléculas de água. A estrutura possui três átomos de níquel(II) hexacoordenados, três bipyridinas e dois ligantes mpba que possuem um dos átomos de nitrogênio protonado e uma das quatro carbonilas livre. Todos os átomos de Ni(II) possuem geometria octaédrica distorcida e cada um está coordenado por dois átomos de nitrogênio de uma molécula de bipyridina. O átomo Ni1 (Ni1 na figura III.16) está também coordenado por um par de átomos de oxigênio de cada ligante mpba, por isso este é o átomo de níquel(II) com ambiente químico mais diferente. Os átomos Ni2 e Ni3 estão coordenados por um par de átomos de oxigênio

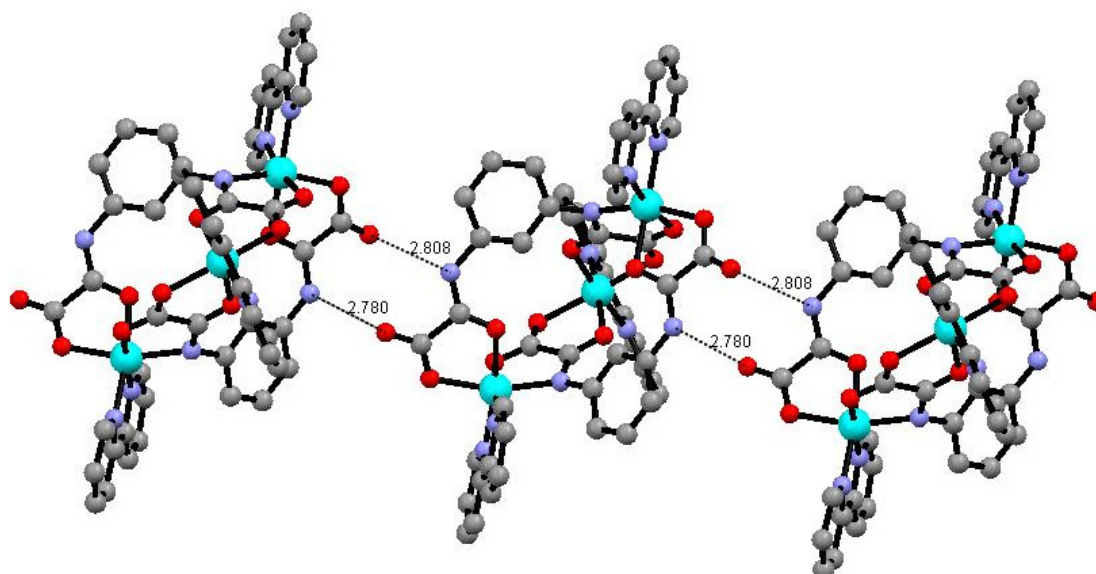
de cada ligante mpba e pelos átomos de nitrogênio e oxigênio do outro mpba (Figura III.16).



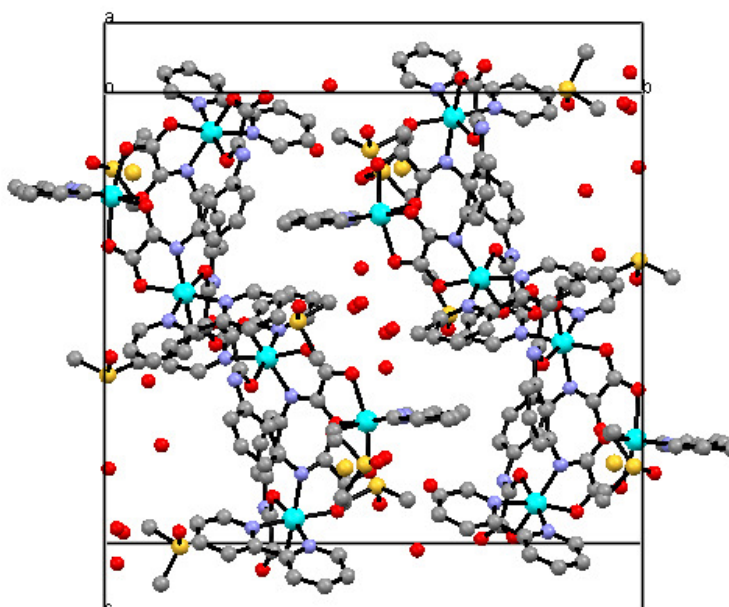
**Figura III.16** – Ortep com elipsóides de 50% de probabilidade do composto  $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  como esquema de numeração nos metais e átomos coordenados a eles. As moléculas de solvente de cristalização e átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Apesar de possuir muitas moléculas de solvente de cristalização, apenas duas moléculas de água estão envolvidas em ligação de hidrogênio com o complexo. Ocorre ligação de hidrogênio entre o nitrogênio protonado de uma molécula com a carbonila livre da molécula vizinha, como mostra a Figura III.17.

A Figura III.18 mostra a estrutura com todas moléculas de solvente de cristalização e a célula unitária.



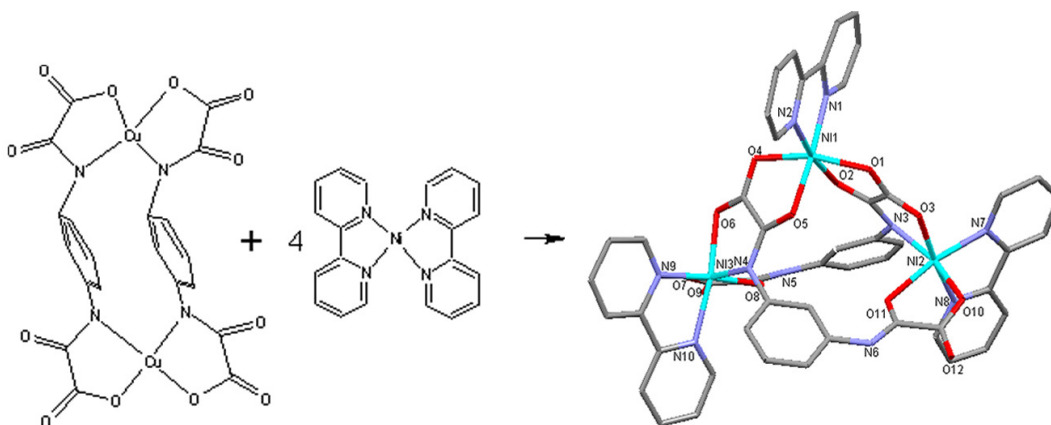
**Figura III.17** – Estrutura do composto  $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . As linhas pontilhadas mostram ligações de hidrogênio entre moléculas. As moléculas de solvente de cristalização e átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.



**Figura III.18** – Estrutura do composto  $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mostrando célula unitária. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

### III.4.2 – Proposta para a formação do cluster $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

A reação que ocorreu para formação deste produto é esquematizada na Figura III.19.



**Figura III.19** – Esquema de reação de síntese do cluster  $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

No produto formado, os metais coordenados aos grupos mpba são íons de Ni(II) e não de Cu(II), como no precursor. Um dos átomos de nitrogênio de cada grupo mpba que não estava protonado no precursor está protonado no produto. Assim, uma das propostas possíveis é que houve uma quebra do precursor  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4+}$  durante a reação em água e etanol com provável acidificação do meio. Durante a reação, houve precipitação de um sólido verde que foi isolado do meio reacional. Uma possibilidade é que este sólido seja o produto  $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3]$ . O sólido isolado foi solubilizado em DMSO e este solvente pode ter estabilizado a estrutura do composto pela inserção de algumas moléculas de solvente de cristalização para formação do produto final  $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Em 2009, Deng<sup>15</sup> partiu do precursor  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]$  em meio aquoso, e obteve um produto que não possuía em sua estrutura o dímero  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]$ , mas apenas uma unidade de (mpba). Ele também utilizou um ligante de terminação nitrogenado,  $([\text{Cu}(\text{bpca})(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O})$ , onde bpca = bis(2-piridilcarbonil)-amida como o  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)$ . Uma proposta é que o precursor  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]$  possa sofrer quebra na presença de ligantes nitrogenados.

Outra proposta é a de que o sólido isolado seja o cluster  $\{[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2][\text{Ni}(\text{bipy})_4](\text{ClO}_4)_4\}$  e que este sofreu a quebra durante a solubilização em DMSO com aquecimento. Em 2006 Souza propôs que a solubilização a quente de

[Fe(bipy)<sub>2</sub>]Cu<sub>2</sub>[Cu(opba)]<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O em DMSO tenha causado a solvólise de [Fe(bipy)]<sup>2+</sup> e quebra das ligações Cu-O do trisquelato liberando bipyridina, íons Cu<sup>2+</sup> e a unidade Cu(opba) no meio reacional.<sup>16</sup> O produto final cuja estrutura foi resolvida foi a do composto [Cu(bipy)]<sub>2</sub>[Cu(opba)]<sub>2</sub>.

### III.5 Referências Bibliográfica

1. Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, *261*, 447-449.
2. Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Bergerat, P.; Kahn, O. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 3866-3874.
3. Souza, G. P.; Konzen, C.; Ardisson, J. D.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Alcantara, A. F. C.; Nunes, W. C.; Macedo, W. A. A.; Knobel, M.; Stumpf, H. O. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, *17*, 1534-1539.
4. Vaz, M. G. F.; Pedroso, E. F.; Speziali, N. L.; Novak, M. A.; Alcantara, A. F. C.; Stumpf, H. O. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *326*, 65-72.
5. Ottenwaelder, X.; Aukauloo, A.; Journaux, Y.; Carrasco, R.; Cano, J.; Cervera, B.; Castro, I.; Curreli, S.; Munoz, M. C.; Rosello, A. L.; Soto, B.; Ruiz-Garcia, R. *Dalton Transactions* **2005**, 2516-2526.
6. Batten, S. R.; Bjernemose, J.; Jensen, P.; Leita, B. A.; Murray, K. S.; Moubaraki, B.; Smitha, J. P.; Toftlund, H. *Dalton Transactions* **2004**, 3370-3375.
7. Davies, C. J.; Solan, G. A.; Fawcett, J. *Polyhedron* **2004**, *23*, 3105-3114.
8. Fernandez, I.; Ruiz, R.; Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Journaux, Y.; Munoz, M. C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 3039-3042.
9. PARDO, E. Ph.D.Thesis, Universitat de València, 2006.
10. Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Chamoreau, L. M.; Journaux, Y. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 4504-4514.
11. Earnshaw, A. *Introduction to Magnetochemistry*; Academic Press Inc: London, 1968.
12. Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Stumpf, H. O.; Novak, M. A.; Ricard, L.; Ruiz-Garcia, R.; Riviere, E.; Journaux, Y. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 955-958.
13. Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Transactions* **2008**, 2780-2805.
14. Zhou, X. H.; Yang, C.; Le, X. Y.; Chen, S.; Liu, J. Z.; Huang, Z. J. *Journal of Coordination Chemistry* **2004**, *57*, 401-409.
15. Deng, X. J.; Gu, W.; Sun, X. P.; Wang, L.; Zeng, L. F.; Liu, M. L.; Gao, Y. Q.; Liu, X. *Transition Metal Chemistry* **2009**, *34*, 663-668.
16. Souza, G. P. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

## **Capítulo IV**

### **Síntese de nanomagnetos contendo opba e bipyridina**



## IV.1 Introdução

O precursor de magnetos moleculares  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  foi anteriormente utilizado para obtenção de sistemas homo e heterotrínucleares com ligantes de terminação como a 2,2'-bipyridina.<sup>1,2</sup> Em 2006 foi relatado na literatura um sistema tetranuclear de cobre contendo este precursor e bipy.<sup>3</sup> A automontagem supramolecular de unidades tetranucleares de  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cu}(\text{opba})]_2$  culminou na formação de redes bidimensionais através de interações pi-pi.

Neste capítulo serão apresentados sistemas penta e heptanucleares preparados a partir dos precursores de fórmula  $\{[\text{Cu}(\text{opba})\text{M}(\text{bipy})]\}_2$ , onde  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ .

## IV.2 Esquemas de síntese dos precursores

Para sintetizar o precursor contendo opba, primeiramente é preciso sintetizar o pré-ligante dietiléster  $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$  cuja síntese foi feita de acordo com a literatura<sup>4</sup> (rendimento = 60%). O esquema da reação está apresentado na Figura IV.1 e a caracterização desse produto é descrita no Anexo A.2.

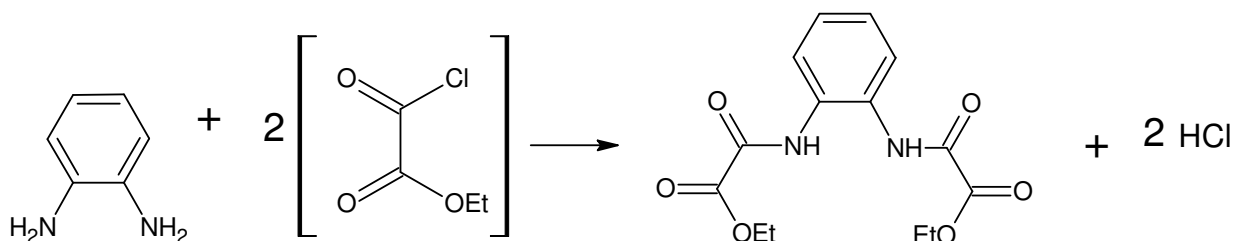


Figura IV.1 – Esquema de síntese do pré-ligante  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ .

### IV.2.1- Síntese do precursor $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$

A síntese de  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$  foi realizada conforme descrito na literatura<sup>4</sup> (rendimento = 72%). A Figura IV.2 mostra o esquema desta reação e a caracterização do produto é mostrada no Anexo B.5.

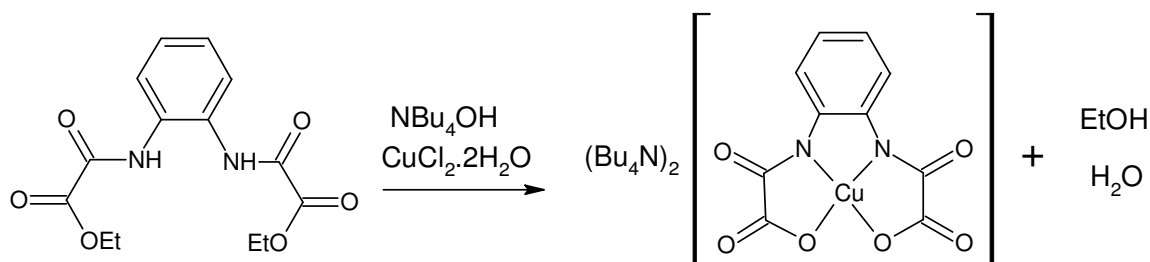


Figura IV.2 – Esquema de síntese do Bloco Construtor  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ .

### IV.2.2 – Síntese do precursor [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>]

A síntese de [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] foi feita seguindo o método proposto na literatura<sup>5</sup> (rendimento 66,8 %). Um esquema desta reação está representado na Figura IV.3 e sua caracterização é mostrada no Anexo B.8.

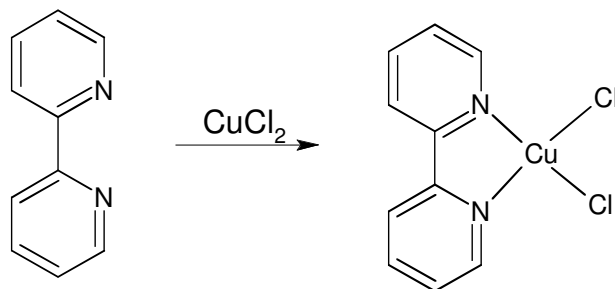


Figura IV.3 - Esquema mostrando a formação de [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>].

### IV.2.3 – Síntese do precursor [Ni(bipy)Cl<sub>2</sub>]

A síntese de [Ni(bipy)Cl<sub>2</sub>] foi feita com mesmo procedimento utilizado para obtenção de [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] (rendimento = 79%). Um esquema desta reação está representado na Figura IV.4 e sua caracterização é mostrada no Anexo B.9.

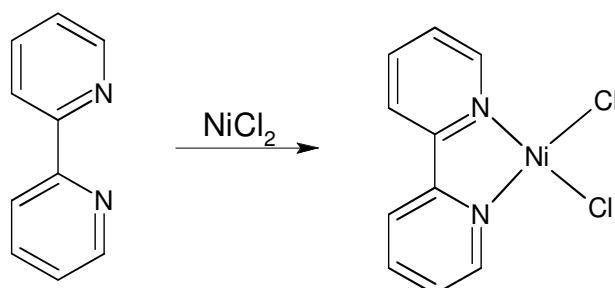


Figura IV.4 - Esquema mostrando a formação de [Ni(bipy)Cl<sub>2</sub>].

## IV.3 Composto {[Cu(bipy)][Cu(opba)]}<sub>2</sub>

### IV.3.1 – Síntese

O esquema da reação esperada é mostrado na Figura IV.5. Este esquema mostra a síntese de um tetranuclear {[Cu(bipy)][Cu(opba)]}<sub>2</sub> mas que em solução pode liberar unidades de {[Cu(bipy)][Cu(opba)]}.

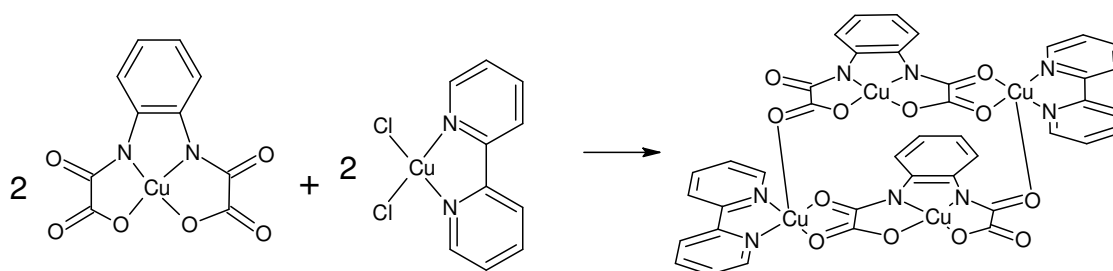
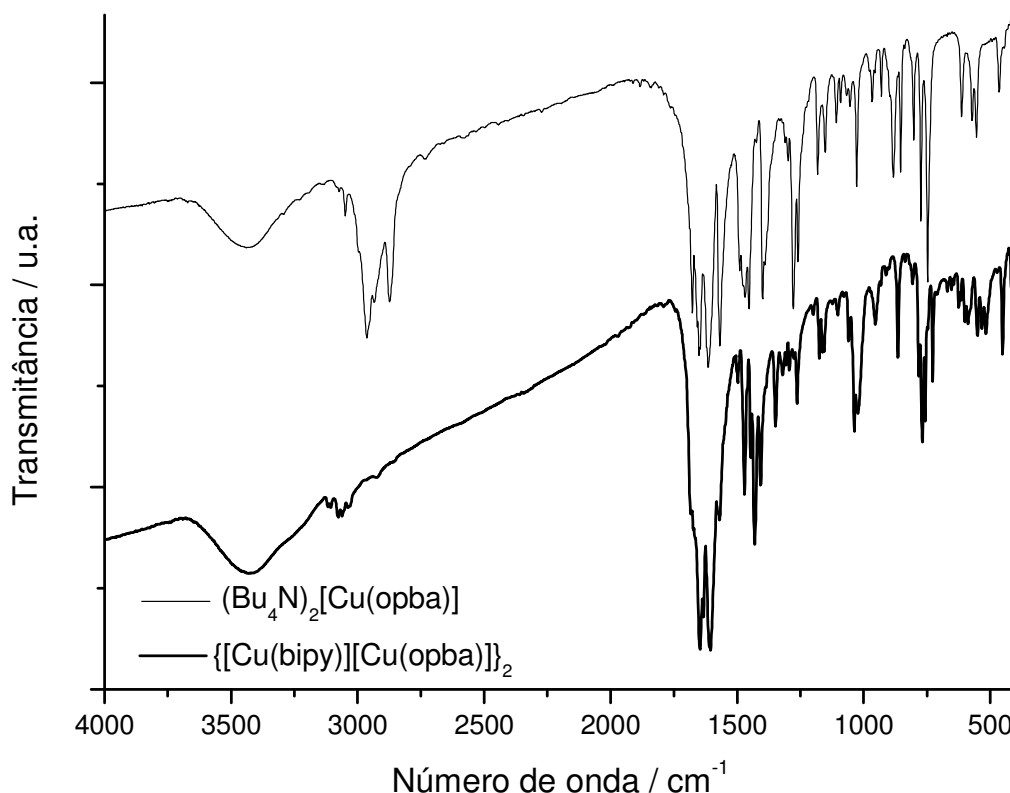


Figura IV.5 – Esquema da reação de síntese de  $\{[Cu(bipy)][Cu(opba)]\}_2$ .

À solução contendo 1,0 mmol (796,2 mg) de  $(Bu_4N)_2[Cu(opba)]$  em 25 mL de DMSO foi adicionada, gota a gota, uma solução contendo 1,0 mmol (290,5 mg) de  $[Cu(bipy)Cl_2]$  em 40 mL de DMSO. Após 12 horas o meio reacional foi filtrado e isolou-se o sólido verde musgo-marrom que foi lavado com DMSO e secado sob vácuo. Obteve-se 510 mg (rendimento = 72,5%) de um sólido esverdeado. Nesta amostra foram feitos os experimentos de absorção na região do infravermelho e análise elementar. Após duas semanas a amostra estava marrom e com o aspecto “molhado”. Antes de serem feitos os experimentos de raios X de pó e TG a amostra foi lavada com éter dietílico e secada sob vácuo, permanecendo com a cor marrom. O produto obtido não fundiu nem se decompôs antes 350 °C e foi insolúvel em água, etanol, acetonitrila, dimetilformanida, éter dietílico e pouco solúvel em dimetilsulfóxido.

### IV.3.2 – Caracterização e discussão dos resultados

A comparação do espectro de absorção na região do infravermelho de  $\{[Cu(bipy)][Cu(opba)]\}_2$  e do precursor  $(Bu_4N)_2[Cu(opba)]$  é mostrada na Figura IV.6 . A atribuição das bandas de  $\{[Cu(bipy)][Cu(opba)]\}_2$  é mostrada na Tabela IV.1 e a análise elementar na Tabela IV.2.



**Figura IV.6** - Comparação do espectro de absorção na região do Infravermelho de  $\{[Cu(bipy)][Cu(opba)]\}_2$  antes de ser lavado com o éter dietílico e do precursor  $(Bu_4N)_2[Cu(opba)]$ .

**Tabela IV.1** – Atribuição das principais bandas de  $\{[Cu(bipy)][Cu(opba)]\}$  no espectro de absorção na região do Infravermelho.

Número de onda /cm <sup>-1</sup>	Atribuições
3430	Estiramento O-H
3111, 3067	Estiramento C-H aromático
1646, 1632, 1606	Estiramento C=O
1569,	Estiramento C=C + C=N
1471, 1430	Estiramento C=C aromático
1022	Estiramento S=O
763, 724	Deformação fora do plano C-H de aromático

Através da comparação do espectro de  $\{[Cu(bipy)][Cu(opba)]\}_2$  com o do precursor  $(Bu_4N)_2[Cu(opba)]$  percebe-se o desaparecimento das bandas intensas em 2872, 2933 e 2963 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas eram devidas aos estiramentos C-H dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> do cátion  $(Bu_4N)^+$  ausente em  $\{[Cu(bipy)][Cu(opba)]\}$ . Devido à complexação com o Cu(II) os estiramentos C=O foram um pouco deslocados para região de menor

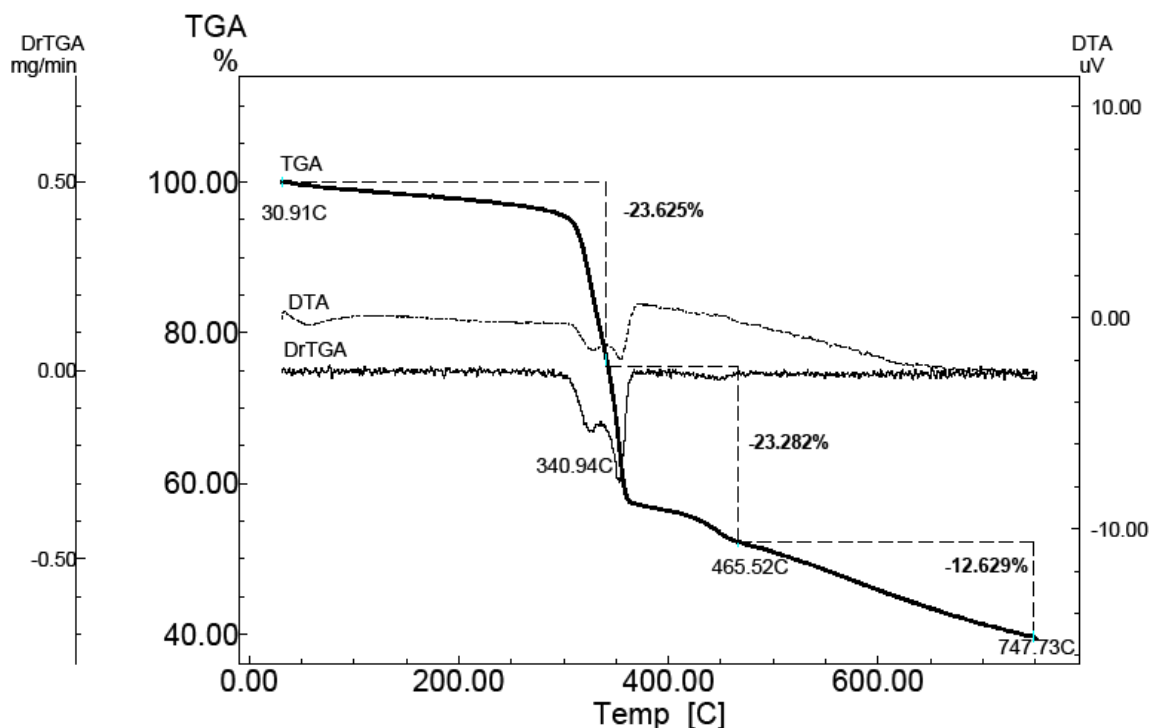
energia (1677,1650 e 1613  $\text{cm}^{-1}$  para 1646, 1632 e 1606  $\text{cm}^{-1}$ ). Porém parte das carbonilas permaneceu livre, o que explica o ombro em aproximadamente 1680  $\text{cm}^{-1}$  e o alargamento geral das demais bandas nesta região.

**Tabela IV.2** Análise elementar de  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2 \cdot 2\text{DMSO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  antes de ser lavado com éter dietílico

<b>Fórmula proposta</b>		%C	%H	%N	%Cu
$\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_{26}\text{S}_2$	Calculado	36,82	4,21	7,81	17,71
MM = 1443,362 $\text{g mol}^{-1}$	Experimental	36,36	3,00	6,94	18,63

Através do espectro de absorção na região do infravermelho e da análise elementar propõe-se uma a fórmula  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2 \cdot 2\text{DMSO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  para o produto obtido antes de ser lavado com éter dietílico. A banda em 1022  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho, referente ao estiramento S=O confirma a presença de DMSO no produto.

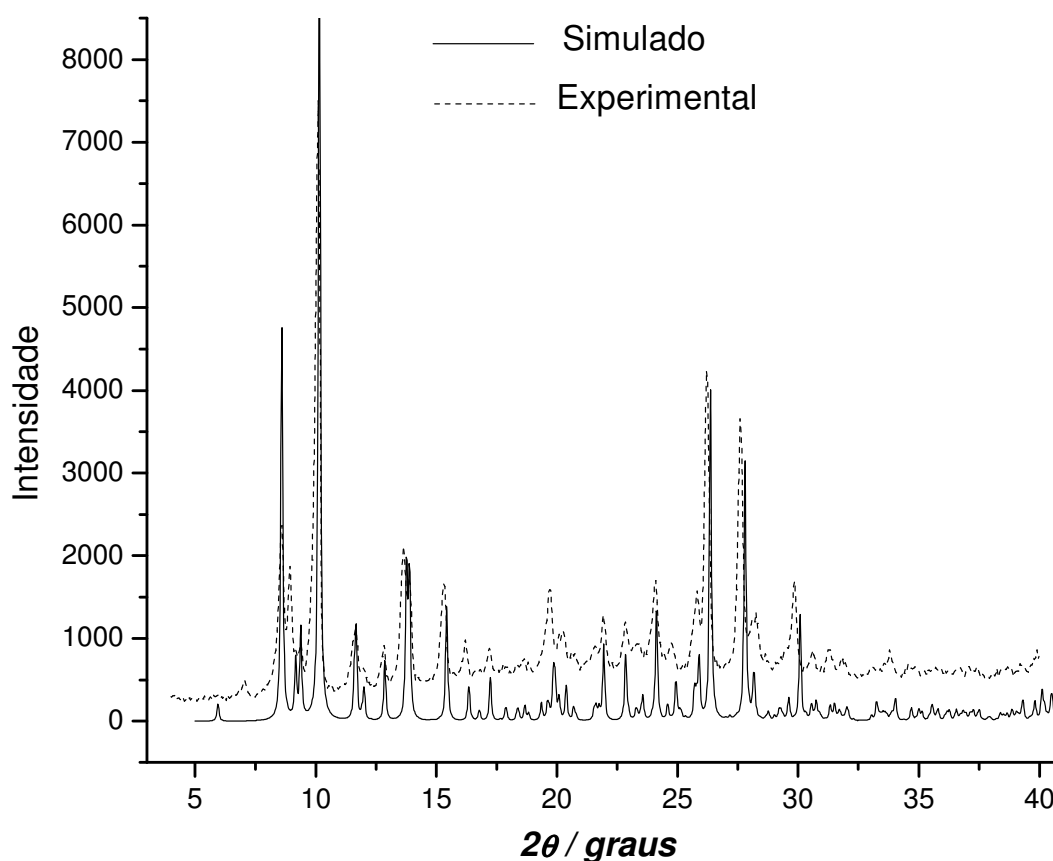
A curva TG (Figura IV.7) e o experimento de difração de raios X de pó (Figura IV.8) foram feitos após a lavagem do produto com éter dietílico.



**Figura IV.7** - Curva TG de  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2$  após lavagem com éter dietílico.

A curva TG, mostra perda de 23,6 % de massa entre 30,9 e 340,9 °C. Esta perda está associada a doze moléculas de água e uma molécula e meia de DMSO, cujo valor calculado é 23,2 %. As demais perdas de massa estão associadas à decomposição da parte orgânica do composto.

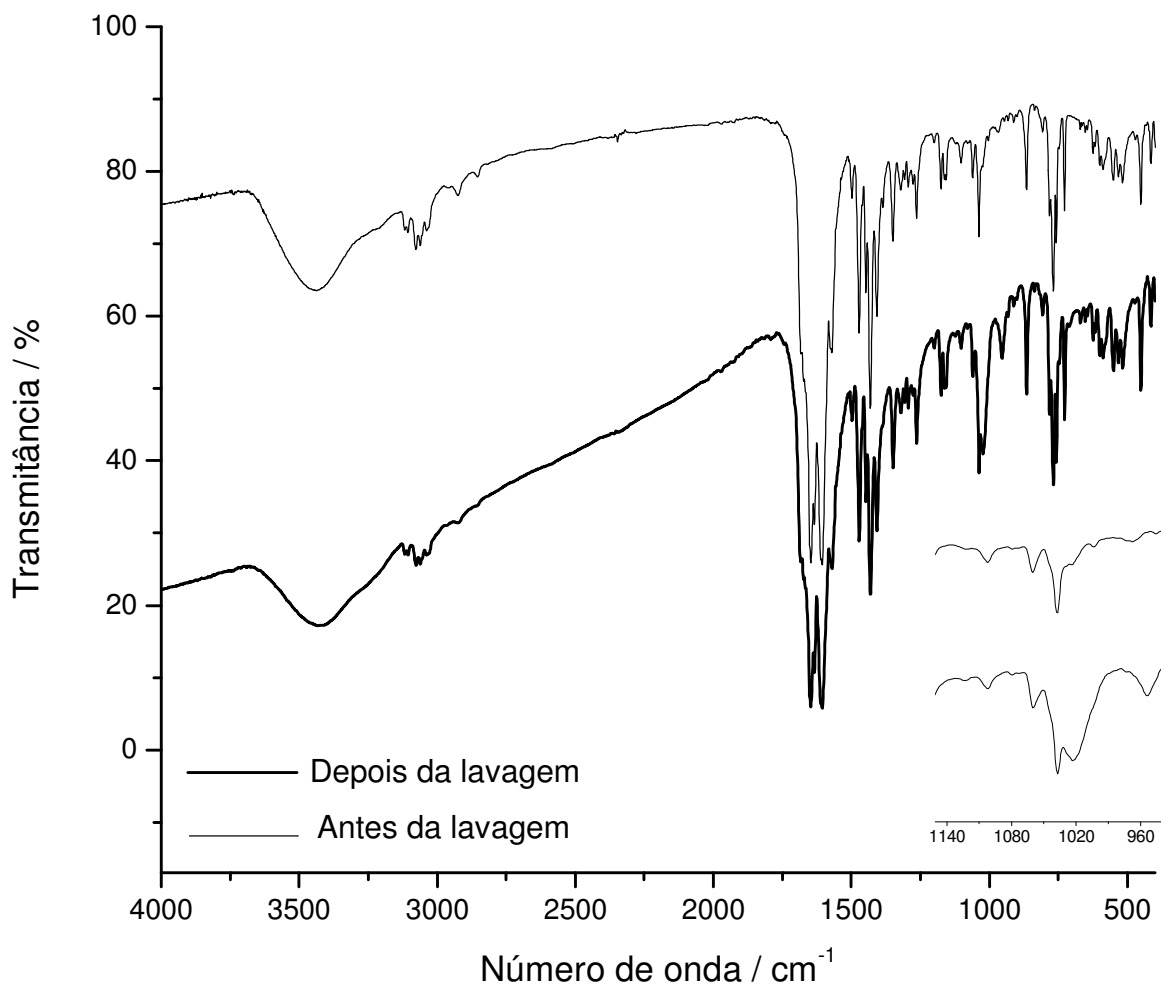
Para fins de comparação, utilizou-se os dados cristalográficos do composto tetranuclear  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2$  descrito na seção IV.5 e fez-se uma simulação de raios X de pó utilizando o programa Mercury 2.2<sup>®</sup>. A Figura IV.9 mostra uma comparação entre esta simulação e o difratograma de raios X de pó do produto  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}$ . Percebe-se que quase todos os picos do difratograma simulado estão presentes no difratograma do produto um pouco deslocados.



**Figura IV.8** - Comparação do espectro de difração de raios X de pó do produto  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2$  e o espectro simulado a partir do cristal de  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2$ .

Pela comparação do difratograma com o simulado propõe-se que o produto sintetizado seja o tetranuclear  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2$  semelhante ao descrito na seção IV.5 e obtido<sup>3</sup> previamente no LQMMol porém com solvente de cristalização.

Pela análise da curva TG, conclui-se que após a lavagem com éter dietílico o produto possui 1,5 molécula de DMSO e 12 moléculas de água, ou seja, não possui mais a quantidade de moléculas de solvente de cristalização que possuía anteriormente (2 moléculas de DMSO e 12 moléculas de água). Para confirmar esta proposta foi realizado o experimento de absorção na região do infravermelho do produto após ser lavado com éter dietílico. A comparação do espectro do produto antes e depois de ser lavado é mostrada na Figura IV.9.



**Figura IV.9-** Comparação do espectro de absorção na região do Infravermelho do composto  $\{[Cu(bipy)][Cu(opba)]\}_2$  antes e depois da lavagem com éter etílico com ampliação da banda correspondente ao estiramento S=O.

Observando a comparação dos espectros percebe-se uma diminuição da banda referente ao estiramento S=O, o que comprova a proposta feita acima de retirada de moléculas de DMSO.

## IV.4 Composto {[Ni(bipy)][Cu(opba)]}

### IV.4.1 – Síntese

O esquema da reação esperada é mostrado na Figura IV.10.

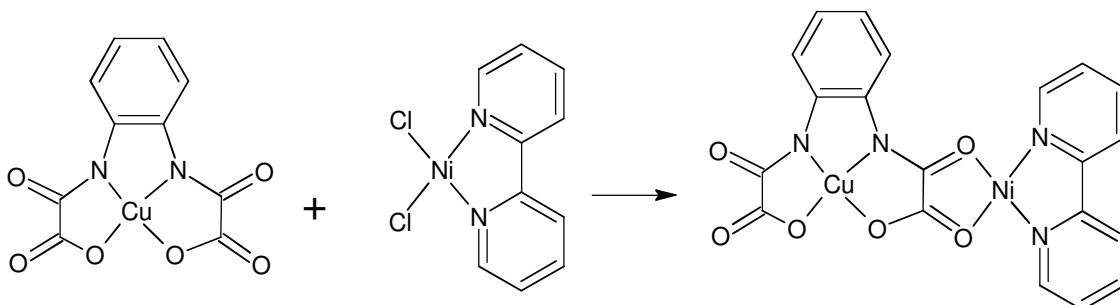


Figura IV.10 – Esquema da reação de síntese de {[Ni(bipy)][Cu(opba)]}.

À solução contendo 0,55 mmol (437,9 mg) de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$  em 25 mL de DMSO foi adicionada, gota a gota, uma solução contendo 0,50 mmol (142,8 mg) de  $[\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$  em 25 mL de DMSO. Após 30 minutos, separou-se por filtração o precipitado azul que foi lavado com THF. Obteve-se 233,7 mg do produto (rendimento = 60%). O produto obtido não fundiu antes de se decompor a 260 °C e foi verificado que é insolúvel em água, etanol, acetonitrila, dimetilsulfóxido e dimetilformamida em temperatura ambiente.

### IV.4.2 – Caracterização e discussão dos resultados

O espectro de absorção na região do infravermelho do produto é mostrado na Figura IV.11 e a atribuição das suas bandas na Tabela IV.3..



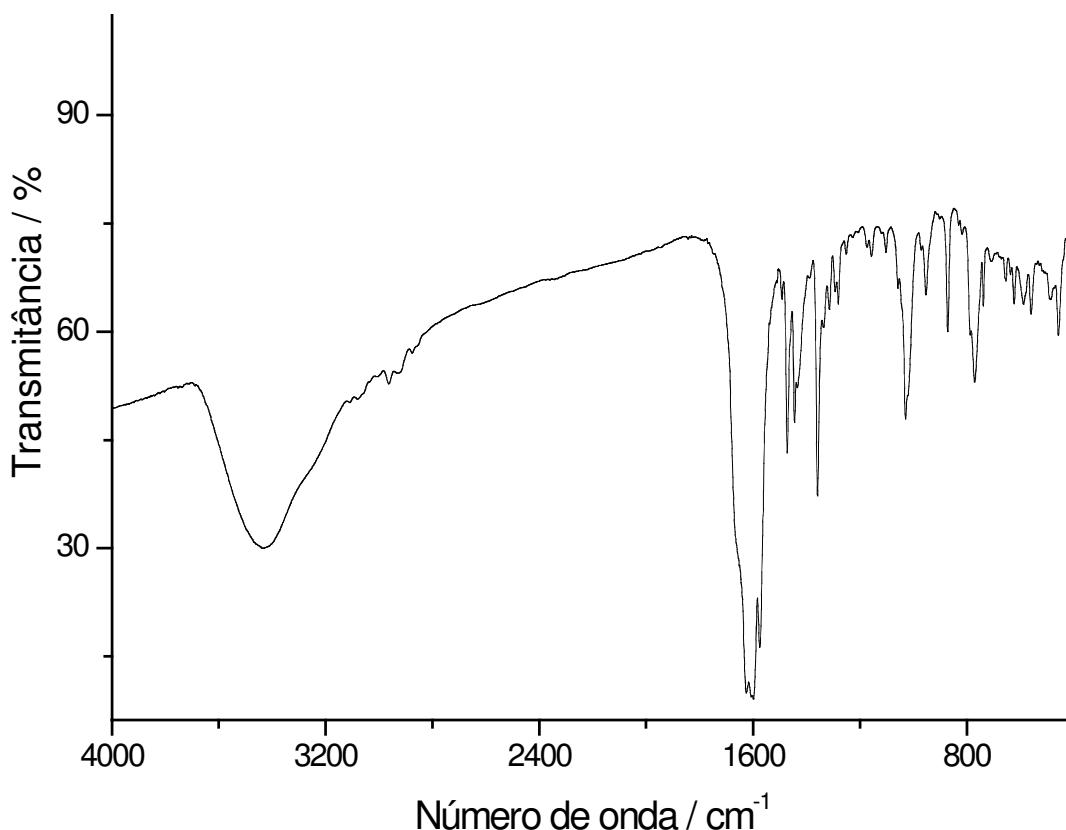


Figura IV.11 - Espectros de absorção na região do Infravermelho de  $\{[Ni(bipy)][Cu(opba)]\}$ .

Tabela IV.3 – Atribuição das principais bandas de  $\{[Ni(bipy)][Cu(opba)]\}$  no espectro de IV

Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Atribuições
3431	Estiramento O-H
3108, 3055	Estiramento C-H aromático
1623, 1607 e 1598	Estiramento C=O
1598	Estiramento C=C + C=N
1471, 1442, 1352	Estiramento C=C de anel aromático
1028	Estiramento S=O
766, 734	Deformação fora do plano C-H de aromático

Como observado no composto anterior o espectro de absorção na região de IV de  $\{[Ni(bipy)][Cu(opba)]\}$  também não apresenta as bandas intensas em 2872, 2933 e 2963  $cm^{-1}$  presentes no espectro do precursor  $(Bu_4N)_2[Cu(opba)]$  referentes aos estiramentos C-H do cátion  $(Bu_4N)^+$ . Devido à complexação com o Ni(II) houve deslocamento e junção das bandas correspondentes aos estiramentos C=O (1677, 1650 e 1614  $cm^{-1}$ ) para bandas não bem definidas em 1623, 1607 e 1598  $cm^{-1}$ . Esta

falta de definição foi provavelmente causada pela permanência das bandas correspondentes às carbonilas o que provocou um alargamento das bandas nesta região. Também é possível visualizar um “ombro” em aproximadamente  $1670\text{ cm}^{-1}$ , o que corrobora a proposta de que houve complexação em apenas um dos lados do grupo opba.

A curva TG do composto é mostrada na Figura IV.12 e a análise elementar na Tabela IV.4.

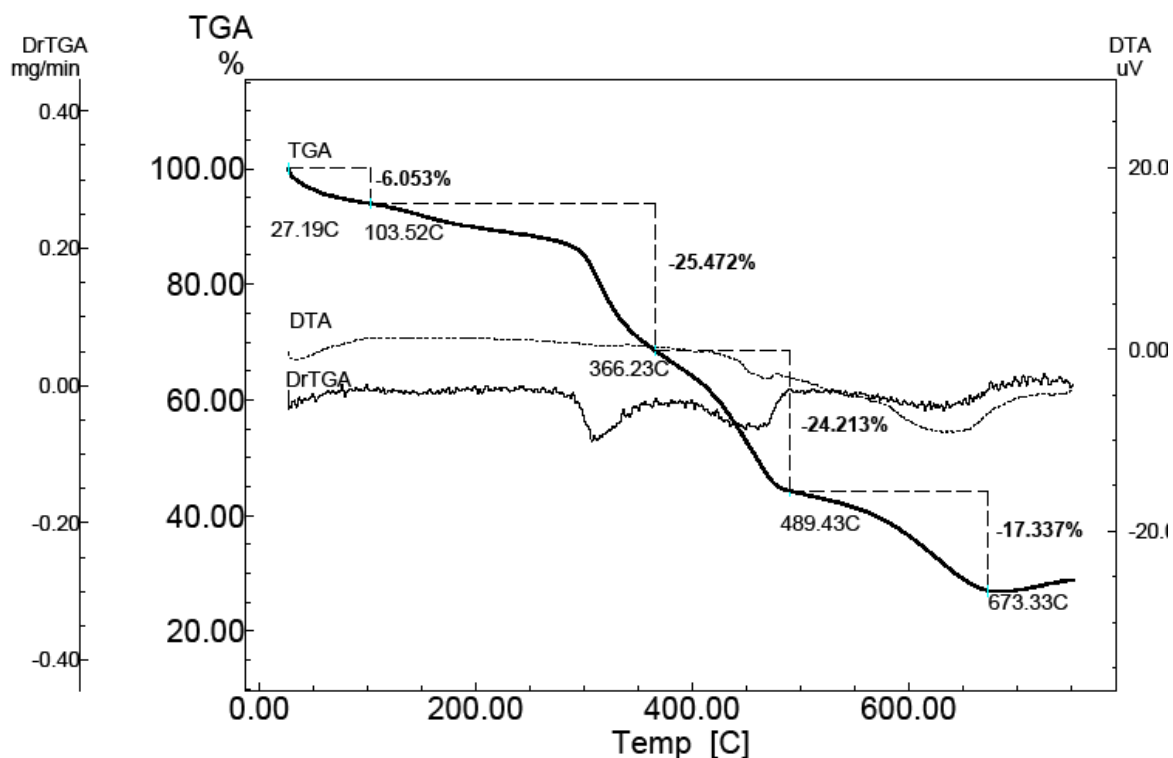


Figura IV.12- Curva TG de  $\{[Ni(bipy)][Cu(opba)]\}$ .

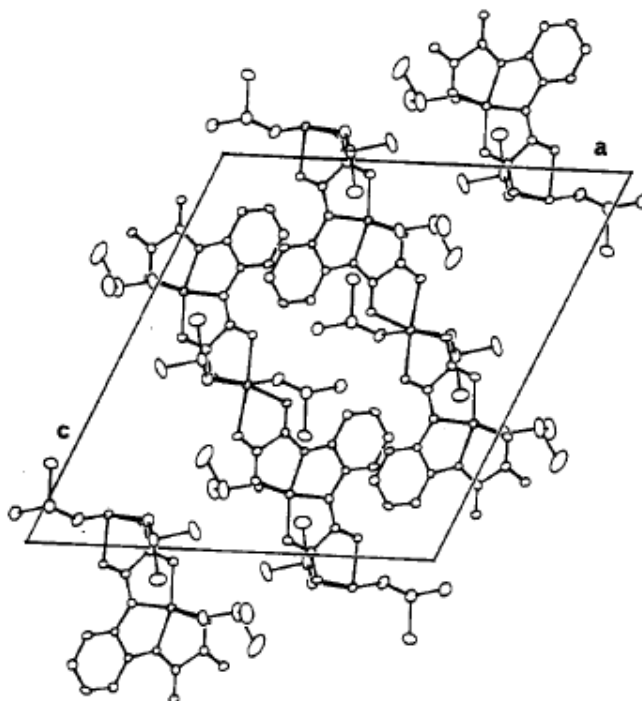
Tabela IV.4 - Análise elementar de  $\{[Ni(bipy)][Cu(opba)]\} \cdot 3H_2O \cdot 2,5DMSO$

<b>Fórmula proposta</b>		%C	%H	%N	%Cu	%Ni
$C_{25}H_{33}CuNNiO_{11,5}S_{2,5}$	Calculado	38,70	4,29	7,56	8,19	7,56
MM = $775,951\text{ g mol}^{-1}$	Experimental	36,21	3,79	6,28	8,36	7,77

A curva TG mostra uma perda de massa entre 27,1 e 103,5 °C de 6,05% e outra entre 103,5 e 366,2 °C de 25,47%. Somando-se estas duas etapas tem-se uma perda total de massa igual a 31,52% que corresponde a três moléculas de água de cristalização e 2,5 moléculas de DMSO, cujo valor calculado é 32,13%.

A análise elementar juntamente com as análises acima levaram à proposta do composto  $\{[Ni(bipy)][Cu(opba)]\} \cdot 2,5DMSO \cdot 3H_2O$ .

Uma das possibilidades estruturais deste composto era que duas unidades de  $\{[\text{Ni}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2 \cdot 2,5\text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se ligassem levando à formação de um composto tetranuclear semelhante a  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2 \cdot 2\text{DMSO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (Figura IV.5). Porém, comparando-se a curva TG do composto deste último com a do composto  $\{[\text{Ni}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2 \cdot 2,5\text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , pode-se perceber que provavelmente eles não possuem estruturas semelhantes. Se eles fossem isoestruturais esperava-se que as perdas de massas envolvidas na curva TG fossem semelhantes uma vez que possuem a mesma parte orgânica. O espectro de absorção na região do Infravermelho, mostrou um grande deslocamento das bandas referentes às carbonilas, muito maior que o deslocamento observado no composto  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2 \cdot 2\text{DMSO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Este é outro indício de que os dois compostos possuam estruturas cristalinas bem distintas. Uma explicação para estas diferenças estruturais seria a formação de uma cadeia semelhante à cadeia de  $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{DMSO})_3$  (Figura IV.13) presente na literatura<sup>6</sup> ao invés do composto dinuclear proposto. Nesta possível cadeia, os íons  $\text{Ni}(\text{II})$  ocupariam o lugar do íon  $\text{Mn}(\text{II})$  e a 2,2'-bipyridina ocuparia a posição de duas moléculas de DMSO que estão em posição *cis* (Figura IV.14).



**Figura IV.13-** Empacotamento cristalográfico da cadeia em forma de zigue-zague  $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{DMSO})_3$ .

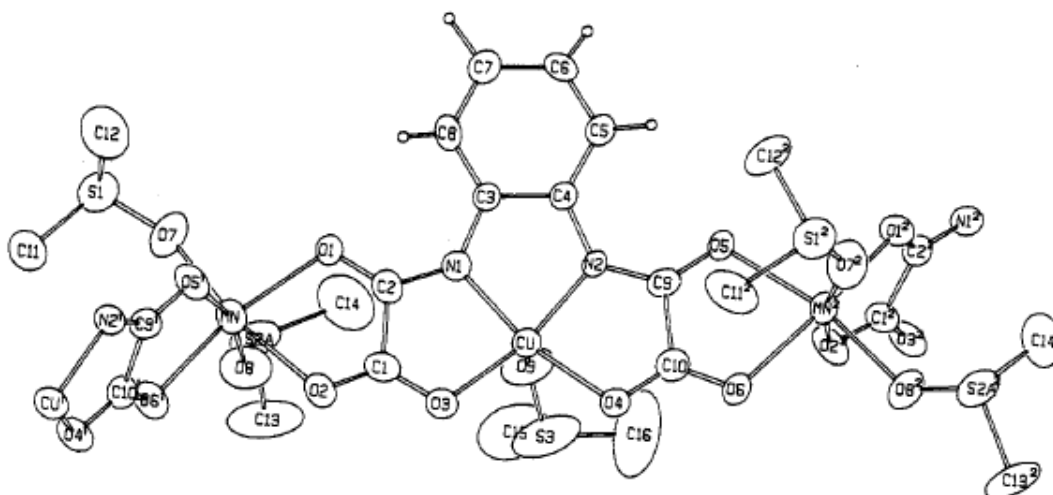


Figura IV.14- Seção da cadeia MnCu(opba)(DMSO)<sub>3</sub> obtida por Stumpf em 1993.

## IV.5 Reação de {[Cu(bipy)][Cu(opba)]} e Co<sup>2+</sup> na proporção 2:1

### IV.5.1 – Síntese

Como o composto {[Cu(bipy)][Cu(opba)]}<sub>2</sub> sintetizado acima é pouco solúvel em DMSO e insolúvel em todos outros solventes testados, foi necessário utilizar a técnica “one-pot” para realização desta síntese. O esquema da reação esperada é mostrado na Figura IV.15.

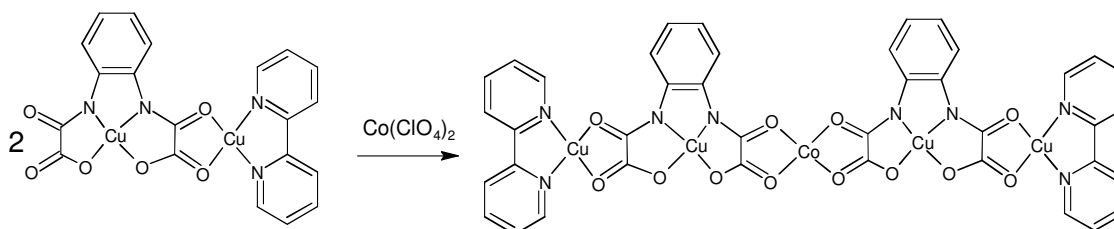


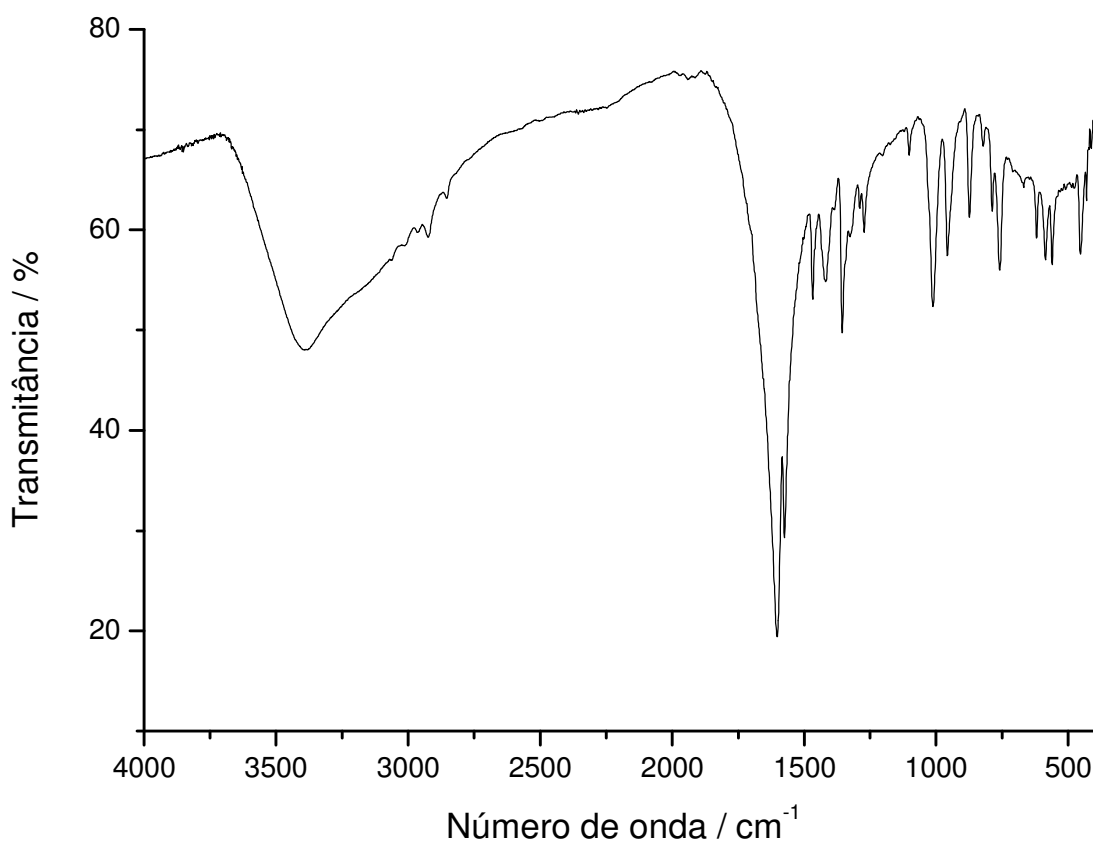
Figura IV.15 – Esquema da reação entre [Cu(bipy)][Cu(opba)] e Co<sup>2+</sup>.

À uma solução contendo 0,55 mmol (437,9 mg) de (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)] em 25 mL de DMSO foi adicionada, gota a gota, uma solução contendo 0,5 mmol (145,3 mg) de [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] em 25 mL de DMSO, esta última tendo sido aquecida até 50 °C para completa solubilização. O meio reacional foi deixado sob agitação por 45 minutos. Uma solução contendo 0,50 mmol (183,0 mg) de Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> foi adicionada lentamente ao meio reacional e este foi deixado em agitação por 5 horas. O precipitado azulado formado foi lavado com DMSO e secado sob vácuo. Obteve-se 97 mg do produto (rendimento = 30%), que se decompõe a 125 °C. A solução mãe foi deixada em um

cristalizador e, após duas semanas, havia pequenos cristais marrons (ver item IV.5.3).

#### IV.5.2 – Caracterização e discussão dos resultados do pó

O espectro de absorção na região do Infravermelho do produto obtido acima é mostrado na Figura IV.16 e as atribuições das suas principais bandas são mostradas na Tabela IV.5.



**Figura IV.16** - Espectro de absorção na região do infravermelho do composto  $\{[Cu(opba)(Co(bipy))_2Co]Cl_2 \cdot DMSO \cdot H_2O$ .

Tabela IV.5 – Atribuição das principais bandas espectro de IV do composto  $\{[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Co}(\text{bipy}))_2\text{Co}]\text{Cl}_2 \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}\}$

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3385	Estiramento O-H
3060, 3013	Estiramento C-H aromático
1601	Estiramento C=O
1575	Estiramento C=C + C=N
1467, 1418, 1356	Estiramento C=C de anel aromático
1014	Estiramento S=O
787, 760	Deformação fora do plano C-H de aromático

O espectro de absorção na região do infravermelho do produto apresenta uma banda em 1014 sugerindo a presença de moléculas de DMSO de cristalização. Devido à complexação com o metal em todas as carbonilas houve deslocamento e junção das bandas correspondentes aos estiramentos C=O em relação ao precursor ( $1677$ ,  $1650$  e  $1614 \text{ cm}^{-1}$ ) para banda larga centrada em  $1601 \text{ cm}^{-1}$ .

A curva TG do composto é mostrada na Figura IV.17 e a análise elementar na Tabela IV.6.

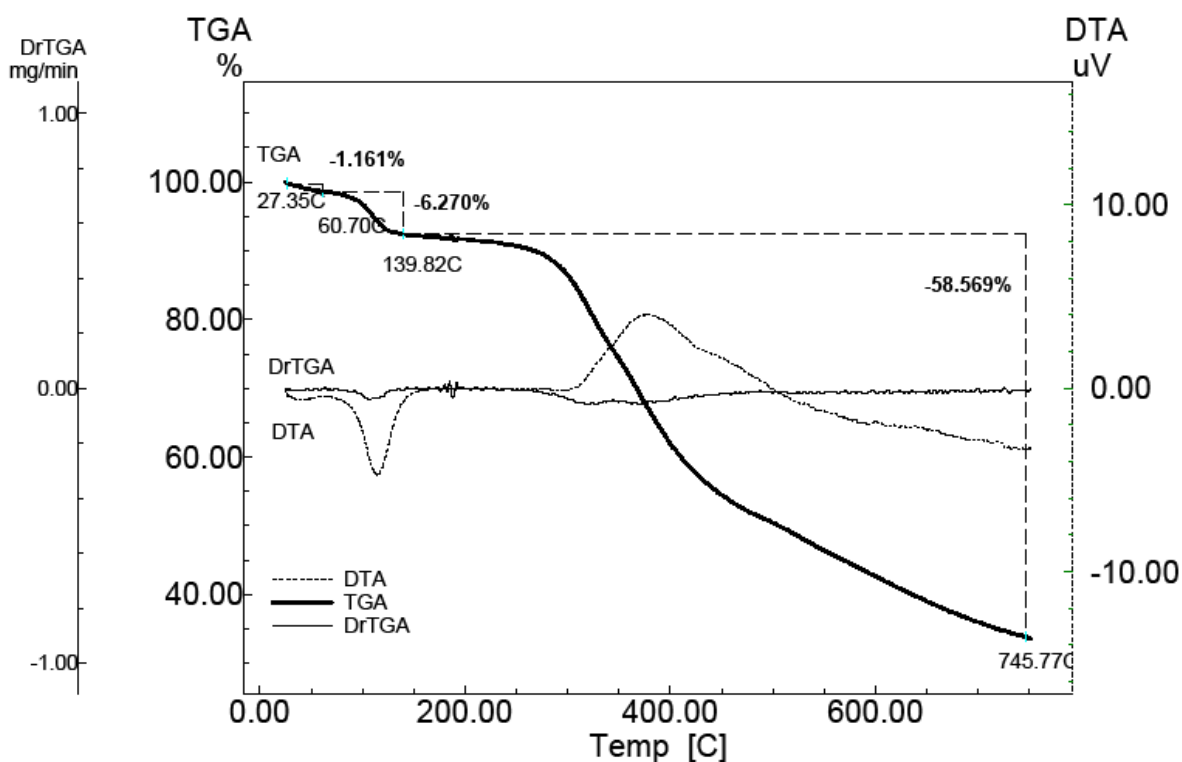


Figura IV.17- Curva TG do composto  $\{[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Co}(\text{bipy}))_2\text{Co}]\text{Cl}_2 \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ .

Tabela IV.6 - Análise elementar do composto  $[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Co}(\text{bipy}))_2\text{Co}]\text{Cl}_2 \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

<b>Fórmula determinada</b>		%C	%H	%N	%Co	%Cu
$\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Co}_3\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{14}\text{S}$	Calc	39,42	2,52	8,76	13,83	9,93
MM = 1279,61 g mol <sup>-1</sup>	Exp	40,31	2,32	12,23	14,96	10,15

A curva TG mostra uma perda de massa entre 27,3 e 60,7 °C de 1,16% e outra entre 60,7 e 139,82 °C de 6,27%. Somando-se estas duas etapas tem-se uma perda total de massa igual a 7,43% que corresponde a uma molécula de água de cristalização e uma molécula de DMSO, cujo valor calculado é 7,51%.

A análise elementar do produto (Tabela IV.6) juntamente com as outras análises levam a proposta da formação de um cluster pentanuclear,  $[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Co}(\text{bipy}))_2\text{Co}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$ .

Pela análise elementar constatou-se que provavelmente houve substituição dos íons Cu(II) por Co(II) que estavam complexados às bipyridinas. Isso pode ter sido causado pelo excesso de  $\text{Co}^{2+}$  adicionado ao meio reacional.

### IV.5.3 – Estrutura Cristalina de $[\text{Cu}(\text{bipy})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2$

Os cristais obtidos na síntese acima foram adequados para o experimento de difração de raios X. O complexo, cuja estrutura cristalina é mostrada na Figura IV.18, cristaliza-se em um sistema monoclinico de grupo espacial P21/a.

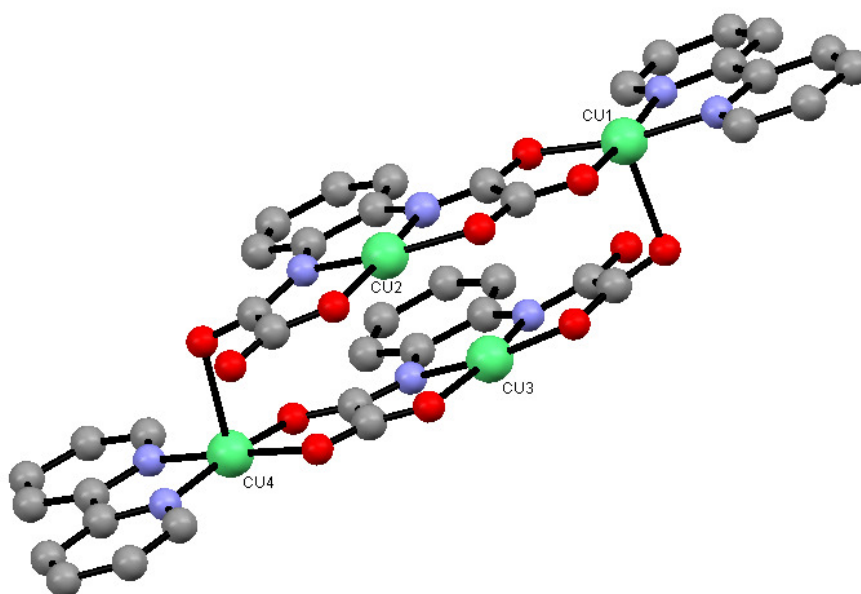


Figura IV.18 - Representação da unidade assimétrica de  $[\text{Cu}(\text{bipy})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2$ .

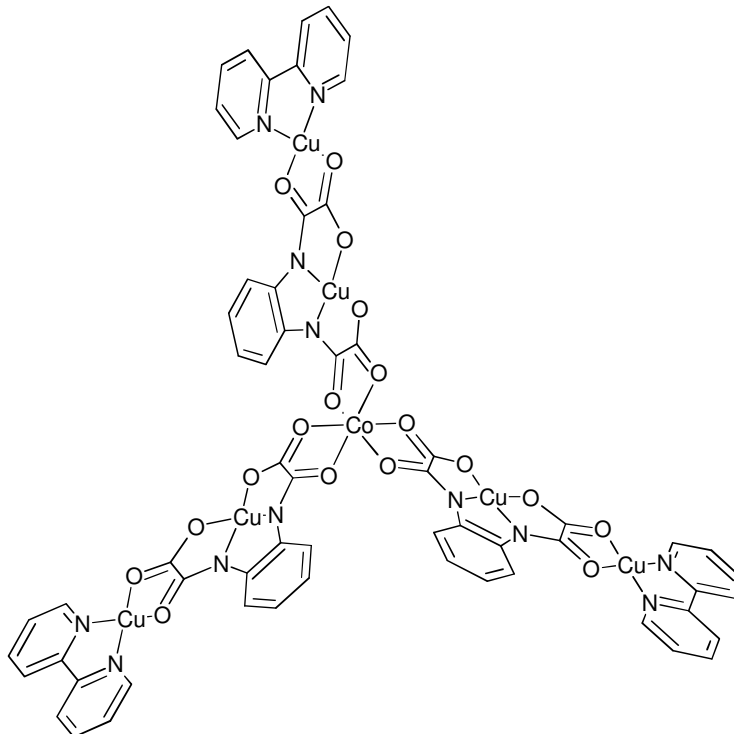
Trata-se de um complexo neutro que não apresenta moléculas de solvente. Este composto foi sintetizado por Souza em 2006<sup>3</sup> através da reação entre quantidades equimolares de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Cu}(\text{opba})$  em água. Nesta reação forma-se inicialmente um sólido verde que foi isolado e depois solubilizado em DMSO. A solução obtida foi deixada em repouso por três meses e resultou na formação de cristais marrons.

A precipitação imediata do sólido, caracterizado como  $\{[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Co}(\text{bipy})_2\text{Co})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}]_n\}$ , liberou íons  $\text{Cu}(\text{II})$  para solução mãe. Estas condições favoreceram a formação do cluster  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cu}(\text{opba})]_2$ .

### IV.6 Reação de $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}$ e $\text{Co}^{2+}$ na proporção 3:1

#### IV.6.1 – Síntese

Como nas sínteses acima, foi necessário utilizar a técnica “one-pot” para realização nesta preparação. O produto esperado para esta reação é mostrado na Figura IV.19. Para isso, na síntese foi usada uma proporção de três unidades  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}$  para um íon  $\text{Co}(\text{II})$ .



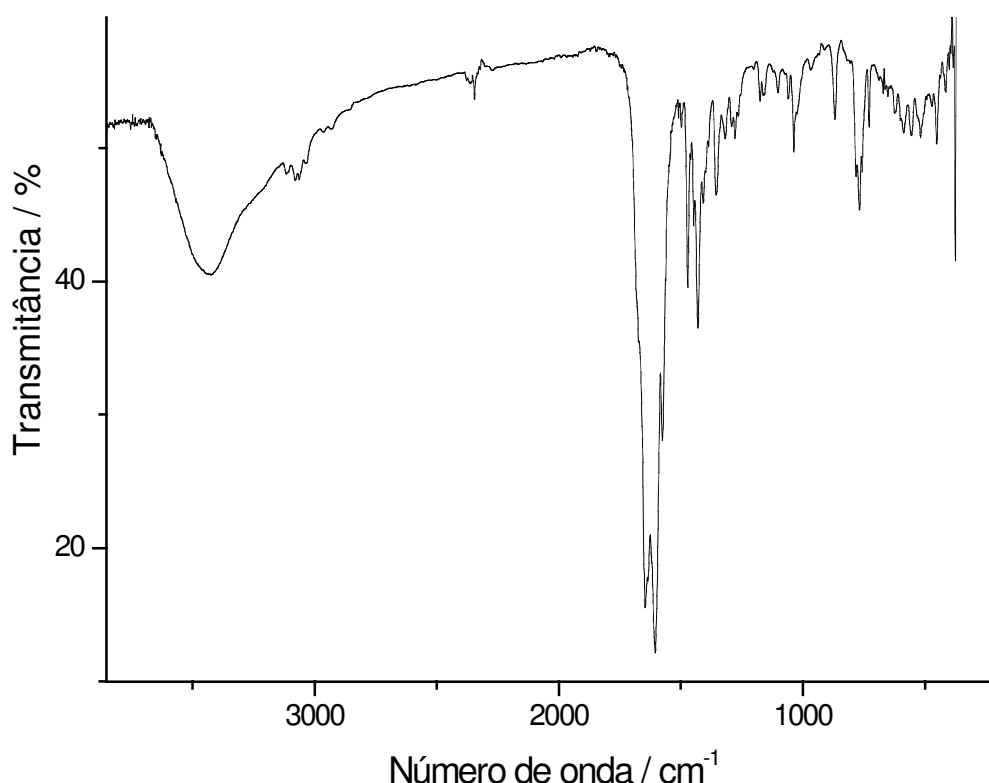
**Figura IV.19** – Representação do possível produto da reação  $[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]$  e  $\text{Co}^{2+}$  na proporção 3:1.



A uma solução contendo 0,28 mmol (221,66 mg) de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$  em 5 mL de DMSO foi adicionada, gota a gota, uma solução contendo 0,25 mmol (75,53 mg) de  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$  em 3 mL de DMSO que havia sido aquecida até 50 °C para completa solubilização. O meio reacional foi deixado sob agitação por 15 minutos. Em seguida, uma solução contendo 0,084 mmol (30,87 mg) de  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  em 2 mL de DMSO foi adicionada lentamente ao meio reacional e este foi deixado em agitação por 15 horas. Após este período, formou-se um precipitado verde que foi lavado com mistura de acetona e etanol e secado sob vácuo. Obteve-se 107,61 mg do produto (rendimento = 71%) que foi insolúvel em acetonitrila, água, acetona, etanol, dimetilformamida e pouco solúvel em DMSO.

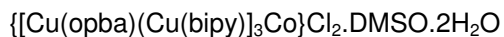
### IV.6 – Caracterização e discussão dos resultados

O Espectro de absorção na região do infravermelho do produto obtido acima é mostrado na Figura IV.20 e as atribuições das suas principais bandas são mostradas na Tabela V.7.



**Figura IV.20** Espectros de absorção na região do infravermelho do composto  $\{[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Cu}(\text{bipy})_3\text{Co})\text{Cl}_2]\cdot\text{DMSO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabela IV.7 – Atribuição das principais bandas espectro de IV do composto



Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3077,3061, 3032	Estiramento C-H aromático
1645, 1604	Estiramento C=O
1576	Estiramento C=C + C=N
1472, 1428, 1355	Estiramento C=C de anel aromático
1036	Estiramento S=O
768, 728	Deformação fora do plano C-H de aromático

Observa-se uma banda intensa em 1604 cm<sup>-1</sup> correspondente a banda de estiramento C=O já deslocada (bandas do precursor: 1677, 1650 e 1614 cm<sup>-1</sup>) devido a complexação com o metal. Porém observa-se também uma banda em 1645 cm<sup>-1</sup> que mostra que talvez nem todas as carbonilas participem de coordenação com o metal ou que o produto está contaminado com o precursor [Cu(opba)Cu(bipy)].

A curva TG do composto é mostrada na Figura IV.21 e a análise elementar na Tabela IV.8.

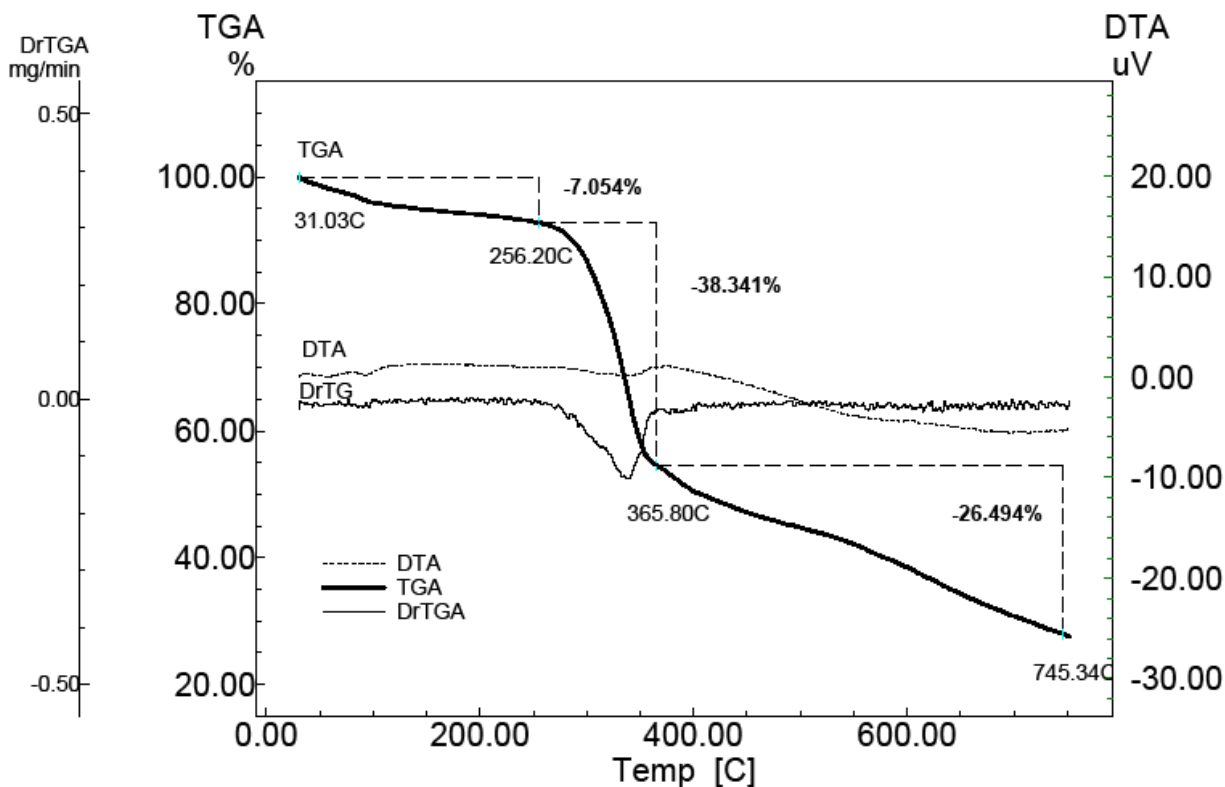


Figura IV.21- Curva TG do composto {[Cu(opba)(Cu(bipy))<sub>3</sub>Co]Cl<sub>2</sub>.DMSO.2H<sub>2</sub>O

**Tabela IV.8** - Análise elementar do composto  $\{[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Cu}(\text{bipy}))_3\text{Co}]\text{Cl}_2 \cdot \text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<b>Fórmula determinada</b>		%C	%H	%N	%Co	%Cu
$\text{C}_{60}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{CoCu}_6\text{N}_{12}\text{O}_{22}$	Calc	40,12	2,61	9,05	3,17	20,54
MM = 1796,17 g mol <sup>-1</sup>	Exp	39,97	2,63	8,97	3,02	19,20

A curva TG mostra uma perda de massa entre 31,0 e 256,2 °C de 7,05% que corresponde a uma molécula DMSO e duas de água de cristalização, cujo valor calculado é 7,1 %.

As análises levaram à proposta da formação de um composto heptanuclear,  $\{[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Cu}(\text{bipy}))_3\text{Co}]\text{Cl}_2 \cdot \text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  porém o espectro de absorção na região do infravermelho levou a suspeita de que a amostra está contaminada ou haja mistura com o composto  $\{[\text{Cu}(\text{opba})\text{Cu}(\text{bipy})]\}$  que possui carbonilas não complexadas. Em novos testes, um cuidado maior será tomado na lavagem do produto e serão feitas análises de difração de Raios X de pó a fim de comprovar a estrutura proposta.

**IV.7 Referências bibliográficas**

1. Miao, M. M.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Cheng, P.; Wang, G. L. *Transition Metal Chemistry* **1996**, *21*, 127-129.
2. Miao, M. M.; Cheng, P.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Wang, G. L. *Transition Metal Chemistry* **1997**, *22*, 330-332.
3. Souza, G. P. d. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
4. Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, *261*, 447-449.
5. Mohr, F.; Binfield, S. A.; Fettinger, J. C.; Vedernikov, A. N. *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 4833-4839.
6. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6738-6745.

## **Capítulo V**

### **Síntese de nanomagnetos contendo mpba e [Cu(bpca)]<sup>+</sup>**

### V.1 - Introdução

O cátion [Cu(bpca)]<sup>+</sup>, em que bpca = ânion (bis(2-piridilcarbonil)-amida), é uma espécie mononuclear estável que quando usado como bloco construtor abre a possibilidade para formação de vários compostos. Através da substituição das moléculas de água coordenadas ao metal por ligantes “ponte” ou por complexos que agem como ligantes podem ser formados sistemas polinucleares homo ou heterometálicos.<sup>41</sup> Este cátion pode funcionar como ligante bidentado (através dos átomos de oxigênio das carbonilas) ou tridentado (através dos átomos de nitrogênio do carboximidato e das duas piridinas) sendo que os íons metálicos podem estar parcialmente ou totalmente bloqueados por ligantes de terminação. Estas estratégias foram usadas para formação de muitos “clusters” e polímeros com metais de transição 3d.<sup>47,48</sup>

A unidade [Cu<sub>2</sub>(mpba)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> é um ligante tetraquis(bidentado) que pode coordenar-se a outros íons ou complexos metálicos através dos dois átomos de oxigênio carbonílicos dos quatro grupos oxamato. Trabalhos mostraram que as posições dos grupos oxamatos podem ou não ser totalmente coordenadas.<sup>3,6,39</sup>

Neste capítulo serão apresentados “clusters” totalmente ou parcialmente fechados contendo mpba e [Cu(bpca)]<sup>+</sup>.

## V.2 Esquemas de síntese dos precursores

A síntese do precursor  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  foi anteriormente mostrada na seção III.2.1.

### V.2.1 Síntese do precursor $\text{Li}_8[\text{Co}_2(\text{mpba})_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

A síntese de  $\text{Li}_8[\text{Co}_2(\text{mpba})_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  foi realizada conforme descrito na literatura<sup>19</sup> (rendimento = 53%) Um esquema da síntese é mostrado na Figura V.1 e a caracterização do produto é mostrada no Anexo B.2.

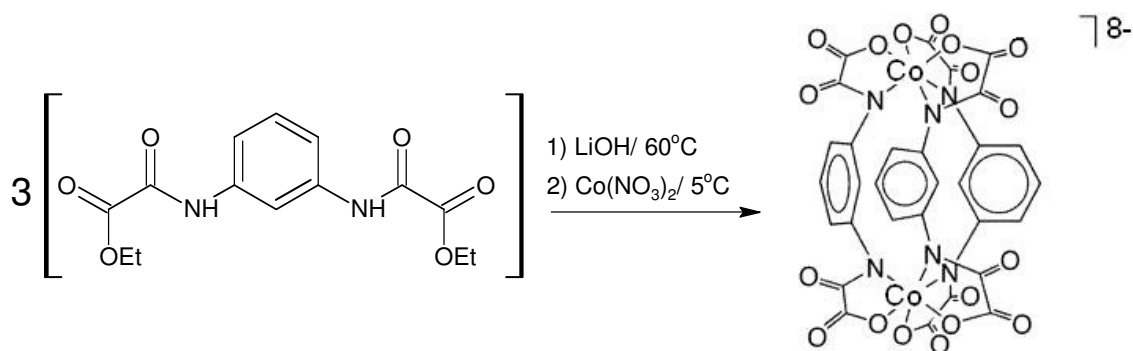


Figura V.1 – Esquema da síntese do precursor  $\text{Li}_8[\text{Co}_2(\text{mpba})_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .

### V.2.2 – Síntese do precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A síntese de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi feita de acordo com a literatura<sup>49</sup> e está indicada no esquema da Figura V.2. A caracterização deste precursor está descrita no Anexo B.5.

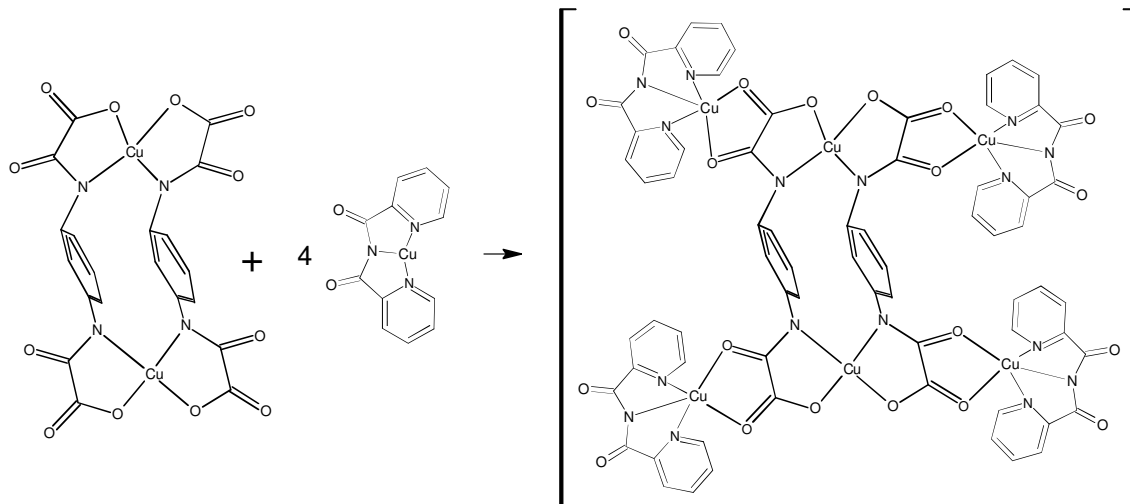


Figura V.2 – Esquema da síntese do complexo de cobre  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### V.3 Composto $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

#### V.3.1 – Síntese

O esquema da reação esperada é mostrado na Figura V.3.



**Figura V.3** – Esquema da reação de síntese de  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

À solução contendo 0,5 mmol (211,5 mg) de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  foi adicionada, gota a gota, uma solução contendo 0,125 mmol (107,4 mg) de  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  em 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . O meio reacional foi deixado sob agitação durante 45 minutos. O precipitado formado foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com água e secado sob vácuo. Obteve-se 209 mg (rendimento = 85%) do produto e este se decompôs a  $250^\circ\text{C}$ . O sólido foi insolúvel em todos os solventes testados: DMSO, DMF, água, etanol e acetonitrila.

#### V.3.2 – Caracterização e discussão dos resultados

O espectro de absorção na região do infravermelho do produto é mostrado na Figura V.4 e as atribuições de suas bandas são mostradas na Tabela V.1.



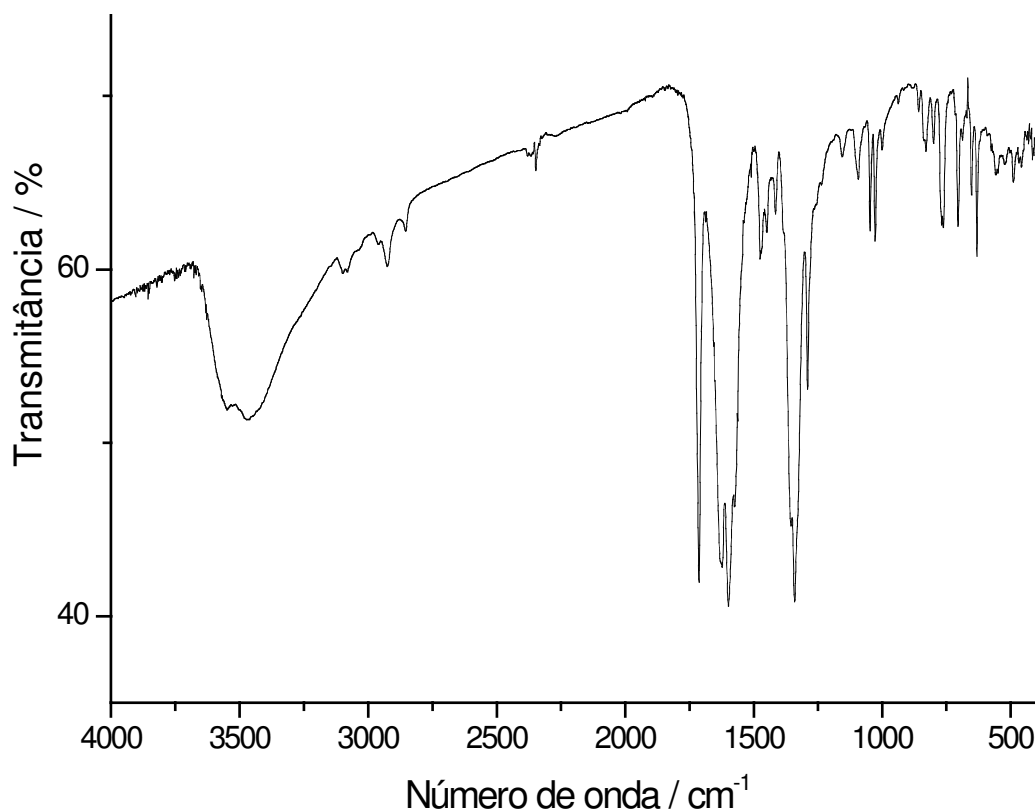


Figura V.4 - Espectro de absorção na região do infravermelho de {[Cu(bpca)]<sub>4</sub>[Cu<sub>2</sub>(mpba)<sub>2</sub>]}·10H<sub>2</sub>O

Tabela V.1 – Atribuição das principais bandas de {[Cu(bpca)]<sub>4</sub>[Cu<sub>2</sub>(mpba)<sub>2</sub>]}·10H<sub>2</sub>O no espectro de IV

Número de onda /cm <sup>-1</sup>	Atribuições
3098, 3081	Estiramento C-H aromático
1713	Estiramento C=O (bpca)
1625	Estiramento C=O (mpba)
1599	Estiramento C=C + C=N
1571, 1472, 1449	Estiramento C=C de anel aromático
1340	Estiramento C-N de amina aromática
764	Deformação fora do plano C-H de aromático

A grande evidência de que houve coordenação do [Cu(bpca)]<sup>+</sup> com o [Cu(mpba)]<sup>4+</sup> é a presença da banda de estiramento C=O numa região de mais alta energia, 1713 cm<sup>-1</sup> (referente ao grupo amida do bpca) e outra em região de energia um pouco mais baixa, 1625 cm<sup>-1</sup> (referente às carbonilas do mpba). O espectro também apresenta as bandas correspondentes aos estiramentos característicos de sistemas aromáticos (1571,1472 e 1449 cm<sup>-1</sup>) e também do estiramento C=N de amina aromática.

A curva TG do produto é mostrada na Figura V.5 e a análise elemental na Tabela V.2.

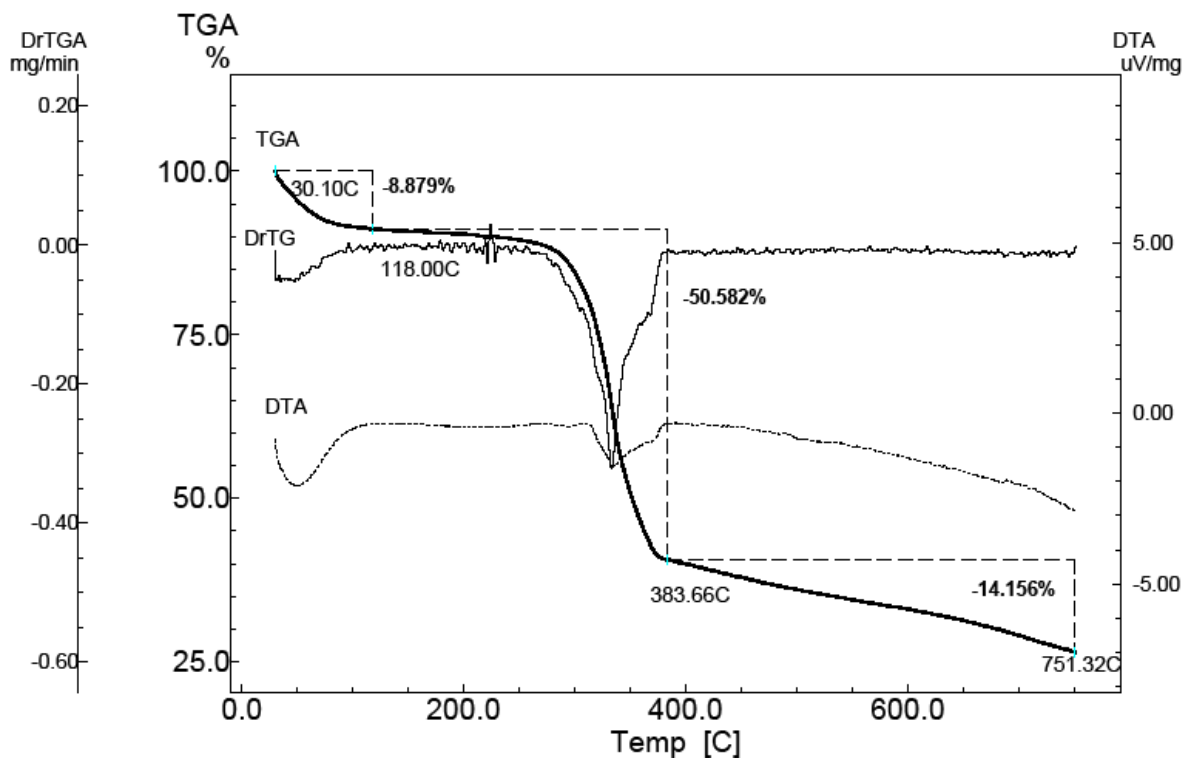


Figura V.5 - Curva TG de {[Cu(bpca)]<sub>4</sub>[Cu<sub>2</sub>(mpba)<sub>2</sub>]}·10H<sub>2</sub>O

Tabela V.2 - Análise elemental de {[Cu(bpca)]<sub>4</sub>[Cu<sub>2</sub>(mpba)<sub>2</sub>]}·10H<sub>2</sub>O

<b>Fórmula determinada</b>		%C	%H	%N	%Cu
C <sub>68</sub> H <sub>60</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>16</sub> O <sub>30</sub>	Calculado	41,62	3,08	11,42	19,43
MM = 1962,57 g mol <sup>-1</sup>	Experimental	41,30	2,42	11,16	18,06

A curva TG (Figura V.5) mostra uma perda de massa entre 30,1 e 118,0 °C de 8,88%. Esta perda de massa corresponde a 10 moléculas de água de cristalização, cujo valor calculado é 9,17%.

Juntamente com as outras análises, a análise elemental levou a proposta de um composto inédito de fórmula {[Cu(bpca)]<sub>4</sub>[Cu<sub>2</sub>(mpba)<sub>2</sub>]}·10H<sub>2</sub>O.

## V.4 Composto $[\text{Cu}_4(\text{bpca})_4(\text{mpba})]$

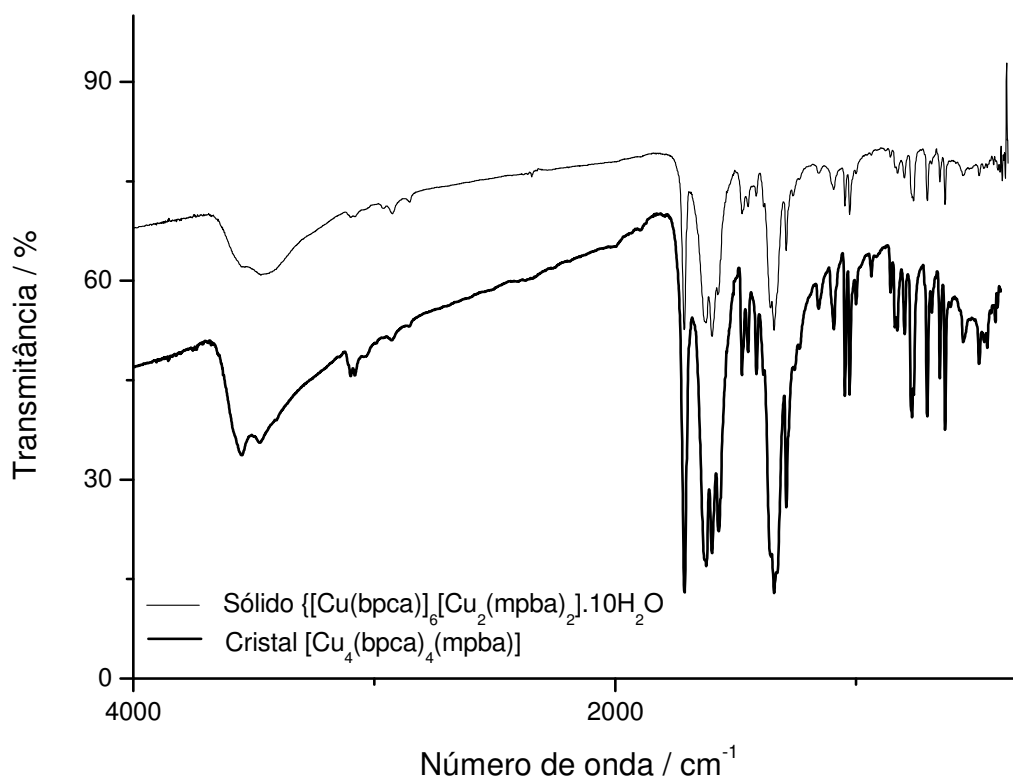
Uma das tentativas para obtenção de cristal do composto sintetizado na seção acima,  $\{[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2][\text{Cu}(\text{bpca})_4]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\}$ , foi a utilização da técnica de difusão lenta em tubo em H que levou, entretanto, à formação de outro composto.

### V.4.1 – Síntese

Em um tubo em H foram preparadas duas soluções aquosas. Um lado do tubo contendo 1,00 mmol (21,48 mg) de  $\text{Na}_4\{[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  e o outro lado contendo 4,00 mmol (42,3 mg) de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . O restante do tubo foi completado lentamente com água. Após duas semanas, observou-se o aparecimento de cristais azuis ao longo do tubo.

### V.4.2 – Caracterização e discussão dos resultados

Os cristais obtidos foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura V.6) e as atribuições das suas bandas são mostradas na Tabela V.3.



**Figura V.6** – Comparação do espectro de absorção na região do infravermelho de  $[\text{Cu}_4(\text{bpca})_4(\text{mpba})]$  com o de  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})_6][\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

**Tabela V.3** Atribuição das principais bandas de [Cu<sub>4</sub>(bpca)<sub>4</sub>(mpba)] no espectro de IV

Número de onda /cm <sup>-1</sup>	Atribuições
3098, 3080	Estiramento C-H aromático
1710	Estiramento C=O (bpca)
1622	Estiramento C=O (mpba)
1598	Estiramento C=C + C=N
1570, 1477, 1449	Estiramento C=C de anel aromático
1341	Estiramento C-N de amina aromática
770	Deformação fora do plano C-H de aromático

Da mesma forma que o composto anterior, o espectro comprovou a presença do ligante bpca (estiramento C=O em 1710 cm<sup>-1</sup>) e do ligante mpba (estiramento C=O em 1622 cm<sup>-1</sup>). A comparação deste espectro do cristal com o do sólido caracterizado anteriormente como {[Cu(bpca)]<sub>4</sub>[Cu<sub>2</sub>(mpba)<sub>2</sub>]}·10H<sub>2</sub>O mostrou que eles possuem praticamente as mesmas bandas. Houve um pequeno deslocamento das bandas de estiramento C=O indicando uma provável mudança na coordenação das carbonilas.

#### V.4.3 – Estrutura cristalina

Os cristais obtidos foram adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal. O composto consiste de uma espécie neutra tetranuclear sem solvente de cristalização. Quatro fragmentos [Cu(bpca)]<sup>+</sup> estão ligados a um único grupo mpba. Os átomos de cobre estão pentacoordenados e exibem uma geometria de pirâmide de base quadrada um pouco destorcida (Figura V.7).

Pesquisas bibliográficas revelaram que em 2009 Deng obteve este composto, porém na forma triidratada.<sup>41</sup> Os parâmetros de rede de [Cu<sub>4</sub>(bpca)<sub>4</sub>(mpba)]·3H<sub>2</sub>O foram muito próximos daqueles obtidos neste trabalho. A Tabela V.4 mostra uma comparação dos principais dados cristalográficos de [Cu<sub>4</sub>(bpca)<sub>4</sub>(mpba)] com o composto descrito na literatura [Cu<sub>4</sub>(bpca)<sub>4</sub>(mpba)]·3H<sub>2</sub>O. É interessante notar que a ausência das moléculas de água na estrutura não alterou o grupo espacial C/2c e que as ligações de hidrogênio presentes no composto hidratado (Figura V.8) não são essenciais para estabilização da estrutura cristalina deste composto.

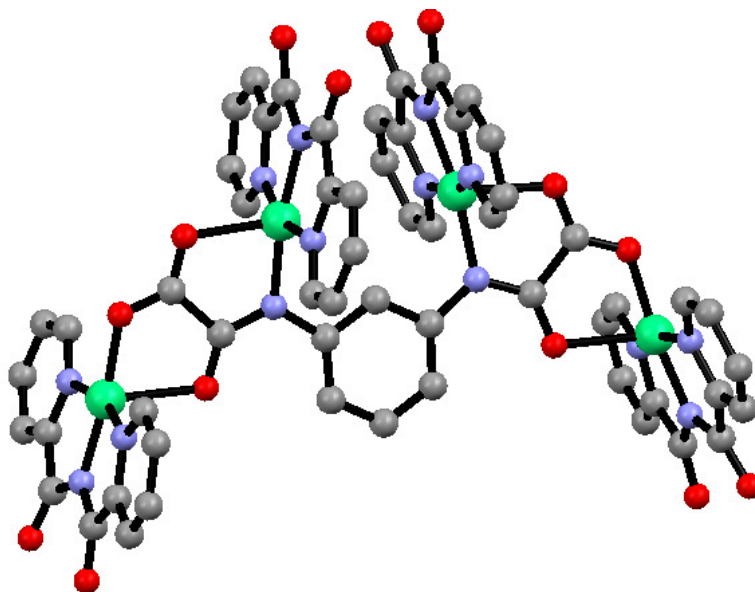
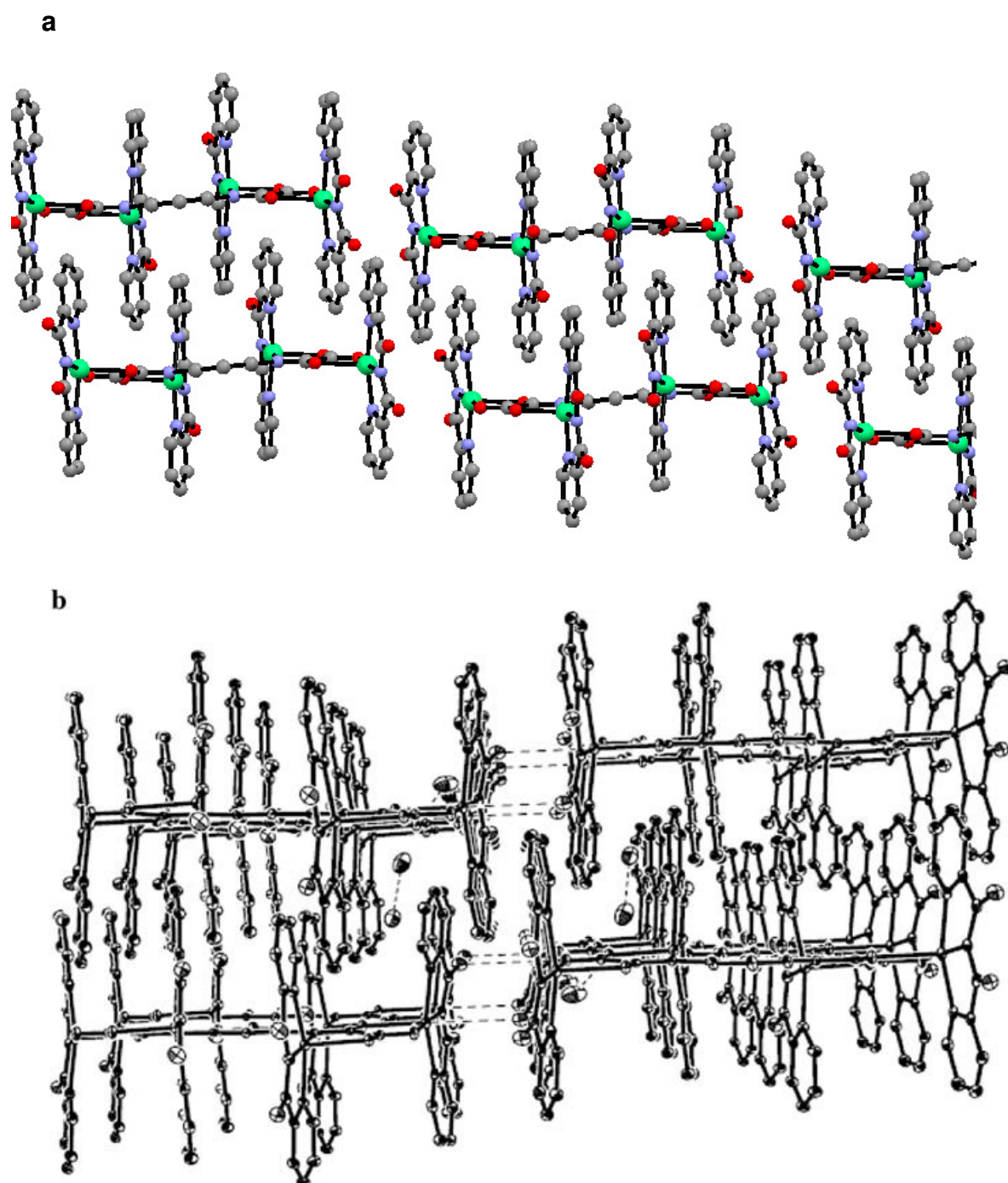


Figura V.7 – Unidade assimétrica de [Cu<sub>4</sub>(bpca)<sub>4</sub>(mpba)]

Tabela V.4 - Comparação dos dados cristalográficos de [Cu<sub>4</sub>(bpca)<sub>4</sub>(mpba)].3H<sub>2</sub>O, descrito na literatura, e do produto desta seção [Cu<sub>4</sub>(bpca)<sub>4</sub>(mpba)].

	<i>[Cu<sub>4</sub>(bpca)<sub>4</sub>(mpba)].3H<sub>2</sub>O (lit)</i>	<i>[Cu<sub>4</sub>(bpca)<sub>4</sub>(mpba)]</i>
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>58</sub> H <sub>46</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>14</sub> O <sub>19</sub>	C <sub>58</sub> H <sub>46</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>14</sub> O <sub>16</sub>
<b>Massa molar g/mol</b>	1.497,25	1.449,3
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	C2/c	C2/c
<b>a, Å</b>	15,527	14,9629
<b>b, Å</b>	11,5798	11,6688
<b>c, Å</b>	32,881	32,4771
<b>α, °</b>	90,000	90,000
<b>β, °</b>	96,801	96,9596
<b>γ, °</b>	90,000	90,000
<b>Volume Å<sup>3</sup></b>	5.870	5.639
<b>Z</b>	4	4
<b>Densidade Calculada</b>	1.694	1,71



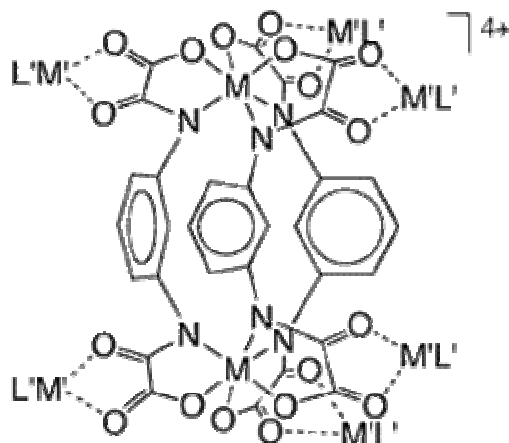
**Figura V.8** – (a) Empacotamento cristalino de  $[\text{Cu}_4(\text{bpca})_4(\text{mpba})]$ ; (b) empacotamento cristalino de  $[\text{Cu}_4(\text{bpca})_4(\text{mpba})].3\text{H}_2\text{O}$  mostrando as ligações de hidrogênio.

A formação deste composto mostra que o bloco construtor  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4+}$  sofreu uma hidrólise através de mecanismos ainda desconhecidos. Outros casos semelhantes no nosso grupo de pesquisa têm sido estudados a fim de entender-se melhor a química destes compostos.

## V.5 Composto $Li_5[[Cu(bpca)]_3[Co_2(mpba)_3] \cdot 10H_2O$

### V.5.1 – Síntese e Caracterização

O esquema do produto esperado é mostrado na Figura V.9.



**Figura V.9** – Esquema da reação de síntese de  $[M'L']_6[M_2(mpba)_3]$  onde  $M = Co$ ,  $M' = Cu$ ,  $L' = bpca$ .

À solução contendo 0,84 mmol (354,6 mg) de  $[Cu(bpca)(H_2O)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$  em 25 mL de  $H_2O$  foi adicionada, gota a gota, uma solução contendo 0,140 mmol (171,17 mg) de  $Li_8[Co_2(mpba)_3] \cdot 18H_2O$  em 25 mL de  $H_2O$ . O meio reacional foi deixado sob agitação durante 1 hora. O precipitado azul formado foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com água e secado sob vácuo. Obteve-se 174 mg (rendimento = 64%) do produto que se decompôs a 290 °C. O sólido foi insolúvel em DMSO, DMF, água, etanol e acetonitrila.

### V.5.2 – Caracterização e discussão dos resultados

O espectro de absorção na região do infravermelho do produto é mostrado na Figura V.10 e as atribuições de suas bandas são mostradas na Tabela V.5..

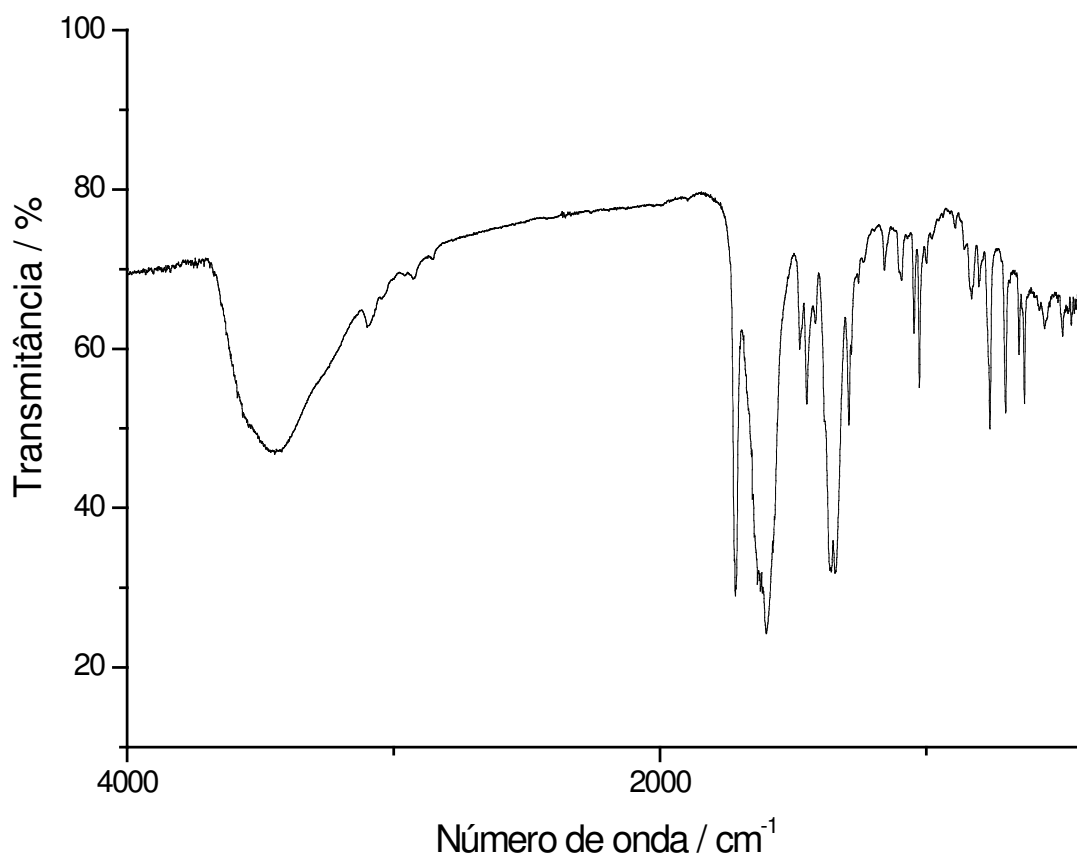


Figura V.10 - Espectro de absorção na região do infravermelho de  $\text{Li}_5\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_3[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Tabela V.5 - Atribuição das principais bandas de  $\text{Li}_5\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_3[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  no espectro de IV.

Número de onda / $\text{cm}^{-1}$	Atribuições
3093, 3045	Estiramento C-H aromático
1716	Estiramento C=O (bpca)
1627, 1600	Estiramento C=O (mpba), C=C + C=N
1475, 1448	Estiramento C=C de anel aromático
1341	Estiramento C-N de amina aromática
764	Deformação fora do plano C-H de aromático

O espectro de absorção na região do infravermelho apresentou bandas características de estiramento C=O do ligante bpca ( $1716 \text{ cm}^{-1}$ ) e do ligante contendo oxamato ( $1627 \text{ cm}^{-1}$ ). Percebe-se uma semelhança muito grande entre este espectro e o do composto  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_6[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  o que era esperado pois possuem os mesmo grupos funcionais.



A curva TG do produto é mostrada na Figura V.11 e a análise elementar na Tabela V.6.

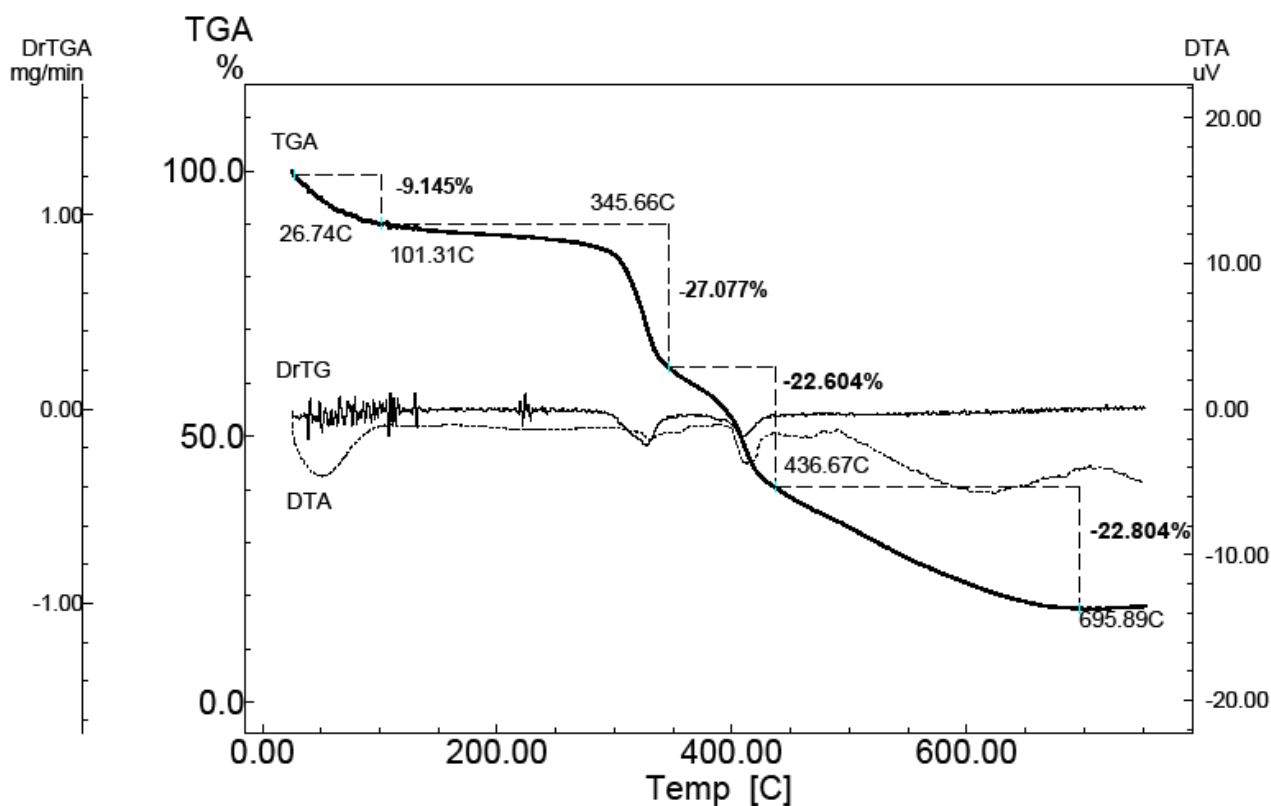


Figura V.11 - Curva TG de  $\text{Li}_5\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_3[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Tabela V.6 Análise elementar de  $\text{Li}_5\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_3[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

<b>Fórmula determinada</b>		%C	%H	%N	%Co	%Cu
$\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{Co}_2\text{Cu}_3\text{Li}_5\text{N}_{15}\text{O}_{34}$	Calc	40,73	2,90	10,79	6,06	9,79
MM = 1946,44 g.mol <sup>-1</sup>	Exp	40,72	2,62	11,03	6,01	10,77

A curva TG mostra uma perda de massa entre 26,74 e 101,3 °C de 9,14%. Esta perda de massa corresponde a 10 moléculas de água de cristalização, cujo valor calculado é 9,25%.

A análise elementar do composto mostra que não houve formação do complexo  $\text{Li}_2\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_6[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]\}$  como esperado. Os teores encontrados juntamente com a curva TG levaram à proposta da fórmula  $\text{Li}_5\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_3[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Tentativas para obtenção de cristais através da técnica de difusão lenta em tubo H levaram à formação dos mesmos cristais descritos na seção V.4.

## V.6 Referências Bibliográficas

- (1) Deng, X. J.; Gu, W.; Sun, X. P.; Wang, L.; Zeng, L. F.; Liu, M. L.; Gao, Y. Q.; Liu, X. *Transition Metal Chemistry* **2009**, 34, 663-668.
- (2) Calatayud, M. L.; Castro, I.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, 300, 846-854.
- (3) Lescouezec, R.; Marinescu, G.; Vaissermann, J.; Lloret, F.; Faus, J.; Andruh, M.; Julve, M. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 350, 131-142.
- (4) Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Chamoreau, L. M.; Journaux, Y. *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 4504-4514.
- (5) Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, 272-76, 1030-1036.
- (6) Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Transactions* **2008**, 2780-2805.
- (7) Cangussu, D.; Pardo, E.; Dul, M. C.; Lescouezec, R.; Herson, P.; Journaux, Y.; Pedroso, E. F.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Munoz, M. C.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, 361, 3394-3402.
- (8) Lerner, E. I.; Lippard, S. J. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 5397-5398.

## **Capítulo VI**

### **Conclusões e Perspectivas**

Neste trabalho foram descritos procedimentos de sínteses para a obtenção de nanomagnetos moleculares obtidos através do controle da dimensionalidade. Os blocos construtores utilizados foram  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$ ,  $[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]^{8-}$  e  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ . O controle do crescimento das moléculas foi feito utilizando-se compostos contendo os ligantes bipy e bpca.

Primeiramente, sintetizou-se o composto inédito  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})]_3[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . O espectro de absorção na região do Infravermelho, a análise elementar e a curva TG foram de grande importância para proposta desta fórmula. Através da curva do produto  $\chi_m T$  versus  $T$  concluiu-se que o composto é um paramagneto que apresenta acoplamento antiferromagnético e a temperatura de 300 K apresenta  $\chi_m T$  igual a 1,70 emu K mol<sup>-1</sup>. Este valor, juntamente com o valor de magnetização de saturação ( $M_s = 1,14 \text{ N}\beta$ ) corroboraram a proposta de cinco íons Cu(II) acoplados através do grupo oxamato. Como subproduto desta reação, foram isolados monocristais da cadeia  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{ClO}_4]\text{ClO}_4\}_n$  que foi determinada pelo experimento de difração de raios X. Esta cadeia apresentou comportamento antiferromagnético devido ao acoplamento entre os spins dos íons metálicos através de pontes de perclorato.

A estrutura do composto inédito  $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foi determinada através de difração de raios X de monocristal demonstrando que este *cluster* possui três íons Ni(II) em geometria octaédrica distorcida. A reação para obtenção deste composto envolveu a quebra do precursor  $[\text{Cu}(\text{mpba})]^{4-}$  levando a um produto sem íons Cu(II). Como perspectiva é preciso fazer um estudo mais aprofundado desta reação e fatores que levaram a esta quebra. Também poderão ser feitos estudos do comportamento magnético deste produto.

Na segunda parte deste trabalho obteve-se cristais do composto  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2$  por uma rota de síntese diferente da descrita na literatura. Também foi obtido o sólido  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}_2 \cdot 2\text{DMSO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  que após a lavagem com éter perdeu moléculas de solvente de cristalização. Futuramente mais análises do produto antes e depois da lavagem podem ser feitas a fim de comprovar a proposta feita. Também sintetizou-se o composto inédito  $\{[\text{Ni}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{opba})]\}$  que em trabalhos futuros pode ser usado como

precursor (complexo como ligante) de sistemas de cadeias curtas (penta e heptanucleares) ou de clusters pela adição de íons metálicos para coordenação às carbonilas livres do opba.

Através de reação direta por adição simultânea dos regentes, foram preparados o sistema pentanuclear  $\{[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Co}(\text{bipy}))_2\text{Co}]\text{Cl}_2\cdot\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  e o sistema heptanuclear  $\{[\text{Cu}(\text{opba})(\text{Cu}(\text{bipy}))_3\text{Co}]\text{Cl}_2\cdot\text{DMSO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A proposta destas fórmulas foi baseada nos espectros de absorção na região do infravermelho, nas análises elementares e nas análises térmicas. O comportamento magnético destes sistemas será posteriormente estudado.

Na última parte deste trabalho foi descrito um *cluster* totalmente fechado (em relação aos sítios de coordenação) cujas análises levaram à proposta da fórmula  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]\}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , e um *cluster* contendo três posições de coordenação (carbonilas) livres cuja fórmula proposta é  $\text{Li}_5\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_3[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]\}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Estudos magnéticos deverão ser realizados nestes sistemas visando caracterizar as propriedades magnéticas que se vislumbra serem de interesse em nanomagnetismo. Através destes estudos também será possível verificar as fórmulas propostas. Foram obtidos cristais do composto  $[\text{Cu}_4(\text{bpca})_4(\text{mpba})]$  que difere daquele descrito na literatura por não possuir três moléculas de água de cristalização em sua estrutura. Como perspectiva, visa-se a investigação de síntese e estudos cristalográficos a fim de entender melhor a influência dos solventes de cristalização para estabilização da estrutura.

Vários dos complexos obtidos neste trabalho são potenciais para a preparação controlada em relação ao tamanho e à dimensionalidade de nanomagnetos moleculares, via química supramolecular visando materiais com relaxação lenta da magnetização, dependência com a frequência, presença de histerese e tunelamento quântico.

## **Anexos**

## Anexo A - Caracterização dos pré-ligantes

### Anexo A.1- Caracterização de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba

O composto fundiu em um intervalo de 151,5 a 152,5°C coerente com o da literatura (152 a 154 °C)<sup>50</sup>. A pequena faixa de temperatura indica que o composto possui alto grau de pureza.

O espectro de absorção na região do infravermelho é mostrado na Figura A.1 e as atribuições das bandas presentes neste espectro estão apresentadas na Tabela A.1.

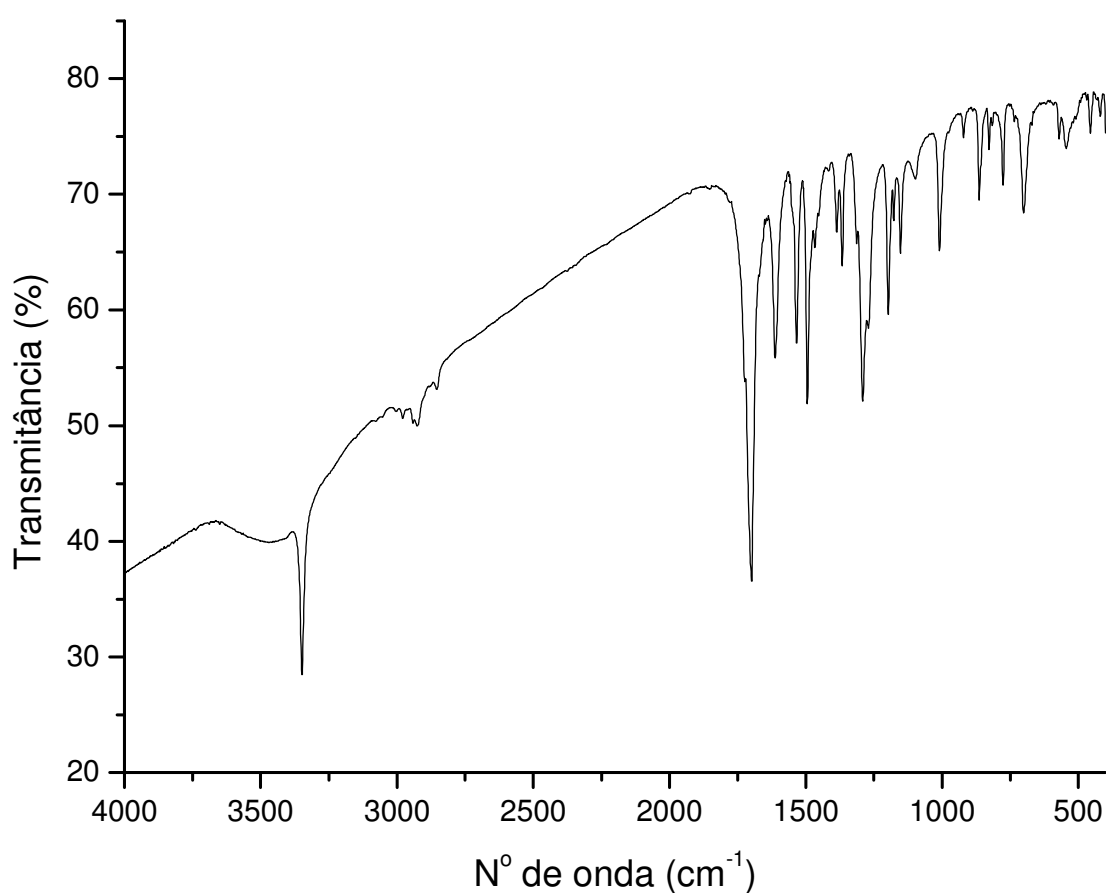


Figura A.1 – Espectro de absorção na região do Infravermelho de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba.

**Tabela A.1** - Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba

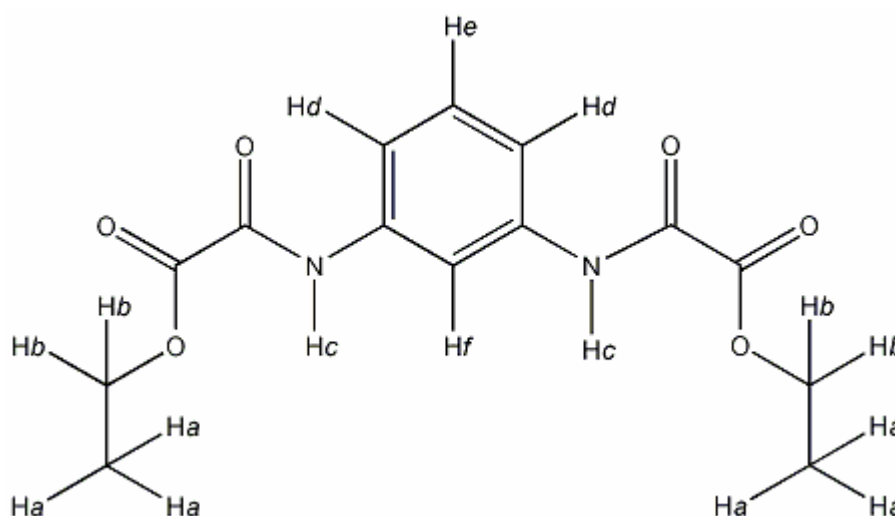
Número de onda / cm <sup>-1</sup>	Atribuições
3347	Estiramento N-H de amida secundária
2984 e 2934	Estiramento C-H de alcano
1702	Estiramento C=O
1615	Estiramento C=O amida
1535 e 1495	Estiramento C-C anel
1386	Estiramento C-N amida
1295, 1198, 1153	Deformação angular no plano C-H anel
862, 777, 700	Deformação angular fora do plano C-H anel

O resultado da análise elementar de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba está indicado na Tabela A.2.

**Tabela A.2** - Análise elementar do pré-ligante Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba

Fórmula Proposta		%C	%H	%N
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Calculado	54,60	5,17	8,97
MM = 308,287 g mol <sup>-1</sup>	Experimental	54,27	5,00	8,65

Na Figura A.2 é mostrado um esquema de identificação dos hidrogênios de 1,3-fenilenobis(oxamato) dietil éster, cuja finalidade é auxiliar na interpretação do espectro de RMN<sup>1</sup>H.



**Figura A.2** - Estrutura de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba<sub>2</sub> com diferentes hidrogênios identificados.



O experimento de RMN  $^1\text{H}$  foi realizado dissolvendo-se aproximadamente 30 mg de amostra em 0,7 mL de DMSO- $d_6$ . Os picos encontrados no espectro (Figura A.3) comprovam a presença do pré-ligante  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{mpba}_2$  e nenhum outro composto. Na Tabela A.3 estão relacionados os hidrogênios do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.

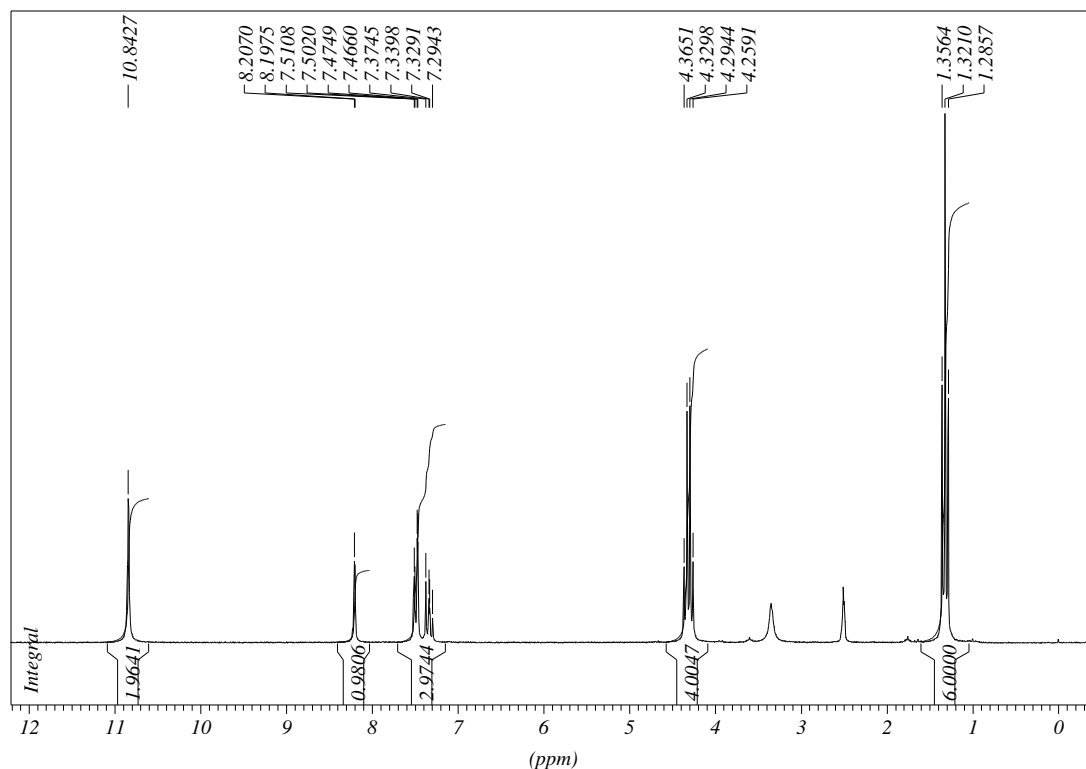


Figura A.3 - Espectro RMN  $^1\text{H}$  do mpba éster.

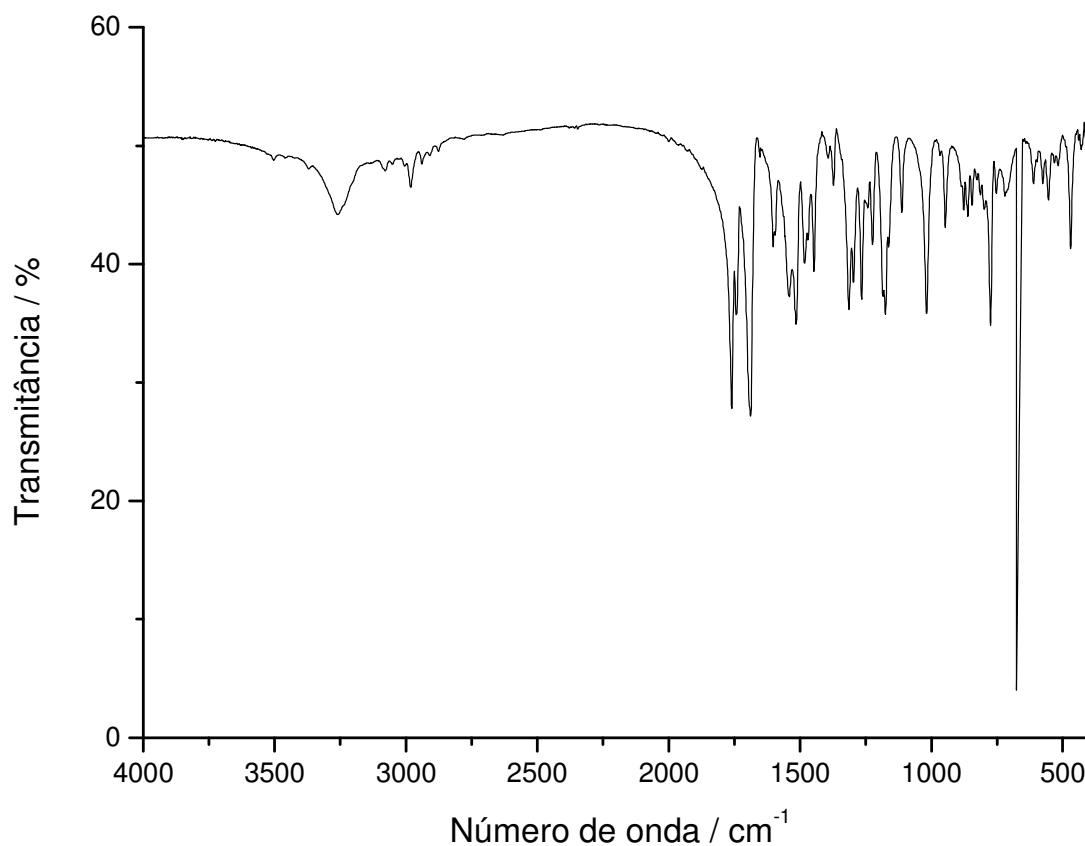
Tabela A.3 – Deslocamentos químicos dos hidrogênios de  $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{mpba})$  no espectro de RMN  $^1\text{H}$

Hidrogênios	Deslocamento Químico $\delta_{\text{H}}$
Hidrogênios “a” (grupo $\text{CH}_3$ )	1,3
Hidrogênios “b” (grupo $\text{CH}_2$ )	4,3
Hidrogênios “d” e “e” (anel aromático)	7,5 (m)
Hidrogênios “f” (anel aromático)	8,2
Hidrogênios “c” (grupo NH)	11,0

## Anexo A.2 - Caracterização de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>opba

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.4 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba) e a atribuição das principais bandas é apresentada na Tabela A.4.



**Figura A.4** - Espectro de absorção na região do infravermelho de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba)].

Tabela A.4 – Atribuição das principais bandas de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba) no espectro de IV

Número de onda /cm <sup>-1</sup>	Atribuições
3260	Estiramento N-H de amidas secundária
3080-2900	Estiramento C-H de aromático
1763	Estiramento C=O
1687	Estiramento C=O de amida
1500-1550	Estiramento C=C de anel aromático
1300-1000	Estiramento C-O
1180	Estiramento assimétrico de O-C=C
1262	Deformação N-H
750	Deformação C-H de aromático fora do plano de
673	Deformação assimétrica CH <sub>2</sub>

A Figura A.5 mostra o espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba), empregando-se DMSO-d<sub>6</sub> como solvente. Na Tabela A.5 estão relacionados os hidrogênios do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.

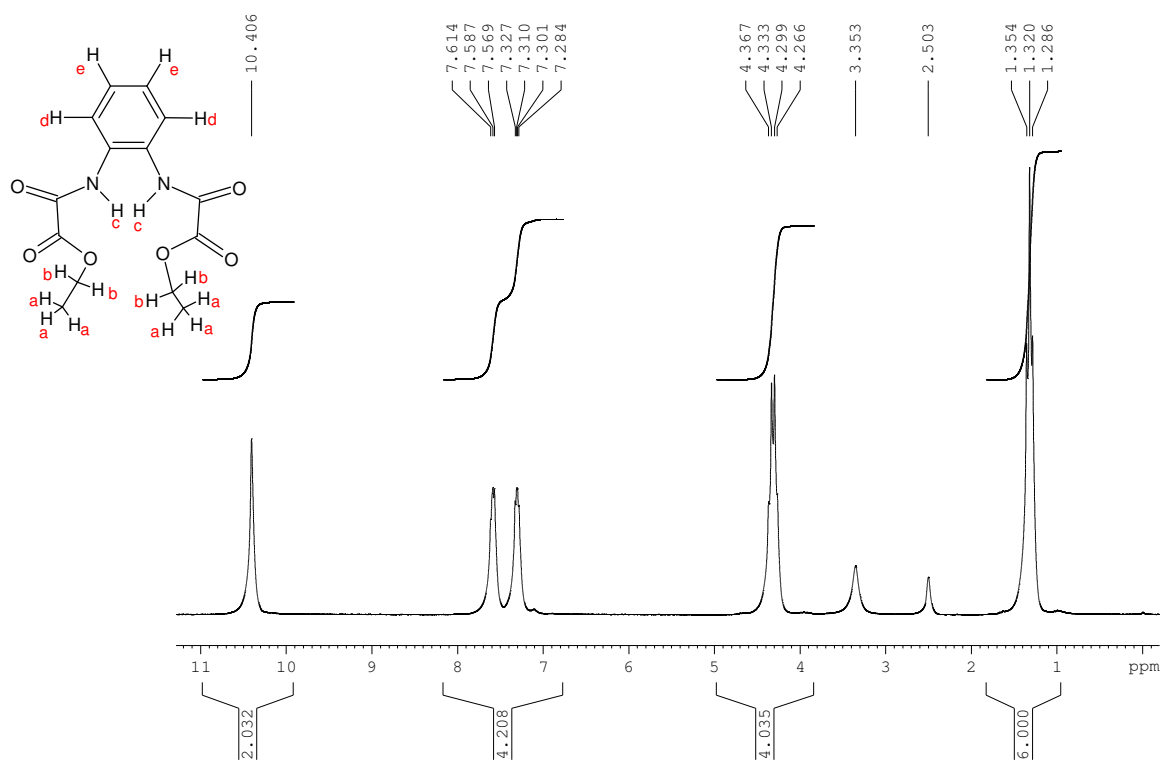
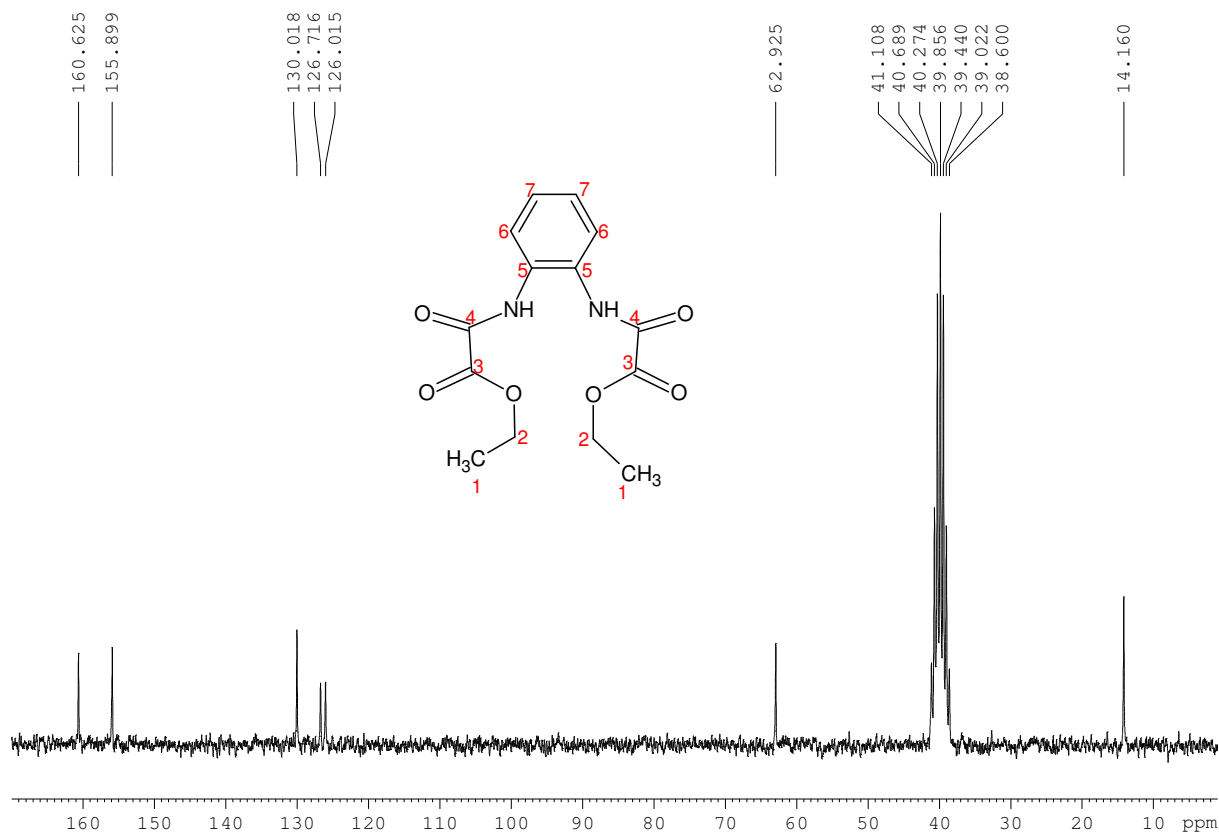


Figura A.5 – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba).

**Tabela A.5** – Deslocamentos químicos dos hidrogênios de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba) no espectro de RMN<sup>1</sup>H

Hidrogênios	Deslocamento Químico $\delta_H$
Hidrogênios “a” (grupo CH <sub>3</sub> )	1,32
Hidrogênios “b” (grupo CH <sub>2</sub> )	4,30
Hidrogênios “e” (anel aromático)	7,31
Hidrogênios “d” (anel aromático)	7,59
Hidrogênios “c” (grupo NH)	10,41

A Figura A.6 mostra o espectro de RMN de <sup>13</sup>C de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba). Na Tabela A.6 estão relacionados os carbonos do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.



**Figura. A.6** – Espectro de RMN de <sup>13</sup>C de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba).

**Tabela A.6** – Deslocamentos químicos dos carbonos de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba) no espectro de RMN<sup>13</sup>C

<b>Carbonos</b>	<b>Deslocamento Químico <math>\delta_C</math></b>
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

Ao analisar os deslocamentos químicos dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C, bem como a integração referente aos picos do espectro de <sup>1</sup>H, é possível observar a coerência entre os resultados e a estrutura de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba).

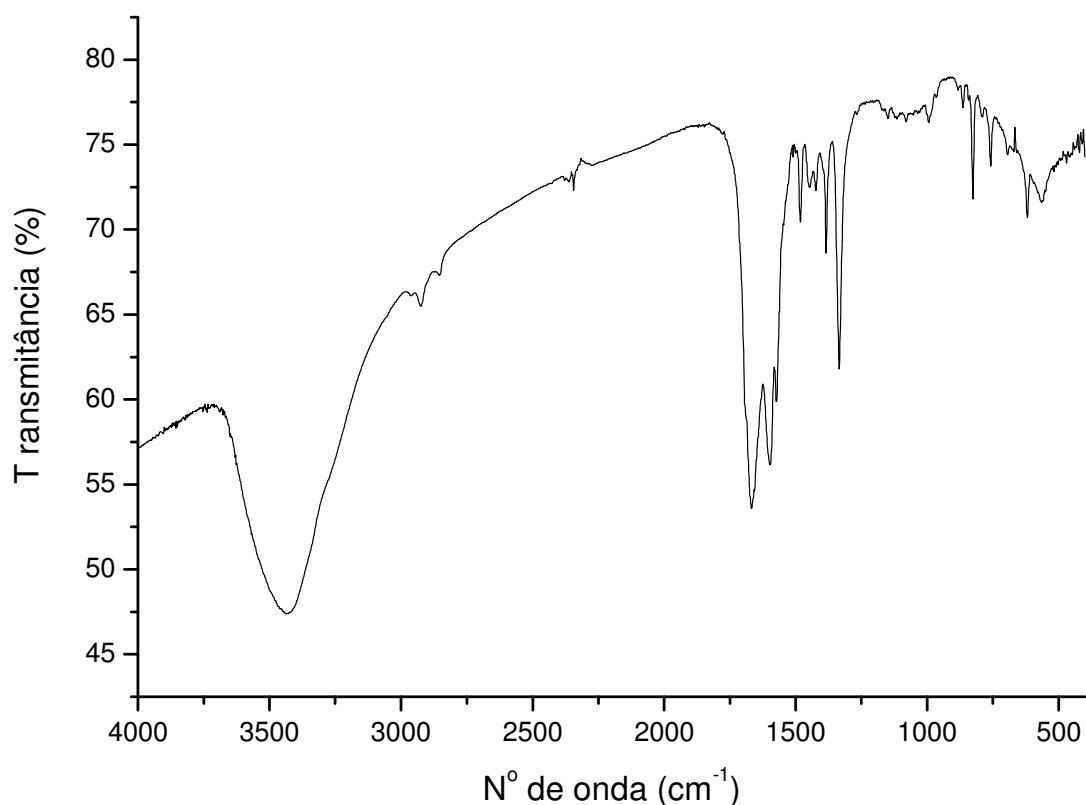
## Anexo B - Caracterização dos precursores

### Anexo B.1- Caracterização de $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

A caracterização de  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  foi realizada utilizando-se técnicas de análise elementar, ponto de fusão e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. O composto  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  foi solúvel em água, parcialmente solúvel em dimetilsulfóxido e insolúvel em tetraidrofurano, metanol, éter, acetonitrila, etanol e dimetilformamida.

Não foi possível obter o ponto de fusão de  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , pois este manteve o mesmo aspecto ao ser aquecido até  $300^\circ\text{C}$ .

O espectro de absorção na região do infravermelho é apresentado na Figura B.1 e a atribuição das suas bandas na Tabela B.1.



**Figura B.1** - Espectro de absorção na região do Infravermelho do  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabela B.1-** Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho de  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3423	Estiramento O-H
2924 e 2961	Estiramento C-H
1671	Estiramento C=O
1598	Estiramento C=O amida
1570,1486, 1386	Estiramento C-C anel
1336	Estiramento C-N
1154, 1077, 995	Deformação angular no plano C-H anel
867, 828, 759 e 696	Deformação angular fora do plano C-H anel

No espectro do precursor percebe-se o aparecimento de uma banda larga em 3423 (estiramento OH) devido à água de hidratação no composto e o desaparecimento da banda estreita em 3347 (estiramento NH) que existia no  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{mpba}$ . Devido à coordenação com o cobre houve deslocamento das bandas em 1615 e 1702, presentes no pré-ligante, para 1598 e 1671  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes às carbonilas.

O resultado de análise elementar está indicado na Tabela B.2

**Tabela B.2-** Análise elementar do composto  $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

<i>Fórmula Proposta</i>		%C	%H	%N	%Cu
$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{20}\text{Na}_4$	Calculado	27,95	2,81	6,52	14,79
MM = 859,50 $\text{g mol}^{-1}$	Experimental	27,39	2,67	6,26	13,32

Anexo B.2 Caracterização de  $\text{Li}_8[\text{Co}_2(\text{mpba})_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

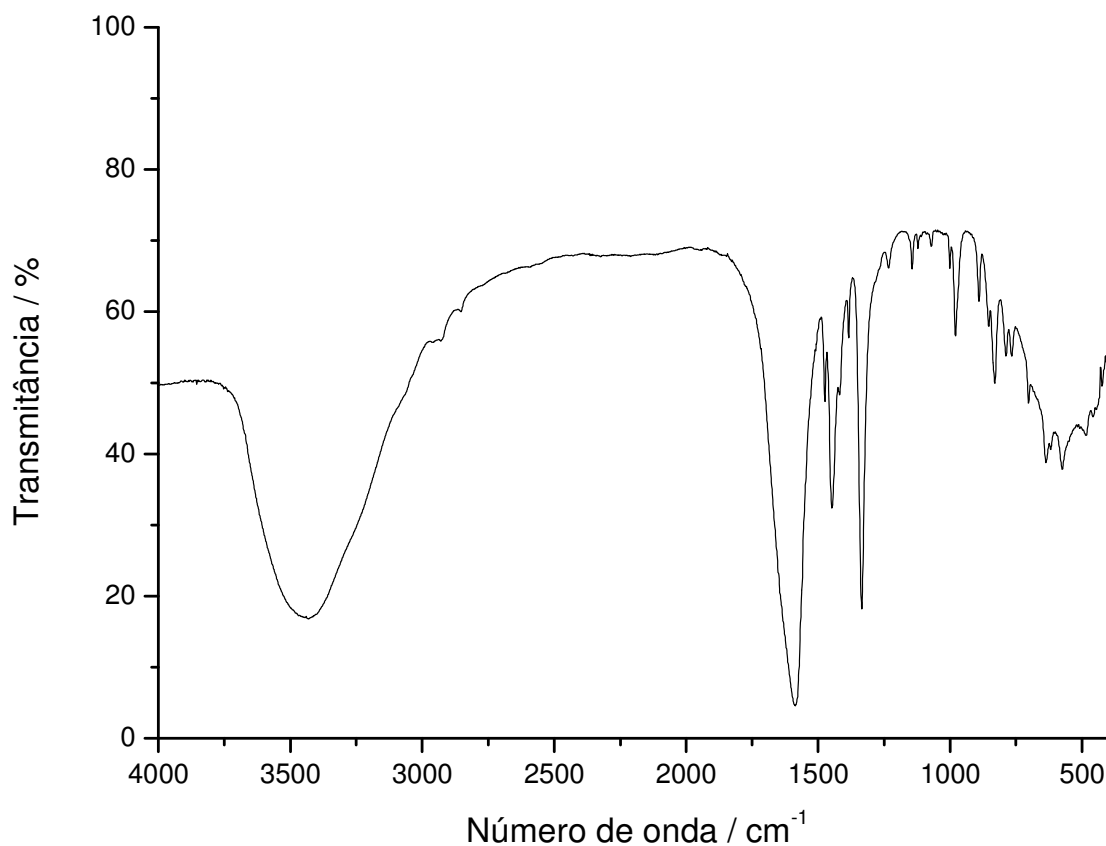


Figura B.2 - Espectro de absorção na região do Infravermelho de  $\text{Li}_8[\text{Co}_2(\text{mpba})_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .

Tabela B.3 - Atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do produto  $\text{Li}_8[\text{Co}_2(\text{mpba})_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3445	Estiramento O-H
1586	Estiramento C=O
1476, 1447, 1385	Estiramento C-C anel
1335	Estiramento C-N
1141 e 978	Deformação angular no plano C-H anel
888 e 828	Deformação angular fora do plano C-H anel

Tabela B.4 - Análise elementar do composto  $\text{Li}_8[\text{Co}_2(\text{mpba})_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Fórmula Proposta		%C	%H	%N	%Co
$\text{Li}_8[\text{Co}_2(\text{mpba})_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Calculado	29,01	3,90	6,77	9,49
MM = 1241,6 $\text{g mol}^{-1}$	Experimental	26,67	2,90	6,21	10,29



Anexo B.3 Caracterização de  $(PPh_4)_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 8H_2O$

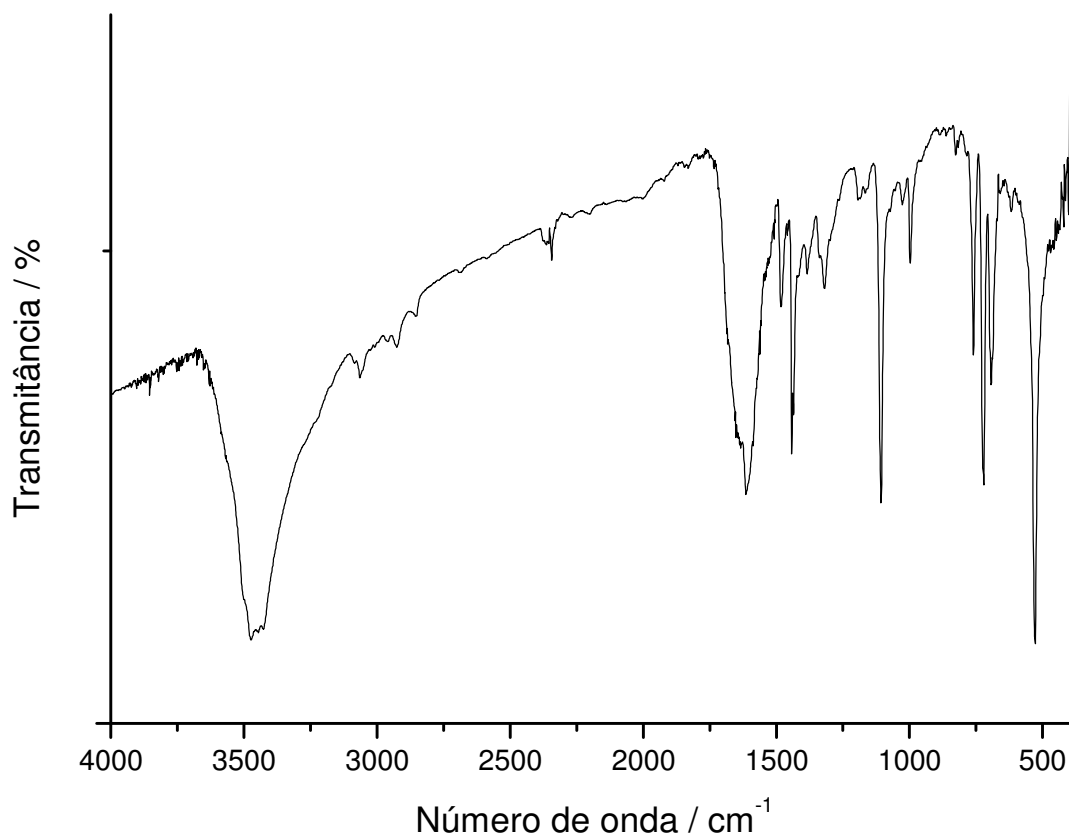


Figura B.3 - Espectro de absorção na região do Infravermelho de  $(PPh_4)_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 8H_2O$ .

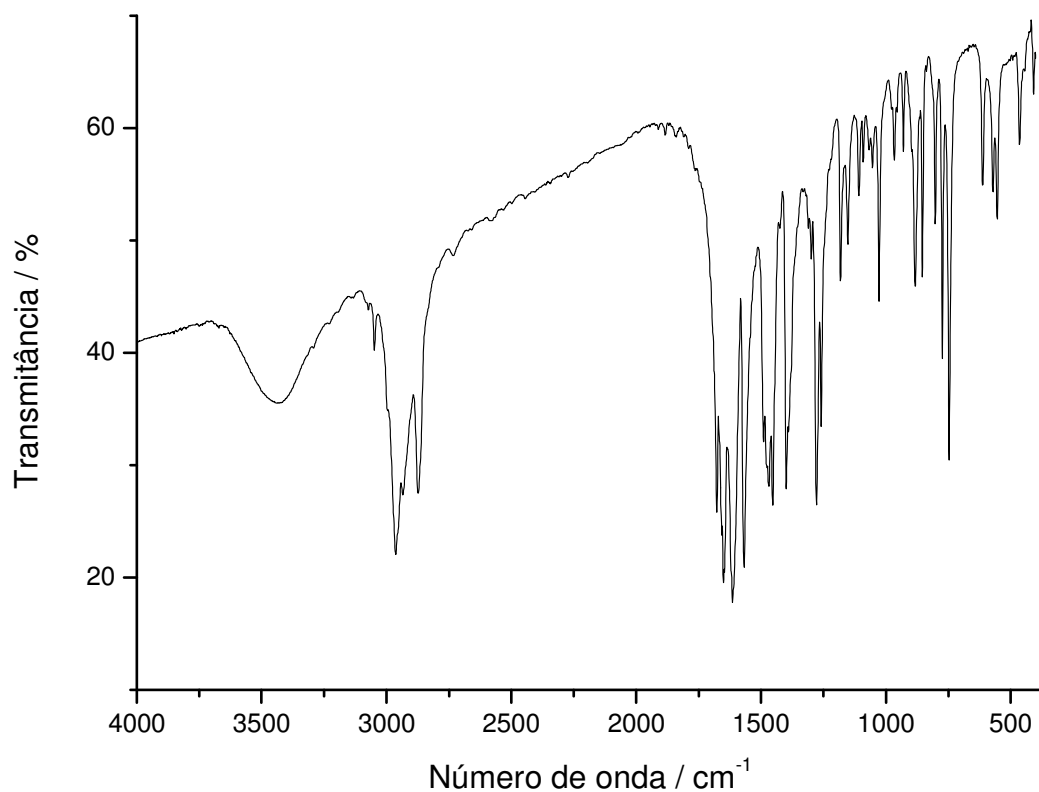
Tabela B.5 - Atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do produto  $(PPh_4)_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 8H_2O$ .

Número de onda / $cm^{-1}$	Atribuições
3454	Estiramento O-H
3086 e 3063	Estiramento C-H aromático
1606	Estiramento C=O
1479, 1440 e 1383	Estiramento C-C anel
1106	Estiramento P-Ph
995	Deformação angular no plano C-H anel
762, 723 e 688	Deformação angular fora do plano C-H anel

Tabela B.6 - Análise elementar do composto  $PPh_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 8H_2O$

Fórmula Proposta		%C	%H	%N	%Cu
$(PPh_4)_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 8H_2O$	Calculado	65,56	4,93	2,64	5,98
	Experimental	68,14	4,88	2,54	4,43

**Anexo B.4 Caracterização de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$**



**Figura B.4** – Espectro de absorção na região do infravermelho de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ .

**Tabela B.7** – Atribuição das principais bandas de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$  no espectro de IV

Número de onda / $\text{cm}^{-1}$	Atribuições
3048-2875	Estiramento C-H aromático e alifático
1650	Estiramento C=O
1612	Estiramento C=O de amida
1400	Estiramento C=C de anel aromático
1300 a 1000	Estiramento C-O
780	Deformação fora do plano C-H de aromático
661	Deformação assimétrica C-H de $\text{CH}_2$

Anexo B.5 Caracterização de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

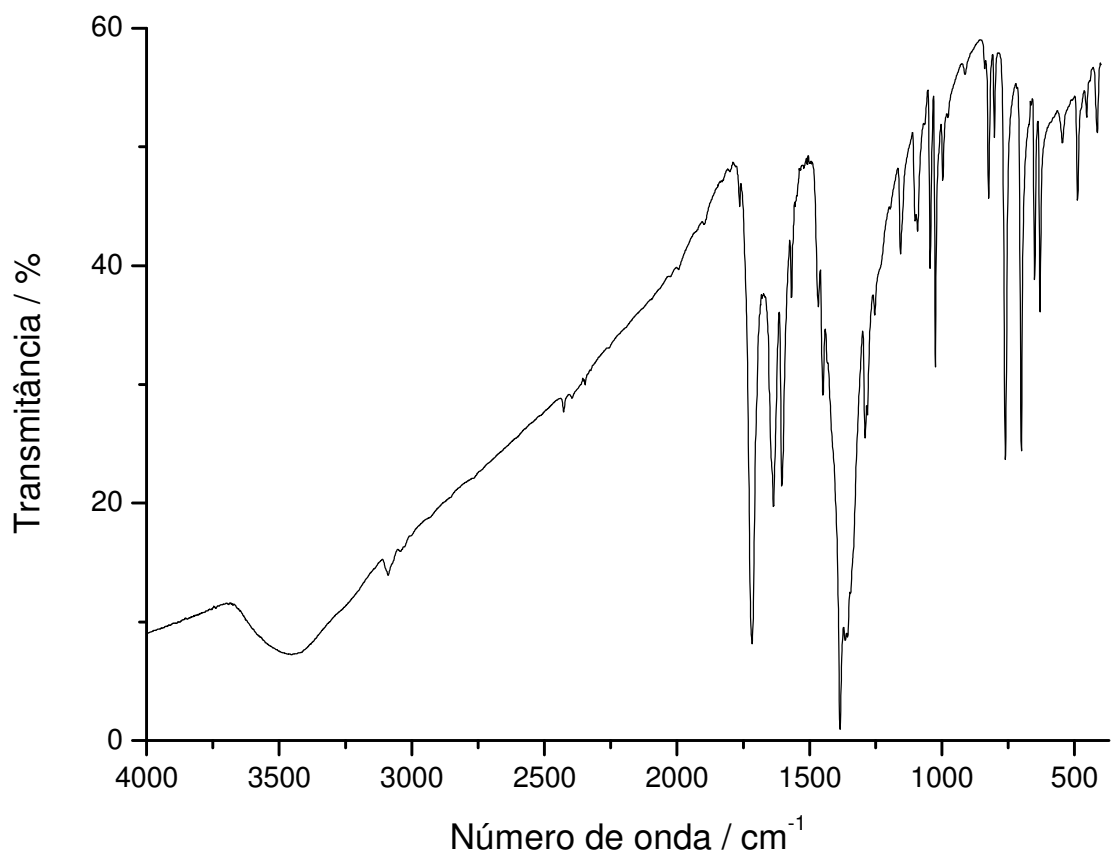


Figura B.5 – Espectro de absorção na região do infravermelho de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabela B.8 – Atribuição das principais bandas de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  no espectro de IV

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3446	Estiramento O-H
2430, 1384, 824	Estiramento e deformação N-O ( $\text{NO}_3^-$ )
1716	Estiramento C=O (bpca)
1635	Estiramento C=N
1465	Estiramento C=C aromático
760	Deformação fora do plano C-H de aromático
545	Estiramento Cu-O

### Anexo B.6 Caracterização de [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>]

O composto [Cu(bpy)Cl<sub>2</sub>] decompõe em 289 °C. Este se apresentou solúvel em água e em dimetilsulfóxido. O espectro de absorção na região do infravermelho, feito em pastilha de KBr é apresentado na Figura B.6 e a atribuição das suas bandas na Tabela B.9. O resultado de análise elementar está indicado na Tabela B.10.

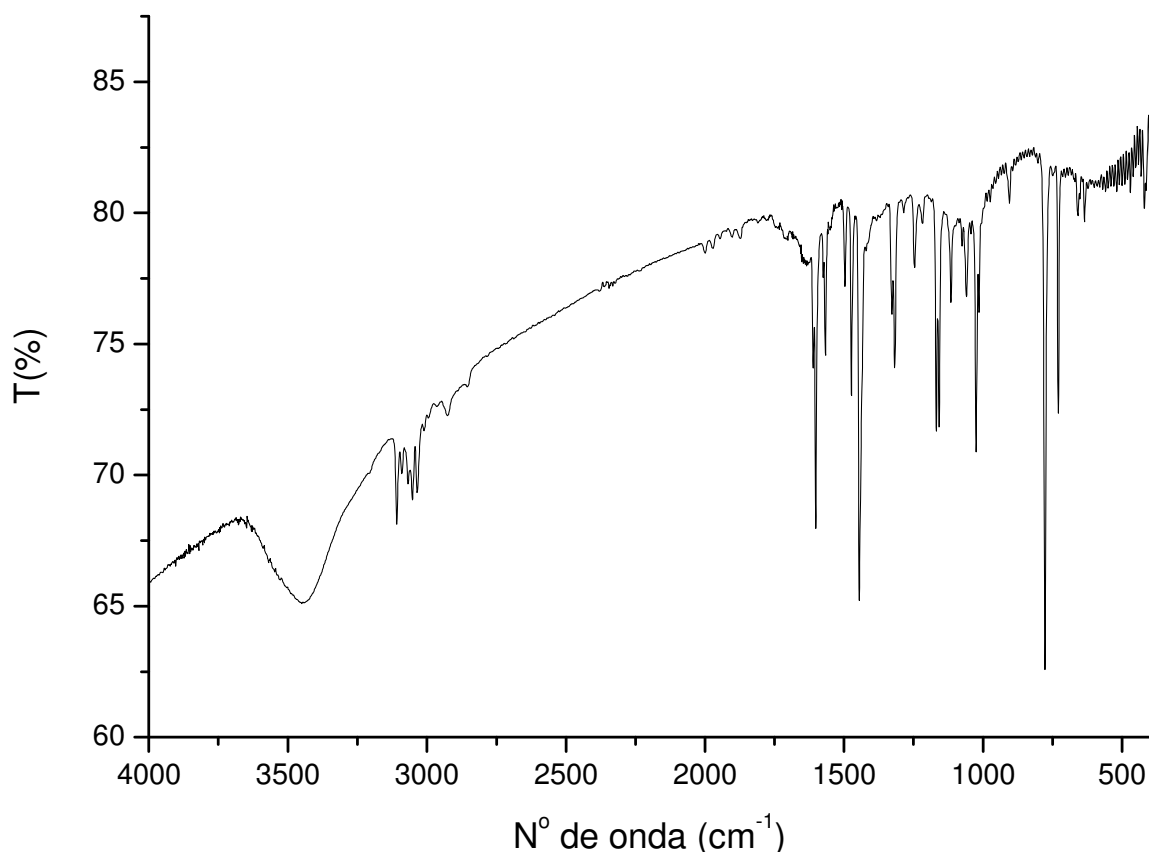


Figura B.6 - Espectro de absorção na região do Infravermelho de [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>].

Tabela B.9 - Atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>]

Número de onda / cm <sup>-1</sup>	Tipo de absorção
3449	Estiramento O-H
3110 e 3051	Estiramento C-H de aromático
1602, 1567 e 1474	Estiramento C=C e C=N do anel piridínico
1318, 1248, 1169, 1027	Deformação angular no plano C-H anel
776, 729	Deformação angular fora do plano C-H anel

Tabela B.10 - Análise elementar do [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>]

<i>Fórmula Proposta</i>		%C	%H	%N	%Cu
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	Calculado	41,33	2,77	9,64	21,86
MM = 290,55 g mol <sup>-1</sup>	Experimental	40,89	2,87	9,28	20,11

### Anexo B.7 Caracterização de [Ni(bipy)Cl<sub>2</sub>]

O espectro de absorção na região do infravermelho, feito em pastilha de KBr é apresentado na Figura B.8 e a atribuição das suas bandas na Tabela B.11 .

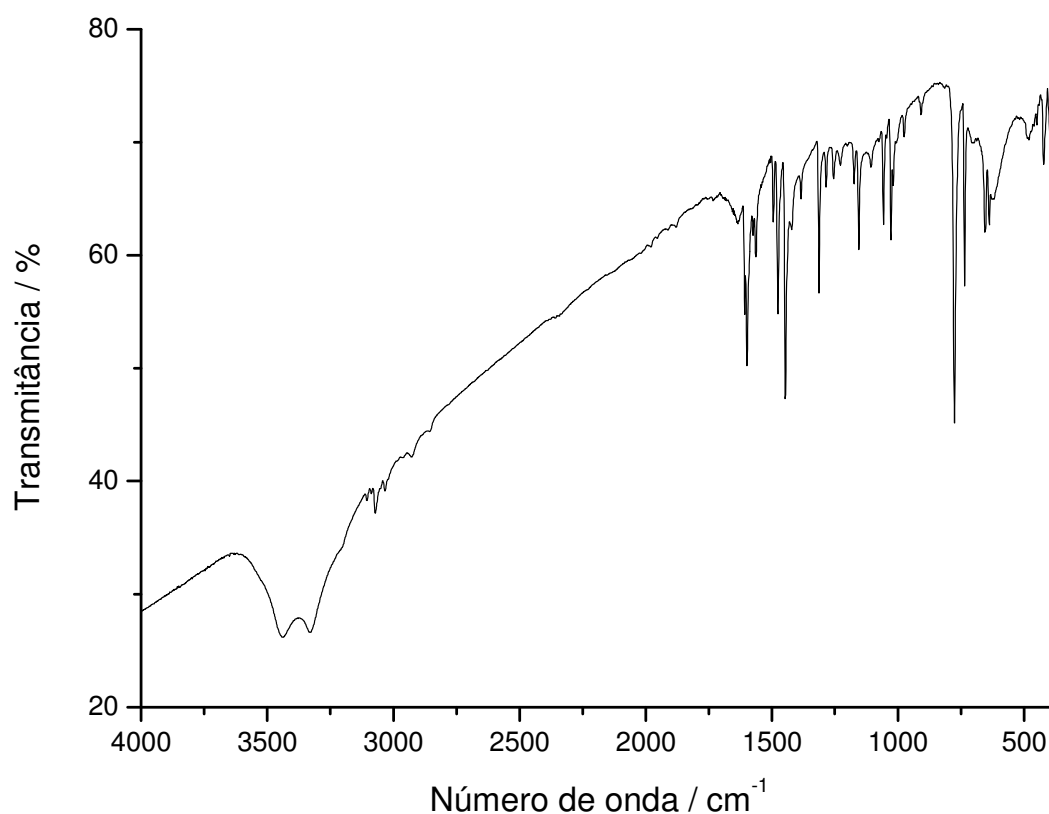


Figura B.8 - Espectro de absorção na região do Infravermelho de [Ni(bipy)Cl<sub>2</sub>].

**Tabela B.11** - Tentativas de atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do [Ni(bipy)Cl<sub>2</sub>]

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tipo de absorção</b>
3444	Estiramento O-H
3072 e 3029	Estiramento C-H de aromático
1598, 1560, 1495, 1477 e 1450	Estiramento C=C e C=N do anel piridínico
1314, 1286, 1157, 1058	Deformação angular no plano C-H anel
773, 734	Deformação angular fora do plano C-H anel

**Tabela B.12** - Análise elementar do [Ni(bipy)Cl<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O

<b><i>Fórmula Proposta</i></b>		<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%Ni</b>
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NiO	Calculado	39,54	3,32	9,22	19,32
303,789 g mol <sup>-1</sup>	Experimental	39,33	3,42	8,99	19,63

### **Anexo C – Cálculo da suscetibilidade**

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 C=C, N=O, dentre outras. Segue o cálculo para os compostos:

#### **[Cu(bipy)]<sub>3</sub>[Cu<sub>2</sub>(mpba)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·11H<sub>2</sub>O.**

Fórmula – C<sub>50</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>N<sub>10</sub>O<sub>31</sub>

$$50 \text{ C} = 50 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -300 \cdot 10^{-6}$$

$$54 \text{ H} = 54 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -158,2 \cdot 10^{-6}$$

$$2 \text{ Cl}^- = 2 \times (-23,4 \cdot 10^{-6}) = -46,8 \cdot 10^{-6}$$

$$5 \text{ Cu}^{2+} = 5 \times (-11 \cdot 10^{-6}) = 55,5 \cdot 10^{-6}$$

$$4 \text{ N (monoamida)} = 4 \times (-1,54 \cdot 10^{-6}) = -6,16 \cdot 10^{-6}$$

$$6 \text{ N (anel)} = 6 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -27,7 \cdot 10^{-6}$$

$$8 \text{ O (carbonila)} = 8 \times (-1,7 \cdot 10^{-6}) = 13,84 \cdot 10^{-6}$$

$$4 \text{ O} = 4 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -18,44 \cdot 10^{-6}$$

$$42 \text{ C (aromático)} = 42 \times (-0,24 \cdot 10^{-6}) = -10,1 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Total} = -636,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

#### **{[Cu(bipy)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub>}<sub>n</sub>**

Fórmula – C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>8</sub>

$$20 \text{ C} = 20 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -120 \cdot 10^{-6}$$

$$16 \text{ H} = 16 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -46,88 \cdot 10^{-6}$$

$$2 \text{ Cl}^- = 2 \times (-23,4 \cdot 10^{-6}) = -46,8 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Cu}^{2+} = -11 \cdot 10^{-6} = 11,1 \cdot 10^{-6}$$

$$4 \text{ N (anel)} = 4 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -18,44 \cdot 10^{-6}$$

$$8 \text{ O} = 8 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -18,44 \cdot 10^{-6}$$

$$20 \text{ C (aromático)} = 20 \times (-0,24 \cdot 10^{-6}) = -4,8 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Total} = -248,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

**Anexo D – Dados cristalográficos de  $[Ni_3(mpba)_2(bipy)_3] \cdot 3DMSO \cdot 5H_2O$**

**Tabela 1.** Coordenadas atômicas (x104) e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes (pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) para  $[Ni_3(mpba)_2(bipy)_3] \cdot 3DMSO \cdot 5H_2O$ . U(eq) é definido como um terço do traço do tensor U<sub>ij</sub> ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	1771(1)	127(1)	2228(1)	24(1)
Ni(2)	731(1)	1487(1)	3954(1)	24(1)
Ni(3)	3116(1)	1982(1)	1179(1)	24(1)
O(8)	1824(4)	2274(2)	1550(2)	30(1)
O(9)	695(4)	2998(2)	180(2)	32(1)
O(1)	1758(4)	78(2)	3185(2)	30(1)
O(6)	2280(4)	1225(2)	912(2)	31(1)
O(7)	2133(4)	2396(2)	409(2)	32(1)
O(10)	1742(4)	1634(2)	4830(2)	31(1)
O(2)	692(4)	772(2)	2273(2)	29(1)
O(5)	3024(4)	700(2)	2436(2)	29(1)
O(3)	1375(4)	676(2)	3897(2)	33(1)
N(10)	4005(4)	2749(3)	1313(2)	26(1)
O(11)	2091(4)	1872(2)	3722(2)	31(1)
O(4)	1830(4)	402(2)	1321(2)	33(1)
N(8)	-45(5)	2253(3)	4029(2)	27(1)
N(7)	-504(4)	1196(3)	4323(3)	26(1)
N(9)	4410(5)	1765(3)	815(2)	26(1)
N(3)	146(4)	1341(2)	3011(2)	23(1)
N(4)	3617(4)	1524(2)	1991(2)	22(1)
N(6)	3890(4)	2019(3)	4164(2)	27(1)
O(12)	3292(4)	2063(3)	5280(2)	58(2)
N(5)	61(4)	2574(2)	1203(2)	26(1)
C(24)	3734(5)	1796(3)	3065(3)	26(2)
N(1)	579(5)	-483(3)	1972(3)	31(1)
N(2)	2701(5)	-602(2)	2244(3)	29(1)
C(16)	106(5)	1954(3)	2100(3)	24(2)
C(56)	5303(5)	1908(3)	2628(3)	24(2)
C(22)	1299(6)	2641(3)	515(3)	28(2)
C(44)	5141(5)	2196(3)	816(3)	26(2)
C(21)	1080(5)	2485(3)	1141(3)	26(2)
C(17)	-392(5)	2386(3)	1695(3)	24(2)



## Anexos

---

C(26)	5425(5)	2148(3)	3705(3)	28(2)
C(25)	4334(5)	1995(3)	3627(3)	26(2)
C(45)	4877(5)	2760(3)	1063(3)	27(2)
C(15)	-377(5)	1764(3)	2573(3)	22(2)
C(23)	4235(5)	1737(3)	2566(3)	23(2)
C(35)	-927(6)	2209(3)	4264(3)	27(2)
C(34)	-1176(5)	1612(3)	4444(3)	26(2)
C(42)	6238(6)	1562(4)	373(4)	40(2)
C(28)	2858(6)	1929(3)	4178(3)	30(2)
C(11)	1320(5)	520(3)	3348(3)	27(2)
C(33)	-2035(6)	1482(4)	4710(4)	40(2)
C(41)	5490(7)	1120(4)	370(4)	42(2)
C(7)	2667(7)	-1638(3)	2180(3)	39(2)
C(19)	-1808(6)	2461(3)	2228(3)	33(2)
C(27)	5898(6)	2104(3)	3202(3)	28(2)
C(39)	231(6)	2782(3)	3856(3)	35(2)
C(13)	2333(6)	883(3)	1352(3)	29(2)
C(40)	4601(6)	1241(3)	602(3)	34(2)
C(14)	3045(6)	1040(3)	1991(3)	26(2)
C(8)	3788(7)	-1647(4)	2324(4)	44(2)
C(6)	2133(6)	-1101(3)	2139(3)	32(2)
C(20)	-1328(5)	2028(3)	2642(3)	29(2)
C(36)	-1557(6)	2691(3)	4327(3)	34(2)
C(43)	6058(6)	2098(4)	598(3)	35(2)
C(2)	-1252(7)	-816(4)	1772(4)	51(2)
C(18)	-1363(6)	2647(3)	1758(3)	32(2)
C(4)	196(7)	-1495(4)	1944(4)	53(2)
C(12)	662(5)	911(3)	2820(3)	25(2)
C(37)	-1261(7)	3225(4)	4143(4)	42(2)
C(30)	-653(6)	651(4)	4477(4)	39(2)
C(49)	3661(6)	3257(3)	1517(3)	37(2)
C(48)	4193(7)	3775(3)	1480(4)	39(2)
C(10)	3786(6)	-616(4)	2372(4)	37(2)
C(47)	5098(7)	3782(4)	1236(4)	42(2)
C(38)	-357(7)	3276(4)	3900(3)	42(2)
C(5)	939(7)	-1035(3)	2004(3)	36(2)
C(31)	-1495(7)	490(4)	4759(4)	50(2)
C(46)	5428(6)	3263(3)	1013(4)	38(2)

## Anexos

---

C(1)	-475(6)	-380(4)	1852(4)	41(2)
C(29)	2628(6)	1878(4)	4829(3)	34(2)
C(3)	-885(8)	-1379(4)	1832(4)	56(3)
C(9)	4364(7)	-1134(4)	2424(4)	45(2)
C(32)	-2178(7)	909(4)	4863(4)	48(2)
S(1)	9391(2)	1404(1)	9980(1)	59(1)
C(51)	9285(8)	1057(6)	10679(4)	79(4)
C(50)	10153(8)	841(5)	9720(5)	80(4)
O(13)	8270(5)	1387(3)	9549(3)	60(2)
S(2)	4963(3)	9941(1)	3897(1)	76(1)
C(53)	4105(11)	9374(7)	4041(6)	116(6)
C(52)	4310(14)	10544(7)	4116(10)	196(11)
O(15)	6012(6)	9885(4)	4383(4)	87(2)
O(16)	7649(7)	9191(3)	4144(4)	84(2)
O(17)	7341(10)	8928(5)	2871(6)	141(4)
S(32A)	7248(6)	168(4)	2447(4)	67(3)
C(54A)	6840(30)	594(17)	3043(15)	54(10)
C(55A)	7000(30)	795(8)	1931(10)	29(6)
O(20A)	6332(15)	-230(9)	2191(9)	49(6)
S(32B)	6371(4)	528(2)	2393(3)	85(2)
C(54B)	7390(20)	534(16)	3118(9)	146(15)
C(55B)	7347(19)	655(12)	1922(12)	111(11)
O(20B)	6043(11)	-82(4)	2241(6)	77(4)
O(19)	7081(6)	9770(4)	572(3)	75(2)
O(18)	5118(5)	9769(3)	976(3)	61(2)
O(14)	7166(5)	353(3)	9409(3)	56(2)

---

**Tabela 2.** Comprimentos de ligação [pm] e ângulos [°] para  $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Ni(1)-O(5)	202.9(5)
Ni(1)-O(2)	203.5(5)
Ni(1)-N(1)	204.0(6)
Ni(1)-N(2)	204.4(6)
Ni(1)-O(4)	213.3(5)
Ni(1)-O(1)	213.6(5)
Ni(2)-N(7)	204.1(5)
Ni(2)-N(8)	204.6(6)
Ni(2)-O(3)	205.0(5)
Ni(2)-N(3)	207.9(5)
Ni(2)-O(10)	209.0(5)
Ni(2)-O(11)	210.3(5)
Ni(3)-O(6)	205.2(5)
Ni(3)-N(9)	205.2(5)
Ni(3)-N(4)	205.8(5)
Ni(3)-N(10)	207.6(6)
Ni(3)-O(7)	209.3(5)
Ni(3)-O(8)	210.6(4)
O(8)-C(21)	124.3(8)
O(9)-C(22)	124.3(8)
O(1)-C(11)	125.2(8)
O(6)-C(13)	124.5(9)
O(7)-C(22)	126.7(8)
O(10)-C(29)	125.4(8)
O(2)-C(12)	126.6(8)
O(5)-C(14)	126.5(8)
O(3)-C(11)	125.9(8)
N(10)-C(45)	134.6(8)
N(10)-C(49)	136.2(9)
O(11)-C(28)	123.4(8)
O(4)-C(13)	127.2(9)
N(8)-C(35)	134.3(9)
N(8)-C(39)	134.6(9)
N(7)-C(30)	132.7(9)
N(7)-C(34)	134.8(9)
N(9)-C(40)	133.9(9)

## Anexos

---

N(9)-C(44)	135.6(9)
N(3)-C(12)	131.1(9)
N(3)-C(15)	142.5(8)
N(4)-C(14)	132.9(9)
N(4)-C(23)	142.1(8)
N(6)-C(28)	132.8(9)
N(6)-C(25)	143.6(8)
N(6)-H(6)	88.00
O(12)-C(29)	122.3(9)
N(5)-C(21)	134.4(8)
N(5)-C(17)	141.7(8)
N(5)-H(5)	88.00
C(24)-C(25)	137.9(9)
C(24)-C(23)	140.7(9)
C(24)-H(24A)	95.00
N(1)-C(1)	131.8(10)
N(1)-C(5)	134.8(9)
N(2)-C(10)	133.4(9)
N(2)-C(6)	134.5(9)
C(16)-C(17)	139.0(9)
C(16)-C(15)	140.4(9)
C(16)-H(16A)	95.00
C(56)-C(23)	138.2(9)
C(56)-C(27)	139.4(10)
C(56)-H(56A)	95.00
C(22)-C(21)	152.4(9)
C(44)-C(43)	137.6(10)
C(44)-C(45)	147.8(10)
C(17)-C(18)	140.3(10)
C(26)-C(27)	139.0(9)
C(26)-C(25)	139.5(9)
C(26)-H(26A)	95.00
C(45)-C(46)	137.0(10)
C(15)-C(20)	138.8(9)
C(35)-C(36)	139.3(10)
C(35)-C(34)	148.5(10)
C(34)-C(33)	138.7(10)
C(42)-C(43)	137.0(11)

## Anexos

---

C(42)-C(41)	138.8(12)
C(42)-H(42A)	95.00
C(28)-C(29)	154.7(10)
C(11)-C(12)	155.5(10)
C(33)-C(32)	138.4(12)
C(33)-H(33A)	95.00
C(41)-C(40)	137.2(10)
C(41)-H(41A)	95.00
C(7)-C(8)	137.8(12)
C(7)-C(6)	140.1(11)
C(7)-H(7A)	95.00
C(19)-C(18)	136.7(10)
C(19)-C(20)	139.5(10)
C(19)-H(19A)	95.00
C(27)-H(27A)	95.00
C(39)-C(38)	137.5(11)
C(39)-H(39A)	95.00
C(13)-C(14)	153.5(10)
C(40)-H(40A)	95.00
C(8)-C(9)	137.8(12)
C(8)-H(8A)	95.00
C(6)-C(5)	147.6(11)
C(20)-H(20A)	95.00
C(36)-C(37)	137.5(11)
C(36)-H(36A)	95.00
C(43)-H(43A)	95.00
C(2)-C(3)	137.2(13)
C(2)-C(1)	138.7(11)
C(2)-H(2A)	95.00
C(18)-H(18A)	95.00
C(4)-C(3)	135.7(12)
C(4)-C(5)	140.0(11)
C(4)-H(4A)	95.00
C(37)-C(38)	138.0(12)
C(37)-H(37A)	95.00
C(30)-C(31)	140.5(11)
C(30)-H(30A)	95.00
C(49)-C(48)	138.2(11)

## Anexos

---

C(49)-H(49A)	95.00
C(48)-C(47)	137.7(11)
C(48)-H(48A)	95.00
C(10)-C(9)	138.9(11)
C(10)-H(10A)	95.00
C(47)-C(46)	139.5(11)
C(47)-H(47A)	95.00
C(38)-H(38A)	95.00
C(31)-C(32)	134.9(12)
C(31)-H(31A)	95.00
C(46)-H(46A)	95.00
C(1)-H(1A)	95.00
C(3)-H(3A)	95.00
C(9)-H(9A)	95.00
C(32)-H(32A)	95.00
S(1)-O(13)	151.4(6)
S(1)-C(51)	177.9(11)
S(1)-C(50)	179.1(10)
C(51)-H(51A)	98.00
C(51)-H(51B)	98.00
C(51)-H(51C)	98.00
C(50)-H(50A)	98.00
C(50)-H(50B)	98.00
C(50)-H(50C)	98.00
S(2)-O(15)	150.6(8)
S(2)-C(52)	174.2(16)
S(2)-C(53)	177.4(12)
C(53)-H(53A)	98.00
C(53)-H(53B)	98.00
C(53)-H(53C)	98.00
C(52)-H(52A)	98.00
C(52)-H(52B)	98.00
C(52)-H(52C)	98.00
O(16)-H(162)	92(4)
O(16)-H(161)	91(4)
O(17)-H(171)	100(3)
O(17)-H(172)	99(2)
S(32A)-O(20A)	148.0(9)

## Anexos

---

S(32A)-C(54A)	181.7(10)
S(32A)-C(55A)	182.5(10)
C(54A)-H(54A)	98.00
C(54A)-H(54B)	98.00
C(54A)-H(54C)	98.00
C(55A)-H(55A)	98.00
C(55A)-H(55B)	98.00
C(55A)-H(55C)	98.00
S(32B)-O(20B)	148.1(8)
S(32B)-C(54B)	181.3(10)
S(32B)-C(55B)	182.2(10)
C(54B)-H(54D)	98.00
C(54B)-H(54E)	98.00
C(54B)-H(54F)	98.00
C(55B)-H(55D)	98.00
C(55B)-H(55E)	98.00
C(55B)-H(55F)	98.00
O(19)-H(191)	93(4)
O(19)-H(192)	91(4)
O(18)-H(181)	94(4)
O(18)-H(182)	93(4)
O(14)-H(141)	105(4)
O(14)-H(142)	100(4)
O(5)-Ni(1)-O(2)	90.67(19)
O(5)-Ni(1)-N(1)	175.2(2)
O(2)-Ni(1)-N(1)	93.2(2)
O(5)-Ni(1)-N(2)	96.6(2)
O(2)-Ni(1)-N(2)	170.9(2)
N(1)-Ni(1)-N(2)	79.9(2)
O(5)-Ni(1)-O(4)	79.83(18)
O(2)-Ni(1)-O(4)	90.24(19)
N(1)-Ni(1)-O(4)	97.3(2)
N(2)-Ni(1)-O(4)	96.4(2)
O(5)-Ni(1)-O(1)	89.79(18)
O(2)-Ni(1)-O(1)	79.98(18)
N(1)-Ni(1)-O(1)	93.7(2)
N(2)-Ni(1)-O(1)	94.5(2)

## Anexos

---

O(4)-Ni(1)-O(1)	165.70(19)
N(7)-Ni(2)-N(8)	79.8(2)
N(7)-Ni(2)-O(3)	94.5(2)
N(8)-Ni(2)-O(3)	174.2(2)
N(7)-Ni(2)-N(3)	103.2(2)
N(8)-Ni(2)-N(3)	99.1(2)
O(3)-Ni(2)-N(3)	81.0(2)
N(7)-Ni(2)-O(10)	92.0(2)
N(8)-Ni(2)-O(10)	89.0(2)
O(3)-Ni(2)-O(10)	92.3(2)
N(3)-Ni(2)-O(10)	163.72(19)
N(7)-Ni(2)-O(11)	169.7(2)
N(8)-Ni(2)-O(11)	95.3(2)
O(3)-Ni(2)-O(11)	90.5(2)
N(3)-Ni(2)-O(11)	86.44(19)
O(10)-Ni(2)-O(11)	78.74(18)
O(6)-Ni(3)-N(9)	94.8(2)
O(6)-Ni(3)-N(4)	81.4(2)
N(9)-Ni(3)-N(4)	96.4(2)
O(6)-Ni(3)-N(10)	171.1(2)
N(9)-Ni(3)-N(10)	78.9(2)
N(4)-Ni(3)-N(10)	105.4(2)
O(6)-Ni(3)-O(7)	89.1(2)
N(9)-Ni(3)-O(7)	99.4(2)
N(4)-Ni(3)-O(7)	162.2(2)
N(10)-Ni(3)-O(7)	85.8(2)
O(6)-Ni(3)-O(8)	89.43(19)
N(9)-Ni(3)-O(8)	175.5(2)
N(4)-Ni(3)-O(8)	85.80(19)
N(10)-Ni(3)-O(8)	96.7(2)
O(7)-Ni(3)-O(8)	79.05(18)
C(21)-O(8)-Ni(3)	111.1(4)
C(11)-O(1)-Ni(1)	110.7(4)
C(13)-O(6)-Ni(3)	112.3(4)
C(22)-O(7)-Ni(3)	114.2(4)
C(29)-O(10)-Ni(2)	115.0(4)
C(12)-O(2)-Ni(1)	113.8(4)
C(14)-O(5)-Ni(1)	112.5(4)



## Anexos

---

C(11)-O(3)-Ni(2)	112.8(4)
C(45)-N(10)-C(49)	118.6(6)
C(45)-N(10)-Ni(3)	115.2(5)
C(49)-N(10)-Ni(3)	124.9(5)
C(28)-O(11)-Ni(2)	111.9(4)
C(13)-O(4)-Ni(1)	109.6(4)
C(35)-N(8)-C(39)	118.4(6)
C(35)-N(8)-Ni(2)	115.1(5)
C(39)-N(8)-Ni(2)	126.5(5)
C(30)-N(7)-C(34)	119.0(6)
C(30)-N(7)-Ni(2)	125.7(5)
C(34)-N(7)-Ni(2)	115.2(5)
C(40)-N(9)-C(44)	118.7(6)
C(40)-N(9)-Ni(3)	125.9(5)
C(44)-N(9)-Ni(3)	115.4(4)
C(12)-N(3)-C(15)	118.8(6)
C(12)-N(3)-Ni(2)	111.2(4)
C(15)-N(3)-Ni(2)	125.2(4)
C(14)-N(4)-C(23)	118.3(6)
C(14)-N(4)-Ni(3)	112.0(4)
C(23)-N(4)-Ni(3)	127.1(4)
C(28)-N(6)-C(25)	126.3(6)
C(28)-N(6)-H(6)	116.9
C(25)-N(6)-H(6)	116.9
C(21)-N(5)-C(17)	127.3(6)
C(21)-N(5)-H(5)	116.4
C(17)-N(5)-H(5)	116.4
C(25)-C(24)-C(23)	119.5(6)
C(25)-C(24)-H(24A)	120.2
C(23)-C(24)-H(24A)	120.2
C(1)-N(1)-C(5)	119.5(7)
C(1)-N(1)-Ni(1)	125.4(5)
C(5)-N(1)-Ni(1)	114.6(5)
C(10)-N(2)-C(6)	119.7(7)
C(10)-N(2)-Ni(1)	125.6(5)
C(6)-N(2)-Ni(1)	114.6(5)
C(17)-C(16)-C(15)	119.8(6)
C(17)-C(16)-H(16A)	120.1

## Anexos

---

C(15)-C(16)-H(16A)	120.1
C(23)-C(56)-C(27)	119.1(6)
C(23)-C(56)-H(56A)	120.4
C(27)-C(56)-H(56A)	120.4
O(9)-C(22)-O(7)	127.1(6)
O(9)-C(22)-C(21)	119.0(6)
O(7)-C(22)-C(21)	113.8(6)
N(9)-C(44)-C(43)	120.6(7)
N(9)-C(44)-C(45)	115.4(6)
C(43)-C(44)-C(45)	124.0(7)
O(8)-C(21)-N(5)	124.2(6)
O(8)-C(21)-C(22)	119.5(6)
N(5)-C(21)-C(22)	116.3(6)
C(16)-C(17)-C(18)	121.0(6)
C(16)-C(17)-N(5)	121.0(6)
C(18)-C(17)-N(5)	118.0(6)
C(27)-C(26)-C(25)	118.8(6)
C(27)-C(26)-H(26A)	120.6
C(25)-C(26)-H(26A)	120.6
C(24)-C(25)-C(26)	120.8(6)
C(24)-C(25)-N(6)	121.9(6)
C(26)-C(25)-N(6)	117.2(6)
N(10)-C(45)-C(46)	122.1(7)
N(10)-C(45)-C(44)	114.6(6)
C(46)-C(45)-C(44)	123.2(6)
C(20)-C(15)-C(16)	119.2(6)
C(20)-C(15)-N(3)	119.8(6)
C(16)-C(15)-N(3)	120.7(6)
C(56)-C(23)-C(24)	120.3(6)
C(56)-C(23)-N(4)	120.3(6)
C(24)-C(23)-N(4)	119.3(6)
N(8)-C(35)-C(36)	121.7(7)
N(8)-C(35)-C(34)	115.1(6)
C(36)-C(35)-C(34)	123.2(6)
N(7)-C(34)-C(33)	121.8(7)
N(7)-C(34)-C(35)	114.8(6)
C(33)-C(34)-C(35)	123.4(7)
C(43)-C(42)-C(41)	119.3(7)

## Anexos

---

C(43)-C(42)-H(42A)	120.4
C(41)-C(42)-H(42A)	120.4
O(11)-C(28)-N(6)	125.7(6)
O(11)-C(28)-C(29)	118.4(6)
N(6)-C(28)-C(29)	115.8(6)
O(1)-C(11)-O(3)	125.9(7)
O(1)-C(11)-C(12)	116.4(6)
O(3)-C(11)-C(12)	117.7(6)
C(32)-C(33)-C(34)	118.0(7)
C(32)-C(33)-H(33A)	121.0
C(34)-C(33)-H(33A)	121.0
C(40)-C(41)-C(42)	117.9(7)
C(40)-C(41)-H(41A)	121.0
C(42)-C(41)-H(41A)	121.0
C(8)-C(7)-C(6)	118.9(7)
C(8)-C(7)-H(7A)	120.5
C(6)-C(7)-H(7A)	120.5
C(18)-C(19)-C(20)	122.4(7)
C(18)-C(19)-H(19A)	118.8
C(20)-C(19)-H(19A)	118.8
C(26)-C(27)-C(56)	121.2(6)
C(26)-C(27)-H(27A)	119.4
C(56)-C(27)-H(27A)	119.4
N(8)-C(39)-C(38)	123.1(7)
N(8)-C(39)-H(39A)	118.5
C(38)-C(39)-H(39A)	118.5
O(6)-C(13)-O(4)	125.0(6)
O(6)-C(13)-C(14)	119.4(6)
O(4)-C(13)-C(14)	115.6(6)
N(9)-C(40)-C(41)	123.2(7)
N(9)-C(40)-H(40A)	118.4
C(41)-C(40)-H(40A)	118.4
O(5)-C(14)-N(4)	129.0(6)
O(5)-C(14)-C(13)	117.6(6)
N(4)-C(14)-C(13)	113.4(6)
C(7)-C(8)-C(9)	119.9(8)
C(7)-C(8)-H(8A)	120.0
C(9)-C(8)-H(8A)	120.0

N(2)-C(6)-C(7)	120.8(7)
N(2)-C(6)-C(5)	115.3(6)
C(7)-C(6)-C(5)	123.9(7)
C(15)-C(20)-C(19)	119.5(6)
C(15)-C(20)-H(20A)	120.2
C(19)-C(20)-H(20A)	120.2
C(37)-C(36)-C(35)	118.7(7)
C(37)-C(36)-H(36A)	120.7
C(35)-C(36)-H(36A)	120.7
C(42)-C(43)-C(44)	120.3(7)
C(42)-C(43)-H(43A)	119.9
C(44)-C(43)-H(43A)	119.9
C(3)-C(2)-C(1)	117.3(8)
C(3)-C(2)-H(2A)	121.4
C(1)-C(2)-H(2A)	121.4
C(19)-C(18)-C(17)	118.0(7)
C(19)-C(18)-H(18A)	121.0
C(17)-C(18)-H(18A)	121.0
C(3)-C(4)-C(5)	119.5(9)
C(3)-C(4)-H(4A)	120.2
C(5)-C(4)-H(4A)	120.2
O(2)-C(12)-N(3)	129.2(6)
O(2)-C(12)-C(11)	116.6(6)
N(3)-C(12)-C(11)	114.2(6)
C(36)-C(37)-C(38)	120.2(8)
C(36)-C(37)-H(37A)	119.9
C(38)-C(37)-H(37A)	119.9
N(7)-C(30)-C(31)	122.2(7)
N(7)-C(30)-H(30A)	118.9
C(31)-C(30)-H(30A)	118.9
N(10)-C(49)-C(48)	121.5(7)
N(10)-C(49)-H(49A)	119.3
C(48)-C(49)-H(49A)	119.3
C(47)-C(48)-C(49)	119.7(7)
C(47)-C(48)-H(48A)	120.2
C(49)-C(48)-H(48A)	120.2
N(2)-C(10)-C(9)	122.2(8)
N(2)-C(10)-H(10A)	118.9

## Anexos

---

C(9)-C(10)-H(10A)	118.9
C(48)-C(47)-C(46)	118.4(8)
C(48)-C(47)-H(47A)	120.8
C(46)-C(47)-H(47A)	120.8
C(39)-C(38)-C(37)	117.9(8)
C(39)-C(38)-H(38A)	121.0
C(37)-C(38)-H(38A)	121.0
N(1)-C(5)-C(4)	119.9(8)
N(1)-C(5)-C(6)	115.0(6)
C(4)-C(5)-C(6)	125.0(7)
C(32)-C(31)-C(30)	118.1(8)
C(32)-C(31)-H(31A)	121.0
C(30)-C(31)-H(31A)	121.0
C(45)-C(46)-C(47)	119.6(7)
C(45)-C(46)-H(46A)	120.2
C(47)-C(46)-H(46A)	120.2
N(1)-C(1)-C(2)	123.2(8)
N(1)-C(1)-H(1A)	118.4
C(2)-C(1)-H(1A)	118.4
O(12)-C(29)-O(10)	126.6(7)
O(12)-C(29)-C(28)	119.8(6)
O(10)-C(29)-C(28)	113.6(6)
C(4)-C(3)-C(2)	120.4(8)
C(4)-C(3)-H(3A)	119.8
C(2)-C(3)-H(3A)	119.8
C(8)-C(9)-C(10)	118.4(8)
C(8)-C(9)-H(9A)	120.8
C(10)-C(9)-H(9A)	120.8
C(31)-C(32)-C(33)	120.9(7)
C(31)-C(32)-H(32A)	119.6
C(33)-C(32)-H(32A)	119.6
O(13)-S(1)-C(51)	106.9(4)
O(13)-S(1)-C(50)	105.8(4)
C(51)-S(1)-C(50)	96.5(6)
S(1)-C(51)-H(51A)	109.5
S(1)-C(51)-H(51B)	109.5
H(51A)-C(51)-H(51B)	109.5
S(1)-C(51)-H(51C)	109.5

## Anexos

---

H(51A)-C(51)-H(51C)	109.5
H(51B)-C(51)-H(51C)	109.5
S(1)-C(50)-H(50A)	109.5
S(1)-C(50)-H(50B)	109.5
H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5
S(1)-C(50)-H(50C)	109.5
H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5
H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5
O(15)-S(2)-C(52)	105.3(6)
O(15)-S(2)-C(53)	106.3(6)
C(52)-S(2)-C(53)	100.7(9)
S(2)-C(53)-H(53A)	109.5
S(2)-C(53)-H(53B)	109.5
H(53A)-C(53)-H(53B)	109.5
S(2)-C(53)-H(53C)	109.5
H(53A)-C(53)-H(53C)	109.5
H(53B)-C(53)-H(53C)	109.5
S(2)-C(52)-H(52A)	109.5
S(2)-C(52)-H(52B)	109.5
H(52A)-C(52)-H(52B)	109.5
S(2)-C(52)-H(52C)	109.5
H(52A)-C(52)-H(52C)	109.5
H(52B)-C(52)-H(52C)	109.5
H(162)-O(16)-H(161)	117(5)
H(171)-O(17)-H(172)	103(3)
O(20A)-S(32A)-C(54A)	106.5(16)
O(20A)-S(32A)-C(55A)	104.2(13)
C(54A)-S(32A)-C(55A)	89.8(17)
S(32A)-C(55A)-H(55A)	109.5
S(32A)-C(55A)-H(55B)	109.5
H(55A)-C(55A)-H(55B)	109.5
S(32A)-C(55A)-H(55C)	109.5
H(55A)-C(55A)-H(55C)	109.5
H(55B)-C(55A)-H(55C)	109.5
O(20B)-S(32B)-C(54B)	108.2(13)
O(20B)-S(32B)-C(55B)	102.2(11)
C(54B)-S(32B)-C(55B)	94.2(14)
S(32B)-C(54B)-H(54D)	109.5

## Anexos

S(32B)-C(54B)-H(54E)	109.5
H(54D)-C(54B)-H(54E)	109.5
S(32B)-C(54B)-H(54F)	109.5
H(54D)-C(54B)-H(54F)	109.5
H(54E)-C(54B)-H(54F)	109.5
S(32B)-C(55B)-H(55D)	109.5
S(32B)-C(55B)-H(55E)	109.5
H(55D)-C(55B)-H(55E)	109.5
S(32B)-C(55B)-H(55F)	109.5
H(55D)-C(55B)-H(55F)	109.5
H(55E)-C(55B)-H(55F)	109.5
H(191)-O(19)-H(192)	117(5)
H(181)-O(18)-H(182)	113(5)
H(141)-O(14)-H(142)	99(4)

**Tabela 3.** Parâmetros deslocamento anisotrópicos ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) para  $\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3 \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . O expoente do fator de deslocamento anisotrópico tem a seguinte forma:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Ni(1)	29(1)	19(1)	26(1)	-3(1)	11(1)	-1(1)
Ni(2)	21(1)	30(1)	23(1)	0(1)	9(1)	1(1)
Ni(3)	22(1)	29(1)	23(1)	0(1)	9(1)	-1(1)
O(8)	19(2)	44(3)	27(3)	5(2)	8(2)	5(2)
O(9)	28(3)	40(3)	29(3)	8(2)	8(2)	2(2)
O(1)	33(3)	21(3)	40(3)	0(2)	16(2)	3(2)
O(6)	36(3)	37(3)	22(3)	2(2)	10(2)	-13(2)
O(7)	28(3)	41(3)	28(3)	4(2)	10(2)	1(2)
O(10)	27(3)	46(3)	23(2)	-1(2)	12(2)	-3(2)
O(2)	36(3)	28(3)	25(3)	-5(2)	11(2)	1(2)
O(5)	39(3)	24(3)	25(3)	0(2)	11(2)	0(2)
O(3)	32(3)	37(3)	32(3)	6(2)	11(2)	10(2)
N(10)	27(3)	31(3)	23(3)	-1(3)	10(2)	3(3)
O(11)	21(3)	49(3)	24(3)	-4(2)	8(2)	-3(2)
O(4)	31(3)	30(3)	39(3)	-7(2)	12(2)	-8(2)
N(8)	30(3)	32(4)	21(3)	-2(3)	7(3)	-4(3)
N(7)	21(3)	31(4)	28(3)	2(3)	9(2)	0(3)
N(9)	31(3)	28(3)	23(3)	3(3)	12(3)	11(3)

## Anexos

---

N(3)	19(3)	24(3)	27(3)	1(3)	7(2)	1(2)
N(4)	21(3)	25(3)	22(3)	-4(2)	8(2)	0(3)
N(6)	21(3)	45(4)	17(3)	-11(3)	9(2)	-1(3)
O(12)	37(3)	112(6)	27(3)	-23(3)	11(3)	-22(3)
N(5)	22(3)	33(3)	25(3)	8(3)	10(2)	5(3)
C(24)	19(3)	32(4)	27(4)	1(3)	6(3)	1(3)
N(1)	32(4)	28(4)	32(3)	-3(3)	8(3)	0(3)
N(2)	40(4)	22(3)	29(3)	-2(3)	15(3)	1(3)
C(16)	13(3)	31(4)	29(4)	-1(3)	7(3)	3(3)
C(56)	22(4)	30(4)	24(4)	-4(3)	12(3)	3(3)
C(22)	26(4)	31(4)	27(4)	1(3)	5(3)	-11(3)
C(44)	24(4)	28(4)	26(4)	3(3)	3(3)	-1(3)
C(21)	22(4)	29(4)	29(4)	-2(3)	9(3)	-2(3)
C(17)	17(3)	31(4)	25(4)	-3(3)	4(3)	0(3)
C(26)	25(4)	31(4)	28(4)	-3(3)	6(3)	-4(3)
C(25)	20(4)	32(4)	28(4)	-2(3)	12(3)	1(3)
C(45)	24(4)	33(4)	25(4)	-2(3)	8(3)	2(3)
C(15)	21(3)	23(4)	21(3)	-2(3)	0(3)	-4(3)
C(23)	25(4)	22(4)	24(4)	1(3)	8(3)	8(3)
C(35)	32(4)	31(4)	19(3)	-5(3)	7(3)	2(3)
C(34)	22(4)	39(5)	18(3)	-5(3)	8(3)	-4(3)
C(42)	33(4)	50(5)	42(5)	1(4)	19(4)	11(4)
C(28)	32(4)	33(4)	27(4)	-4(3)	11(3)	1(3)
C(11)	22(4)	33(4)	28(4)	1(3)	7(3)	-5(3)
C(33)	29(4)	52(5)	41(5)	-3(4)	14(4)	8(4)
C(41)	45(5)	43(5)	43(5)	-3(4)	20(4)	17(4)
C(7)	54(5)	24(4)	37(4)	-1(3)	8(4)	-1(4)
C(19)	18(4)	46(5)	37(4)	1(4)	9(3)	10(3)
C(27)	23(4)	33(4)	31(4)	1(3)	11(3)	3(3)
C(39)	41(5)	38(5)	30(4)	0(3)	17(3)	-2(4)
C(13)	26(4)	31(4)	32(4)	-12(3)	12(3)	-1(3)
C(40)	35(4)	29(4)	39(4)	-1(3)	11(3)	-1(3)
C(14)	27(4)	28(4)	27(4)	1(3)	11(3)	6(3)
C(8)	65(6)	33(5)	38(5)	-1(4)	21(4)	15(4)
C(6)	44(5)	28(4)	25(4)	3(3)	10(3)	1(4)
C(20)	26(4)	34(4)	29(4)	3(3)	11(3)	4(3)
C(36)	30(4)	46(5)	27(4)	-6(4)	9(3)	4(4)
C(43)	24(4)	45(5)	37(4)	0(4)	9(3)	3(4)



## Anexos

---

C(2)	39(5)	53(6)	63(6)	4(5)	14(4)	-8(4)
C(18)	31(4)	36(5)	27(4)	6(3)	5(3)	4(3)
C(4)	51(6)	34(5)	66(6)	7(4)	-1(5)	-4(4)
C(12)	20(3)	22(4)	36(4)	1(3)	13(3)	-3(3)
C(37)	46(5)	38(5)	37(5)	-6(4)	0(4)	10(4)
C(30)	36(4)	35(5)	49(5)	2(4)	16(4)	1(4)
C(49)	36(4)	38(5)	36(4)	-7(4)	9(3)	6(4)
C(48)	56(5)	25(4)	40(5)	-8(3)	20(4)	-3(4)
C(10)	33(5)	35(5)	46(5)	-3(4)	14(4)	1(4)
C(47)	43(5)	37(5)	49(5)	-5(4)	14(4)	-6(4)
C(38)	61(6)	32(5)	32(4)	2(4)	10(4)	1(4)
C(5)	55(5)	22(4)	30(4)	-2(3)	7(4)	-7(4)
C(31)	54(6)	41(5)	59(6)	13(4)	21(5)	-4(4)
C(46)	36(4)	37(5)	44(5)	-3(4)	19(4)	-11(4)
C(1)	39(5)	32(5)	53(5)	-2(4)	12(4)	0(4)
C(29)	21(4)	56(5)	28(4)	-5(4)	8(3)	-6(4)
C(3)	49(6)	43(6)	71(7)	3(5)	2(5)	-17(5)
C(9)	43(5)	52(6)	45(5)	3(4)	17(4)	13(4)
C(32)	33(5)	61(6)	56(6)	6(5)	25(4)	-13(4)
S(1)	44(1)	66(2)	67(2)	-22(1)	14(1)	-10(1)
C(51)	58(7)	130(11)	49(6)	-23(6)	10(5)	-10(7)
C(50)	59(7)	114(10)	62(7)	-23(7)	4(5)	28(7)
O(13)	51(4)	60(4)	66(4)	-6(3)	10(3)	4(3)
S(2)	86(2)	78(2)	68(2)	0(2)	30(2)	-15(2)
C(53)	112(11)	162(14)	72(8)	27(9)	17(8)	-69(10)
C(52)	148(15)	87(11)	270(20)	-47(13)	-119(15)	66(11)
O(15)	57(5)	84(6)	120(7)	-8(5)	19(4)	7(4)
O(16)	108(6)	78(6)	84(6)	33(4)	57(5)	41(5)
O(17)	149(10)	143(11)	149(10)	1(8)	71(9)	-6(8)
S(32A)	51(5)	88(7)	62(5)	6(4)	14(4)	3(4)
C(54A)	70(30)	33(17)	40(19)	2(14)	-13(17)	-27(18)
C(55A)	53(17)	15(13)	23(13)	-9(9)	12(12)	-8(13)
S(32B)	65(3)	59(3)	131(5)	-33(3)	21(3)	1(2)
C(54B)	180(30)	160(30)	65(15)	14(16)	-31(18)	-100(30)
O(19)	63(5)	105(6)	60(4)	11(4)	20(4)	25(4)
O(18)	62(4)	63(4)	61(4)	-6(4)	23(3)	-10(4)
O(14)	59(4)	58(4)	60(4)	-23(3)	32(3)	-4(3)

---

## Anexos

**Tabela 4.** Coordenadas dos átomos de hidrogênio ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento isotrópicos ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) para  $[\text{Ni}_3(\text{mpba})_2(\text{bipy})_3] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

	x	y	z	U(eq)
H(6)	4345	2101	4519	32
H(5)	-373	2771	905	31
H(24A)	2988	1699	3014	31
H(16A)	771	1786	2056	29
H(56A)	5628	1893	2285	29
H(26A)	5838	2280	4095	33
H(42A)	6868	1494	220	48
H(33A)	-2512	1778	4785	48
H(41A)	5591	746	212	50
H(7A)	2263	-1989	2109	46
H(19A)	-2467	2633	2274	40
H(27A)	6640	2209	3250	34
H(39A)	862	2815	3695	42
H(40A)	4095	938	611	41
H(8A)	4164	-2008	2353	52
H(20A)	-1651	1914	2968	35
H(36A)	-2180	2652	4494	40
H(43A)	6568	2402	605	42
H(2A)	-2008	-729	1680	62
H(18A)	-1701	2944	1483	38
H(4A)	447	-1885	1981	64
H(37A)	-1679	3559	4183	51
H(30A)	-175	359	4395	47
H(49A)	3041	3254	1690	44
H(48A)	3936	4125	1622	47
H(10A)	4176	-260	2430	45
H(47A)	5488	4133	1220	51
H(38A)	-147	3642	3767	50
H(31A)	-1582	98	4872	60
H(46A)	6032	3258	828	45
H(1A)	-715	13	1818	50
H(3A)	-1391	-1690	1795	68

## Anexos

---

H(9A)	5137	-1134	2527	54
H(32A)	-2763	809	5043	57
H(51A)	8810	1286	10878	95
H(51B)	10009	1027	10958	95
H(51C)	8978	667	10585	95
H(50A)	9713	486	9642	96
H(50B)	10819	764	10039	96
H(50C)	10345	964	9338	96
H(53A)	4486	9001	4057	139
H(53B)	3440	9364	3708	139
H(53C)	3914	9443	4437	139
H(52A)	4025	10445	4477	235
H(52B)	3709	10661	3773	235
H(52C)	4830	10865	4222	235
H(54A)	6045	602	2963	65
H(54B)	7116	992	3038	65
H(54C)	7142	419	3448	65
H(55A)	7491	777	1648	35
H(55B)	7142	1153	2175	35
H(55C)	6246	791	1691	35
H(54D)	7100	345	3440	175
H(54E)	7589	936	3240	175
H(54F)	8040	324	3068	175
H(55D)	7036	526	1497	133
H(55E)	8016	438	2094	133
H(55F)	7513	1071	1921	133
H(191)	6410(50)	9790(40)	670(40)	67
H(181)	4360(40)	9750(40)	820(30)	67
H(182)	5310(60)	9800(40)	1410(20)	67
H(162)	6970(50)	9350(40)	4120(40)	67
H(161)	7970(60)	9000(40)	4500(30)	67
H(192)	7100(60)	9860(40)	180(30)	67
H(171)	6920(60)	9030(40)	3180(30)	67
H(172)	6990(70)	9170(40)	2510(20)	67
H(141)	7570(70)	750(20)	9420(40)	67
H(142)	7470(70)	150(30)	9090(30)	67

---

## **Anexo E – Produção Científica**

### **Anexo E.1 – Trabalhos Publicados em Anais de Congressos**

1. SIMÕES, T. R. G., BARROS, W. P., do PIM, W. D., SOUZA, G. P., STUMPF, H. O., PINHEIRO, C. B.

Síntese e Propriedades Físicas de um Nanomagneto Molecular e um Sistema Estendido contendo 2,2'-bipiridina e Cu(II) In: 32<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza.

**Anais Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.**

2. SIMÕES, T. R. G., BARROS, W. P., do PIM, W. D., SOUZA, G. P., PINHEIRO, C. B., STUMPF, H. O.

Síntese e Propriedades Físicas de um Nanomagneto Molecular e um Sistema Estendido contendo 2,2'-bipiridina e Cu(II) In: 23<sup>o</sup> Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Juiz de Fora.

**Anais do Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2009.**

3. SIMÕES, T. R. G., BARROS, W. P., SOUZA, G. P., STUMPF, H. O.

Ferrihydrite Nanoparticles Obtained From Molecule-based Magnets Precursors In: Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - BMIC, 2008, Foz do Iguaçu.

**Proceedings of the XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2008. v.1.**

### **Anexo E.2 – Apresentação de trabalho**

1. SIMÕES, T. R. G., BARROS, W. P., SOUZA, G. P., STUMPF, H. O.

**Ferrihydrite Nanoparticles Obtained From Molecule-based Magnets Precursors, 2008.**  
(Meeting on Inorganic Chemistry - BMIC, 2008, Foz do Iguaçu, Apresentação de Poster)

2. SIMÕES, T. R. G., BARROS, W. P., SOUZA, G. P., STUMPF, H. O.

**Ferrihydrite Nanoparticles Obtained From Molecule-based Magnets Precursors, 2008.**  
(III Encontro do Instituto de Nanotecnologia, 2008, Belo Horizonte, Apresentação de Poster)

3. SIMÕES, T. R. G., BARROS, W. P., SOUZA, G. P., NOVAK, M. A., ARDISSON, J. D., STUMPF, H. O.

**Síntese e Caracterização de Nanomagnetos Moleculares, 2007.**

(II Encontro - Instituto de Nanotecnologia, 2007, Juiz de Fora, Apresentação de Poster)