

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

**Wdeson Pereira Barros**

**Síntese de Nanomagnetos Moleculares  
Contendo Ligantes de Terminação e Oxamatos**

**Belo Horizonte  
2009**

UFMG / ICEx. DQ. 768<sup>a</sup>

D. 449<sup>a</sup>

**Wdeson Pereira Barros**

**Síntese de Nanomagnetos Moleculares  
Contendo Ligantes de Terminação e Oxamatos**

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.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf

Co-orientador: Prof. Dr. Gilmar Pereira de Souza

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

2009

Barros, Wdeson Pereira

Síntese de Nanomagnetos Moleculares Contendo Ligantes de Terminação e Oxamatos./Wdeson Pereira Barros. 2009.

xi, 89 f. : il.

Orientador: Humberto Osório Stumpf

Co-Orientador: Gilmar Pereira de Souza

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

Bibliografia

1. Química inorgânica - Teses 2. Nanomagnetos moleculares - Teses 3. blocos construtores moleculares - Teses 4. complexos como ligantes - 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




**"Síntese de Nanomagnetos Moleculares Contendo Ligantes de Terminação e Oxamatos"**

**Wdeson Pereira Barros**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador  
UFMG

  
Prof. Gilmar Pereira de Souza - Co-Orientador  
UFOP

  
Profa. Maria Irene Yoshida  
UFMG

  
Profa. Ynara Marina Idemori  
UFMG

Belo Horizonte, 18 de março de 2009.

## Resumo

Neste trabalho foram descritos procedimentos planejados para a obtenção de nanomagnetos moleculares com controle do tamanho das espécies. Foram utilizados, para a formação dos blocos centrais, os compostos  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  e o trinuclear  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]^{2-}$ , com opba referindo-se a o-fenilenobis(oxamato). Para o controle do crescimento das moléculas foram utilizados compostos contendo o ligante de terminação TPA coordenado aos íons metálicos Fe(III), Co(II) ou Mn(II). Das reações utilizando estes compostos foi possível então a obtenção de quatro sólidos, P1, P2, P3 e P4. As análises físico-químicas levaram à proposição de que a composição de P1 seja do composto trinuclear  $[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$ , de  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(\text{TPA})_2]\text{Cl}_2$  e  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  na proporção de 1:2/5:1/5 em mol. Os valores de  $\chi_{\text{MT}}$  e de  $M_{\text{S}}$  obtidos experimentalmente a partir de medidas de magnetização em função do campo ou da temperatura, foram comparados com os valores calculados. Essa comparação mostra a possibilidade de que os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  estejam num estado intermediário entre *spin* baixo e *spin* alto, no qual  $S = 3/2$  para os íons  $\text{Fe}^{3+}$  na temperatura do ambiente com conversão de *spin* para  $S = 1/2$  à medida que a amostra é resfriada. A curva de  $\chi_{\text{MT}} \times T$  mostra que o composto apresenta interações intermoleculares antiferromagnéticas abaixo de 14 K. Para os outros sólidos obtidos, as análises levaram à proposições preliminares de fórmulas químicas. Os dados permitiram propor que P2 seja constituído de  $[\{\text{Co}(\text{TPA})\}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{CoCl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , P3 de  $[\{\text{Mn}(\text{TPA})\}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{MnCl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e P4 de  $[\{\text{Co}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$  e  $[\text{CoCu}(\text{opba-dN})]_n$ . Este trabalho descreve ainda o estudo das propriedades magnéticas de ferridrita obtida a partir da reação entre precursores de nanomagnetos moleculares. Os dados mostraram que as partículas apresentam uma estreita distribuição de tamanho, com um diâmetro médio igual a 5 nm.

Palavras-chave: Nanomagnetos moleculares, blocos construtores moleculares, complexos como ligantes.

## Abstract

In this work, were described some procedures to obtain systems of molecular nanomagnets with controlled dimensionality through a previously designed approach. Compounds such as  $\text{Cu}(\text{opba})^{2-}$  and trinuclear  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]^{2-}$  were used to form the central blocks, with opba standing for *o*-phenylenebis(oxamato). To control the overall structure dimension, compounds containing the end-cap ligand TPA [tris(2-pyridylmethyl)amine] coordinated to metal ions Fe(III), Co(II) or Mn(II) were used. The reactions with these compounds yielded four types of powder, P1, P2, P3 and P4. The physical and chemical analysis allowed to propose the composition of P1 as the trinuclear compound  $[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$ , as well  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(\text{TPA})_2]\text{Cl}_2$  and  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  with the molar ratio 1:2/5:1/5. The experimental and calculated values of  $\chi_{\text{M}}T$  and  $M_{\text{S}}$  obtained from the applied field or the temperature versus the magnetization curves were compared. These curves revealed the possibility that the  $\text{Fe}^{3+}$  ion has an intermediate state between low and high spin, which  $S = 3/2$  to  $\text{Fe}^{3+}$  ion at room temperature with spin conversion to  $S = 1/2$  towards the sample cooling. The  $\chi_{\text{M}}T \times T$  curve shows that the sample presents an antiferromagnetic intermolecular interaction below 14 K. The other powder compositions were estimated by the physical and chemical analysis to allow the proposed chemical formula. Therefore the formula corresponding to P2 and P3 are  $[\{\text{Co}(\text{TPA})\}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{CoCl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $[\{\text{Mn}(\text{TPA})\}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{MnCl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  respectively, and that corresponding to P4 is  $[\{\text{Co}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$  and  $[\text{CoCu}(\text{opba-dN})]_n$ . This work also describes the study of the magnetic properties of the ferrihydrite obtained from the reaction between molecular nanomagnets precursors. Mössbauer and magnetization data show a narrow distribution of particle size with a mean diameter of 5,0 nm.

Keywords: molecular nanomagnets, molecular building blocks, complex-as-ligands.

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente ao prof. Humberto por ter me acolhido no LQMMol, e também ao Gilmar não só pela co-orientação mas também pela amizade. Sem a contribuição deles este trabalho não seria possível. Os outros integrantes do grupo têm também um espaço especial aqui, tanto os atuais quanto os que já foram trilhar outros caminhos. Deixo aqui meus sinceros agradecimentos ao João, Tati, ou melhor, Renata, à Raquel, Bia, Rangel, Emerson, Cynthia, Dani Cangussu, Fernando, Thales doidão, valeu pela força, Luciana, valeu pela força também, Wallace, Juliana, Rozângela. Sempre guardarei agradáveis lembranças de todos vocês.

Agradeço também ao pessoal da orgânica que sempre me recebem quando preciso de um suporte nessa área que vive me pregando peças. Ao Alison, sempre com boa vontade, ao Tininha, Rossimirian, Cláudio Donnici, Rosemeire Brondi.

Ao pessoal do GRUTAM, que sempre me deram um suporte quando precisei. Ao Danilo, Rochel, Miguel pela ajuda com alguns equipamentos que foram de suma importância para a realização deste trabalho.

Ao pessoal do grupo Mössbauer, ao prof. Fabris que me ajudou bastante na reta final desta dissertação, ao Luís Carlos e ao Márcio que se mostraram muito atenciosos na ajuda com as medidas de espectroscopia Mössbauer.

Agradeço também à prof. Clésia pelas medidas de absorção atômica e ao prof. Eduardo Nicolau pelo reator de hidrogenação.

Ao pessoal de Campinas que me ajudaram com as medidas magnéticas, ao Surrender, o Kleber e o prof. Marcelo Knobel.

Agradeço a todos os amigos do departamento de química, bem como ao pessoal da secretaria de pós-graduação, Paulete, Kátia e Lílian, sempre prontas a ajudar.

Claro que não posso deixar de registrar aqui os meus agradecimentos aos meus familiares, amigos e é claro minha querida Lili, que têm que agüentar as reclamações quando as coisas na faculdade não vão muito bem.

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

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

B	Indução magnética
bipy	Bipiridina
$\chi$	Suscetibilidade magnética por massa
$\chi_M$	Suscetibilidade magnética molar
$\delta$	Deslocamento isomérico
$\Delta$	Desdobramento quadrupolar
DCM	Diclorometano
DMSO	Dimetilsulfóxido
FCM	Field Cooled Magnetization
g	Fator de Landé
emu	Eletromagnetic units
H	Campo magnético
H <sub>C</sub>	Campo magnético coercitivo
$\kappa$	Suscetibilidade magnética por volume
k	Constante de Boltzman
M	Magnetização por volume
M <sub>M</sub>	Magnetização molar
MM	Massa molar
M <sub>S</sub>	Magnetização de Saturação
N	Número de Avogadro
Oe	Oersted
opba	<i>Orto</i> -fenilenobis(oxamato)
pba	1,3-propilenobis(oxamato)
pbaOH	2-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato)
pmdt	Pentametildietilenotriamina
$\rho$	Densidade
REM	Remanent Magnetization
SCM	Single Chain Magnet
SMM	Single Molecule Magnet
$\tau$	Tempo de relaxação
tacn	1,4,7-triazociclononano



$T_C$	Temperatura de Curie
TCC	Tetracloro-catecolato
TCNE	Tetracianoetileno
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
THF	Tetrahidrofurano
$T_N$	Temperatura de Néel
TPA	Tris[(2-piridil)metil]amina
ZFCM	Zero Field Cooled Magnetization
$\beta$	Magnétons de Bohr

## Sumário

Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Agradecimentos.....	vii
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	viii
Capítulo I: Introdução.....	1
Objetivos.....	11
Referências.....	12
Capítulo II: Técnicas Experimentais e Considerações Gerais Sobre Magnetismo....	13
II.1 – Técnicas de caracterização.....	14
II.1.1 – Análise Elementar.....	14
II.1.2 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	14
II.1.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	14
II.1.4 – Análise Térmica.....	15
II.1.5 – Ponto de Fusão.....	15
II.1.6 – Espectroscopia Mössbauer.....	15
II.1.7 – Medidas Magnéticas.....	16
II.2 – Aspectos Gerais do Magnetismo.....	16
II.2.1 - Definições.....	16
II.2.2 – Tipos de comportamento magnético.....	19
II.3 - Referências.....	23
Capítulo III: Síntese dos Ligantes.....	24
III.1 – Síntese do ligante opba.....	26
III.2 – Síntese e caracterização de TPA.....	26
III.3 – Referências.....	31
Capítulo IV: Síntese dos Precursores de Magnetos Moleculares.....	32
IV.1 – Síntese dos precursores $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$ .....	34
IV.2 – Síntese e caracterização do precursor $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ .....	34
IV.3 – Síntese e caracterização do precursor $[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	37
IV.4 – Síntese e caracterização do precursor $[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .....	40
IV.5 – Referências.....	43
Capítulo V: Síntese dos Compostos Bimetálicos.....	44
V.1 – Composto $[\text{Fe}(\text{TPA})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$ .....	45

V.1.1 - Síntese .....	45
V.1.2 – Espectroscopia Mössbauer.....	48
V.1.3 – Medidas Magnéticas .....	51
V.2 – Síntese do composto $[\{Co(TPA)\}_2Cu(opba)]Cl_2$ .....	54
V.3 – Síntese do composto $[\{Mn(TPA)\}_2Cu(opba)]$ .....	57
V.4 – Síntese do composto $[\{Co(TPA)\}_2Cu\{Cu(opba-dN)\}_2]$ .....	60
V.5 – Discussão dos Resultados e Conclusões.....	63
V.6 - Referências .....	66
Capítulo VI: Nanopartículas de Ferridrita .....	67
VI.1 – Resultados e Discussão .....	69
VI.1.1 – Medidas de espectroscopia Mössbauer.....	69
VI.1.2 – Medidas de Magnetização .....	71
VI.1.3 – Medidas de Suscetibilidade Magnética.....	72
VI.2 – Considerações Finais .....	74
VI.3 – Referências .....	76
Capítulo VII: Conclusões e Perspectivas .....	77
Anexos .....	80
Anexo I – Caracterização do pré-ligante $Et_2H_2(opba)$ .....	81
Anexo II – Caracterização dos precursores $(Bu_4N)_2[Cu(opba)]$ e $(Bu_4N)_2[Cu\{Cu(opba-dN)\}_2]$ .....	85
Anexo II.1 – Precursor $(Bu_4N)_2[Cu(opba)]$ .....	85
Anexo II.2 – Precursor $(Bu_4N)_2[Cu\{Cu(opba-dN)\}_2]$ .....	86
Anexo III – Cálculo da suscetibilidade diamagnética para o sólido P1 .....	87
Anexo IV – Produção Científica .....	89
Anexo IV.I – Trabalhos Publicados em Anais de Congressos .....	89

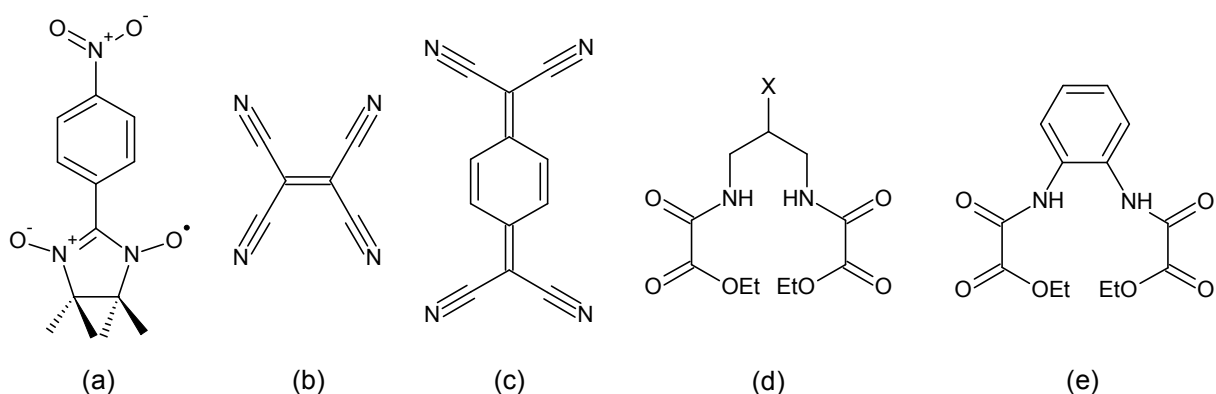
# ***Capítulo I***

## ***Introdução***

Historicamente, a maioria dos materiais com aplicações em magnetismo são essencialmente metais, ligas e óxidos metálicos (os chamados magnetos clássicos). Recentemente, entretanto, compostos orgânicos, de coordenação e híbridos orgânico-inorgânicos têm se mostrado promissores no desenvolvimento de novos materiais magnéticos. Isso pode ser observado devido ao crescimento de uma área conhecida como magnetismo molecular.<sup>1</sup> O magnetismo molecular tem o objetivo de compreender, projetar e sintetizar materiais moleculares magnéticos com determinadas propriedades, algumas bem diferentes daquelas encontradas nos magnetos clássicos (como solubilidade, baixa temperatura de processamento, baixa densidade entre outras), bem como caracterizá-los tanto experimentalmente quanto teoricamente. Um dos desafios desta área é projetar sistemas moleculares que possuam determinadas propriedades magnéticas, previstas de acordo com uma estrutura proposta. Alguns grupos de pesquisa vêm trabalhando nisso e é possível observar que vários compostos já foram sintetizados contendo diferentes tipos de íons metálicos, radicais orgânicos e novas unidades que têm a função de ponte na formação de redes estruturais (*bridging networks*).<sup>2,3</sup>

Na década de 80, algumas estratégias de síntese foram desenvolvidas com o objetivo de obter sistemas com determinadas propriedades magnéticas. Os primeiros magnetos moleculares, publicados em 1986, foram desenvolvidos com estratégias ligeiramente distintas. Em uma delas, foram utilizados os radicais  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$  e  $[\text{TCNE}]^-$ , onde TCNE = tetracianoetileno, ambos com um momento de *spin*  $S=1/2$ , e com a possibilidade de interação ferromagnética devido à geometria dos orbitais. O composto sintetizado,  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{TCNE}]$ , apresenta uma temperatura crítica (ou temperatura de Curie),  $T_C$ , ou seja, a temperatura na qual o material passa de uma fase paramagnética para uma fase ferromagnética, igual a 4,8 K. Sua rede cristalina é formada por cadeias estruturadas alternando os cátions organometálicos e os ânions  $[\text{TCNE}]^-$  em planos, e estes últimos por fim com interações intermoleculares de van der Waals entre eles.<sup>4,5</sup> Já na outra estratégia, são utilizados complexos metálicos com ligantes que possuem sítios de coordenação nas extremidades. Estas unidades, chamadas blocos construtores, por sua vez, são ligadas a outros íons metálicos, a fim de obter sistemas estendidos, aumentando assim o número de portadores de momento magnético interagindo de um modo cooperativo. Os blocos construtores utilizados para os primeiros magnetos moleculares deste tipo foram o  $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$  e o  $[\text{Cu}(\text{pbaOH})]^{2-}$ , onde pba = 1,3-

propilenobis(oxamato) e pbaOH = 2-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato), mostrados na Figura I.1. Com estes blocos construtores foi possível obter os compostos  $\text{MnCu(pba)(H}_2\text{O)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , com uma temperatura de Néel,  $T_N$ , ou seja, a temperatura na qual o material passa de uma fase paramagnética para uma fase antiferromagnética, igual a 2,2 K, e  $\text{MnCu(pbaOH)(H}_2\text{O)}_3$ , com uma  $T_C$  igual a 4,6 K.<sup>6,7</sup> Estes dois compostos possuem estruturas muito semelhantes, porém comportamento magnético distinto, como mostram as temperaturas de transição obtidas. Isto se deve ao fato de que o grupo OH, acrescentado ao ligante pba, provoca uma mudança estrutural em relação ao primeiro composto, fazendo com que os *spins* dos íons metálicos tenham outro tipo de interação. No caso de  $\text{MnCu(pba)(H}_2\text{O)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a interação entre os *spins* de cadeias vizinhas é antiferromagnética e em  $\text{MnCu(pbaOH)(H}_2\text{O)}_3$  a interação é ferromagnética. Alguns dos ligantes utilizados na síntese de magnetos moleculares estão mostrados também na Figura I.1.



**Figura I.1** – Ligantes utilizados na síntese de magnetos moleculares: (a) p-NPNN – radical *para*-nitrofenil nitronil nitróxido; (b) TCNE – tetracianoetileno; (c) TCNQ – 7,7,8,8-tetraciano-*p*-quinodimetano; (d) Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>pba (quando X = H) e Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(pbaOH) (quando X = OH); (e) Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>opba – dietiléster do ácido *orto*-fenilenobis(oxâmico)

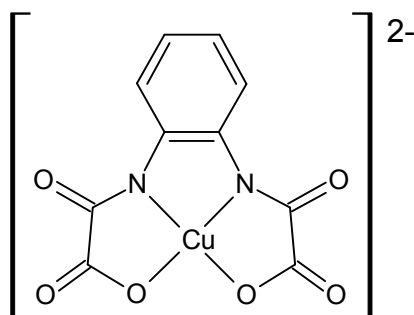
Tomando como exemplo os primeiros magnetos moleculares publicados, percebe-se que é possível projetar diversos tipos de magnetos moleculares, utilizando diferentes ligantes e suas variações por meio de diferentes funcionalizações. É claro que propor mudanças nos ligantes para projetar novos magnetos moleculares não é uma tarefa fácil, pois a interação entre as unidades

portadoras de *spin* pode determinar o comportamento magnético do composto, como observado nos compostos  $\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3$ .

Outro importante marco no desenvolvimento do magnetismo molecular foi a constatação de que compostos puramente orgânicos também podem apresentar propriedades magnéticas. A dificuldade de entender esse fenômeno pode ser devido ao fato de todos os magnetos clássicos serem baseados na presença de elétrons de orbitais d ou f desemparelhados, enquanto que magnetos baseados em elétrons de orbitais s ou p não eram conhecidos até o início dos anos 90. Essa distinção requer uma expansão dos modelos físicos já estabelecidos para os acoplamentos magnéticos. Muitos magnetos moleculares possuem íons metálicos em sua estrutura, entretanto, a parte molecular é um fator muito importante para o seu comportamento magnético. Em alguns casos a resultante de *spin* está na espécie orgânica, que contribui ativamente tanto para a intensidade de magnetização quanto para o acoplamento dos *spins*. Em outros casos, as espécies orgânicas apenas promovem o acoplamento entre as espécies portadoras de *spin*.<sup>8,9</sup>

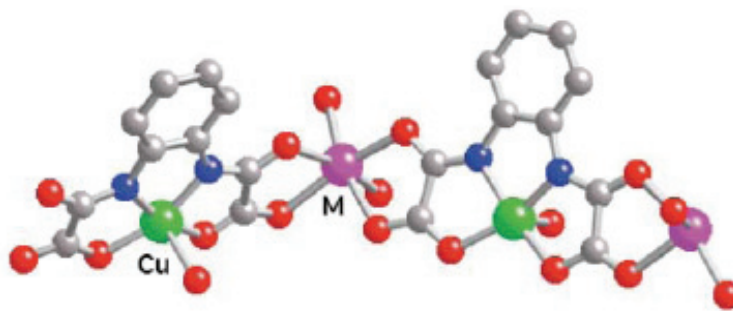
A publicação dos primeiros magnetos moleculares incitou vários grupos de pesquisa das comunidades de químicos orgânicos, inorgânicos e organometálicos a trabalharem com esses tipos de compostos. A baixa  $T_C$  constitui-se num dos pontos fracos dos magnetos moleculares. Isto levou os pesquisadores a projetar sistemas com maior dimensionalidade, nos quais o aumento dos núcleos metálicos seria responsável pelo aumento da  $T_C$ . Quando o composto possui a estrutura estendida nas três dimensões, é possível que a interação entre os *spins* dos núcleos metálicos tenha um efeito cooperativo. É esse efeito que permite observar as propriedades magnéticas do material no nível macromolecular (*bulk magnetism*). As diferentes estratégias usadas em magnetismo molecular permitem o controle da dimensionalidade, ou seja, a obtenção de compostos uni, bi e tridimensionais.<sup>10-12</sup>

Em um dos trabalhos pioneiros em magnetismo molecular, foi utilizada uma estratégia racional para a obtenção de compostos com um valor elevado da resultante de *spin* para sistemas polinucleares homo e heterometálicos. Neste trabalho, elaborado por Kahn e colaboradores, foi utilizado o precursor de magnetos moleculares  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  (Figura I.2), onde opba é igual a *orto*-fenilenobis(oxamato), como ligante bis-bidentado. Cada extremidade pode coordenar-se a um íon metálico através dos oxigênios, formando cadeias ferrimagnéticas. Com essa estratégia foi possível obter sistemas com diferentes dimensionalidades.<sup>13,14</sup>



**Figura I.2** – Precursor de magnetos moleculares  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$

O uso de ligantes com “pontes” do tipo oxamato proporcionou a obtenção de uma série de cadeias,  $\text{M}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  e  $\text{Co}$ ), que se comportam geralmente como uma cadeia ferrimagnética unidimensional ideal, sem ordenamento magnético estendido acima de 2 K. Esse comportamento mostra que essas cadeias estão isoladas na rede cristalina. Uma dessas cadeias se comporta como um magneto amorfo, mostrando uma magnetização espontânea abaixo de uma temperatura crítica igual a 6,5 K.<sup>13</sup> O trabalho supracitado mostra ainda que foi possível obter dois compostos com estrutura bidimensional, com um aumento da temperatura crítica para 15 e 22 K. A estrutura de uma dessas cadeias é mostrada na Figura I.3.

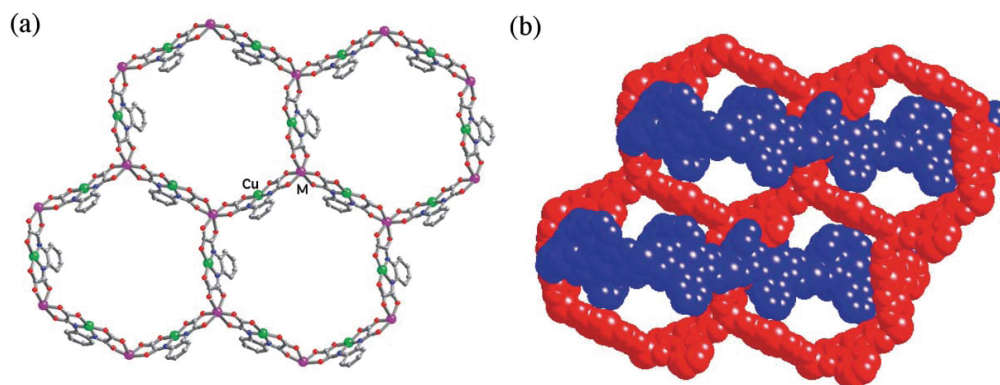


**Figura I.3** – Estrutura da cadeia com  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  como precursor ( $\text{M} = \text{Mn}$  ou  $\text{Co}$ )

Em um trabalho seguinte, Kahn e Stumpf, usando ligantes do tipo oxamato, prepararam compostos bidimensionais representados por  $\text{M}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ , e  $\text{Ni}$ ). Dependendo do cátion utilizado, foram obtidos planos dispostos tanto de forma paralela (Figura I.4a) quanto entrelaçados perpendicularmente (Figura I.4b), chegando a uma temperatura crítica de até 37 K. Em geral, os planos do tipo  $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3$  são magnetos macios (campo coercitivo,  $H_C = 10$  Oe), enquanto que os do

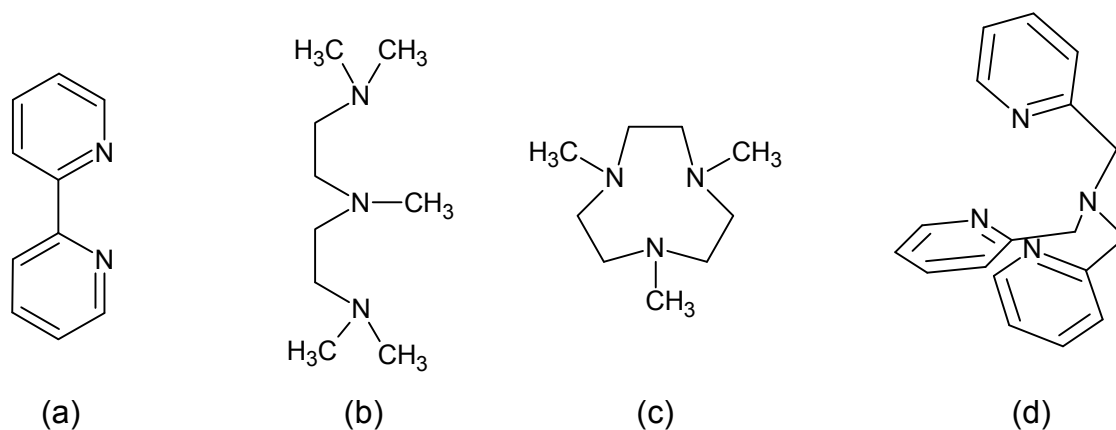


tipo  $\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3$  são magnetos duros ( $H_C = 25 \text{ KOe}$ ). Essa diferença de coercitividade é devido à anisotropia que o íon de cobalto apresenta.<sup>14</sup>



**Figura 1.4** – Estruturas dos compostos com o  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  como precursor: (a) Estrutura bidimensional (planos paralelos); (b) Estrutura tridimensional (planos entrelaçados)

Outra linha dentro do magnetismo molecular que começou a ganhar mais atenção no início dos anos 90 foi a dos nanomagnetos moleculares. Estes compostos despertaram um grande interesse, pois apresentam, por um lado, histerese magnética característica de um magneto com ordenamento magnético a longa distância e, por outro lado, possuem dimensões pequenas o bastante para mostrar importantes efeitos quânticos. Entre eles estão os compostos zerodimensionais, conhecidos como *clusters* ou *Single Molecule Magnets* (SMM), e ainda as cadeias unidimensionais ou *Single Chain Magnets* (SCM).<sup>8</sup> Esses complexos metálicos polinucleares possuem ligantes nas extremidades que impedem o crescimento da estrutura, controlando assim sua dimensionalidade. Como esses ligantes possuem sítios de coordenação somente em uma direção, sendo impedidos de coordenar a outros íons metálicos, podem ser chamados de ligantes de terminação.<sup>15,16</sup> Alguns deles são mostrados na Figura 1.5.



**Figura I.5** – 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 estudo dos nanomagnetos moleculares trouxe novos desafios como, por exemplo, entender os efeitos quânticos observados e a sua origem, ou se é possível utilizar estas moléculas em dispositivos eletrônicos, fazendo o endereçamento de uma molécula em um dispositivo e armazenar informação em escala molecular. Esse é um dos princípios da computação quântica, e alguns estudos mostram que os nanomagnetos moleculares são muito promissores para este fim.<sup>17,18</sup>

Uma característica dos SMM's é o fato da resultante do momento magnético possuir um valor grande. Esta propriedade, aliada ao seu tamanho, os torna bons candidatos a formar sistemas de armazenamento de memória em monopartícula, sendo possível, teoricamente, que estes nanomagnetos moleculares sejam utilizados na construção de dispositivos de memória com alta densidade e grande eficiência.<sup>17,18</sup> Alguns fenômenos relacionados aos aspectos quânticos dos SMM's são o tunelamento quântico e superparamagnetismo, além de fenômenos magnéticos interessantes como a relaxação lenta da magnetização.<sup>8,19</sup>

A primeira molécula deste tipo, sintetizada em 1980,<sup>20</sup> mas caracterizada e interpretada magneticamente somente em 1993, foi o *cluster* dodecanuclear de fórmula  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ , conhecido como Mn12Ac ou simplesmente  $\text{Mn}_{12}$ .<sup>21</sup> Esta molécula apresenta um grupo com quatro íons  $\text{Mn}^{4+}$  com os momentos de *spin* paralelos entre si ( $S = 6$ ), e outro com oito íons  $\text{Mn}^{3+}$  com os momentos de *spin* paralelos entre si ( $S = 16$ ), porém antiparalelos em relação ao primeiro grupo. Dessa forma a resultante de *spin* em Mn12Ac é  $S = 10$ . Outro *cluster* com  $S = 10$  muito estudado é o composto octanuclear com ferro(III) de fórmula

$[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]\text{Br}_8$ , onde tacn = 1,4,7-triazociclononano, conhecido como Fe8.<sup>8</sup> Ambos são mostrados na figura I.6.

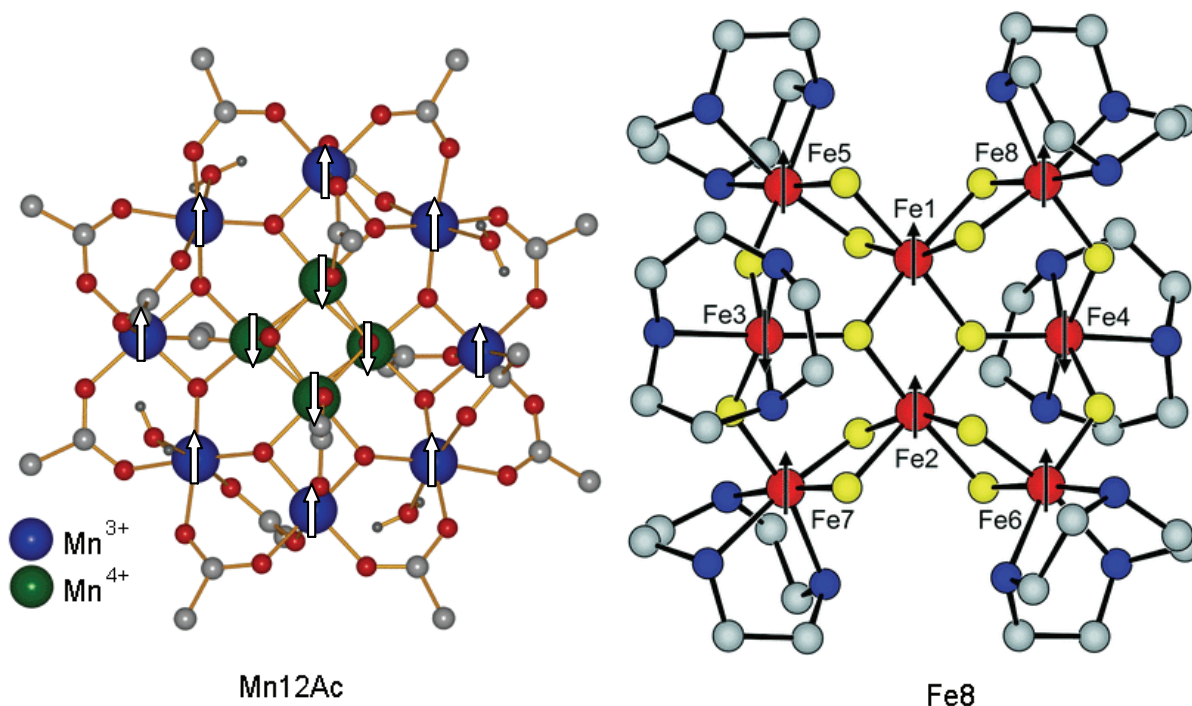


Figura I.6 – Estruturas dos clusters Mn12Ac e Fe8

Nos últimos anos, muitos nanomagnetos moleculares foram sintetizados, apresentando comportamento semelhante ao de Mn12Ac como tunelamento quântico a baixas temperaturas. O maior deles obtido até agora é a molécula de Mn84, que tem o tamanho de uma nanopartícula magnética obtida pelo método clássico de redução de tamanho conhecido como *top down*.<sup>22</sup> Os SMM's são sintetizados de acordo com técnicas de *bottom up*. Uma comparação dos materiais obtidos através desses dois tipos de estratégia é mostrada na Figura I.7.

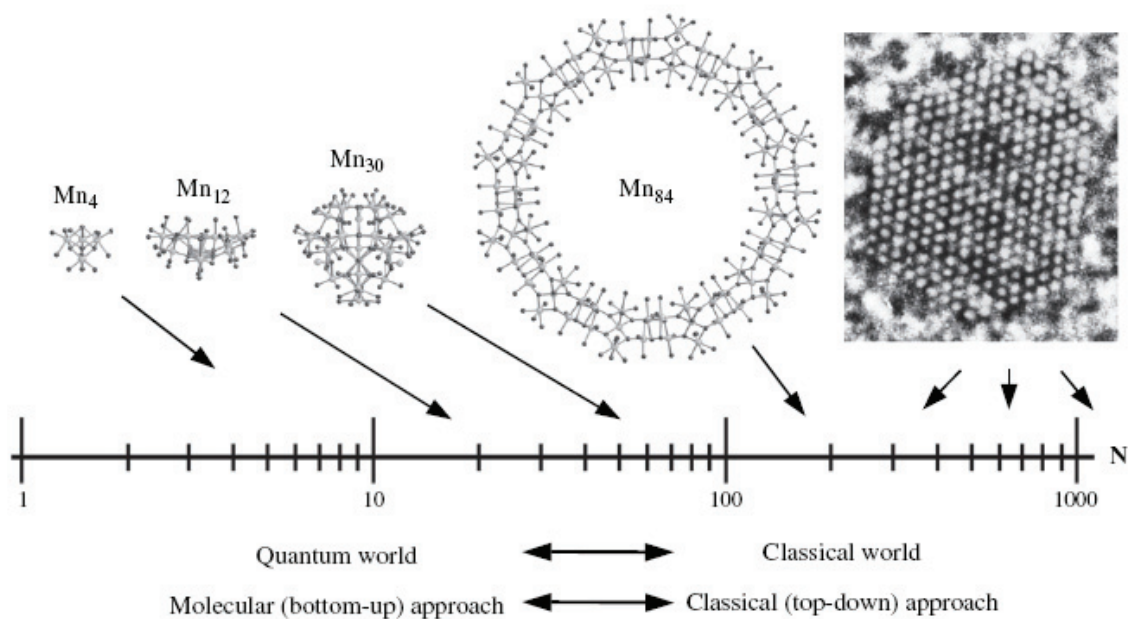
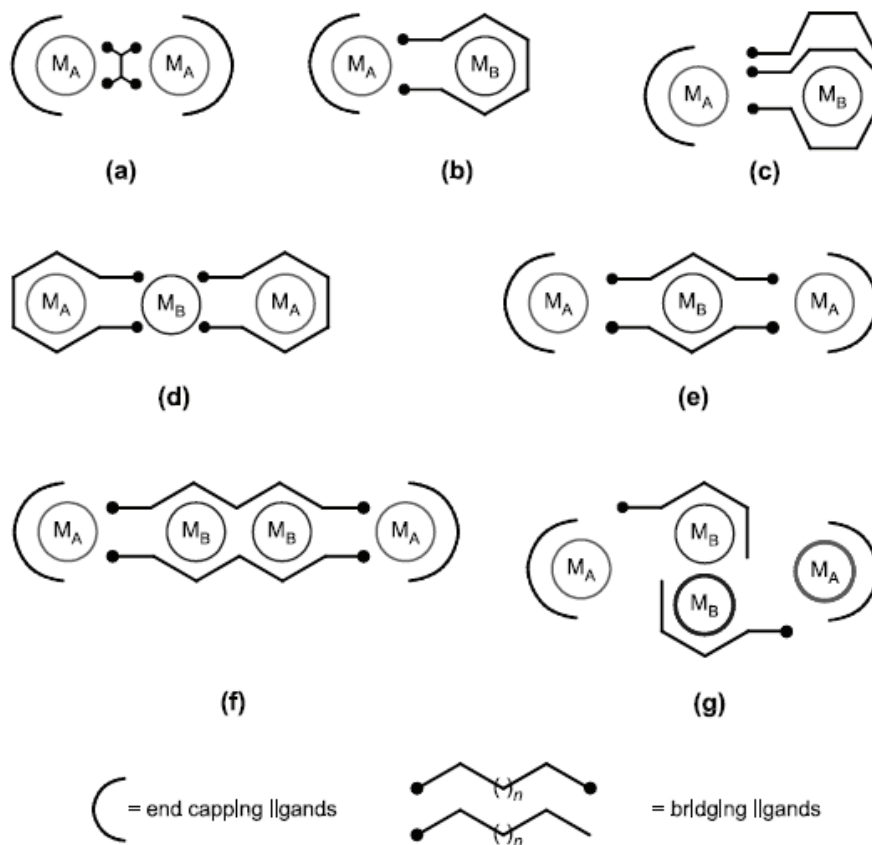


Figura I.7 – Escala de comparação entre SMM's e outros materiais em escala nanométrica. À extrema direita é mostrada uma TEM (microscopia eletrônica de transmissão) de alta resolução ao longo da direção [110] de uma típica nanopartícula de cobalto com 3 nm de diâmetro, com uma estrutura cúbica de face centrada e conteúdo cerca de 1000 átomos de Co. A molécula de Mn<sub>84</sub> é uma partícula de 4,2 nm. Para comparação os nanomagnetos de Mn menores são mostrados em escala.

Além dos SMM's do tipo Mn<sub>12</sub>Ac e Fe<sub>8</sub>, nanomagnetos moleculares foram sintetizados usando-se ligantes contendo grupos oxamato. Neste caso, utiliza-se como estrutura central um bloco construtor, como, por exemplo, [Cu(opba)]<sup>2-</sup> (Figura I.2) e o controle da dimensionalidade é feito utilizando-se ligantes de terminação.<sup>23</sup> Como esta estratégia utiliza blocos construtores como ligantes bis-bidentados, ela é conhecida também como técnica de “complexos como ligantes”. Essa estratégia é utilizada tanto para o controle da dimensionalidade quanto para permitir a formação de estruturas heteronucleares.

Diferentes blocos construtores (ou seja, complexos contendo um ou mais centros metálicos, e extremidades com sítios de coordenação) são capazes de formar compostos com dois, três, quatro ou mais núcleos metálicos.<sup>15</sup> A Figura I.8 mostra estruturas esquemáticas para compostos deste tipo.



**Figura I.8** – Desenhos esquemáticos de compostos homo e heterometálicos dinucleares (a-c), trinucleares (d, e) e tetranucleares (f, g)

Cada tipo de composto esquematizado na Figura I.8 pode ter diferentes propriedades e, portanto, ser utilizado para diferentes finalidades. Por exemplo, os compostos trinucleares homometálicos geralmente apresentam uma estrutura planar, o que facilita a utilização desses compostos na preparação de filmes finos magnéticos.<sup>24,25</sup> Já os heterometálicos podem apresentar comportamentos magnéticos interessantes, com interações antiferromagnéticas entre os *spins* dos núcleos metálicos.

É possível que compostos como os esquematizados na figura I.8 possam ser utilizados como moléculas paramagnéticas simples para formar sistemas agregados mais complexos. Isso pode ser feito utilizando a química supramolecular, ou ainda, mais especificamente o magnetismo supramolecular. Dessa forma é possível projetar e sintetizar compostos capazes de formar sistemas auto-organizados através de interações metal-ligante, com a possibilidade de controlar a dimensionalidade, nuclearidade e/ou topologia destes compostos.<sup>14</sup>

## Objetivos

Recentemente, o Laboratório de Química de Materiais Moleculares da UFMG (LQMMol) vem trabalhando no desenvolvimento de técnicas de síntese de sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade. Seguindo esta tendência, este trabalho foi realizado com o objetivo de sintetizar e caracterizar compostos magnéticos moleculares com nuclearidade controlada, utilizando a técnica conhecida como “complexos como ligantes”. Foi utilizado como ligante tipo ponte o *opba* [*orto*-fenilino**bis**(oxamato)] para formar a estrutura central do composto, utilizando o íon de cobre como centro metálico. O controle da dimensionalidade foi feito utilizando ligantes de terminação do tipo TPA (tris(2-piridilmetil)amina).

## Referências

1. Blundell, S. J.; Pratt, F. L. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2004**, *16*, R771-R828.
2. Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993.
3. Verdaguer, M. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1115-1128.
4. Miller, J. S.; Calabrese, J. C.; Epstein, A. J.; Bigelow, R. W.; Zhang, J. H.; Reiff, W. M. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1986**, 1026-1028.
5. Day, P. *Science* **1993**, *261*, 431-432.
6. Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 7428-7430.
7. Kahn, O.; Pei, Y.; Verdaguer, M.; Renard, J. P.; Sletten, J. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 782-789.
8. Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, *272-76*, 1030-1036.
9. Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Mrs Bulletin* **2000**, *25*, 21-28.
10. Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Rey, P. *Accounts of Chemical Research* **1989**, *22*, 392-398.
11. Kahn, O. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 647-657.
12. Yakhmi, J. V. *Physica B-Condensed Matter* **2002**, *321*, 204-212.
13. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6738-6745.
14. Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Transactions* **2008**, 2780-2805.
15. Chaudhuri, P. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *243*, 143-190.
16. Lecren, L.; Roubeau, O.; Li, Y. G.; Le Goff, X. F.; Miyasaka, H.; Richard, F.; Wernsdorfer, W.; Coulon, C.; Clerac, R. *Dalton Transactions* **2008**, 755-766.
17. Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410*, 789-793.
18. Stepanenko, D.; Trif, M.; Loss, D. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 3740-3745.
19. Kim, J.; Han, S. J.; Lim, J. M.; Choi, K. Y.; Nojiri, H.; Suh, B. J. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 2647-2652.
20. Lis, T. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1980**, *36*, 2042-2046.
21. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141-143.
22. Wernsdorfer, W. *Comptes Rendus Chimie* **2008**, *11*, 1086-1109.
23. Pardo, E.; Morales-Osorio, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Ruiz-Garcia, R.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Ottenwaelder, X.; Journaux, Y. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 7594-7596.
24. Ruffer, T.; Brauer, B.; Powell, A. K.; Hewitt, I.; Salvan, G. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 3475-3483.
25. Ruffer, T.; Brauer, B.; Meva, F. E.; Walfort, B. *Dalton Transactions* **2008**, 5089-5098.

## ***Capítulo II***

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



Neste capítulo são apresentadas as condições experimentais e equipamentos utilizados para a obtenção e tratamento dos dados que fazem parte deste trabalho.

## **II.1 – Técnicas de caracterização**

### **II.1.1 – Análise Elementar**

Os percentuais de Cu, Mn, Co e Fe foram determinados por absorção atômica, utilizando-se um espectrômetro AAnalyst 200, por atomização em chama. Estas análises foram realizadas no GEAPA – Grupo de Espectrometria Atômica e Preparação de Amostras, do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). As amostras foram preparadas utilizando-se digestão com ácido nítrico concentrado.

As análises elementares de C, H e N foram realizadas no Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando-se um equipamento Perkin-Elmer PE 2400 CHN Elemental Analyzer.

### **II.1.2 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados utilizando pastilhas de KBr como suporte. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR Spectrum GX do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

### **II.1.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear**

Os espectros de ressonância magnética nuclear para  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram realizados em um espectrômetro Bruker modelo Avance DPX200 com frequência de 200 MHz para núcleos de  $^1\text{H}$ . O aparelho utilizado foi o do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear multi-usuário – LAREMAR, do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Todas as amostras foram medidas utilizando-se DMSO- $d_6$  como solvente.

#### **II.1.4 – Análise Térmica**

As medidas de variação de massa em função da temperatura foram realizadas utilizando-se uma termobalança Shimadzu TGA-60H, presente no GRUTAM – Grupo de Tecnologia Ambiental, do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). O aparelho foi operado na faixa de temperatura de aproximadamente 25 a 500 °C. Todas as análises foram realizadas utilizando-se um fluxo de 100 mL/min de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de alumina.

#### **II.1.5 – Ponto de Fusão**

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

#### **II.1.6 – Espectroscopia Mössbauer**

O espectro Mössbauer descrito no Capítulo 5 foi coletado a 298 K por um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante e uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de ródio, presente no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação ao  $\alpha\text{Fe}$ . Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo dos mínimos quadrados, com uso do programa de computador NORMOS<sup>®</sup> 90<sup>♦</sup>.

Os espectros descritos no Capítulo 6 foram coletados a 300, 77 e 60 K em um espectrômetro do mesmo tipo descrito acima, com um criostato de ciclo fechado de He, do Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear – CDTN. Os tratamentos dos dados também foram feitos da mesma forma que os do Capítulo 5.

---

<sup>♦</sup> Programa de computação desenvolvido por R. A. Brand, Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany.

## II.1.7 – Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro da Quantum Design modelo MPMS-XL7, equipado com sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), presente no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT), do Instituto de Física Gleb Wataghin, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As medidas magnéticas da ferridrita foram feitas no Laboratório de Baixas Temperaturas (LBT), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) em colaboração com o professor Miguel A. Novak.

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>1</sup>.

## II.2 – Aspectos Gerais do Magnetismo

### II.2.1 - Definições

Todas as substâncias são afetadas de alguma forma quando são expostas a um campo magnético. Quando um corpo é colocado em um campo magnético homogêneo,  $H$ , o campo no interior do corpo geralmente difere do valor no espaço exterior.<sup>2-4</sup> O campo no interior do corpo, a indução magnética  $B$ , fica então igual a:

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

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

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

Embora  $B$ ,  $H$  e  $M$  devam possuir necessariamente as mesmas unidades (maxwells  $\text{cm}^{-2}$ ), são designados diferentes nomes para estas unidades. Quando se faz referência a  $B$ , maxwell  $\text{cm}^{-2}$  é chamado de gauss ( $G$ ), e para  $H$  é chamado oersted ( $Oe$ ). Para  $M$  a unidade usada é emu  $Oe \text{ cm}^{-3}$  (emu = *eletromagnetic units*).<sup>3</sup> Entretanto é comum observar mais duas formas de expressar a magnetização. Em

uma delas usa-se no lugar da magnetização por volume,  $M$ , a magnetização molar  $M_M$ . Isso porque alguns aparelhos utilizados para medir a magnetização fornecem o momento magnético total da amostra em  $emu$ . Para obter a magnetização faz-se então a relação entre o momento total e o volume ou o número de mols da amostra, a fim de obter respectivamente as magnetizações por volume ou molar. Devido a uma dificuldade experimental de trabalhar com o volume da amostra, utiliza-se geralmente a  $M_M$ , e dessa forma temos:

$$M_M = \frac{m_{ap}}{n} = \frac{m_{ap}}{m} MM \quad (emu \text{ Oe mol}^{-1}) \quad \text{Eq. II.3}$$

onde  $m_{ap}$  é o momento magnético total (fornecido pelo aparelho),  $MM$  é a massa molar da amostra e  $m$  é a massa da amostra em gramas.

Na outra forma a magnetização pode ser expressa por unidades de  $N\beta$ , onde  $N$  é o número de Avogadro e  $\beta$  é igual a magnétons de Bohr. A correspondência entre essas duas unidades é:

$$1N\beta = 5585 \text{ emu Oe mol}^{-1} \quad \text{Eq. II.4}$$

Quando um material é exposto a um campo  $H$  com valores grandes o suficiente, a magnetização começa a ficar constante até um valor de saturação,  $M_S$ . É possível prever o valor de saturação para várias espécies portadoras de  $spin$  através da equação:<sup>1</sup>

$$M_S = g S N \beta \quad \text{Eq. II.5}$$

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

As propriedades magnéticas de um material são caracterizadas não só com a análise da magnetização, mas também pela forma na qual  $M$  varia com  $H$ . A razão entre essas duas grandezas é chamada suscetibilidade magnética por volume  $\kappa$ , e temos então que  $\kappa = M/H$  ( $emu \text{ cm}^{-3}$ ). Com isso podemos escrever a equação II.2 como:<sup>2,3</sup>

$$B/H = 1 + 4\pi\kappa \quad \text{Eq. II.6}$$

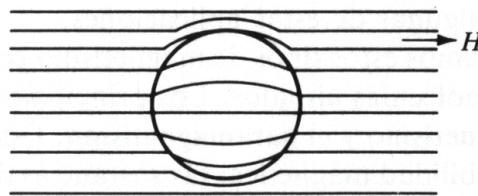
Como já citado, é mais conveniente medir a massa da amostra do que o volume e então usa-se a suscetibilidade magnética por massa do material,  $\chi$ , ou ainda a suscetibilidade molar,  $\chi_M$ . Essas grandezas são definidas como:

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho} \quad (emu \text{ g}^{-1}) \quad \text{e} \quad \chi_M = \frac{M_M}{H} = \chi MM \quad (emu \text{ mol}^{-1}) \quad \text{Eq. II.7}$$

onde  $\rho$  é a densidade do material e  $MM$  é a massa molar do material. A equação II.6 leva a uma das mais fundamentais classificações magnéticas das substâncias:

$$B/H < 1 \quad \text{Eq. II.8}$$

ou seja,  $M$ ,  $\kappa$  e  $\chi$  são negativos. Neste caso a substância é dita diamagnética e provoca uma diminuição na densidade das linhas de força do campo magnético aplicado. Isso é o equivalente à substância produzir um fluxo magnético oposto ao campo. Os valores experimentais de  $\chi$  são negativos e muito pequenos ( $\cong -1 \times 10^{-6}$ ) e geralmente independentes tanto da força do campo quanto da temperatura. Este efeito é mostrado qualitativamente na figura II.1.

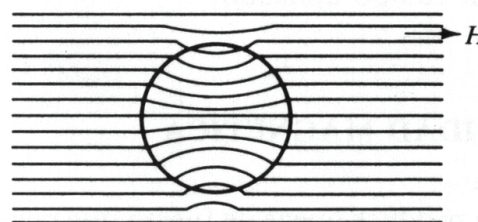


**Figura II.1** – Corpo diamagnético submetido a um campo magnético  $H$

Temos também a relação:

$$B/H > 1 \quad \text{Eq. II.9}$$

então,  $M$ ,  $\kappa$  e  $\chi$  são positivos. Neste caso a substância é dita paramagnética e causa um aumento na densidade das linhas de força do campo aplicado. Isso é o equivalente à substância produzir um fluxo magnético na mesma direção do campo. Os valores experimentais de  $\chi$  são positivos e com módulos bem maiores que os encontrados no caso do diamagnetismo ( $1$  a  $100 \times 10^{-6}$ ). Apesar de ser praticamente independente da força do campo magnético aplicado (para campos magnéticos fracos o suficiente),  $\chi$  é acentuadamente dependente da temperatura. Este efeito é mostrado qualitativamente na figura II.2.



**Figura II.2** – Corpo paramagnético submetido a um campo magnético  $H$

## II.2.2 – Tipos de comportamento magnético

O diamagnetismo é uma propriedade de todos os materiais, e surge da interação dos elétrons emparelhados com o campo magnético. Em termos clássicos, os pares de elétrons podem ser tratados como correntes elétricas em uma trajetória circular, e neste caso a repulsão das linhas de força de um campo aplicado é uma consequência da lei de Lenz. Já o paramagnetismo é uma consequência das interações entre os orbitais e/ou momento angular de *spin* dos elétrons desemparelhados e o campo aplicado.<sup>4</sup>

Como dito anteriormente, a suscetibilidade magnética é importante para descrever algumas propriedades magnéticas de um material. As primeiras medidas sistemáticas da suscetibilidade de um grande número de substâncias numa grande faixa de temperatura foram feitas por Pierre Curie e reportadas por ele em 1895. Ele descobriu que a suscetibilidade por massa,  $\chi$ , era independente da temperatura para materiais diamagnéticos, mas era inversamente proporcional à temperatura para os materiais paramagnéticos:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{Eq. II.10}$$

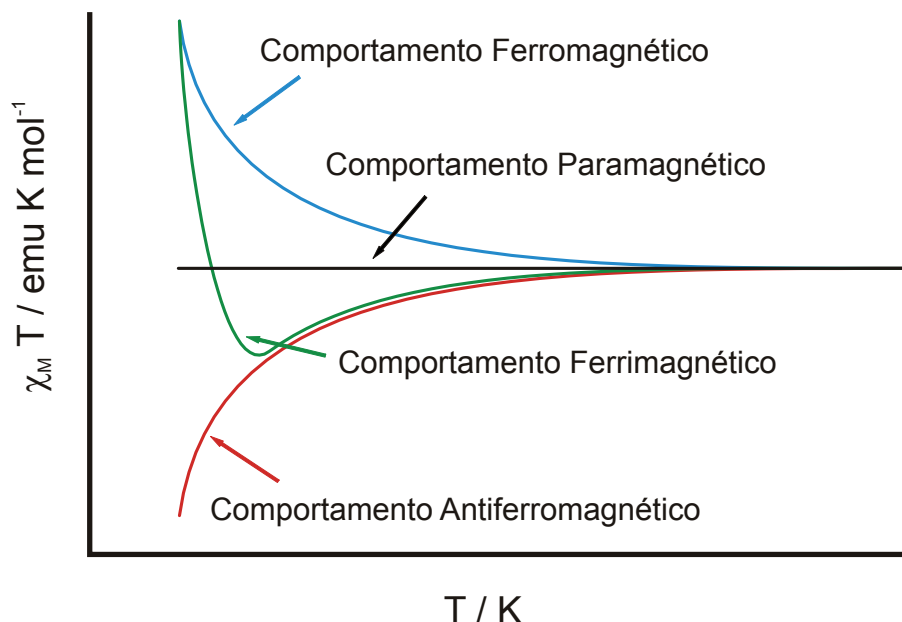
Esta relação é chamada de lei de Curie onde  $C$  é a constante de Curie por grama. Mais tarde foi descoberto que a lei de Curie é apenas um caso especial de uma lei mais geral:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Eq. II.11}$$

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

Quando um composto não obedece a lei de Curie começam a aparecer fenômenos como ferro- e antiferromagnetismo, que são os chamados “fenômenos cooperativos”. Estes são casos especiais do paramagnetismo que ocorrem quando existe interação entre os *spins*. No caso de interações ferromagnéticas, os *spins* encontram-se alinhados paralelamente na estrutura do material, apresentando assim um comportamento ferromagnético. Quando as interações são antiferromagnéticas os *spins* encontram-se alinhados antiparalelamente e o material pode apresentar dois tipos principais de comportamento. Se as resultantes de *spin*, neste último caso, forem iguais, o material apresenta comportamento antiferromagnético e, se as resultantes de *spin* forem diferentes o material apresenta comportamento

ferrimagnético. Na figura II.3 são mostradas as formas das curvas em um gráfico de  $\chi_M T \times T$ , onde podem ser visualizados os desvios da lei de Curie.



**Figura II.3** – Esquema das curvas características da dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura, para materiais com comportamento ferro-, ferri- e antiferromagnéticos.

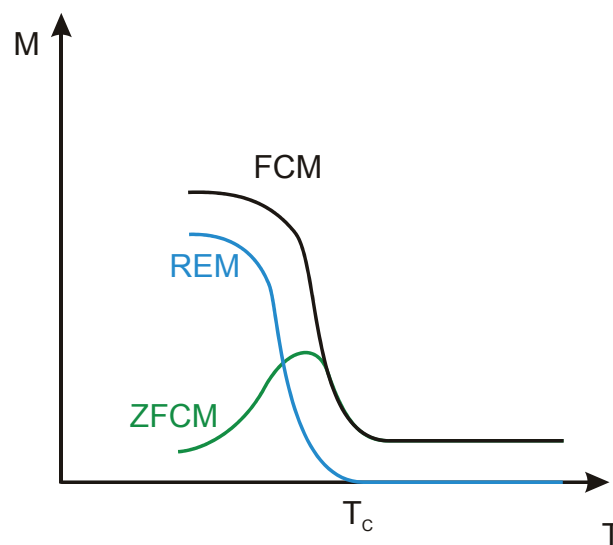
Todos os materiais magnéticos comportam-se como paramagnetos em temperaturas elevadas devido ao efeito de  $kT$ , que faz com que o efeito das interações entre os *spins* sejam mínimas ou praticamente nulas. Com essa informação é possível calcular o valor teórico de  $\chi_M T$  através da equação *spin-only*, a qual considera que todas as espécies estejam isoladas:

$$\chi_M T = \sum \frac{g^2 S(S+1)}{8} \text{emu K mol}^{-1} \quad \text{Eq. II.12}$$

Ao abaixar a temperatura, a transição de um estado paramagnético para um estado magneticamente ordenado ocorre abaixo de uma determinada temperatura denominada  $T_C$  (temperatura de Curie) no caso de ordenamento ferro e ferrimagnético, e  $T_N$  (Temperatura de Néel) para ordenamento antiferromagnético. A partir da variação da magnetização com a temperatura é possível estudar o ordenamento magnético do material através de três experimentos. O primeiro é a curva FCM (*Field Cooled Magnetization*), na qual resfria-se a amostra a partir de uma temperatura máxima, na presença de um campo fraco aplicado até uma temperatura mínima, enquanto são feitas medidas de magnetização. No segundo

experimento, após a realização da FCM, retira-se o campo aplicado e aquece-se a amostra enquanto são feitas as medidas de magnetização. Obtém-se assim a curva REM (*Remanent Magnetization*), que não é reversível como a FCM e os valores obtidos são menores. Isso quer dizer que o material armazena parte da magnetização adquirida durante o processo de realização da FCM, ou seja, existe uma magnetização remanescente. O terceiro experimento é a ZFCM (*Zero Field Cooled Magnetization*), na qual a amostra é resfriada na ausência de campo e aplica-se em seguida o mesmo valor de campo utilizado na FCM, e na etapa de aquecimento são feitas as medidas de magnetização.

Para um composto que possua transição ferromagnética, é observado um salto da FCM a uma determinada  $T_c$ . Acima da  $T_c$ , tanto a FCM quanto a ZFCM coincidem e a REM é nula. Abaixo da  $T_c$ , a ZFCM é inferior à FCM e a curva de REM é não-nula. Esse comportamento é mostrado na figura II.4.



**Figura II.4** – Esquema das curvas FCM, REM e ZFCM para uma transição ferromagnética

Além das medidas de magnetização em campo magnético estático, a investigação de outras propriedades magnéticas que não envolvem uma transição tridimensional pode ser realizada através de medidas de suscetibilidade magnética dinâmica ( $\chi_{ac}$ ).<sup>5</sup> Nestas medidas, a amostra é submetida a um campo magnético dinâmico,  $H(t)$ , de acordo com a Equação II.13, onde  $H_0$  é o campo estático,  $h_0$  é a amplitude do campo oscilante e  $\omega$  é a frequência angular do campo oscilante.

$$H = H_0 + h_0 e^{i\omega t} \quad \text{Eq. II.13}$$



A aplicação de  $H(t)$  induz uma variação de tempo na magnetização que pode ser escrita como:

$$M(t) = M_0 + m(\omega)e^{i\omega t} \quad \text{Eq. II.14}$$

Os spins de um material na fase paramagnética acompanham as oscilações de  $H(t)$ . No entanto, devido à presença de ordenamento magnético tridimensional ou de bloqueamento de spins (observado em partículas nanométricas), pode haver um atraso temporal de  $M(t)$  em relação a  $H(t)$ . Isto leva à definição de susceptibilidade dinâmica como uma grandeza complexa. Esta dependência temporal é descrita em função da frequência angular do campo oscilante ( $\omega$ ), além da dependência com a temperatura e campo:

$$\chi_{ac} = \partial M / \partial H = \chi' - i\chi'', \quad \chi' \text{ e } \chi''(\omega, T, H) \quad \text{Eq. II.15}$$

onde  $\chi'$  é a componente real e  $\chi''$  é a componente imaginária da susceptibilidade magnética.

No aparelho, o amplificador sensível à fase consegue decompor o sinal registrado em uma componente que está em fase com o campo ( $\chi'$ ) da outra que está defasada ( $\chi''$ ). A componente  $\chi''$  (susceptibilidade magnética imaginária) é proporcional à energia absorvida por uma substância quando submetida a um campo magnético oscilante. Na ausência de momentos magnéticos permanentes em uma determinada substância, não haverá absorção de energia pela rede e conseqüentemente  $\chi''_{ac}$  será igual a zero.

As medidas de suscetibilidade dinâmica têm sido utilizadas como importantes ferramentas para investigar fenômenos como superparamagnetismo, “*spin glass*” e “*cluster glass*”.<sup>5,6</sup> Os materiais que possuem estes comportamentos apresentam como uma de suas características a presença de dependência da temperatura de bloqueamento dos spins com o campo magnético oscilante. Esta não é observada em materiais que possuem ordenamento magnético tridimensional.

## II.3 - Referências

1. Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993.
2. Earnshaw, A. *Introduction to Magnetochemistry*; Academic Press Inc.: London, 1968.
3. Cullity, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*; Addison-Wesley Publishing Company: Massachusetts, 1972.
4. Mabbs, F. E.; Machin, D. J. *Magnetism and Transition Metal Complexes*; Chapman and Hall: London, 1973.
5. Mydosh, J. A. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*; Taylor & Francis LTD: London, 1993.
6. Novak, M. A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, 272, E707-E713.

## ***Capítulo III***

### ***Síntese dos Ligantes***

Os ligantes utilizados neste trabalho foram o *orto*-fenilenobis(oxamato) (opba), necessário para sintetizar o precursor de magnetos moleculares  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  e o composto  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$ , e o tris[(2-piridil)metil]amina, denominado de TPA, utilizado na síntese dos precursores  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2]$  e  $[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2]$ .

Os ligantes do tipo oxamato têm sido utilizados em diversos trabalhos<sup>1-6</sup> devido a algumas características como, por exemplo, capacidade de atuar como um ligante bis-bidentado conectando dois íons metálicos. Outro fator importante deste ligante é a transmissão do momento magnético entre os íons metálicos central e periféricos. Isto ocorre devido à deslocalização do *spin* do átomo central não só para os átomos de nitrogênio e oxigênio adjacentes, mas também para os átomos de oxigênio periféricos. A presença de densidade de *spin* nos oxigênios periféricos e a simetria dos orbitais envolvidos favorecem uma pronunciada interação antiferromagnética entre o bloco construtor e os íons metálicos coordenados a ele<sup>7</sup>.

O ligante TPA é um composto tetradentado do tipo “tripé” que forma complexos estáveis com muitos metais de transição. Ele e outros ligantes análogos, tetradentados, formam complexos metálicos octaédricos com dois sítios de coordenação na posição *cis* para dois ligantes monodentados ou um ligante quelante bidentado<sup>8</sup>. Neste trabalho ele foi utilizado como ligante de terminação, coordenado a um íon metálico e este, por fim, ligado à ponte oxamato. A síntese de TPA foi feita baseada em procedimento descrito na literatura<sup>9</sup>, porém com algumas modificações, como relatado no tópico seguinte.

Os solventes utilizados não sofreram nenhum tratamento prévio. Antes de utilizar o cloridrato de cloreto de 2-picolila, foi feita uma recristalização em etanol. Os demais reagentes não sofreram nenhum tratamento prévio.

Os produtos obtidos foram caracterizados utilizando-se técnicas de ponto de fusão, espectroscopia por absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

### III.1 – Síntese do ligante opba

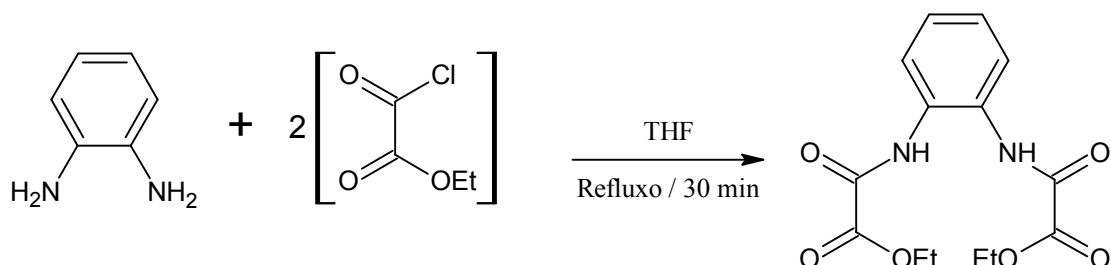


Figura III.1 – Esquema de síntese do pré-ligante  $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$ .

O ligante opba é utilizado na síntese de precursores geralmente na forma do dietiléster  $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$ , denominado de pré-ligante. A síntese de  $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$  foi feita de acordo com procedimento descrito na literatura<sup>2</sup>, com um rendimento de 86% (lit. 93%). A caracterização do composto está descrita no Anexo I.

### III.2 – Síntese e caracterização de TPA

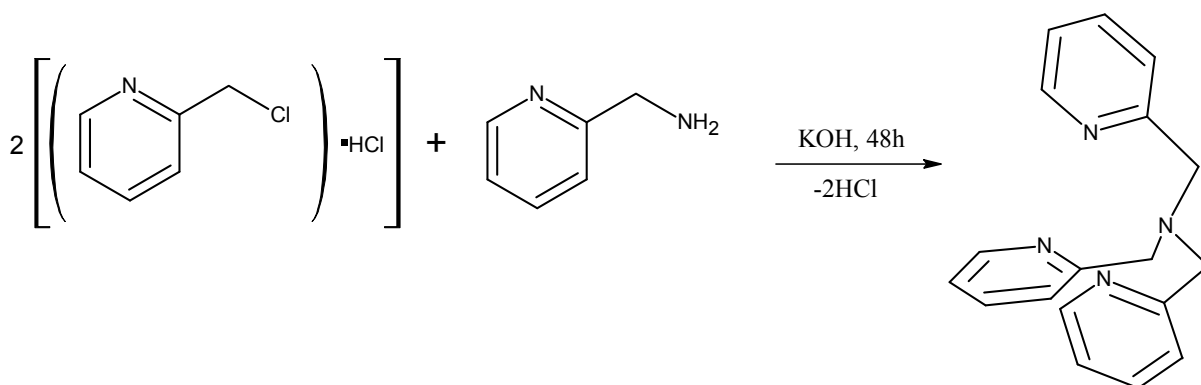
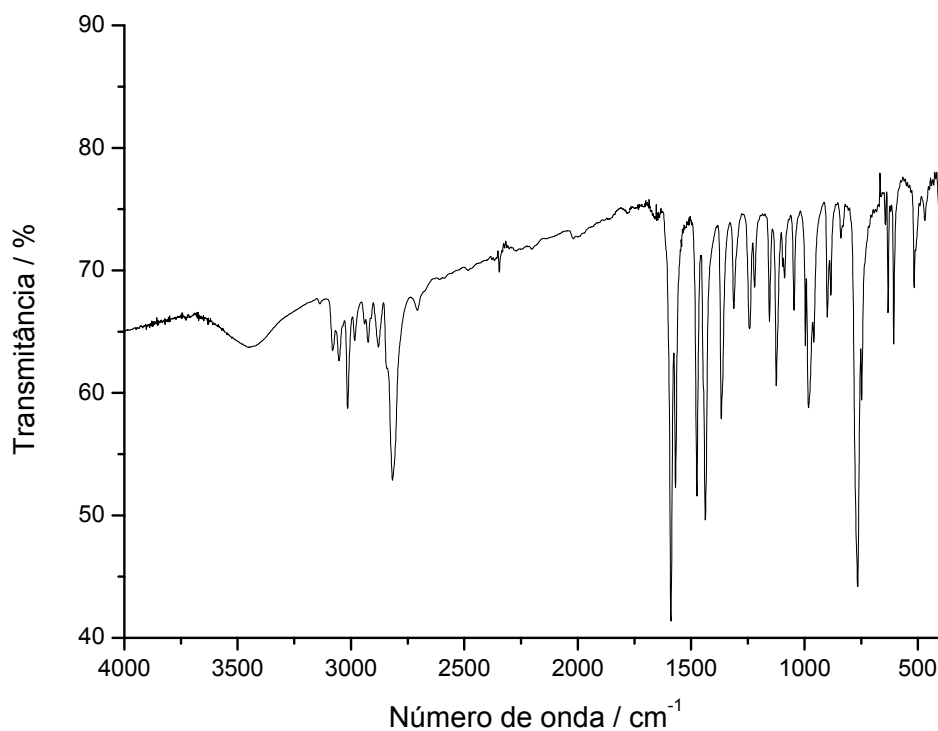


Figura III.2 – Esquema da síntese do composto TPA

Uma solução de 6,56 g (40 mmol) de cloridrato de cloreto de 2-picolila em 20 mL de água destilada foi resfriada até 0 °C em banho de gelo. Foi adicionada neste sistema, gota a gota e sob constante agitação, 8,0 mL (40 mmol) de uma solução aquosa de hidróxido de potássio  $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , formando um precipitado branco. A esta suspensão foi então adicionada uma solução de 2,3 mL (20 mmol) de 2-aminometilpiridina em 40 mL de diclorometano. Esta adição deve ser feita muito

lentamente e o pH da fase aquosa não deve ultrapassar o valor de 9,5. A mistura foi então retirada do banho de gelo e, após atingir a temperatura do ambiente, foi iniciada a adição de mais uma alíquota de 8,0 mL (40 mmol) de solução aquosa de hidróxido de potássio 5,0 mol.L<sup>-1</sup>. Esta adição também deve ser feita muito lentamente e em etapas, de forma que o pH da fase aquosa não ultrapasse o valor de 9,5. Sempre que o pH atingia este valor, a adição de base era interrompida por algumas horas, e era retomada quando o pH atingisse um valor mais baixo. Esta etapa foi repetida até a completa adição da alíquota de base e o processo durou aproximadamente 48 h. Após este período, a fase orgânica foi separada com o auxílio de um funil de decantação e, em seguida, lavada com 10 mL de uma solução aquosa de hidróxido de potássio 3,75 mol.L<sup>-1</sup>. A fase orgânica foi novamente separada e secada com sulfato de magnésio anidro. Esta mistura foi filtrada e a fase orgânica levada à linha de vácuo para reduzir o volume à aproximadamente ¼ do volume inicial. Em seguida foram adicionados aproximadamente 30 mL de éter dietílico, formando um precipitado marrom avermelhado. Esta suspensão foi filtrada, e a solução resultante foi levada à geladeira por 24h, formando um precipitado amarelo claro. Filtrou-se a suspensão e o sólido obtido foi secado em linha de vácuo. A recristalização deste sólido em éter dietílico levou à formação de um sólido branco levemente amarelado. Rendimento: 1,873 g (32%).

O composto apresentou ponto de fusão no intervalo de 85,8 a 86,5°C (lit. 85 a 86<sup>10</sup>) indicando um bom grau de pureza e a obtenção do produto desejado. Na Figura III.3 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de TPA e na Tabela III.1 é apresentada a atribuição das principais bandas.

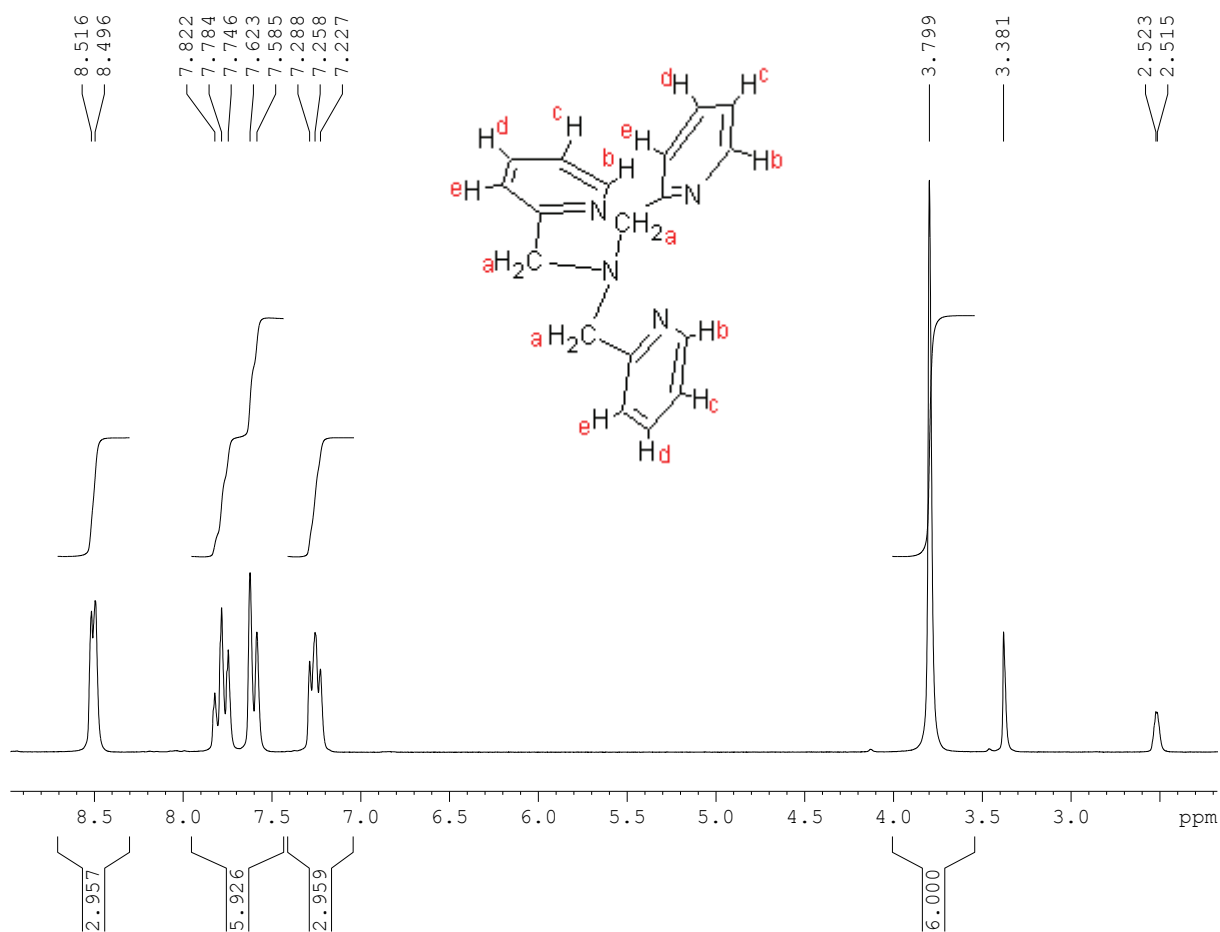


**Fig. III.3** – Espectro de absorção na região do infravermelho do pré-ligante TPA.

**Tabela III.1** – Atribuição das principais bandas do pré-ligante TPA no espectro IV

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições</b>
3081-3015	ν C-H aromático
2926-2816	ν assimétrico e simétrico do CH <sub>2</sub>
1589-1438 (4 bandas)	ν C=C e C=N do anel
1367-1312	ν C-N de amina terciária
766	δ fora do plano de C-H

A Figura III.4 mostra o espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) de TPA, utilizando-se DMSO-d<sub>6</sub> como solvente. Na Tabela III.2 estão relacionados os deslocamentos químicos dos hidrogênios do composto, presentes no espectro de RMN.



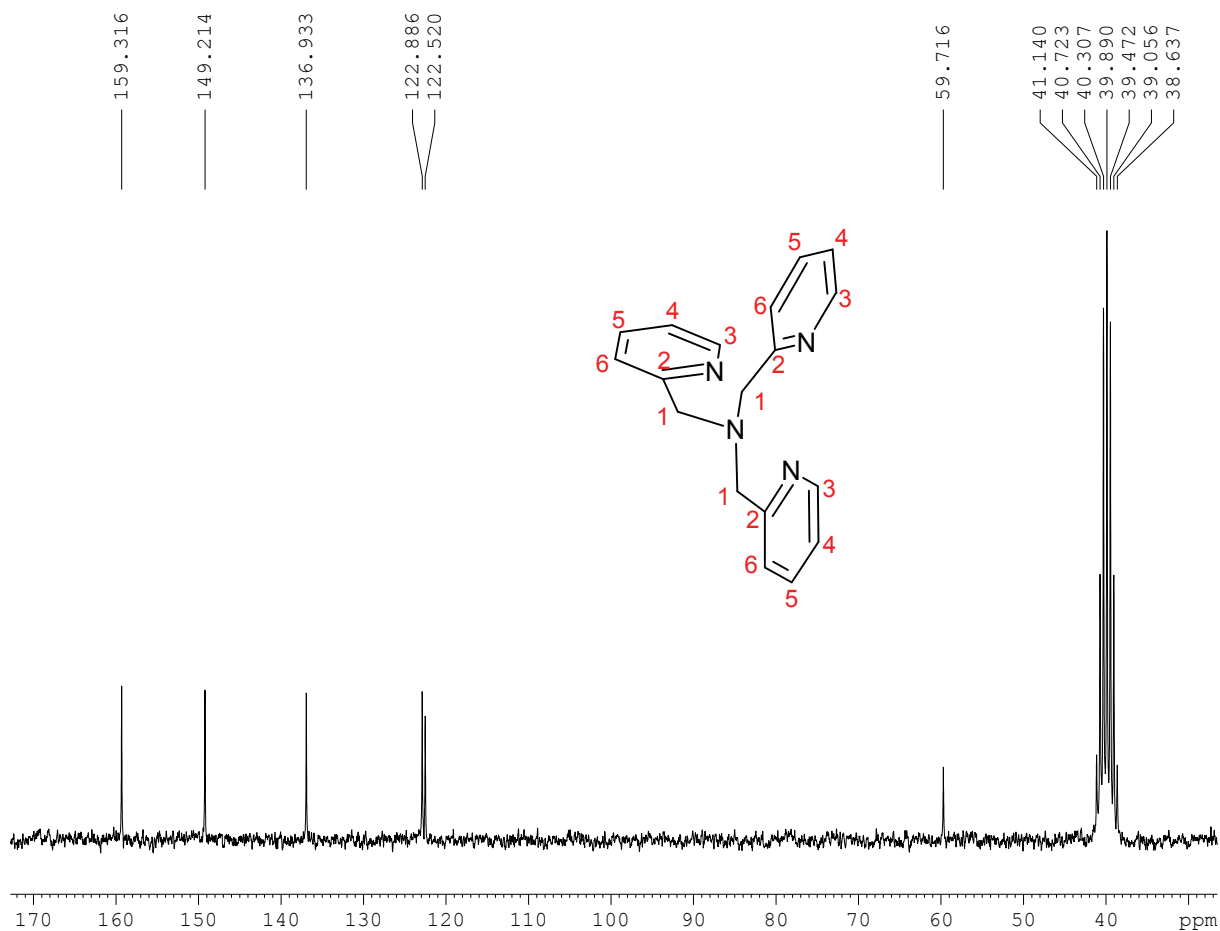
**Fig. III.4** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto TPA (200 MHz, DMSO- $d_6$ ).

**Tabela III.2** – Deslocamentos químicos dos hidrogênios do composto TPA no espectro de RMN de  $^1\text{H}$

Hidrogênios	Deslocamento Químico $\delta_{\text{H}}$
Hidrogênios “a” (grupo $\text{CH}_2$ )	3,80
Hidrogênios “c” (anel piridínico)	7,26
Hidrogênios “e” (anel piridínico)	7,60
Hidrogênios “d” (anel piridínico)	7,78
Hidrogênios “b” (anel piridínico)	8,51

A Figura III.5 mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do ligante TPA. Na Tabela III.3 estão relacionados os carbonos do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.





**Fig. III.5** – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto TPA (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>).

**Tabela III.3** – Deslocamentos químicos dos carbonos do composto TPA no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$

Carbonos	Deslocamento Químico $\delta_{\text{C}}$
Carbonos 1	59,72
Carbonos 4	122,52
Carbonos 6	122,89
Carbonos 5	136,93
Carbonos 3	149,21
Carbonos 2	159,32

Ao analisar os deslocamentos químicos dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , bem como a integração referente aos picos do espectro de  $^1\text{H}$ , é possível observar a coerência entre os resultados e a estrutura de TPA.

### III.3 – Referências

1. Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, *261*, 447-449.
2. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6738-6745.
3. Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Bergerat, P.; Kahn, O. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 3866-3874.
4. Vaz, M. G. F.; Pinheiro, L. M. M.; Stumpf, H. O.; Alcantara, A. F. C.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Cador, O.; Mathoniere, C.; Kahn, O. *Chemistry-a European Journal* **1999**, *5*, 1486-1495.
5. 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.
6. 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.
7. Kahn, O. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 647-657.
8. Tajika, Y.; Tsuge, K.; Sasaki, Y. *Dalton Transactions* **2005**, 1438-1447.
9. Tyeklar, Z.; Jacobson, R. R.; Wei, N.; Murthy, N. N.; Zubieta, J.; Karlin, K. D. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 2677-2689.
10. Xia, J. H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2434-2437.

## ***Capítulo IV***

# ***Síntese dos Precursores de Magnetos Moleculares***

Como estrutura central dos nanomagnetos moleculares, foram utilizados neste trabalho o precursor  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  e o composto  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]^{2-}$ , onde  $\text{opba-dN} = 4,5\text{-dinitro-1,2-fenilenodiaminobis(oxamato)}$ . Os compostos com ligante do tipo oxamato têm grande importância na preparação de magnetos moleculares, como já relatado no Capítulo III.

Foram publicados vários trabalhos com estudos dos complexos utilizando o ligante TPA e os íons dos metais V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg e Ag. Os complexos de TPA com os íons metálicos de cobre e ferro têm sido utilizados em modelagem de ligação e ativação biológica do oxigênio<sup>1</sup>.

Neste trabalho foram utilizados os complexos de TPA com os íons metálicos Fe(III), Co(II) e Mn(II), com o objetivo de controlar a dimensionalidade dos complexos com pontes do tipo oxamato. As sínteses desses complexos com TPA foram baseadas na literatura<sup>2-4</sup>, porém com algumas modificações como relatado no tópico seguinte.

Todas as sínteses descritas nesse capítulo foram feitas sob atmosfera de nitrogênio, utilizando para isso técnicas de *Schlenk*. Os solventes utilizados foram borbulhados previamente com nitrogênio por 1 h. Para preparar as soluções dos reagentes, os sólidos foram transferidos previamente para um balão tritubulado ou um *schlenk*, e ficaram sob um fluxo de nitrogênio por 30 min. Em seguida foi transferido o solvente previamente borbulhado com nitrogênio, com o auxílio de uma cânula de aço.

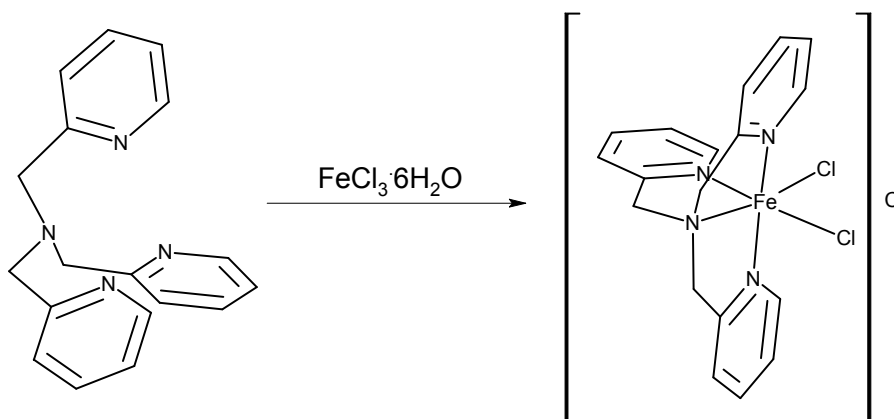
Foi feito um tratamento térmico no cloreto de cobalto hexahidratado para retirar as moléculas de água. Esse reagente ficou na estufa por 24 h à 150 °C, resultando no cloreto de cobalto anidro.

Os compostos sintetizados foram caracterizados utilizando técnicas de ponto de fusão, espectroscopia por absorção na região do infravermelho, análise elementar (absorção atômica e CHN) e análise termogravimétrica.

#### IV.1 – Síntese dos precursores $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$

Os compostos  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$  e  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$  foram preparados de acordo com procedimento descrito na literatura, com rendimento de 92% e 80% (lit. 47% e 90%), respectivamente. A caracterização destes compostos está descrita no Anexo II.

#### IV.2 – Síntese e caracterização do precursor $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

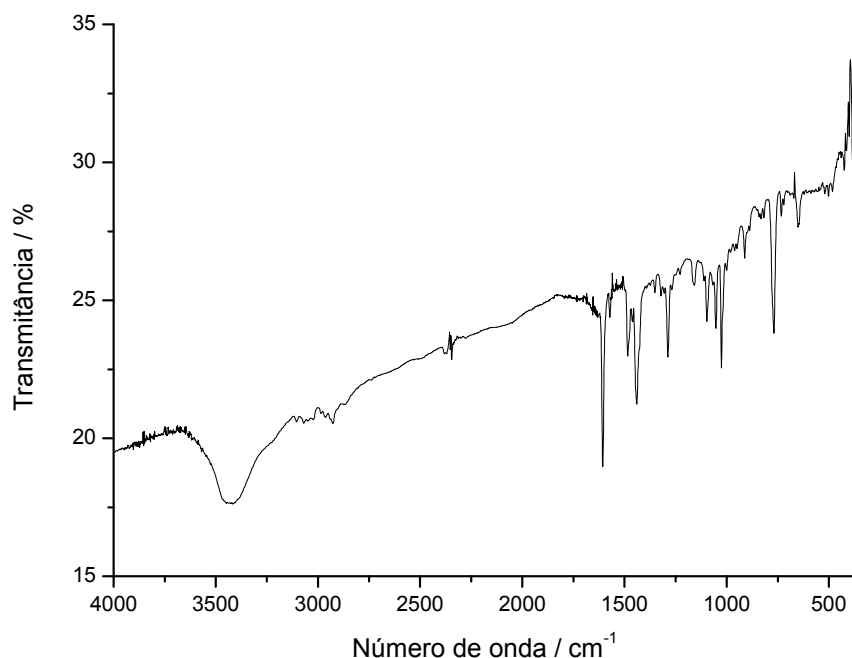


**Figura IV.1** – Esquema de síntese do composto  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Em um balão tritubulado contendo uma solução de 250,0 mg de TPA (0,86 mmol) em 10 mL de THF, foi adicionada gota a gota e sob constante agitação, uma solução de 232,5 mg (0,86 mmol) de  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 10 mL de THF. Imediatamente forma-se um precipitado amarelo. A mistura reacional foi deixada sob agitação por 30 min. Em seguida filtrou-se a suspensão com funil de placa porosa e o sólido amarelo foi secado em linha de vácuo por 5 horas. Rendimento: 394,0 mg (89%).

O espectro de absorção na região do infravermelho do precursor  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (Figura IV.2) apresentou bandas de anel piridínico, características de TPA como indicado na Tabela IV.1. A comparação entre o espectro do ligante (mostrado no Capítulo 3) e do complexo com o íon metálico

mostra que houve um deslocamento das bandas da região entre 1589 e 1569  $\text{cm}^{-1}$  (TPA) para 1606 e 1572  $\text{cm}^{-1}$ . Pode-se perceber também que a banda em 3400  $\text{cm}^{-1}$  está muito mais evidente no espectro do precursor  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  do que no espectro do pré-ligante TPA. Essa banda provavelmente corresponde ao estiramento de O-H em ligação de hidrogênio intermolecular, evidenciando a presença de moléculas de água de hidratação na estrutura desse composto. Na Tabela IV.1 é apresentada a atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho desse precursor.



**Figura IV.2** – Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabela IV.1** – Atribuição das principais bandas do precursor  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  no espectro de IV

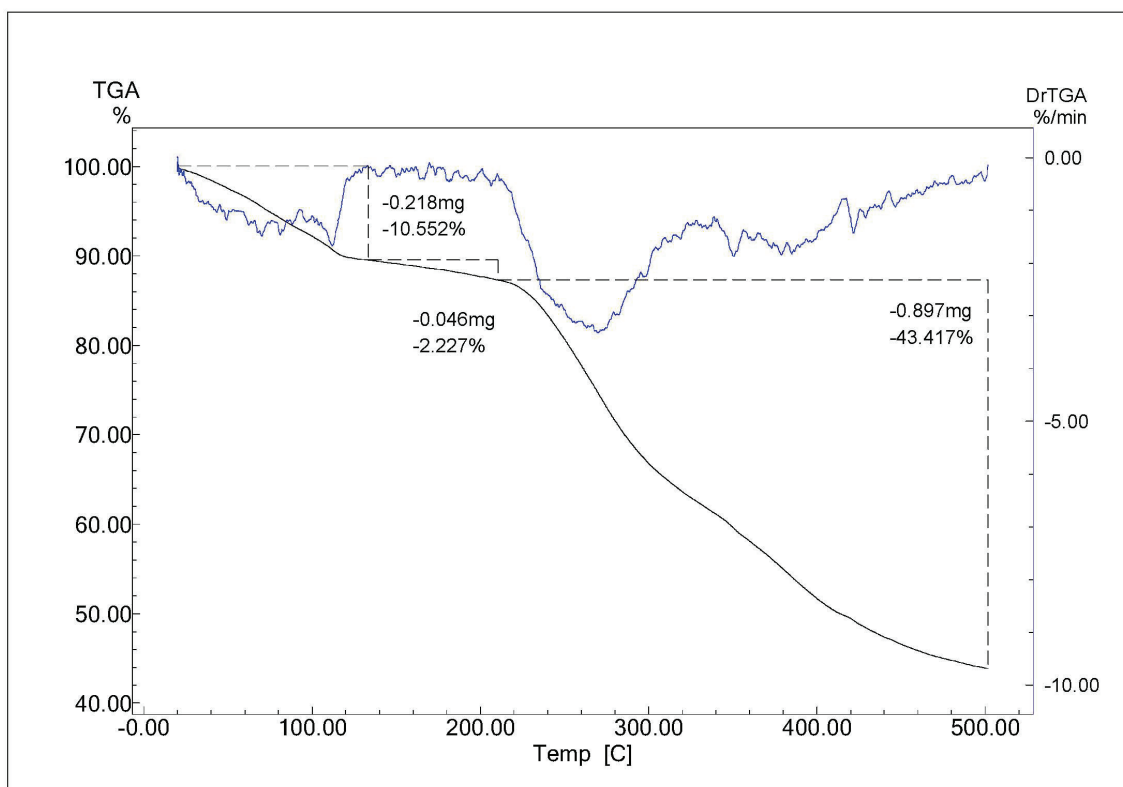
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3442	$\nu$ de O-H
3071-3021	$\nu$ C-H aromático
2926	$\nu$ assimétrico e simétrico do $\text{CH}_2$
1606-1439	$\nu$ de C=C e C=N do anel
1352-1306	$\nu$ C-N de amina terciária
769	$\delta$ fora do plano de C-H

O resultado da análise elementar está descrito na Tabela IV.2.

**Tabela IV.2** – Análise elementar do composto  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

Fórmula determinada		%C	%H	%N	%Fe
$[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	Calculado	41,93	4,89	10,87	10,83
MM = 515,6 g.mol <sup>-1</sup>	Experimental	43,14	5,17	11,12	10,73

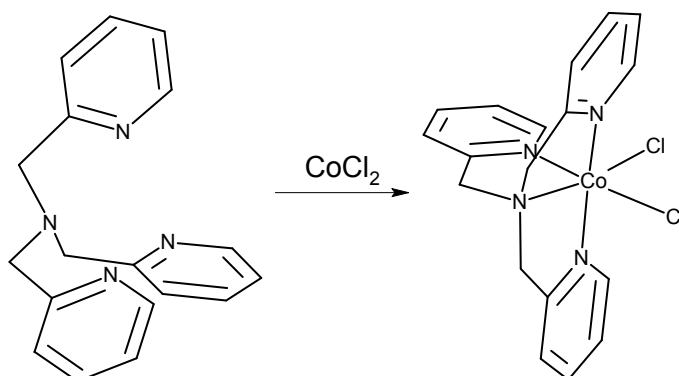
A interpretação da curva TG foi realizada considerando-se a obtenção do composto de fórmula  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ , em acordo com os dados de análise elementar. A análise da curva de TG (Figura IV.3) mostra que na faixa entre 20 e 211 °C ocorre a perda de 12,8% (calculado 12,2%) em massa, o que corresponde a 3,5 moléculas de água. A partir de 211 °C ocorre a decomposição do composto.



**Figura IV.3** – Curva TG para o composto  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

A partir dos resultados da análise elementar, do espectro na região do infravermelho e da análise termogravimétrica é possível atribuir a presença de 3,5 moléculas de água na estrutura do composto.

### IV.3 – Síntese e caracterização do precursor $[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

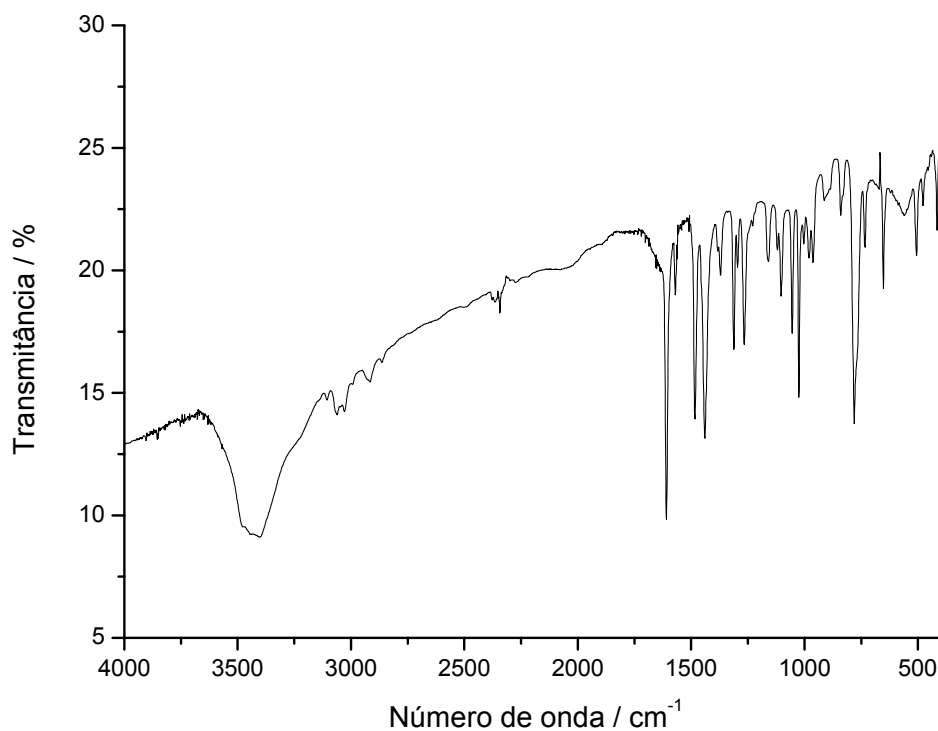


**Figura IV.4** – Esquema de síntese do composto  $\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2$

Em um balão tritubulado contendo uma solução de 178,0 mg (1,38 mmol) de  $\text{CoCl}_2$  em 50 mL de acetonitrila, foi adicionada gota a gota e sob constante agitação, uma solução de 400,0 mg (1,38 mmol) de TPA em 50 mL de acetonitrila. A solução verde resultante permaneceu sob constante agitação por 1h. Em seguida, o volume foi reduzido em linha de vácuo até a obtenção de uma solução muito viscosa. Adicionou-se então n-hexano que proporcionou a precipitação de um sólido verde. Esta mistura foi filtrada em funil de placa porosa e o sólido secado em linha de vácuo por 5 horas. Rendimento: 470,0 mg (75%).

O espectro de absorção na região do infravermelho do precursor  $[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Figura IV.5) apresentou bandas de anel piridínico, características de TPA como indicado na Tabela IV.3. É possível perceber também o deslocamento de bandas no espectro, da região entre  $1589$  e  $1569\text{ cm}^{-1}$  (TPA) para  $1609$  e  $1570\text{ cm}^{-1}$ , indicando a coordenação do íon metálico do cobalto ao TPA. A banda na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento de O-H em ligação de hidrogênio intermolecular, evidencia a presença de moléculas de água na estrutura desse composto. Na Tabela IV.3 é apresentada a atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho.





**Figura IV.5** – Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor  $[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabela IV.3** – Atribuição das principais bandas do precursor  $[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  no espectro de IV

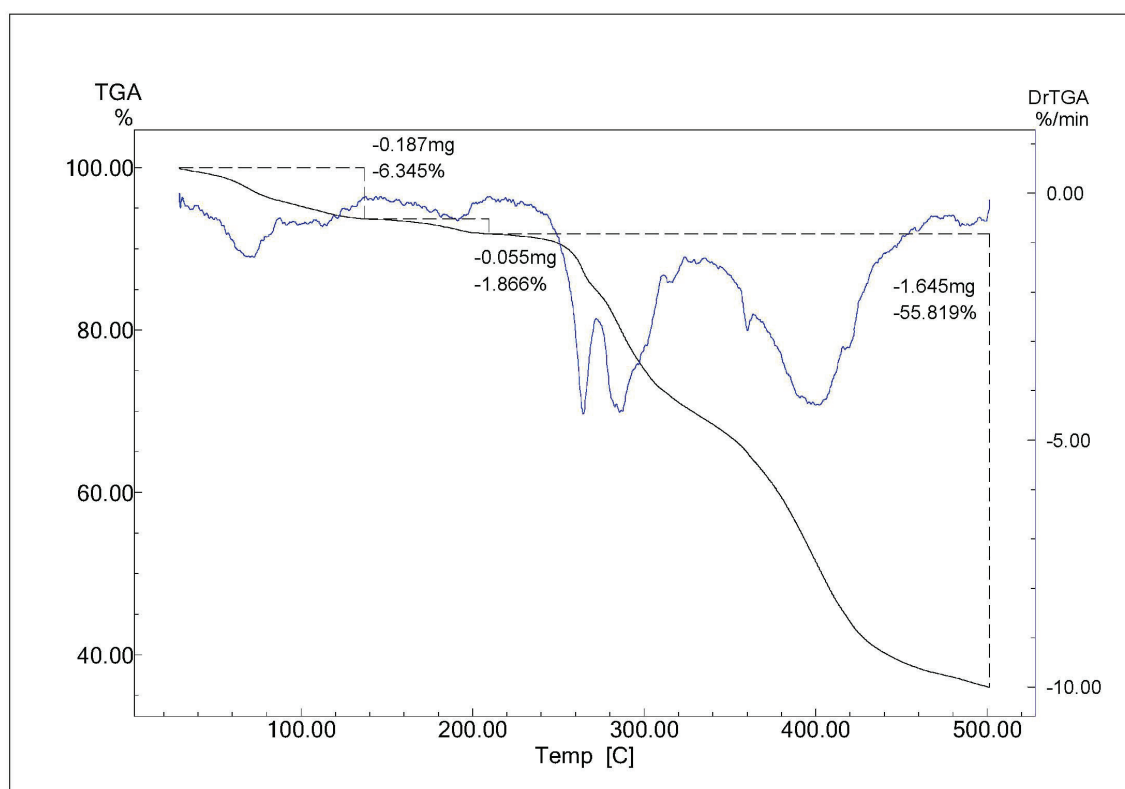
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3400	$\nu$ de O-H
3061-3028	$\nu$ C-H aromático
2916	$\nu$ assimétrico e simétrico do $\text{CH}_2$
1609-1439	$\nu$ de C=C e C=N do anel
1371-1312	$\nu$ C-N de amina terciária
781	$\delta$ fora do plano de C-H

O resultado da análise elementar está descrito na Tabela IV.4.

**Tabela IV.4** – Análise elementar do composto  $[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fórmula determinada		%C	%H	%N	%Co
$[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Calculado	47,39	4,86	12,28	12,92
MM = 456,23 g.mol <sup>-1</sup>	Experimental	46,06	5,02	11,92	13,34

A interpretação da curva TG foi realizada considerando-se a obtenção do composto de fórmula  $[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de acordo com os dados de análise elementar. A análise da curva de TG (Figura IV.6) mostra que na faixa entre 20 e 209 °C ocorre a perda de 8,2% em massa, o que corresponde a 2 moléculas de água (calculado 7,9%). A partir de 209 °C ocorre a decomposição do composto.



**Figura IV.6** – Curva TG para o composto  $[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A partir da análise elementar, do espectro na região do infravermelho e da análise termogravimétrica conclui-se que possivelmente existem 2 moléculas de água na estrutura do composto.

#### IV.4 – Síntese e caracterização do precursor $[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

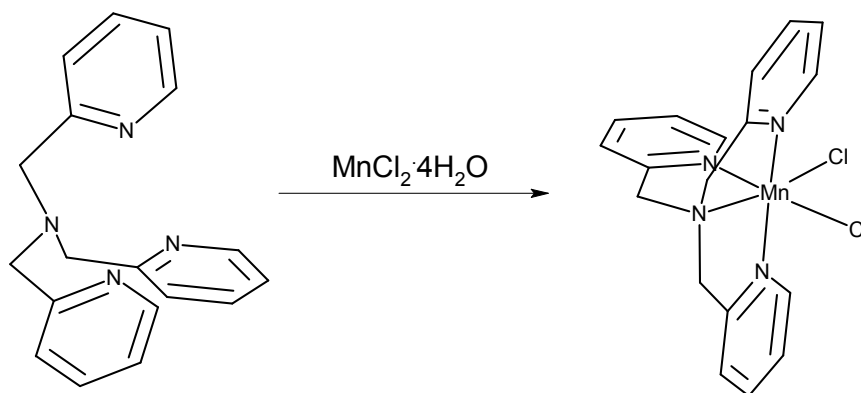
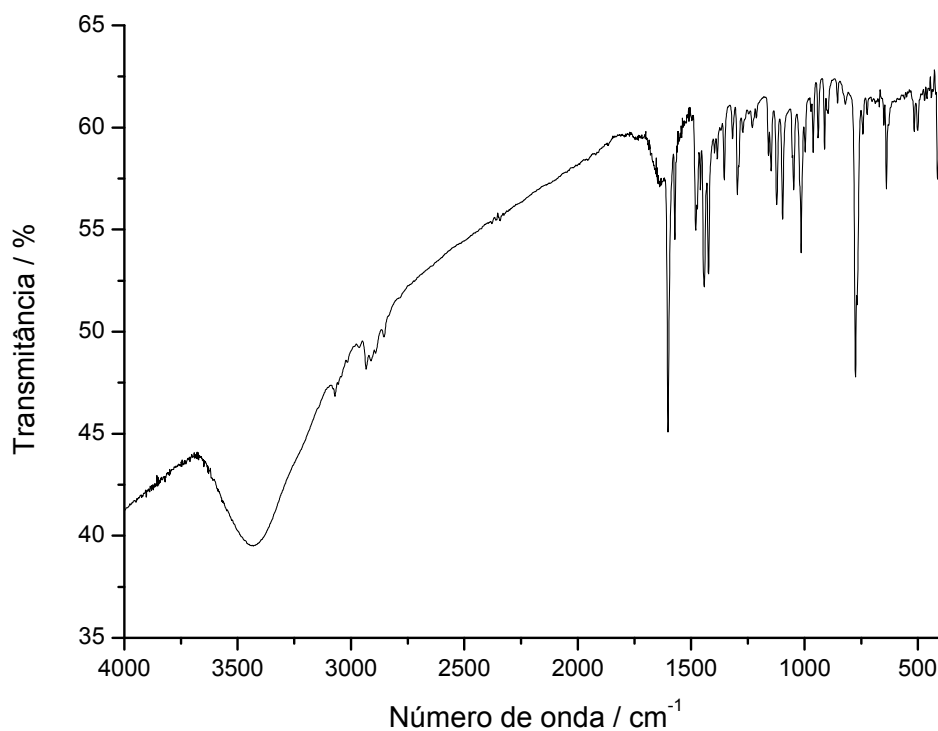


Figura IV.7 – Esquema de síntese do composto  $[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2]$

Em um balão tritubulado contendo uma solução de 120 mg (0,60mmol) de  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em 20 mL de acetonitrila, foi adicionada gota a gota e sob constante agitação, uma solução de 176 mg (0,60 mmol) de TPA em 20 mL de acetonitrila. O sistema ficou sob constante agitação por um período de 1h. Em seguida a solução teve seu volume reduzido em linha de vácuo. Observou-se então a formação de um sólido branco levemente amarelado. Adicionou-se éter dietílico ao sistema e o sólido foi filtrado em funil de placa porosa e em seguida secado em linha de vácuo por 5 horas. Rendimento: 184 mg (72%).

O espectro de absorção na região do infravermelho do precursor  $[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (Figura IV.8) apresentou bandas de anel piridínico, característico do TPA como indicado na Tabela IV.5. É possível perceber também o deslocamento de bandas no espectro, da região entre  $1589$  e  $1569\text{ cm}^{-1}$  (TPA) para  $1602$  e  $1572\text{ cm}^{-1}$ , indicando a coordenação do íon metálico do manganês ao TPA. A banda na região de aproximadamente  $3432\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento de O-H em ligação de hidrogênio intermolecular, evidencia a presença de moléculas de água na estrutura desse composto. Na Tabela IV.5 é apresentada a atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho.



**Figura IV.8** – Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor  $[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabela IV.5** – Atribuição das principais bandas do precursor  $[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  no espectro de IV

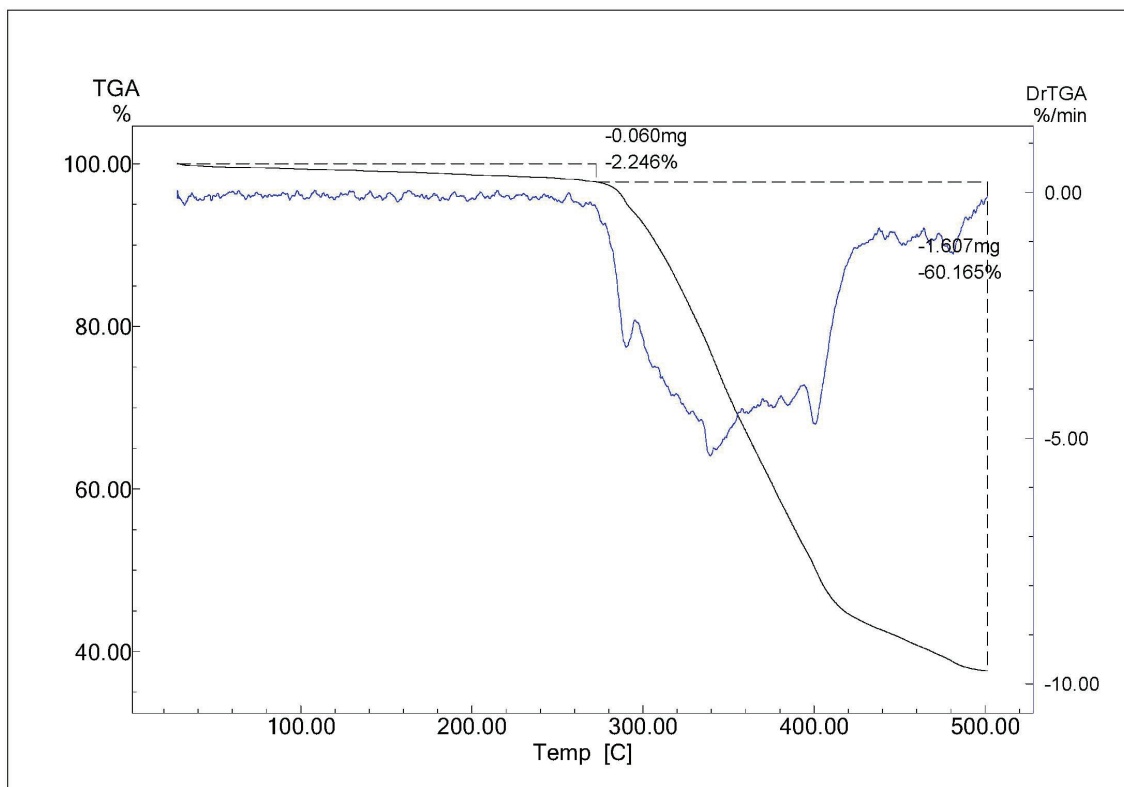
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3432	$\nu$ de O-H
3071-3015	$\nu$ C-H aromático
2933	$\nu$ assimétrico e simétrico do $\text{CH}_2$
1602-1423	$\nu$ de C=C e C=N do anel
1354-1317	$\nu$ C-N de amina terciária
775	$\delta$ fora do plano de C-H

O resultado da análise elementar está descrito na Tabela IV.6.

**Tabela IV.6** – Análise elementar do composto  $[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Fórmula determinada		%C	%H	%N	%Mn
$[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Calculado	50,84	4,50	13,18	12,92
MM = 425,2 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Experimental	51,06	4,41	13,55	13,40

A análise da curva de TG (Figura IV.9) mostra que na faixa entre 20 e 273 °C ocorre a perda de 2,2% em massa, o que corresponde a 1/2 molécula de água (calculado 2,1%). A partir de 273 °C ocorre a decomposição do composto.



**Figura IV.9** – Curva TG do composto  $[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

A partir dos resultados da análise elementar, do espectro por absorção na região do infravermelho e da análise termogravimétrica conclui-se que possivelmente existe 0,5 molécula de água de hidratação na estrutura do composto.

## IV.5 – Referências

1. Allen, C. S.; Chuang, C. L.; Cornebise, M.; Canary, J. W. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *239*, 29-37.
2. Kojima, T.; Leising, R. A.; Yan, S. P.; Que, L. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 11328-11335.
3. Viswanathan, R.; Palaniandavar, M.; Balasubramanian, T.; Muthiah, T. P. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 2943-2951.
4. Davies, C. J.; Solan, G. A.; Fawcett, J. *Polyhedron* **2004**, *23*, 3105-3114.

## ***Capítulo V***

# ***Síntese dos Compostos Bimetálicos***

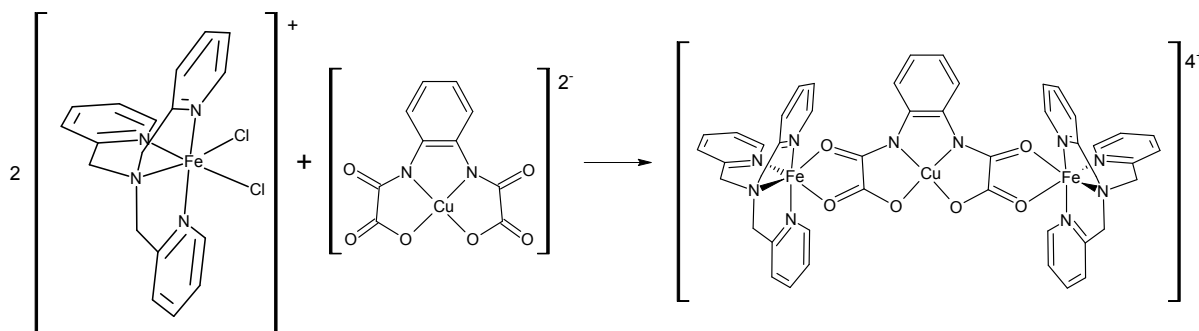
Neste capítulo são descritos alguns procedimentos para a síntese de sistemas discretos utilizando os compostos  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  e  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]^{2-}$  como bloco central e os compostos  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2]$  e  $[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2]$  como unidades de terminação para o controle da dimensionalidade das estruturas propostas. O objetivo é sintetizar compostos com interações antiferromagnéticas entre os núcleos metálicos (devidas ao comportamento da ponte oxamato), mantendo o cobre na unidade central e variando o íon metálico nas extremidades. Dessa forma podem ser formados compostos com *spin* resultante não nulo, podendo apresentar assim um comportamento ferrimagnético. Espera-se obter compostos trinucleares, utilizando o  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ , e compostos pentanucleares utilizando o composto  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]^{2-}$ .

Os compostos sintetizados foram caracterizados utilizando-se técnicas de ponto de fusão, espectroscopia por absorção na região do infravermelho, análise elementar (absorção atômica e CHN) e análise termogravimétrica. Foram feitas ainda, para auxílio na caracterização de um dos compostos obtidos, medidas de espectroscopia Mössbauer a 298 K e medidas de magnetização em campo estático em função da temperatura e medidas de magnetização em função do campo a 2 K.

## V.1 – Composto $[\text{Fe}(\text{TPA})]_2[\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$

### V.1.1 - Síntese

A figura V.1 mostra um esquema da formação de um dos produtos da síntese entre  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  e  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ .

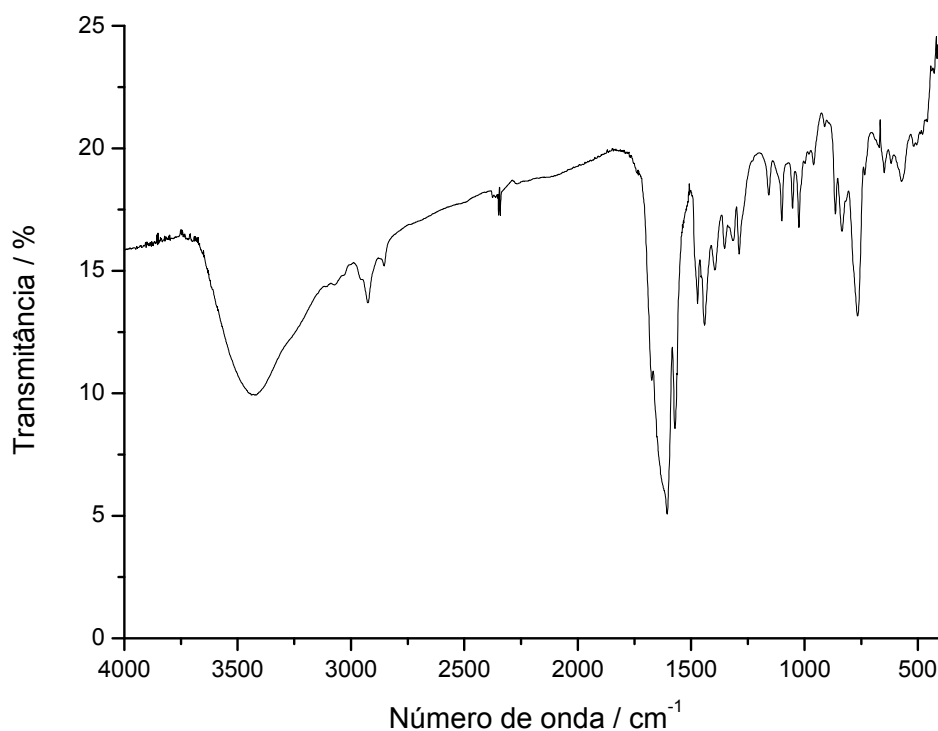


**Figura V.1** – Esquema da reação de formação do produto  $[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$ .



Foi preparada uma solução com 90,0 mg (0,2 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  em 10 mL de acetonitrila. A essa solução adicionou-se, gota a gota, uma solução com 79,0 mg (0,1 mmol) de  $[(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Cu}(\text{opba})]$  em 10 mL de acetonitrila. Houve rapidamente a formação de um precipitado marrom. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa por 1 hora. O sólido, descrito aqui como P1, foi filtrado e secado em linha de vácuo por 4 horas e foram obtidos 66,0 mg.

O espectro de absorção na região do infravermelho apresentou bandas características de opba e de  $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (Tabelas A.I.1, p.85 e IV.1, p.36). Na Figura V.2 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de P1 e a Tabela V.1 mostra a atribuição das principais bandas.



**Figura V.2** – Espectro de absorção na região do infravermelho de P1.

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

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3430	v O-H
2926	v assimétrico e simétrico do CH <sub>2</sub>
1606-1441	v C=C e C=N do anel
1606	v C=O
1571	v C=O de amida
1353-1316	v C-N de amina terciária
766	δ fora do plano de C-H

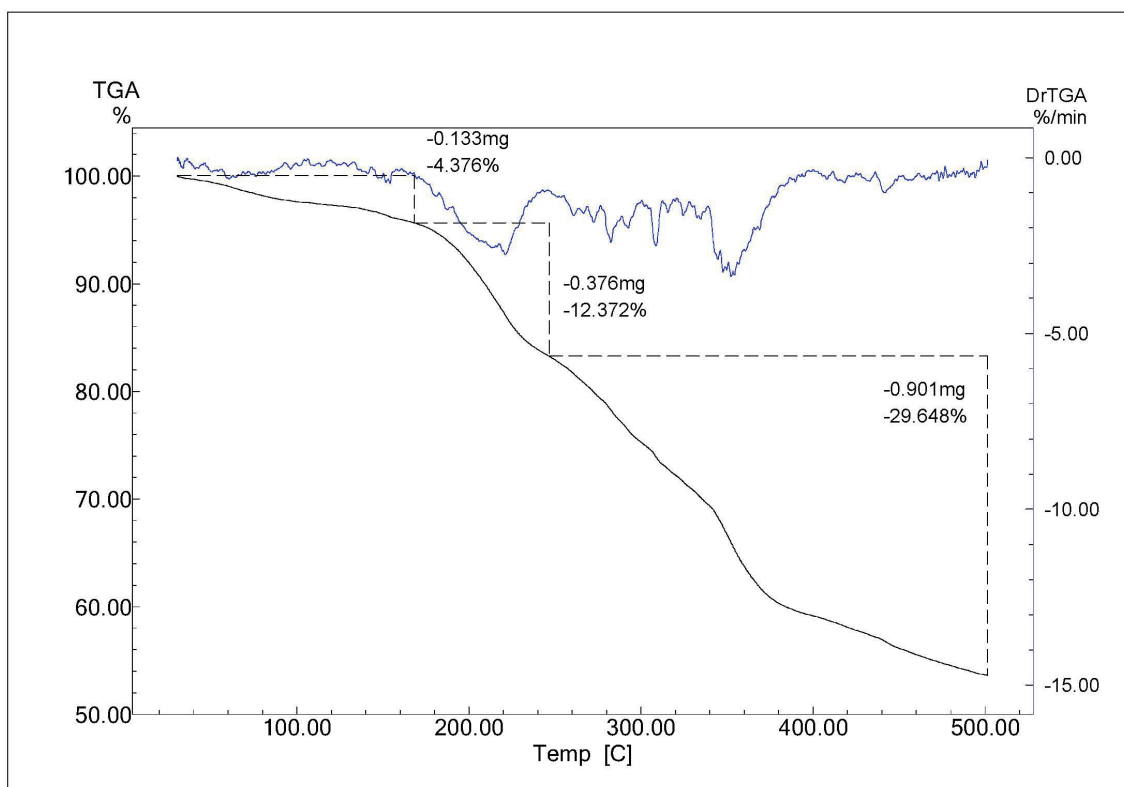
O resultado da análise elementar está descrito na Tabela V.2.

**Tabela V.2** – Análise elementar de P1

Fórmulas propostas*		%C	%H	%N	%Fe	%Cu
$[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4 +$ $2/5 [\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{O}_2]\text{Cl}_2 +$ $1/5 \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 +$ $4\text{H}_2\text{O}$ MM = 1568,1 g.mol <sup>-1</sup>	Calculado*	46,26	4,01	11,79	11,40	4,05
	Experimental	44,46	4,02	11,10	11,93	4,16

\* A composição de P1 foi proposta com o auxílio de dados de espectroscopia Mössbauer, mostrados e discutidos na seção V.2.

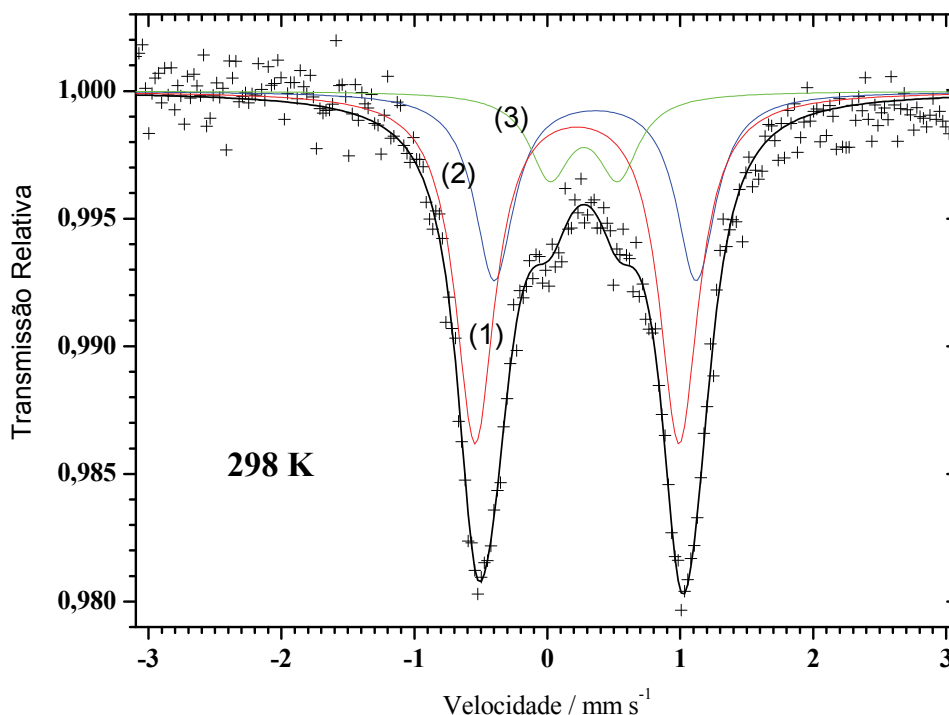
A análise da curva de TG (Figura V.3) mostra que na faixa entre 30 e 168 °C ocorre a perda de 4,4% em massa do composto, o que corresponde a uma perda de 4 moléculas de água (calculado 4,6%). A partir desse ponto ocorre a decomposição do composto.



**Figura V.3** – Curva TG para P1

### V.1.2 – Espectroscopia Mössbauer

A figura V.4 mostra o espectro Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  obtido a 298 K, referente ao sólido P1 onde observa-se um duplete assimétrico. Foram realizados três ajustes com dupletos característicos de  $\text{Fe}^{3+}$ , segundo os valores de desvios isoméricos observados,<sup>1</sup> o que indica três sítios diferentes para os íons metálicos de ferro. A Tabela V.3 mostra os parâmetros Mössbauer obtidos.



**Figura V.4** – Espectro Mössbauer de P1 obtido a 298 K. As linhas 1, 2 e 3 representam os ajustes aos pontos experimentais.

**Tabela V.3** – Parâmetros Mössbauer

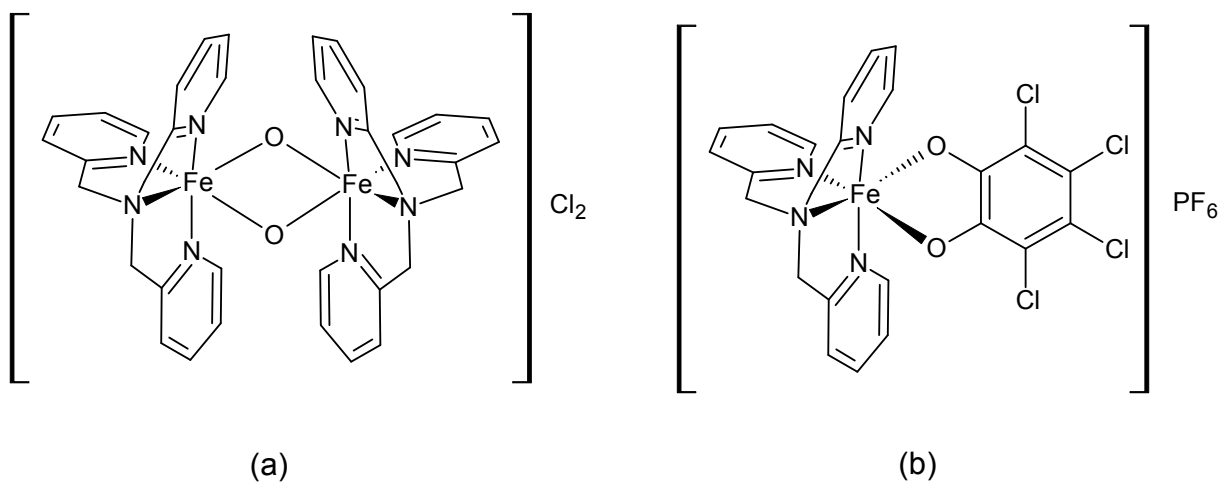
Atribuição	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	AR / %	LA
$\text{Fe}^{3+}$	0,46(4)	1,52(6)	30(13)	(2)
$\text{Fe}^{3+}$	0,37(2)	0,51(4)	14(2)	(3)
$\text{Fe}^{3+}$	0,32(2)	1,53(1)	56(14)	(1)

$\delta$  = Deslocamento isomérico em relação ao  $\alpha\text{Fe}$ ;  $\Delta$  = desdobramento quadrupolar; AR = área subspectral relativa; LA = Linha ajustada correspondente.

O composto relativo à linha 3 apresentou deslocamento isomérico  $\delta$  de  $0,37 \text{ mm s}^{-1}$  e desdobramento quadrupolar  $\Delta$  de  $0,51 \text{ mm s}^{-1}$ . Comparando-se com dados da literatura<sup>2</sup> pode-se atribuir esses valores à presença de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  (lit.  $\delta = 0,35 \text{ mm s}^{-1}$  e  $\Delta = 0,50 \text{ mm s}^{-1}$ ).

Os compostos relativos às linhas 1 e 2 provavelmente possuem sítios próximos ao íon metálico (1ª esfera de coordenação) semelhantes devido à proximidade entre os valores dos parâmetros Mössbauer obtidos. Foi feita uma

busca na base de dados MEDB (Mössbauer Effect Database) e não foram encontrados parâmetros semelhantes para comparação. Entretanto, o composto  $[(\text{TPA})\text{Fe}(\text{TCC})]\text{PF}_6$ ,<sup>3</sup> onde TCC = 3,4,5,6-tetracloro-catecolato, possui uma 1ª esfera de coordenação similar àquelas das estruturas propostas nas figuras V.1 e V.5a. Os valores dos parâmetros Mössbauer também não são tão diferentes, com  $\delta = 0,20 \text{ mm s}^{-1}$  e  $\Delta = 1,51 \text{ mm s}^{-1}$ , o que tornam válidas essas propostas. As figuras V.5a e V.5b mostram, respectivamente, um esquema do composto proposto correspondente à linha 2, bem como o esquema do composto usado para comparação dos parâmetros Mössbauer.



**Figura V.5** – (a) Esquema da estrutura do composto  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(\text{TPA})_2]\text{Cl}_2$ , uma das possíveis espécies presentes em P1; (b) Esquema do composto  $[(\text{TPA})\text{Fe}(\text{TCC})]\text{PF}_6$ , usado para comparar os parâmetros Mössbauer

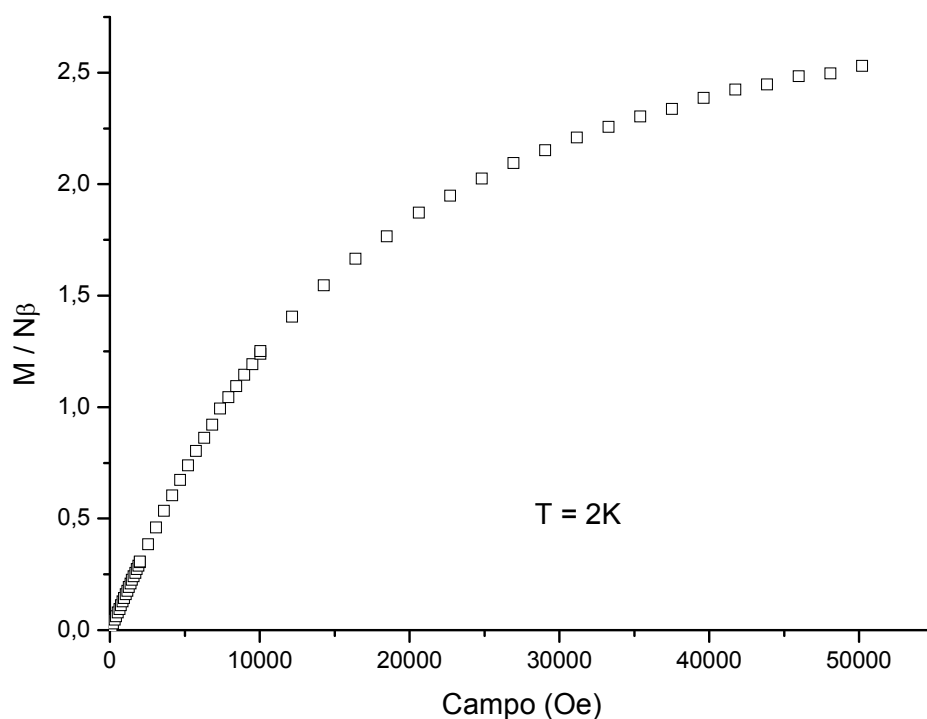
Com o auxílio dos dados de análise elementar, da curva de TG e dos parâmetros Mössbauer obtidos, foi possível estimar quais as espécies presentes em P1. Esses dados levaram à atribuição da linha 3 do espectro Mössbauer ao composto  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , da linha 2 ao composto  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(\text{TPA})_2]\text{Cl}_2$  (Figura V.5a); e da linha 1 ao composto  $[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$  (Figura V.1).

É possível ainda determinar a proporção de cada espécie proposta a partir dos valores da área subspectral relativa. A contribuição de 14% dos átomos de ferro referentes a  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de 30% de átomos de ferro referentes a  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(\text{TPA})_2]\text{Cl}_2$  e de 56% dos átomos de ferro referentes a  $[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$  levam à uma proporção em mol de 1/5:2/5:1, respectivamente.

### V.1.3 – Medidas Magnéticas

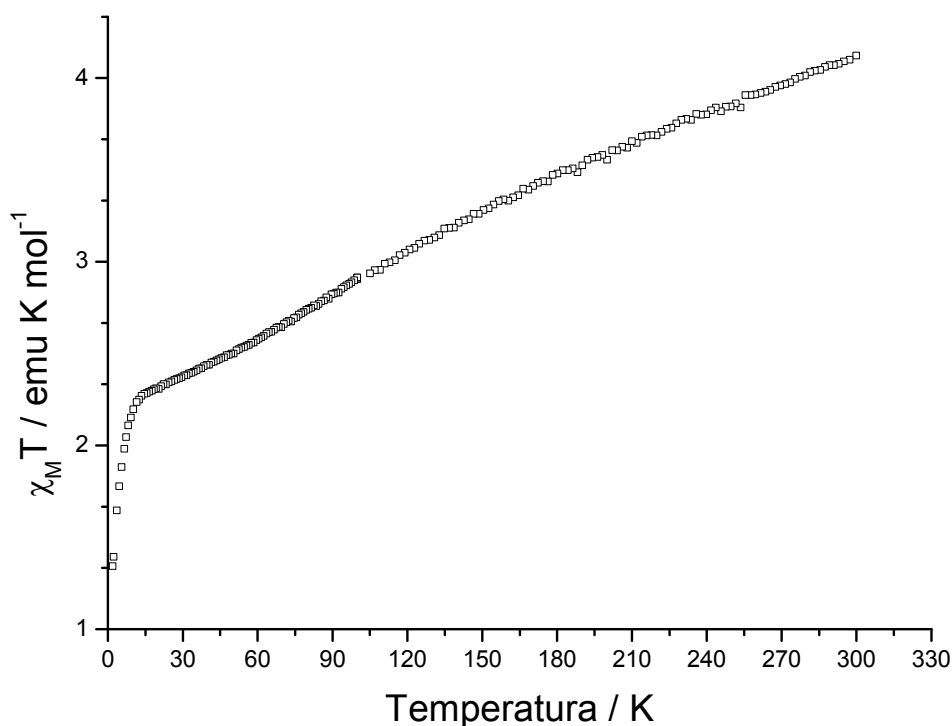
Para analisar os dados obtidos pelas medidas magnéticas, será considerado que apenas o composto  $[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$ , presente em maior quantidade em P1, contribui para o comportamento observado. Isto será feito porque os compostos  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(\text{TPA})_2]\text{Cl}_2$  apresentam, segundo a literatura,<sup>1,4-6</sup> interações antiferromagnéticas fortes entre os íons metálicos. Dessa forma a contribuição desses compostos para as medidas magnéticas, na faixa de temperatura estudada é somente diamagnética. Já o composto  $[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$ , mesmo possuindo interações antiferromagnéticas entre os íons metálicos, possui momento magnético não nulo, o que pode fazer com que este composto apresente um comportamento magnético característico, se enquadrando dentro dos objetivos de estudo deste trabalho. Para determinar alguns parâmetros, entretanto, é preciso utilizar alguns dados dos outros compostos presentes na amostra, como a massa molar, para determinar o valor de  $\chi_M T$ , bem como a contribuição diamagnética.

A curva de magnetização em função do campo foi obtida a 2 K. Pode-se observar uma tendência à saturação da magnetização quando o campo aplicado atinge valores por volta de 50 kOe, como mostra a Figura V.6. A magnetização de saturação,  $M_S$ , calculada de acordo com a equação II.5 (Cap. 2), para o composto  $[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$  é  $M_S = 1N\beta$ , para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  com estado de *spin* baixo ( $S = 1/2$ ), e  $g = 2$ . Se considerarmos o íon  $\text{Fe}^{3+}$  com estado de *spin* alto ( $S = 5/2$ ), temos um valor de  $M_S = 9 N\beta$ . O valor obtido, igual a  $2,50 N\beta$ , não corresponde a nenhum dos valores calculados para os diferentes estados de  $\text{Fe}^{3+}$ . Isto pode ser explicado devido à possibilidade de que os íons metálicos de ferro estejam em um estado intermediário entre *spin* baixo e *spin* alto. Como o íon metálico de  $\text{Cu}^{2+}$  tem configuração eletrônica  $d^9$ , ele não contribui para diferentes valores de  $M_S$  pois sua resultante de spin é sempre  $S = 1/2$ .



**Figura V.6** – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 2K.

A curva de  $\chi_M T \times T$  foi obtida fazendo medidas de magnetização em função da temperatura sob um campo aplicado de 3 KOe. A correção diamagnética foi estimada utilizando-se as constantes de Pascal<sup>7</sup> como descrito no Anexo-III, e o valor encontrado foi de  $822 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$  para P1. De acordo com a equação II.7 (Cap.2), a suscetibilidade molar é a razão entre a magnetização molar e o campo aplicado. Resolvendo as equações II.3, II.4 e II.7 (Cap. 2) foi possível construir a curva mostrada na figura V.7.



**Figura V.7** – Dependência da suscetibilidade com a temperatura para P1.

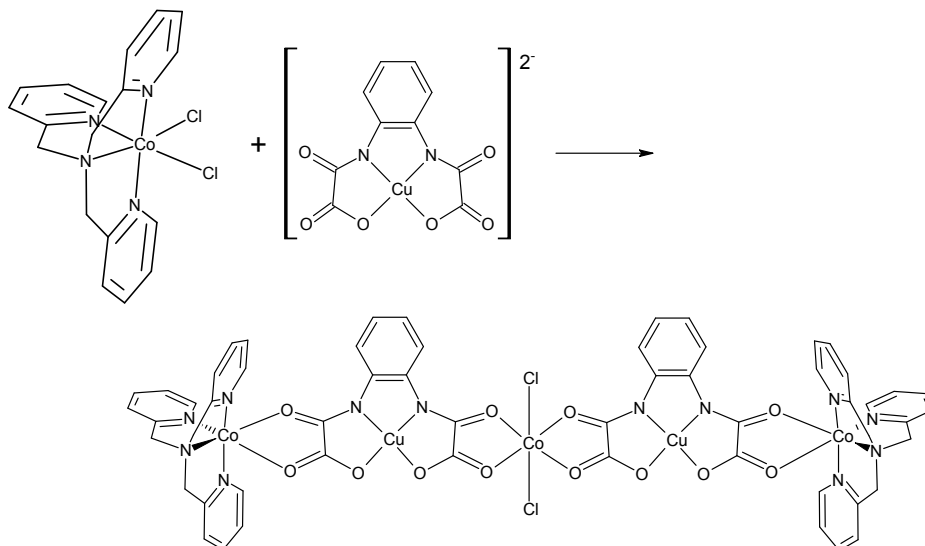
É possível calcular o valor de  $\chi_M T$  esperado para  $[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$  à temperatura do ambiente considerando que os *spins* estejam isolados devido ao efeito de  $kT$ . Usando a equação II.12 (Cap.2) (*spin-only*), considerando  $g = 2$  para os três íons metálicos e a configuração do íon metálico de ferro como sendo *spin* baixo ( $S = 1/2$ ), obtém-se um valor de  $\chi_M T$  igual a  $1,125 \text{ emu K mol}^{-1}$ . Para  $\text{Fe}^{3+}$  *spin* alto, o valor de  $\chi_M T$  calculado é de  $9,125 \text{ emu K mol}^{-1}$ . O valor obtido, igual a  $4,12 \text{ emu K mol}^{-1}$ , está em concordância com o que foi observado anteriormente para a curva de magnetização em função do campo aplicado. Esse valor mostra que é possível que o íon metálico de ferro presente em  $[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$  possua um estado intermediário entre *spin* baixo e *spin* alto. No caso de  $S = 3/2$  o  $\chi_M T$  calculado é de  $4,125 \text{ emu K mol}^{-1}$ . A figura V.7 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 núcleos metálicos do composto. Quando a temperatura atinge valores por volta de 14 K observa-se um *plateau* e abaixo desta temperatura os valores de  $\chi_M T$  continuam a diminuir, indicando interações



intermoleculares antiferromagnéticas no composto. O formato desta curva é o esperado para um trinuclear FeCuFe com interações antiferromagnéticas.

A baixas temperaturas, somente o estado fundamental deve ser populado e corresponderia, neste caso, a um spin resultante obtido com o  $S = 1/2$  do  $\text{Cu}^{2+}$  em sentido oposto aos outros dois de  $\text{Fe}^{3+}$ . Considerando-se  $S = 1/2$  para os dois  $\text{Fe}^{3+}$ , resultaria em  $S = 1/2$  para FeCuFe e valor de  $\chi_{\text{M}}T = 0,375 \text{ emu K mol}^{-1}$ , muito baixo em relação ao experimental (a 14 K,  $\chi_{\text{M}}T = 2,3 \text{ emu K mol}^{-1}$ ). Com valor de  $S = 5/2$  para  $\text{Fe}^{3+}$  obtêm-se um  $\chi_{\text{M}}T$  ( $8,375 \text{ emu K mol}^{-1}$ ) muito longe do experimental. Com valor de  $S = 3/2$ , calcula-se  $\chi_{\text{M}}T = 3,375 \text{ emu K mol}^{-1}$ , o que está mais próximo do experimental, embora acima deste valor. Esse tipo de comportamento no qual os íons metálicos de ferro apresentam estado intermediário entre *spin* alto e *spin* baixo já foi observado em compostos semelhantes.<sup>8</sup>

## V.2 – Síntese do composto $[\{\text{Co}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_2$

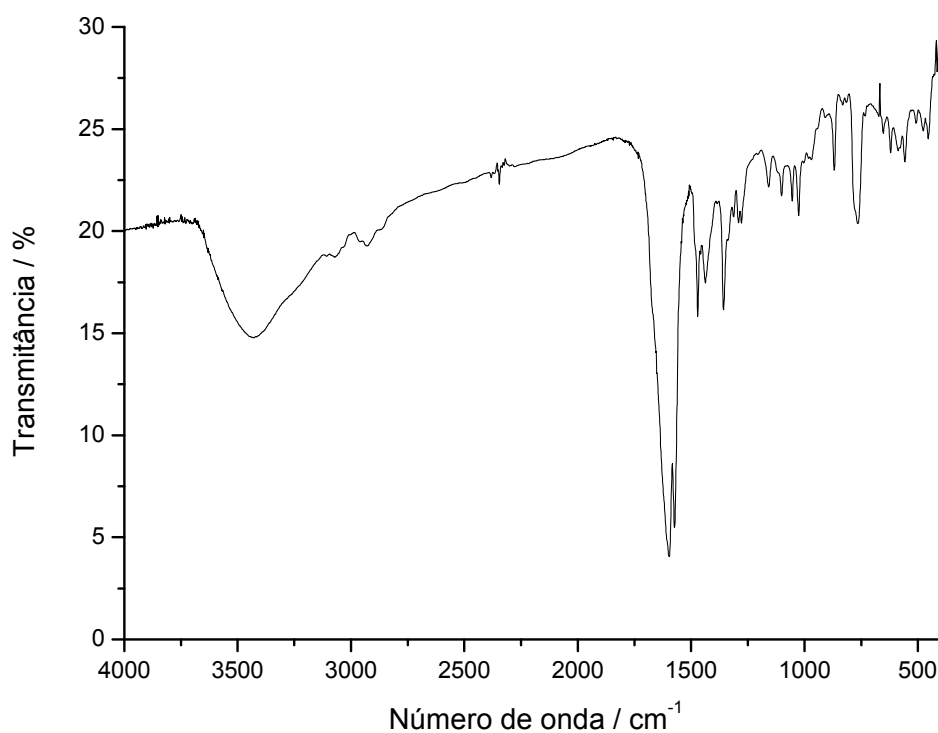


**Figura V.8** – Esquema da reação da síntese do composto  $[\{\text{Co}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_2$

Em uma solução de 100,0 mg (0,24 mmol) de  $\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2$  em 30 mL de acetonitrila foi adicionada, gota a gota, uma solução de 96,0 mg (0,12 mmol) de  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$  em 20 mL de acetonitrila. O sistema ficou sob constante agitação por 30 min. Adicionou-se então aproximadamente 50 mL de THF, formando assim um precipitado cinza levemente azulado. Em seguida a suspensão foi filtrada em

funil de placa porosa e o sólido lavado com THF. O sólido, descrito aqui como P2 foi secado em linha de vácuo por 4h. Rendimento: 71,1 mg.

O espectro de absorção na região do infravermelho apresentou bandas características de opba e de  $[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2]$  (Tabelas A.I.1, p.85 e IV.3, p.39). Na Figura V.9 pode ser visualizado o espectro de infravermelho de P2 e a Tabela V.4 mostra a atribuição das principais bandas.



**Figura V.9** – Espectro de absorção na região do infravermelho de P2.

**Tabela V.4** – Atribuição das principais bandas de P2 no espectro IV

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3430	ν O-H
2928	ν assimétrico e simétrico do CH <sub>2</sub>
1596-1437	ν C=C e C=N do anel
1596	ν C=O
1574	ν C=O de amida
1357-1313	ν C-N de amina terciária
765	δ fora do plano de C-H

O resultado da análise elementar está descrito na Tabela V.5.

**Tabela V.5** – Análise elementar de P2

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Co	%Cu
[{Co(TPA)} <sub>2</sub> {Cu(opba)} <sub>2</sub> CoCl <sub>2</sub> ] ·3H <sub>2</sub> O MM = 1506 g.mol <sup>-1</sup>	Calculado	44,67	3,35	11,16	11,74	8,44
	Experimental	42,95	3,82	10,77	12,47	7,28

A análise da curva de TG (Figura V.10) mostra que na faixa entre 30 e 133 °C ocorre a perda de 3,2% em massa do composto, o que corresponde a uma perda de 3 moléculas de água (calculado 3,6%). A partir desse ponto ocorre a decomposição do composto.

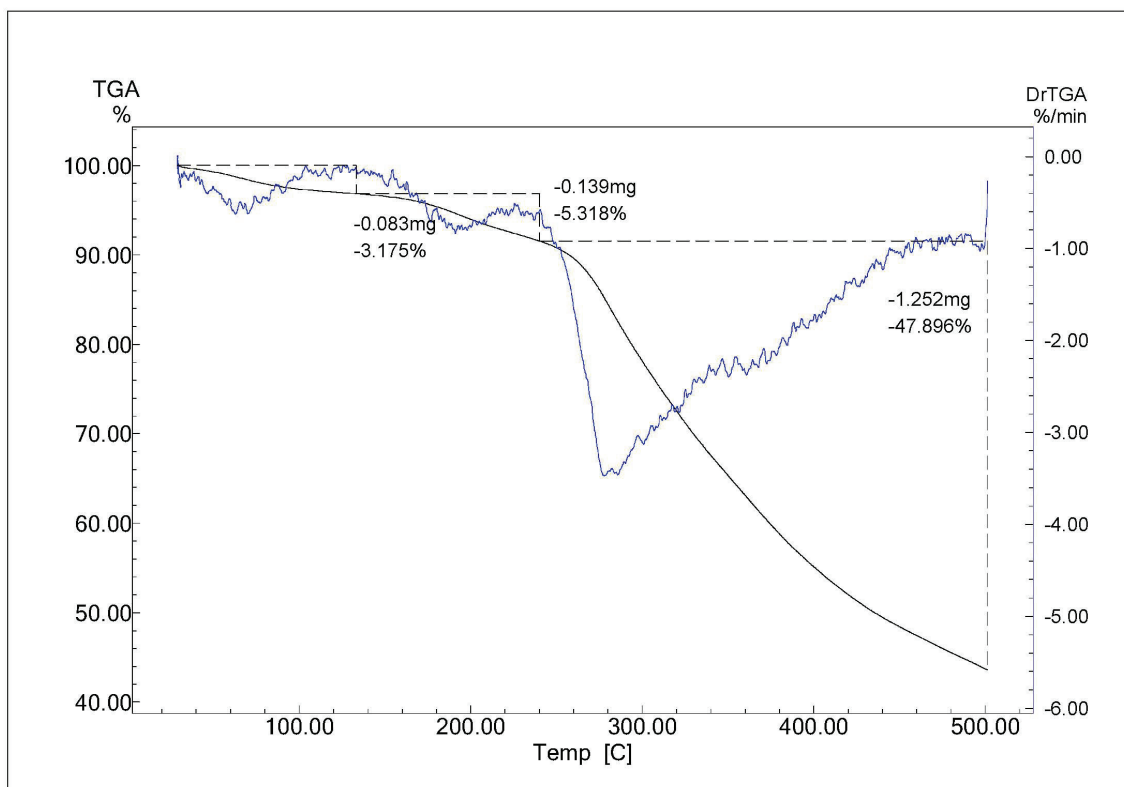


Figura V.10 – Curva TG para P2

### V.3 – Síntese do composto $[\{Mn(TPA)\}_2Cu(opba)]$

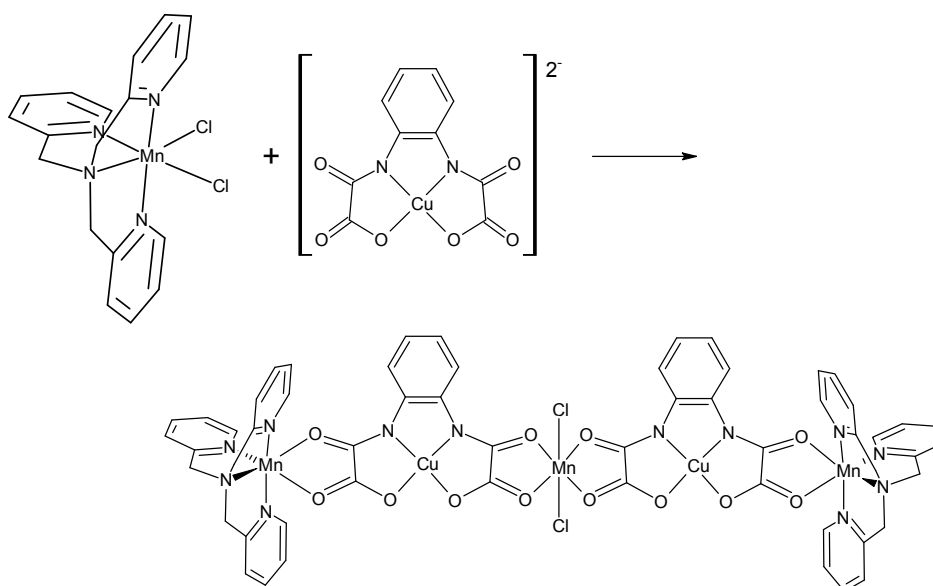
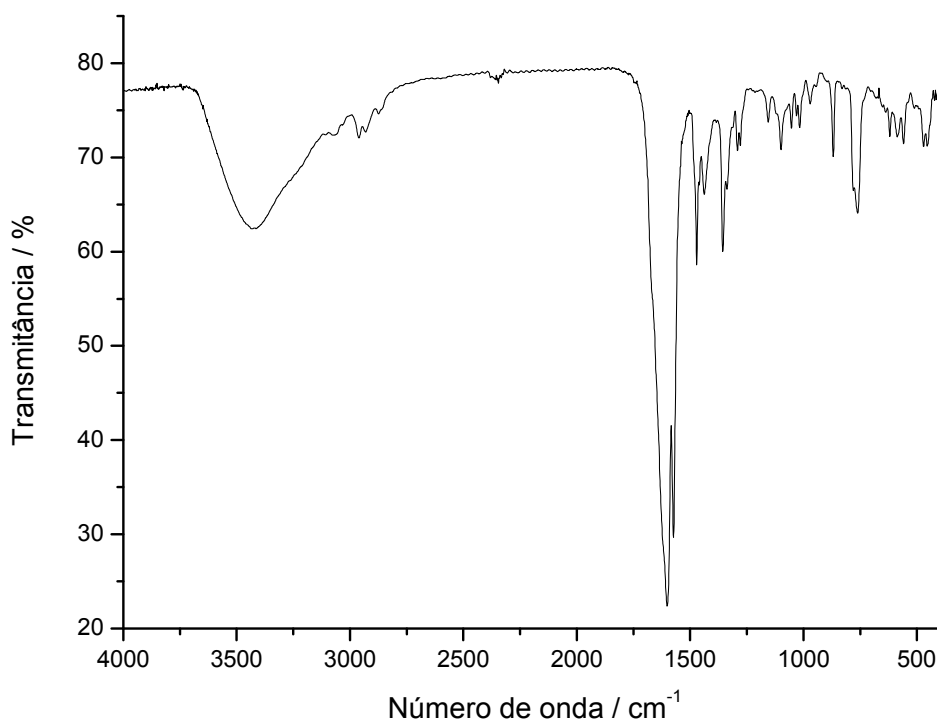


Figura V.11 – Esquema da reação da síntese do composto  $[\{Mn(TPA)\}_2Cu(opba)]$

Em uma solução de 50,0 mg (0,12 mmol) de  $\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2$  em 15 mL de acetonitrila foi adicionada, muito lentamente, uma solução de 48,0 mg (0,06 mmol) de  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$  em 10 mL de acetonitrila. O sistema ficou sob constante agitação por 30 min. Adicionou-se então aproximadamente 50 mL de THF, formando assim um precipitado verde escuro. Em seguida a suspensão foi filtrada em funil de placa porosa e o sólido lavado com THF. O sólido, descrito aqui como P3, foi secado em linha de vácuo por 4h. Rendimento: 32,7 mg.

O espectro de absorção na região do infravermelho apresentou bandas características de opba e de  $[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}_2]$  (Tabelas A.I.1, p.85 e IV.5, p.42). Na Figura V.12 pode ser visualizado o espectro de infravermelho de P3 e a Tabela V.6 mostra a atribuição das principais bandas.



**Figura V.12** – Espectro de absorção na região do infravermelho de P3.

**Tabela V.6** – Atribuição das principais bandas de P3 no espectro IV

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3423	ν O-H
2931	ν assimétrico e simétrico do CH <sub>2</sub>
1602-1437	ν C=C e C=N do anel
1602	ν C=O
1574	ν C=O de amida
1356-1312	ν C-N de amina terciária
761	δ fora do plano de C-H

O resultado da análise elementar está descrito na Tabela V.7.

**Tabela V.7** – Análise elementar de P3

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Mn	%Cu
[{Mn(TPA)} <sub>2</sub> {Cu(opba)} <sub>2</sub> MnCl <sub>2</sub> ] ·3H <sub>2</sub> O MM = 1494 g mol <sup>-1</sup>	Calculado	45,02	3,37	11,25	11,03	8,51
	Experimental	43,46	3,82	10,20	10,13	9,66

A análise da curva de TG (Figura V.13) mostra que na faixa entre 30 e 190 °C ocorre a perda de 3,8% em massa do composto, o que corresponde a uma perda de 3 moléculas de água (calculado 3,6%). A partir desse ponto ocorre provavelmente a decomposição do composto.

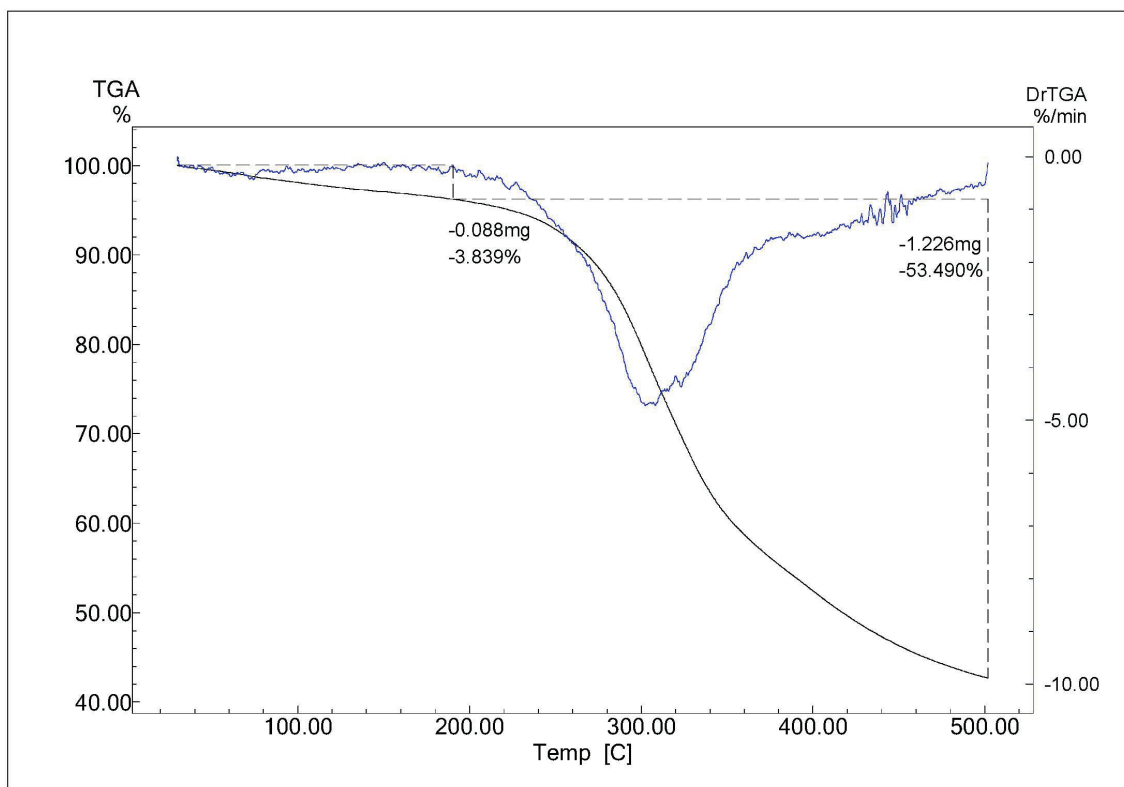


Figura V.13 – Curva TG para P3

#### V.4 – Síntese do composto $[\{\text{Co}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$

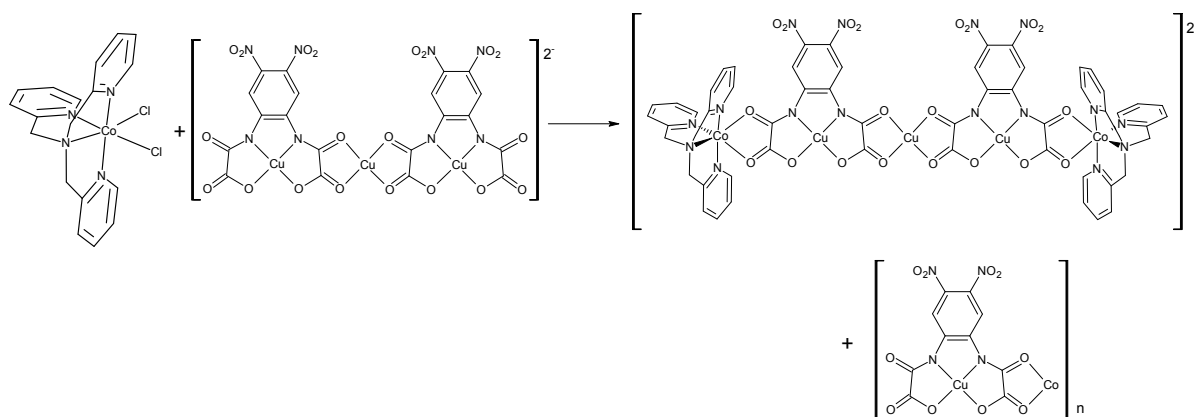
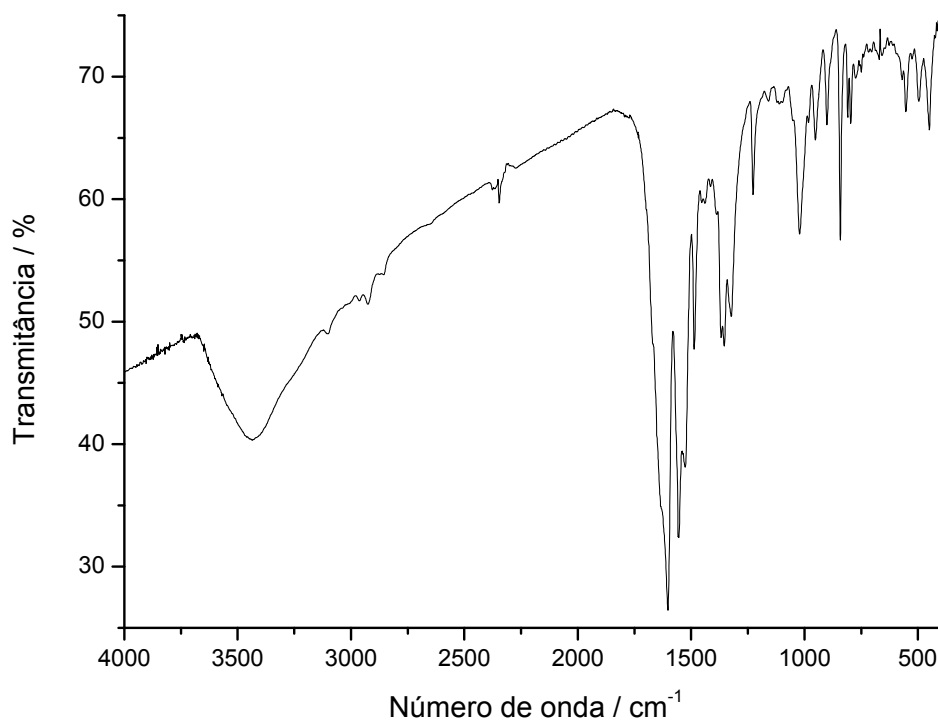


Figura V.14 – Esquema da reação da síntese do composto  $[\{\text{Co}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$  e do possível subproduto  $[\text{CoCu}(\text{opba-dN})]_n$

Em uma solução de 195,4 mg (0,12 mmol) de  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$  em 20 mL de DMSO foi adicionada, gota a gota, uma solução de 100,0 mg (0,24 mmol) de  $\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2$  em 20 mL de DMSO. O sistema ficou sob constante agitação por 1h.

Em seguida esta solução foi transferida para um cristizador de vidro e deixada em repouso. Após uma semana observou-se a formação de um sólido marrom esverdeado, descrito aqui como P4, que foi filtrado e secado em linha de vácuo por 4h. Rendimento: 62,4 mg.

O espectro de absorção na região do infravermelho apresentou bandas características de opba e de  $[\text{Co}(\text{TPA})\text{Cl}_2]$  (Tabelas A.I.1, p.85 e IV.3, p.39). Na Figura V.15 pode ser visualizado o espectro de infravermelho de P4 e a Tabela V.8 mostra a atribuição das principais bandas.



**Figura V.15** – Espectro de absorção na região do infravermelho de P4



**Tabela V.8** – Atribuição das principais bandas de P4 no espectro IV

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3434	v O-H
2925	v assimétrico e simétrico do CH <sub>2</sub>
1603-1487	v C=C e C=N do anel
1603	v C=O
1555	v C=O de amida
1526-1487	v assimétrico de ArNO <sub>2</sub>
1389	v simétrico de ArNO <sub>2</sub>
1354-1323	v C-N de amina terciária
1021	v S=O de DMSO
774	δ fora do plano de C-H

O resultado da análise elementar está descrito na Tabela V.9.

**Tabela V.9** – Análise elementar de P4

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Co	%Cu
$[\{Co(TPA)\}_2Cu\{Cu(opba-dN)\}_2]$ e $6[CoCu(opba-dN)]_n$ ·14 DMSO·20 H <sub>2</sub> O MM = 5854 g.mol <sup>-1</sup>	Calculado	29,54	3,03	9,57	8,05	9,77
	Experimental	29,96	3,65	10,32	8,42	8,80

A análise da curva de TG (Figura V.13) mostra que na faixa entre 30 e 221 °C ocorre a perda de 24,4% em massa do composto, o que corresponde a uma perda de 14 moléculas de DMSO e 20 moléculas de água (calculado 24,8%), para P4 com uma composição de  $[\{Co(TPA)\}_2Cu\{Cu(opba-dN)\}_2]$  e  $[CoCu(opba-dN)]_n$  na proporção de 1:6. A partir desse ponto ocorre a decomposição do composto.

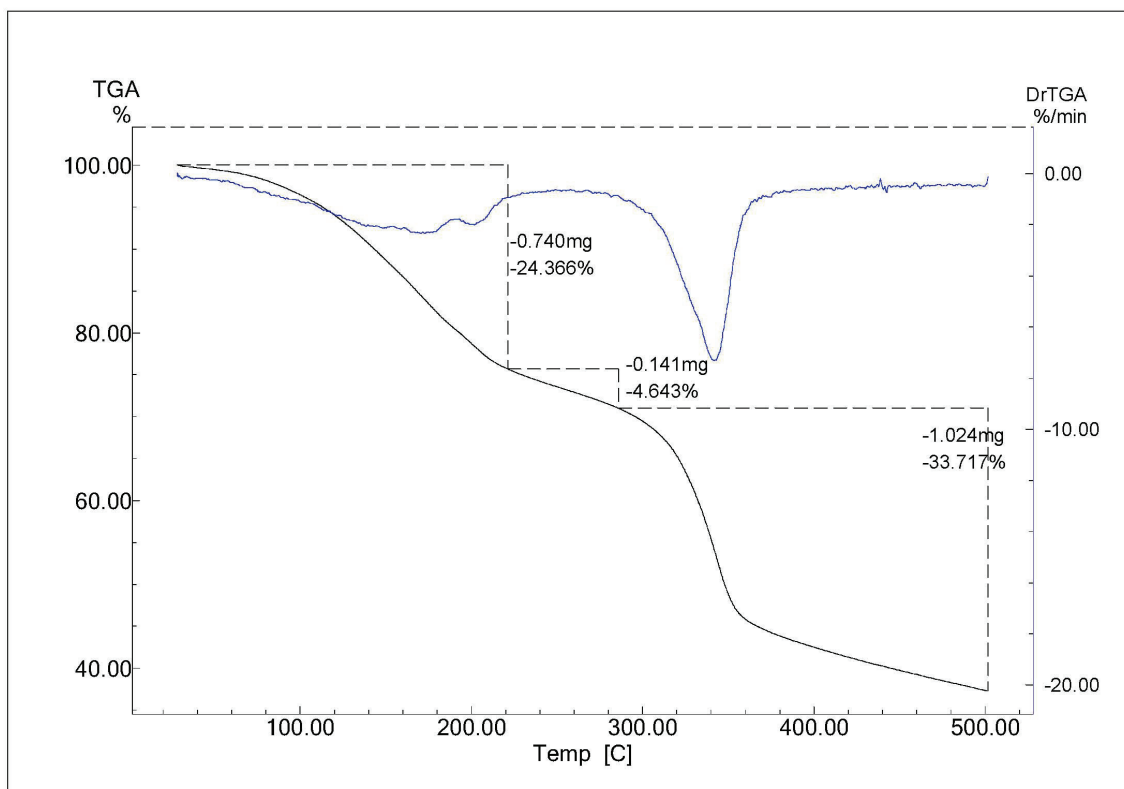


Figura V.16 – Curva TG para P4

## V.5 – Discussão dos Resultados e Conclusões

Os procedimentos relatados neste capítulo levaram à obtenção de quatro sólidos, descritos como P1, P2, P3 e P4. Os espectros de absorção na região do infravermelho mostraram a presença de grupos do tipo oxamato e TPA. Foi possível observar, para todos os sólidos, o deslocamento das bandas referentes ao estiramento  $\nu_{C=O}$  para regiões de menor energia, em relação às bandas observadas no precursor  $[(Bu_4N)_2Cu(opba)]$ , mostrando que estes grupos estão coordenados aos íons metálicos. Observa-se também em todos os espectros banda característica de estiramento  $\nu_{O-H}$  na região de  $3430\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, mostrando a presença de moléculas de água na estrutura dos compostos. Mesmo que nenhum procedimento tenha sido feito em meio aquoso, solventes como acetonitrila e DMSO possuem capacidade de absorção de água, o que explica sua presença nas estruturas dos compostos. Para P4 foi possível observar a presença de moléculas de DMSO devido ao estiramento  $\nu_{S=O}$  em  $1021\text{ cm}^{-1}$ . Para P2, P3 e P4 foi possível estimar as fórmulas propostas por meio dos dados da análise dos espectros de

absorção na região do infravermelho, análise elementar (absorção atômica e CHN) e análise termogravimétrica. Entretanto, essas são apenas proposições preliminares, pois os dados indicam que estes sólidos são misturas de compostos, o que impossibilita afirmar suas composições sem o auxílio de outras análises, como medidas de magnetismo, por exemplo. Dessa forma foi proposto que P2 seja constituído de  $[\{\text{Co}(\text{TPA})\}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{CoCl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , P3 de  $[\{\text{Mn}(\text{TPA})\}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{MnCl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e P4 de  $[\{\text{Co}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$  e  $[\text{CoCu}(\text{opba-dN})]_n$ .

Para P1 foi possível propor as fórmulas apresentadas com uma base mais sólida, visto que além da análise do espectro de absorção na região do infravermelho, análises elementar e termogravimétrica, foram feitas medidas magnéticas e de espectroscopia Mössbauer. Com base nos dados destas técnicas, a composição de P1 foi proposta como sendo de  $[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$ ,  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(\text{TPA})_2]\text{Cl}_2$  e  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , na proporção de 1:2/5:1/5 em mol. Os dados de espectroscopia Mössbauer foram de grande importância na caracterização de P1, visto que ela possibilitou a identificação de três sítios diferentes do íon metálico  $\text{Fe}^{3+}$ , bem como relacionar a proporção entre eles. Foi possível comparar os valores dos parâmetros Mössbauer com os dados da literatura, permitindo assim definir as espécies presentes na amostra.

Foi possível analisar os dados das medidas magnéticas, mesmo com a presença de outras espécies em P1 devido à contribuição apenas diamagnética destas. O valor experimental da magnetização de saturação,  $M_S = 2,50 \text{ N}\beta$ , não corresponde aos valores calculados para os diferentes estados possíveis do íon  $\text{Fe}^{3+}$ . Este fato indica a possibilidade de que o íon  $\text{Fe}^{3+}$  esteja em um estado intermediário entre *spin* 1/2 e 3/2. Outro indício do estado intermediário do  $\text{Fe}^{3+}$  é o valor encontrado para  $\chi_M T$  à temperatura do ambiente, igual a  $4,12 \text{ emu K mol}^{-1}$ , que está muito próximo ao calculado para o  $\text{Fe}^{3+}$   $S = 3/2$  ( $4,125 \text{ emu K mol}^{-1}$ ). Assim, conclui-se que a hipótese mais provável é aquela de  $S = 3/2$  para os íons  $\text{Fe}^{3+}$  na temperatura do ambiente com conversão de *spin* à medida que a amostra é resfriada. Esta conversão para  $S = 1/2$  é devida ao aumento do desdobramento do campo cristalino ocasionada pelo resfriamento. Não se observa uma “transição de *spin*” o que está em acordo com a proposta de um composto não polimérico.

A presença de subprodutos nas reações relatadas neste capítulo deixa claro que novos testes devem ser feitos a fim de aumentar a formação dos compostos esperados. Pode-se pesquisar o efeito do solvente ou de grupos ligados ao opba ou ao TPA na formação dos compostos.

## V.6 - Referências

1. Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. *Mössbauer Spectroscopy*; Chapman and Hall Ltd: London, 1971.
2. Stevens, J. G.; Khasanov, A. M.; Miller, J. W. B.; Pollak, H.; Li, Z. *Mössbauer Mineral Handbook*; Mössbauer Effect Data Center: Asheville, 2002.
3. Floquet, S.; Simaan, A. J.; Riviere, E.; Nierlich, M.; Thuery, P.; Enslin, J.; Gutlich, P.; Girerd, J. J.; Boillot, M. L. *Dalton Transactions* **2005**, 1734-1742.
4. Hazell, A.; Jensen, K. B.; McKenzie, C. J.; Toftlund, H. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 3127-3134.
5. Dong, Y. H.; Fujii, H.; Hendrich, M. P.; Leising, R. A.; Pan, G. F.; Randall, C. R.; Wilkinson, E. C.; Zang, Y.; Que, L.; Fox, B. G.; Kauffmann, K.; Munck, E. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 2778-2792.
6. Zheng, H.; Zang, Y.; Dong, Y. H.; Young, V. G.; Que, L. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 2226-2235.
7. Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993.
8. Ruffer, T.; Brauer, B.; Powell, A. K.; Hewitt, I.; Salvan, G. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 3475-3483.

## ***Capítulo VI***

### ***Nanopartículas de Ferridrita***

A ferridrita é um oxihidróxido de  $\text{Fe}^{3+}$  que apresenta baixa cristalinidade e composição química variável (a fórmula mais comum é  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , mas podem ser encontradas variações mais complexas como  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>1</sup> Este mineral possui comportamentos magnéticos interessantes que têm sido estudados por vários autores como, por exemplo, relaxação superparamagnética e antiferromagnetismo<sup>2</sup>. Além disso, as nanopartículas de óxido de ferro mostram-se de grande interesse devido ao seu potencial para aplicação em biomedicina, onde características como baixa toxicidade e a saturação de um momento magnético elevado são cruciais.<sup>3</sup>

Neste capítulo será apresentado o estudo das propriedades físicas de nanopartículas de ferridrita (**NF**) preparadas em outro trabalho<sup>4</sup>, a partir da reação entre os precursores de nanomagnetos moleculares  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$  e  $\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .<sup>5</sup>

Embora não seja um nanomagneto molecular, a ferridrita apresenta características muito interessantes que merecem ser discutidas. Além disso, as técnicas utilizadas na caracterização magnética da ferridrita e de materiais moleculares são as mesmas, o que torna este capítulo uma ferramenta a mais para o entendimento de alguns comportamentos magnéticos.

O composto **NF**, foi inicialmente estudado por espectroscopia Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$ . Esta técnica, que se constitui numa ferramenta chave para estudar compostos contendo ferro, fornece informações sobre os estados de oxidação, ambiente cristalográfico (coordenação tetraédrica ou octaédrica) e propriedades magnéticas.<sup>6</sup> Para um maior entendimento das propriedades magnéticas de **NF** foram realizadas medidas magnéticas dc (magnetização em função da temperatura) e ac (suscetibilidade magnética em campo alternado em função da temperatura).

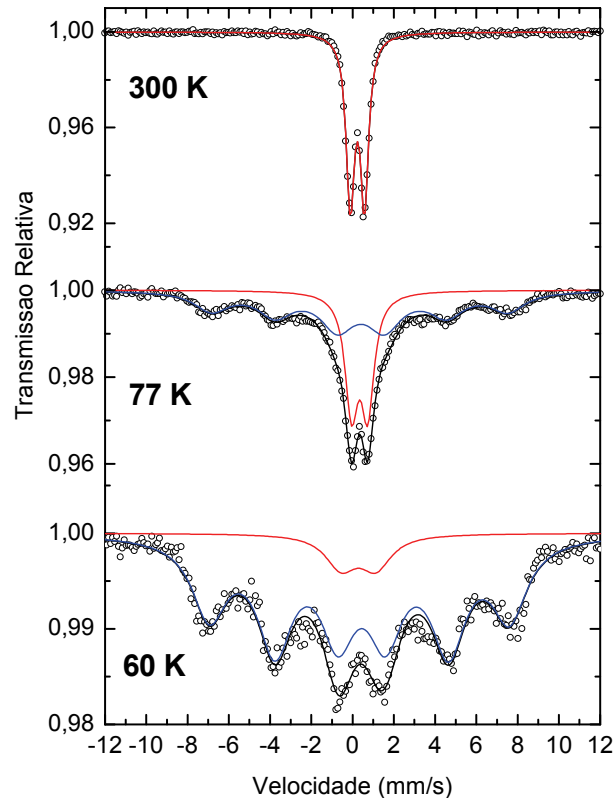
## VI.1 – Resultados e Discussão

### VI.1.1 – Medidas de espectroscopia Mössbauer

A Figura VI.1 mostra os espectros Mössbauer de **NF** medidos a 300 K, 77 K e 60 K. Os parâmetros hiperfinos Mössbauer, resultantes dos ajustes propostos, estão apresentados na Tabela VI.1. Em temperatura ambiente, o espectro Mössbauer é constituído de um duplete com deslocamento isomérico ( $0,39 \text{ mm s}^{-1}$ ) e desdobramento quadrupolar ( $0,69 \text{ mm s}^{-1}$ ) característicos de nanopartículas de ferridrita em regime superparamagnético.<sup>2,7</sup> Nesse caso, a rápida relaxação do momento magnético das partículas faz com que a interação magnética entre elas seja na média igual a zero. Assim, o espectro Mössbauer obtido consiste em um duplete como o observado para a amostra **NF**.

Os espectros obtidos em 77 K e 60 K foram ajustados com um duplete e um sexteto. A presença deste último deve-se ao surgimento de um campo magnético hiperfino ocasionado pelo bloqueio do momento magnético das nanopartículas de **NF**. Os níveis nucleares de  $^{57}\text{Fe}$ , átomo sonda contido na amostra de **NF**, são desdobrados pelas interações magnéticas resultando em um espectro Mössbauer com seis linhas. Os campos magnéticos observados a 77 K e a 60 K, respectivamente, 44 T e 45 T, estão de acordo com os valores encontrados na literatura para a ferridrita.<sup>7,8</sup>





**Figura VI.1-** Espectros Mössbauer de **NF** coletados a 300 K, 77 K e 60 K. As linhas azuis e as vermelhas representam o ajuste proposto.

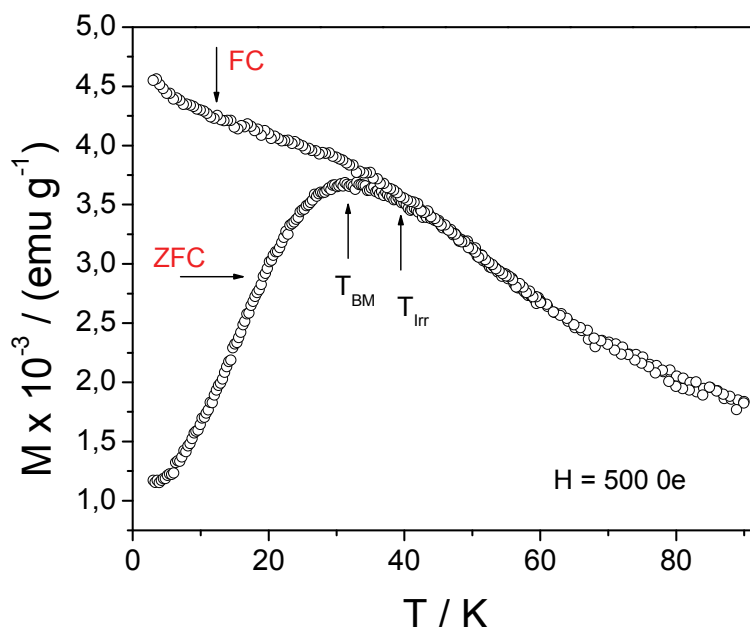
A análise dos espectros da Figura VI.1 mostra que com o abaixamento da temperatura a área relativa do dupletto (estado superparamagnético) diminui enquanto que a área relativa do sexteto (partículas bloqueadas) aumenta. Este comportamento pode ser atribuído à presença de nanopartículas de tamanhos diferentes cujo bloqueio dos momentos magnéticos ocorre em temperaturas distintas. A área relativa dos dupletos a 70 e 60 K mostra que 35 e 10% das nanopartículas de **NF** encontram-se em regime superparamagnético, respectivamente.

**Tabela VI.1-** Parâmetros Hiperfinos Mössbauer de **NF**, sendo  $\delta$  = deslocamento isomérico em relação ao  $\alpha\text{Fe}$ ,  $\Delta$  = desdobramento quadrupolar,  $\varepsilon$  = deslocamento quadrupolar,  $B_{hf}$  = campo magnético hiperfino,  $AR$  = área relativa dos sub-espectros

Temperatura / K	$\delta$ / mm s <sup>-1</sup>	$\Delta$ / mm s <sup>-1</sup>	$\varepsilon$ / mm s <sup>-1</sup>	$B_{hf}$ / T	$AR$ / %
300	0,39	0,69			
77	0,45	0,79			35
	0,48		-0,05	44	65
60	0,42	1,69			10
	0,49		-0,1	45	90

### VI.1.2 – Medidas de Magnetização

As curvas de magnetização em função da temperatura para **NF**, realizadas nos modos *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC) são mostradas na Figura VI.2. A curva ZFC foi obtida resfriando-se a amostra de 300 K até 2 K, em campo zero, e então, medindo-se a magnetização em função do aumento da temperatura com um campo magnético constante de 500 Oe. Em seguida, a amostra foi novamente resfriada até 2 K, com o mesmo campo, e a magnetização foi medida aumentando-se a temperatura de 2 K até 300 K resultando na obtenção da curva FC.



**Figura VI.2** – Curvas de Magnetização FC e ZFC em função da temperatura para **NF**.

A temperatura de bloqueio dos *spins* ( $T_B$ ), ou seja, temperatura acima do qual um sistema comporta-se como um superparamagneto, está relacionada com o aparecimento de um pico na curva ZFC.<sup>8,9</sup> Entretanto, os valores de  $T_B$  são dependentes do volume de cada partícula. Assim, quando se trata de sistemas reais, que podem apresentar uma distribuição de tamanhos de partículas, também pode ser encontrada uma distribuição de  $T_B$ .<sup>9</sup> A curva ZFC para **NF** exibe um máximo em 32 K que é a temperatura de bloqueio média das nanopartículas ( $T_{BM}$ ).

O volume médio das nanopartículas de **NF** foi calculado, usando-se a  $T_{BM}$  através da seguinte equação:<sup>10,11</sup>

$$V = 25 \frac{k_B T_B}{K} \quad \text{Eq. VI.1}$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $K$  é a constante de anisotropia uniaxial e  $V$  é o volume da partícula. Para isto, usou-se uma constante de anisotropia igual a  $1,7 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$ , valor relatado na literatura para partículas de ferridrita com diâmetro de aproximadamente 5 nm.<sup>12</sup> Assim, considerando-se partículas de forma esférica, encontrou-se um volume médio de  $6,50 \times 10^{-26} \text{ m}^3$ , ou seja, nanopartículas com diâmetro médio de 5 nm.

O encontro entre as curvas ZFC e FC ocorre em uma temperatura correspondente ao bloqueio das maiores nanopartículas, denominada de temperatura irreversível ( $T_{irr}$ ).<sup>9</sup> O valor de  $T_{irr}$  para **NF** foi de 35 K, a proximidade entre os valores de  $T_{BM}$  e  $T_{irr}$  indica uma estreita distribuição de tamanhos de partículas.<sup>8</sup> Esta é uma característica desejável para o uso de nanopartículas superparamagnéticas em agentes de contraste e em tratamentos de câncer por hipertermia magnética.

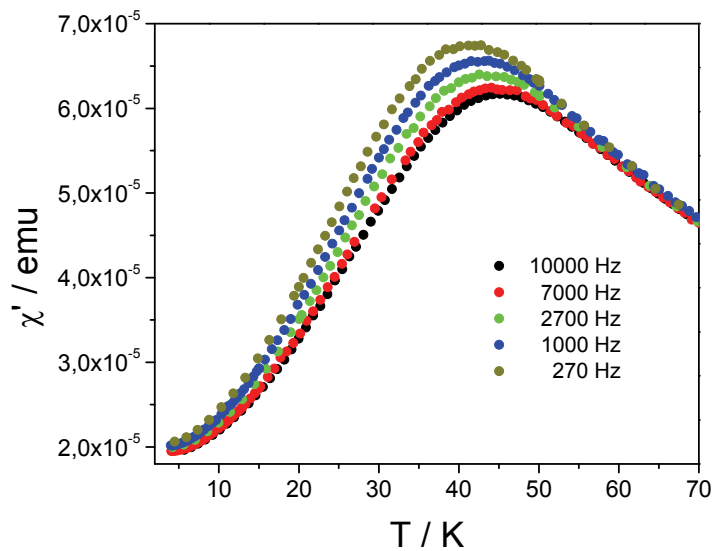
### VI.1.3 – Medidas de Suscetibilidade Magnética

As medidas de suscetibilidade magnética dinâmica de **NF** (Figura VI.3) foram realizadas com a aplicação de um campo magnético oscilante de 15 Oe e freqüências na faixa de 10 Hz a 10 kHz. A componente real da suscetibilidade ( $\chi'$ ) exibe o comportamento esperado para sistemas superparamagnéticos, ou seja, a ocorrência de um máximo em uma temperatura e o deslocamento deste para valores mais altos com o aumento da freqüência. Materiais que apresentam este tipo de

dependência com a frequência são geralmente ajustados com a lei de Néel-Arrhenius,<sup>13-15</sup>

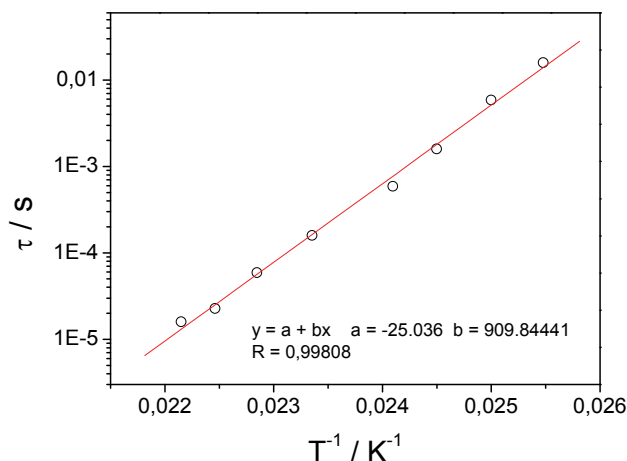
$$\tau = \tau_0 \exp \frac{K V}{k_B T} \quad \text{Eq. VI.2}$$

onde  $\tau_0$  é o tempo de relaxação característico,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $K$  é a constante de anisotropia uniaxial e  $V$  é o volume da partícula.



**Figura VI.3** – Variação de  $\chi'_{ac}$  em função da temperatura para **NF** com frequências na faixa de 270 Hz a 10000 Hz.

O valor  $\tau_0$ , estimado através do gráfico do logaritmo neperiano do tempo de relaxação ( $\tau$ ) em função do inverso da temperatura de bloqueio (Figura VI.4), foi igual a  $10^{-25}$  s. Embora o tempo de relaxação para **NF** tenha exibido uma dependência exponencial com a temperatura, o valor encontrado de  $\tau_0$  é muito menor do que o esperado para sistemas superparamagnéticos ( $\tau_0 = 10^{-9} - 10^{-11}$  s). A presença de um tempo de relaxação característico tão pequeno já foi relatada na literatura e indica a ocorrência de interação entre as nanopartículas de **NF**.<sup>16,17</sup>



**Figura VI.4** – Logaritmo neperiano do tempo de relaxação magnética  $\tau$  em função do inverso da temperatura de bloqueio para NF.

## VI.2 – Considerações Finais

Neste trabalho foi descrita a caracterização magnética de nanopartículas de ferridrita, obtidas através do uso de precursores de nanomagnetos moleculares. Dados de espectroscopia Mössbauer foram importantes para identificar a espécie presente na amostra bem como mostrar a ocorrência de superparamagnetismo. Usando-se medidas de magnetização dc foi possível estimar a temperatura média na qual ocorre a transição de uma fase superparamagnética para uma fase onde ocorre o bloqueio das nanopartículas, igual a 32 K. Além disso, verificou-se que as nanopartículas de **NF** apresentam um diâmetro médio igual a 5,0 nm. Cabe ressaltar que NF apresenta uma estreita distribuição de tamanhos de partículas que foi observada através das medidas de magnetização dc.

Usando-se medidas de magnetização ac foi possível calcular a suscetibilidade magnética dinâmica para diferentes frequências de alternância do campo magnético, e a partir destas medidas foi identificado o tempo de relaxação das nanopartículas  $\tau_0$ , igual a  $10^{-25}$  s.

A importância das nanopartículas de ferridrita pode ser destacada frente à possibilidade de sua aplicação em biomedicina, especificamente para ser usada em agentes de contraste e tratamento de câncer por hipertermia magnética. O tamanho das partículas é muito importante pois pode influenciar bastante nas suas propriedades físico-químicas e farmacocinéticas. Estudos mostram que agentes

superparamagnéticos constituídos de nanopartículas de óxido de ferro com tamanho entre 3 e 10 nm são altamente efetivas no uso em imagem por ressonância magnética.<sup>18,19</sup> O tamanho das partículas de ferridrita obtidas de acordo com o procedimento supracitado, igual a 5,0 nm e a estreita distribuição de tamanhos de partículas, mostra o potencial de sua utilização para este fim.

## VI.3 – Referências

1. Pannalal, S. J.; Crowe, S. A.; Cioppa, M. T.; Symons, D. T. A.; Sturm, A.; Fowle, D. A. *Earth and Planetary Science Letters* **2005**, *236*, 856-870.
2. Berquo, T. S.; Banerjee, S. K.; Ford, R. G.; Penn, R. L.; Pichler, T. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **2007**, *112*, 12.
3. Lima, E.; Arelaro, A. D.; Rechenberg, H. R.; Duarte, E. L.; Itri, R.; Cavelius, C.; Shen, H.; Mathur, S.; Goya, G. F. *Physica B-Condensed Matter* **2008**, *403*, 4156-4159.
4. Souza, G. P. d., Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
5. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6738-6745.
6. Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
7. Murad, E.; Cashion, J. *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Utilization*; Springer: New York, 2004.
8. Duarte, E. L.; Itri, R.; Lima, E.; Baptista, M. S.; Berquo, T. S.; Goya, G. F. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5549-5555.
9. Cangussu, D.; Nunes, W. C.; Correa, H. L. D.; Macedo, W. A. D.; Knobel, M.; Alves, O. L.; Souza, A. G.; Mazali, I. O. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 7.
10. Cullity, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*; Addison-Wesley Publishing Company: Massachusetts, 1972.
11. Chantrell, R. W.; Elhilo, M.; Ogrady, K. *Ieee Transactions on Magnetics* **1991**, *27*, 3570-3578.
12. Rodmacq, B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1984**, *45*, 1119-1127.
13. Néel, L. *Annales Geophysicae (C.N.R.S.)* **1949**, *5*, 99-136.
14. Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 1760-1763.
15. Novak, M. A.; Folly, W. S. D.; Sinnecker, J. P.; Soriano, S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2005**, *294*, 133-140.
16. Dormann, J. L.; Fiorani, D.; Tronc, E. In *Advances in Chemical Physics, Vol 98*; John Wiley & Sons Inc: New York, 1997; Vol. 98, p 283-494.
17. Dormann, J. L.; Fiorani, D.; Tronc, E. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, *202*, 251-267.
18. Bonnemain, B. *Journal of Drug Targeting* **1998**, *6*, 167-174.
19. Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Duguet, E. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 2161-2175.

## ***Capítulo VII***

### ***Conclusões e Perspectivas***



Neste trabalho foram descritos procedimentos planejados para a obtenção de nanomagnetos moleculares com controle do tamanho das espécies. Foram utilizados, para a formação dos blocos centrais, os compostos  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  e o trinuclear  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]^{2-}$ . Para o controle do crescimento das moléculas foram utilizados compostos contendo o ligante de terminação TPA coordenado aos íons metálicos Fe(III), Co(II) ou Mn(II). Foi possível então a obtenção de quatro sólidos, P1, P2, P3 e P4.

As análises físico-químicas levaram a proposição de que a composição de P1 seja do composto trinuclear  $[\{\text{Fe}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}(\text{opba})]\text{Cl}_4$ , de  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(\text{TPA})_2]\text{Cl}_2$  e  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  na proporção de 1:2/5:1/5 em mol. Os dados de espectroscopia Mössbauer foram de grande importância para identificar quais as espécies mais prováveis na constituição de P1, bem como relacionar a proporção entre elas. O comportamento magnético de P1 foi atribuído somente ao composto trinuclear, visto que as outras espécies apresentam apenas contribuição diamagnética. Os valores de  $\chi_{\text{M}}T$  e de  $M_{\text{S}}$  obtidos experimentalmente foram comparados com os valores calculados. Essa comparação mostra a possibilidade de que os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  estejam num estado intermediário entre *spin* baixo e *spin* alto, pois os valores experimentais estão entre os valores calculados para cada estado. Os dados mostram que a hipótese mais provável é aquela de  $S = 3/2$  para os íons  $\text{Fe}^{3+}$  na temperatura do ambiente com conversão de *spin* para  $S = 1/2$  à medida que a amostra é resfriada. Esta conversão é devida ao aumento do desdobramento do campo cristalino ocasionada pelo resfriamento. Não se observa uma “transição de *spin*” o que está em acordo com a proposta de um composto não polimérico. A curva de  $\chi_{\text{M}}T \times T$  mostra que o composto apresenta interações intermoleculares antiferromagnéticas abaixo de 14 K.

Para os outros sólidos obtidos, as análises levaram à proposições preliminares de fórmulas químicas. Para uma melhor determinação é necessária a realização de outras análises. Os dados permitiram propor que P2 seja constituído de  $[\{\text{Co}(\text{TPA})\}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{CoCl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , P3 de  $[\{\text{Mn}(\text{TPA})\}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{MnCl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e P4 de  $[\{\text{Co}(\text{TPA})\}_2\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$  e  $[\text{CoCu}(\text{opba-dN})]_n$ .

Como perspectivas, é preciso propor a variação de alguns fatores experimentais para reduzir a formação dos subprodutos observados neste trabalho, bem como observar a influência no comportamento magnético devido às interações

intermoleculares. Alguns desses fatores podem ser a variação de solventes utilizados nos procedimentos, a introdução de grupos funcionais nos ligantes opba e TPA e a variação do contra-íon utilizado. A caracterização magnética dos compostos P2, P3 e P4, bem como a obtenção de monocristais de todos os compostos também se fazem necessárias, para estudos da correlação entre estruturas e propriedades.

O uso do composto trinuclear  $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]^{2-}$  como bloco construtor de magnetos moleculares também abre novos caminhos para a obtenção de estruturas mais complexas, com maior número de núcleos portadores de *spin*. Neste trabalho ele foi utilizado para a obtenção de um composto pentanuclear, mas ele pode ser utilizado também para a formação de unidades maiores, com as quais se espera um aumento das temperaturas de bloqueamento e avanços na direção de um futuro emprego em novas tecnologias.

A outra parte deste trabalho que se constituiu no estudo das propriedades magnéticas de ferridrita contribui para um melhor entendimento de algumas propriedades magnéticas como antiferromagnetismo e superparamagnetismo. As técnicas utilizadas para sua caracterização são muito importantes para o estudo de vários tipos de compostos magnéticos. A nova rota para a obtenção de nanopartículas de ferridrita, a partir de precursores de nanomagnetos moleculares, mostra-se interessante pois são obtidas partículas com uma estreita distribuição de tamanho. Isso foi verificado através das medidas de magnetização dc, indicando um diâmetro médio das nanopartículas igual a 5 nm. Essa é uma característica desejável para aplicação de agentes superparamagnéticos no uso em imagem por ressonância magnética, além da possibilidade de sua utilização no tratamento de câncer por hipertermia magnética.

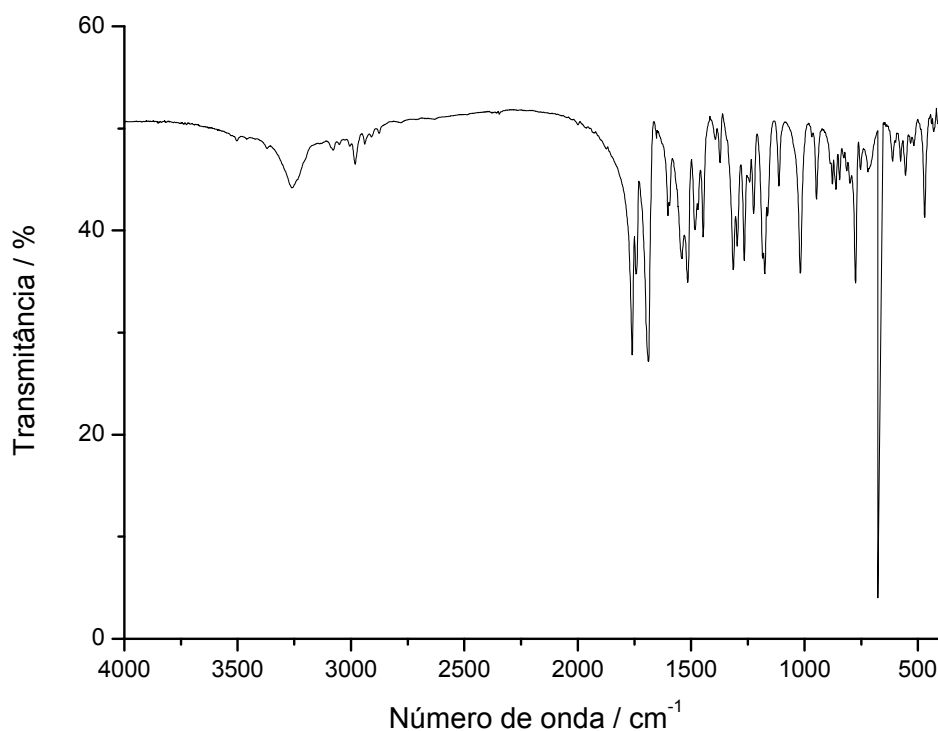
# ***Anexos***

## Anexo I – Caracterização do pré-ligante Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba)

A caracterização de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba) foi realizada utilizando-se técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia por absorção na região do infravermelho (IV) e ponto de fusão.

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

Na Figura A.I.1 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba) e na Tabela A.I.1 é apresentada a atribuição das principais bandas.

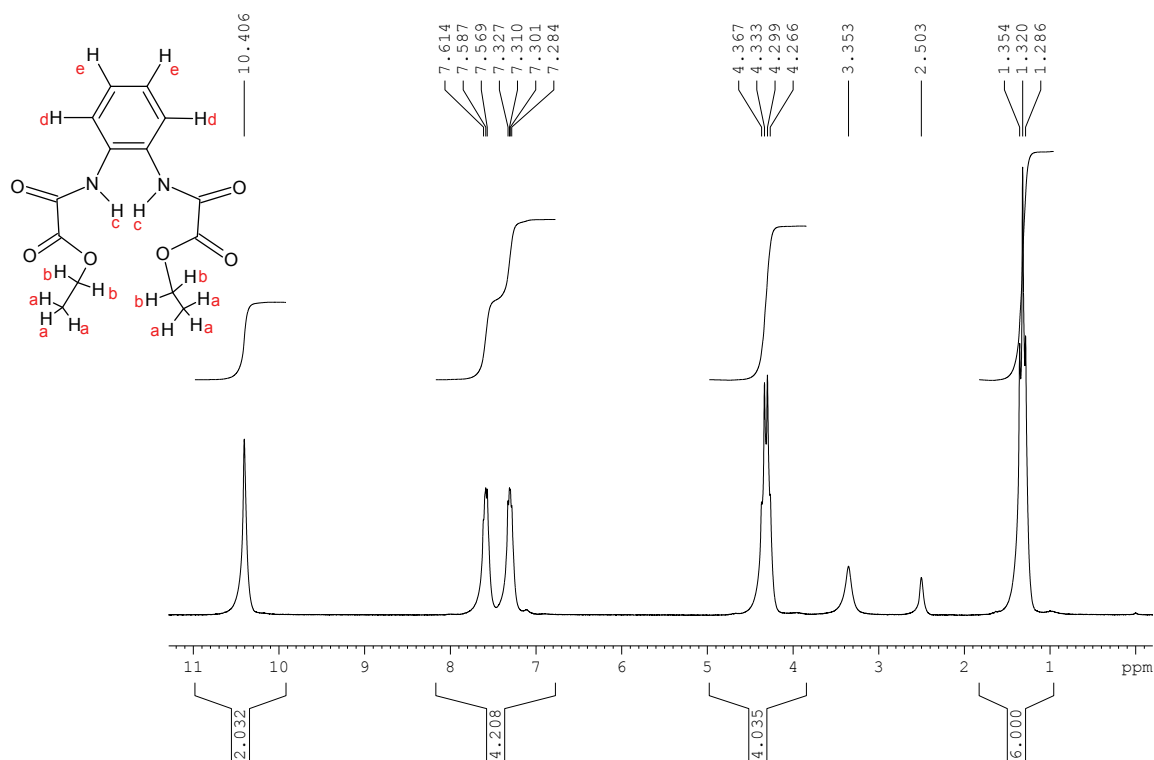


**Figura A.I.1** – Espectro de absorção na região do infravermelho de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba)].

**Tabela A.I.1** – 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	Amidas secundárias / ν N-H
3080-2900	ν C-H de aromático
1763	ν de C=O de éster
1687	ν de C=O de amida
1500-1550	ν C=C de anel aromático
1300-1000	ν C-O
1180	ν assimétrico de O-C=C
1262	δ N-H
750	δ fora do plano de C-H de aromático
673	δ assimétrica CH <sub>2</sub>

A Figura A.I.2 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.I.2 estão relacionados os hidrogênios do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.

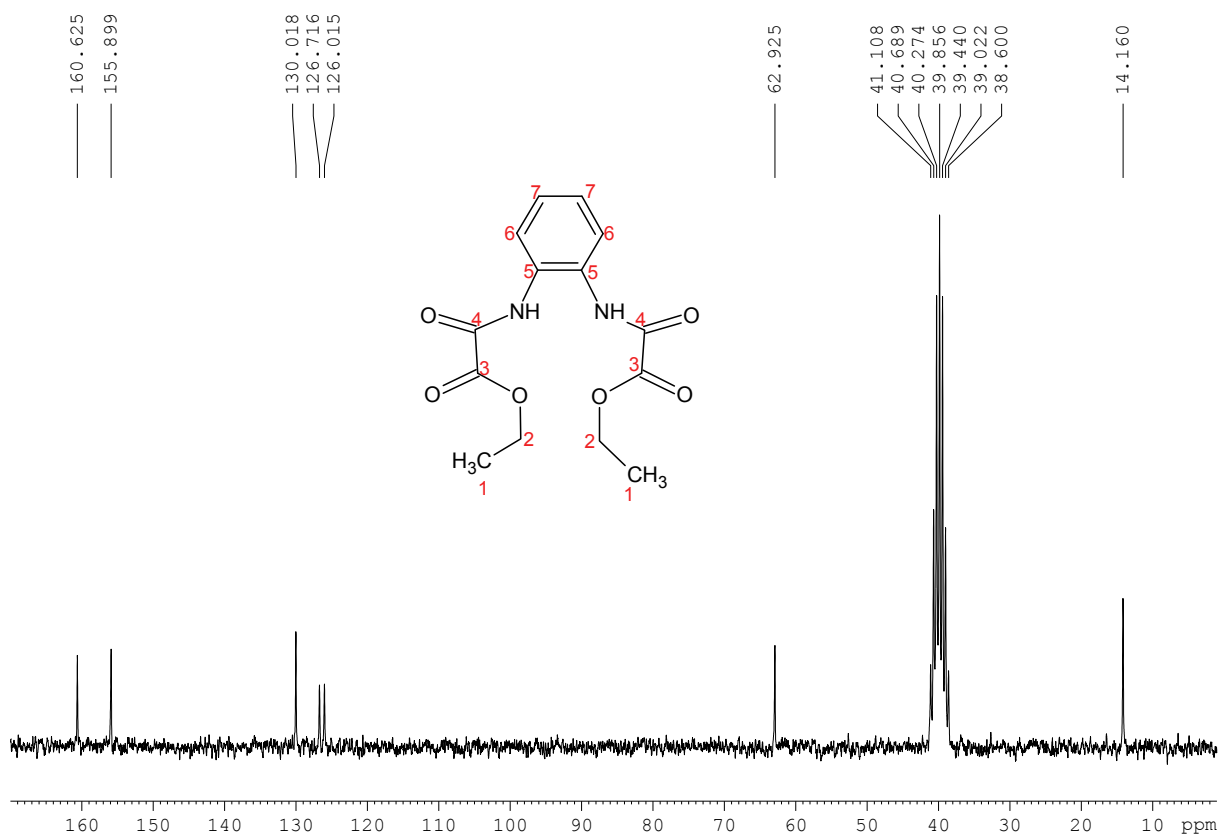


**Figura A.I.2** – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba)].

**Tabela A.I.2** – Deslocamentos químicos dos hidrogênios de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba)] no espectro de RMN de <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> )	4,31
Hidrogênios “e” (anel aromático)	7,31
Hidrogênios “d” (anel aromático)	7,59
Hidrogênios “c” (grupo NH)	10,41

A Figura A.I.3 mostra o espectro de RMN de <sup>13</sup>C de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba). Na Tabela A.I.3 estão relacionados os carbonos do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.



**Fig. A.I.3** – Espectro de RMN de <sup>13</sup>C de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba)].

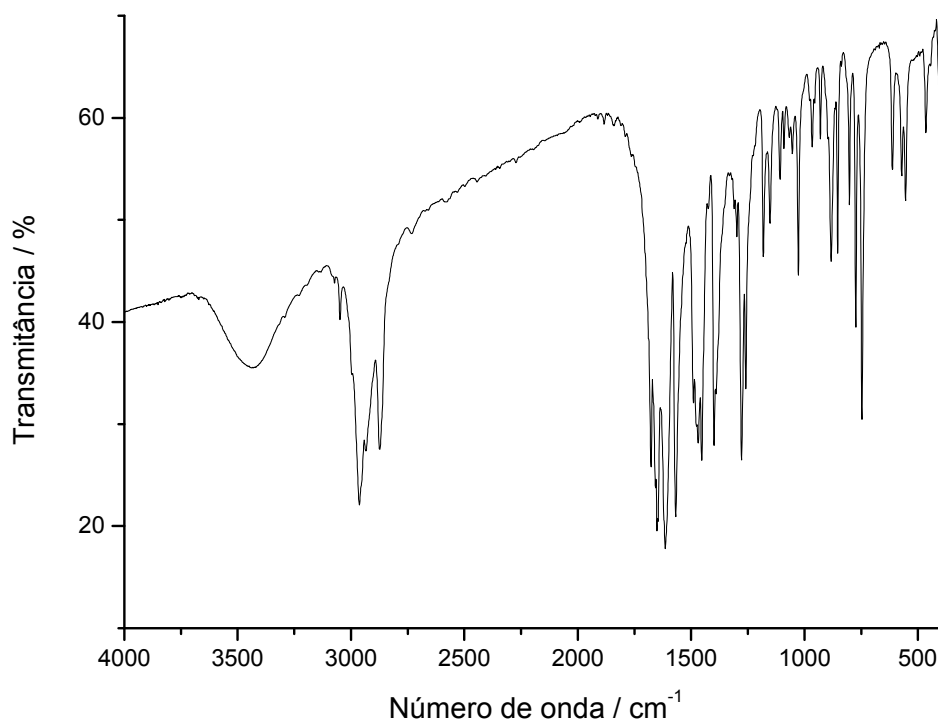
**Tabela A.I.3** – Deslocamentos químicos dos carbonos de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba)] no espectro de RMN de <sup>13</sup>C

<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 II – Caracterização dos precursores $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$

### Anexo II.1 – Precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$



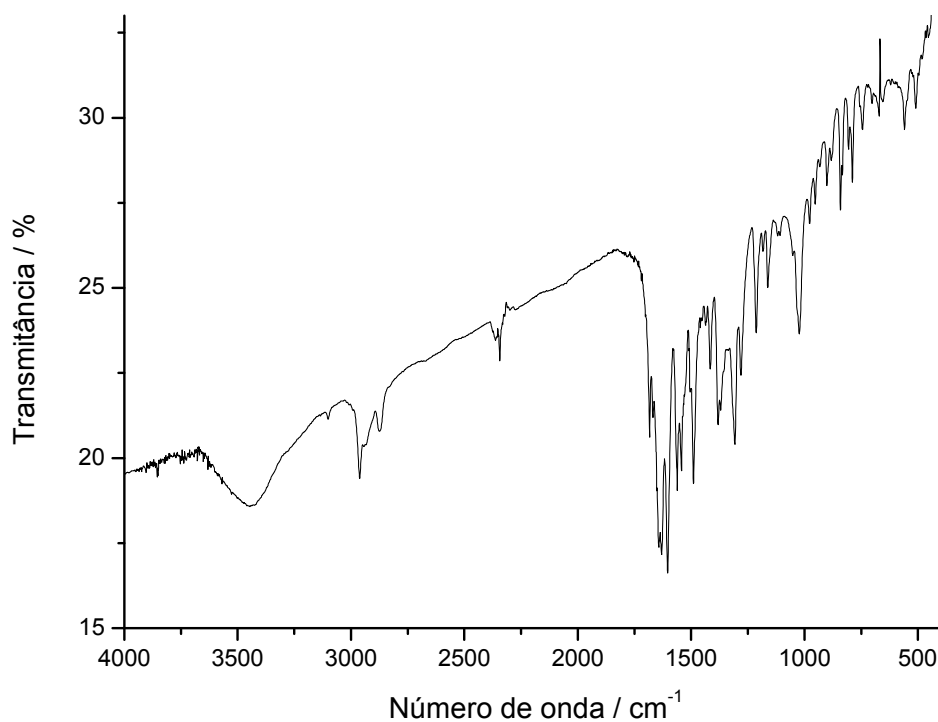
**Figura A.II.1** – Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ .

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

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3048-2875	$\nu$ C-H aromático
1650	$\nu$ de C=O de éster
1612	$\nu$ de C=O de amida
1400	$\nu$ de C=C de anel aromático
1300 a 1000	$\nu$ C-O
780	$\delta$ fora do plano de C-H de aromático
661	$\delta$ assimétrica de C-H <sub>2</sub>



## Anexo II.2 – Precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$



**Figura A.II.2** – Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$ .

**Tabela A.II.2** – Atribuição das principais bandas do precursor  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$  no espectro de IV

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3101	$\nu$ C–H aromático
2963-2874	$\nu$ C–H alifático
1683-1604	$\nu$ de C=O de éster e amida
1561-1490	$\nu$ assimétrico de $\text{ArNO}_2$ (N=O)
1416	$\nu$ simétrico de $\text{ArNO}_2$ (N=O)
1307	$\nu$ N–Ar– $\text{NO}_2$
1213	$\nu$ C–O
1023	$\nu$ de S=O de DMSO
789	$\delta$ fora do plano de C-H de aromático

## Anexo III – Cálculo da suscetibilidade diamagnética para o sólido P1

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 a composição de P1 igual a  $[\{Fe(TPA)\}_2Cu(opba)]Cl_4 + 2/5[Fe_2(\mu-O)_2(TPA)_2]Cl_2 + 1/5\alpha Fe_2O_3 + 4H_2O$ .

### $[\{Fe(TPA)\}_2Cu(opba)]Cl_4$

Fórmula –  $C_{46}H_{40}Cl_4CuFe_2N_{10}O_6$

$$46 C = 46 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -276 \cdot 10^{-6}$$

$$40 H = 40 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -117 \cdot 10^{-6}$$

$$4 Cl^- = 4 \times (-23,4 \cdot 10^{-6}) = -93,6 \cdot 10^{-6}$$

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

$$2 Fe^{3+} = 2 \times (-10,0 \cdot 10^{-6}) = -20,0 \cdot 10^{-6}$$

$$2 N = 2 \times (-5,57 \cdot 10^{-6}) = -11,1 \cdot 10^{-6}$$

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

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

$$4 O \text{ (carbonila)} = 4 \times (-1,70 \cdot 10^{-6}) = -6,80 \cdot 10^{-6}$$

$$2 O \text{ (éter)} = 2 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -9,22 \cdot 10^{-6}$$

$$36 C \text{ (aromático)} = 36 \times (-0,24 \cdot 10^{-6}) = -8,64 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Sub-total} = -584 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$

### $[Fe_2(\mu-O)_2(TPA)_2]Cl_2$

Fórmula –  $C_{36}H_{36}Cl_2Fe_2N_8O_2$

$$36 C = 36 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -216 \cdot 10^{-6}$$

$$36 H = 36 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -105 \cdot 10^{-6}$$

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

$$2 Fe^{3+} = 2 \times (-10,0 \cdot 10^{-6}) = -20,0 \cdot 10^{-6}$$

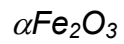
$$2 N = 2 \times (-5,57 \cdot 10^{-6}) = -11,1 \cdot 10^{-6}$$

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

$$2 O \text{ (éter)} = 2 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -9,22 \cdot 10^{-6}$$

$$30 \text{ C (aromático)} = 30 \times (-0,24 \cdot 10^{-6}) = -7,20 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Sub-total} = 2/5 \times -444 \cdot 10^{-6} = -177,6 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$



$$2 \text{ Fe}^{3+} = 2 \times (-10,0 \cdot 10^{-6}) = -20,0 \cdot 10^{-6}$$

$$3 \text{ O}^{2-} = 3 \times (-7,0 \cdot 10^{-6}) = -21,0 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Sub-total} = 1/5 \times -41,0 \cdot 10^{-6} = -8,2 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$



$$4 \times -13,0 \cdot 10^{-6} = -52 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$

$$\text{Total} = (-584 \cdot 10^{-6}) + (-177,6 \cdot 10^{-6}) + (-8,2 \cdot 10^{-6}) + (-52 \cdot 10^{-6}) = -822 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$

## **Anexo IV – Produção Científica**

### **Anexo IV.I – Trabalhos Publicados em Anais de Congressos**

1. Souza, G.P.; BARROS, Wdeson Pereira; Simões, T.R.G.; Novak, M.A.; Ardisson, J.D.; Stumpf, H.O. Síntese e Caracterização de Nanomagnetos Moleculares. In: II Encontro do Instituto de Nanotecnologia, 2007, Juiz de Fora. Anais do II Encontro do Instituto de Nanotecnologia, 2007. v. 1.

2. Souza, G.P.; BARROS, Wdeson Pereira; Stumpf, H.O.; Novak, M.A. Mössbauer e Magnetismo de Nanopartículas de Ferridrita obtidas por meio de Precursores de Magnetos Moleculares. In: VI Escola Brasileira de Magnetismo, 2007, Niterói. Anais da VI Escola Brasileira de Magnetismo, 2007. v. 1.

3. Souza, G.P.; BARROS, Wdeson Pereira; Simões, T.R.G.; Novak, M.A.; Stumpf, H.O. Ferrihydrite Nanoparticles Obtained From Molecule-based Magnets Precursors. In: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - BMIC, 2008, Foz do Iguaçu. Abstracts of the XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - BMIC, 2008. v. 1.

Reapresentado no III Encontro do Instituto de Nanotecnologia, 2008, Belo Horizonte. Anais do III Encontro do Instituto de Nanotecnologia, 2008. v. 1.