

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

Wallace Doti do Pim

**COMPLEXOS À BASE DE LIGANTES DO TIPO
OXAMATO: ESTRATÉGIA
METALLOSSUPRAMOLECULAR NO
DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS
MOLECULARES E HÍBRIDOS CONTENDO
NANOTUBOS DE CARBONO DE POUCAS
PAREDES**

Belo Horizonte
2016

UFMG / ICEx. DQ. 1182^a

T. 533^a

Walace Doti do Pim

**COMPLEXOS À BASE DE LIGANTES DO TIPO
OXAMATO: ESTRATÉGIA
METALOSSUPRAMOLECULAR NO
DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS
MOLECULARES E HÍBRIDOS CONTENDO
NANOTUBOS DE CARBONO DE POUCAS
PAREDES**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Belo Horizonte

2016

P644c Pim, Wallace Doti do
2016 Complexos à base de ligantes do tipo oxamato
T [manuscrito]: estratégia metalossupramolecular no
desenvolvimento de materiais moleculares e híbridos
contendo nanotubos de carbono de poucas paredes /
Wallace Doti do Pim. 2016.
[xii], 162 f. : il.

Orientador: Humberto Osório Stumpf.
Coorientadora: Cynthia Lopes Martins Pereira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Química
supramolecular - Teses 3. Magnetismo - Teses 4.
Compostos de coordenação - Teses 5. Nanotubos de
Carbono - Teses 6. Raios X - Difração - Teses 7.
Compostos complexos - Teses 8. Materiais - Microscopia
- Teses 9. Raman, Espectroscopia de - Teses I. Stumpf,
Humberto Osório, Orientador II. Pereira, Cynthia Lopes
Martins, Coorientadora III. Título.

CDU 043

"Complexos à Base de Ligantes do Tipo Oxamato: Estratégia Metalossupramolecular no Desenvolvimento de Materiais Moleculares e Híbridos contendo Nanotubos de Carbono de Poucas Paredes"

Walace Doti do Pim

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



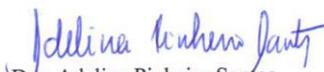
Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador
UFMG



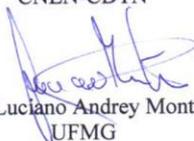
Profa. Cynthia Lopes Martins Pereira - Coorientadora
UFMG



Profa. Célia Machado Ronconi
UFF



Dra. Adelina Pinheiro Santos
CNEN-CDTN



Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG



Profa. Heveline Silva
UFMG

Belo Horizonte, 19 de dezembro de 2016.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, porque acredito em uma força superior que domina a nossas vidas e toda a natureza.

Ao professor Humberto agradeço pela sua dedicação, compreensão e paciência e por me apoiar em vários momentos ao longo desta jornada.

À professora Cynthia agradeço pela coorientação e pelos conselhos e ajudas que vão além da Química.

Agradeço aos meus amigos Tamyris, Ivo e Natália Gabriela, que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço ao Willian pela grande colaboração na difração de monocristais. À Ingrid, agradeço pela parceria no laboratório e pela leitura cuidadosa deste texto. No laboratório ou nos nossos encontros semanais, o apoio de vocês sempre foi muito importante.

Alguns professores e pesquisadores me ajudaram em algumas etapas deste trabalho: Prof. Wdeson (Unicamp), Prof^ª Tatiana Simões (UFPR), Prof. Emerson Pedroso (CEFET-MG), Prof^ª Ana Paula Teixeira (UFMG), Prof. Wallace Nunes (UFF), Prof. Carlos Basílio (UFMG), Dr. Joan Cano, Prof. Miguel Julve e Prof. Francesc Lloret (Universitat de València), Prof. Gustavo Morari (UFABC), Prof. Gustavo Sáfar (UFMG). Obrigado a todos pela imensa contribuição!

Agradeço aos técnicos do Centro de Microscopia da UFMG pela paciência e imensa ajuda na coleta de imagens, ao Alexandre agradeço pela paciência e pela obtenção dos padrões de difração de raios X por policristais. Ao Luciano agradeço pela ajuda com algumas medidas magnéticas.

Agradeço aos amigos Marcos, João, Júlia, Dani, Érica, Natália Vieira, Matheus Castro, Ana Luísa, Leonardo, Capruni, Isabella e Mattheus. Em especial agradeço à Prof^ª Maria Vanda Marinho pelos trabalhos em colaboração que estão em andamento.

Agradeço aos colegas do GRUTAM pelo bom convívio em especial à prof^ª Maria Helena e Tatiana pelas colaborações. Agradeço aos colegas do CEFET-MG em especial à Prof^ª Raquel Mambrini e Prof. Eudes Lorençon pelas colaborações em andamento.

Agradeço ao pessoal da pós-graduação pelo bom convívio e por tornarem os momentos burocráticos mais suaves.

Agradeço ao meu amor, Fernanda, pelo apoio incondicional e por sempre confiar em mim.

Agradeço aos meus familiares por todo o apoio durante esse período.

Agradeço à banca por todas as considerações e contribuições para melhorar este trabalho

*Ao CNPq , à CAPES e à FAPEMIG agradeço pelo investimento nos trabalhos desenvolvidos no
LQMMol.*

Resumo

Neste trabalho, são descritos os compostos heterobimetálicos contendo o ligante edpba^{4-} [H_4edpba = ácido N,N' -2,2'-etilenodifenilenobis(oxâmico)]. O composto $[\text{Mn}_5\text{Cu}_5(\text{edpba})_5(\text{dmsO})_7(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{dmsO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi obtido na sua forma monocristalina, o que permitiu resolver a sua estrutura por difração de raios X. Foram investigadas as propriedades magnéticas deste sistema, que mostraram os centros metálicos acoplados de modo antiferromagnético com $J = -28,1(2) \text{ cm}^{-1}$ levando a um sistema ferrimagnético com *spin* total no estado fundamental igual a 10. O composto $[\text{Co}_6\text{Cu}_6(\text{edpba})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ também teve a sua estrutura elucidada por difração de raios X. As propriedades magnéticas deste sistema foram investigadas, mas ainda não foi possível a construção de um modelo teórico que ajuste o comportamento experimental deste composto.

A investigação dos sistemas contendo o ligante $\text{H}_2\text{edpba}^{2-}$ e os precursores $[\text{Ni}(\text{bipy})]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$ [bipy = 2,2'-bipiridina] também são descritos. Formaram-se três compostos. O sistema mononuclear $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot \text{dmsO}$ teve sua estrutura cristalina resolvida por difração de raios X. Partindo-se deste composto mononuclear de Ni^{II} e de CuCl_2 foi preparado o polímero de coordenação $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{dmsO}\}_n$. Este composto foi obtido na forma de poucos monocristais em meio a um sólido policristalino. Partindo-se do precursor $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$, formou-se o polímero de coordenação similar $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$. Os três compostos tiveram suas estruturas cristalinas resolvidas por difração de raios X. Além disso, as propriedades magnéticas do polímero de coordenação $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ mostram um fraco acoplamento antiferromagnético entre os íons Cu^{II} ($J = -0,40 \text{ cm}^{-1}$).

Foi preparado o precursor $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [bmim = 1-butil-3-metilimidazólio e H_4opba = ácido *orto*-fenilenobis(oxâmico)], o qual foi planejado para interagir com nanotubos de carbono de poucas paredes para o desenvolvimento de compósitos contendo o polímero de coordenação $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$. Os estudos usando espectroscopia Raman mostraram que o polímero de coordenação interage com os nanotubos metálicos independentemente do diâmetro dos tubos, e que há uma interação seletiva deste polímero com os nanotubos semicondutores com diâmetros maiores que ca. 1,47 nm. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão e os estudos por espectroscopia Raman mostraram que o polímero de coordenação provavelmente envolve os nanotubos formando um espiral.

Utilizando o mesmo precursor, $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, preparou-se o composto ferrimagnético heterobimetálico 2D, $(\text{bmim})_2\{\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3\}\cdot 11\text{H}_2\text{O}\cdot \text{dmsO}$. Este foi caracterizado por medidas de magnetização em função da temperatura em diferentes campos, o que revelou a presença de comportamento metamagnético devido às fracas interações antiferromagnéticas interplanares. Foram preparados compósitos contendo 1, 5 e 10% de nanotubos de carbono de poucas paredes na matriz deste composto 2D heterobimetálico. A inserção *in situ* dos nanotubos na matriz do composto foi comprovada por imagens de microscopia eletrônica de transmissão, e as interações complexo-tubo foram investigadas por espectroscopia Raman. Os estudos magnéticos mostraram que a inserção dos nanotubos de carbono na matriz do composto não altera as propriedades magnéticas do magneto molecular.

Palavras-chave: Química Supramolecular, Magnetismo Molecular, Oxamato, Nanotubos de Carbono.

Abstract

In this work the heterobimetallic compounds containing the ligand edpba^{4-} [$\text{H}_4\text{edpba} = N,N'-2,2'$ -ethylenediphenylenebis(oxamic acid)] are described. The compound $[\text{Mn}_5\text{Cu}_5(\text{edpba})_5(\text{dmsO})_7(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{dmsO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ was obtained as a single crystal, allowing to solve its structure by X-ray diffraction. The magnetic properties of this system were investigated, which showed an antiferromagnetic coupling between the metal centers with $J = -28,1(2) \text{ cm}^{-1}$ leading to a ferrimagnetic system with total spin in the fundamental state equal to 10. Compound $[\text{Co}_6\text{Cu}_6(\text{edpba})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ also had its structure elucidated by X-ray diffraction. The magnetic properties of this system were investigated, but the construction of a theoretical model to fit the experimental data of this compound was not possible yet.

The investigation of systems containing the ligand $\text{H}_2\text{edpba}^{2-}$ and the precursors $[\text{Ni}(\text{bipy})]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$ [$\text{bipy} = 2,2'$ -bipyridine] are also described. Three compounds were formed. The mononuclear system $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot \text{dmsO}$ had its structure solved by X-ray diffraction. From this Ni^{II} mononuclear compound and CuCl_2 was prepared the coordination polymer $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{dmsO}\}_n$. This compound was obtained as few single crystals together with a polycrystalline solid. From the precursor $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$, it was formed the similar coordination polymer $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$. The three compounds had their crystal structures solved by X-ray diffraction. Besides, the magnetic properties of the coordination polymer $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ show a weak antiferromagnetic coupling between the Cu^{II} ions ($J = -0,40 \text{ cm}^{-1}$).

It was prepared the precursor $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [$\text{bmim} = 1$ -butyl-3-methylimidazolium and $\text{H}_4\text{opba} = \textit{ortho}$ -phenylenebis(oxamic acid)], which was planned to interact with few-walled carbon nanotubes to develop composites containing the coordination polymer $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$. The studies using Raman spectroscopy showed that the coordination polymer interacts with the metallic nanotubes independently of the tubes diameter, and there is a selective interaction of this polymer with semiconductor nanotubes with diameter higher than *ca.* 1.47 nm. Transmission electron microscopy images and Raman spectroscopy studies showed that the coordination polymer probably involves the nanotubes forming a spiral.

Using the same precursor, $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, it was prepared the 2D-ferrimagnetic heterobimetallic compound, $(\text{bmim})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot \text{dmsO}$. This compound was characterized by magnetization measurements *versus* temperature in different

values of applied magnetic fields, which revealed the presence of a metamagnetic behavior due to the weak antiferromagnetic interactions between the planes. Composites were prepared with 1, 5 and 10% of few-walled carbon nanotubes in the matrix of the 2D heterobimetallic compound. The *in situ* insertion of carbon nanotubes in the matrix of the compound was proved by transmission electron microscopy images, and the complex-tube interactions were investigated by Raman spectroscopy. Magnetic studies showed that the insertion of the tubes in the matrix of the compound did not modify the magnetic properties of the molecule-based magnet.

Keywords: Supramolecular Chemistry, Molecular Magnetism, Oxamato, Carbon Nanotubes.

Lista de Abreviações

AA – Absorção Atômica

bipy – 2,2'-bipiridina

bmim⁺ – cátion 1-butil-3-metilimidazólio

Bu₄N⁺ – cátion tetra(*n*-butil)amônio

Bu₄NOH – hidróxido de tetra(*n*-butil)amônio

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CGS – Sistema de unidades a base de centímetro-grama-segundo

CHN – experimento de dosagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

d – duplete

dd – duplete duplo

d_t – diâmetro do tubo

DFT – *Density Functional Theory*

dmf – dimetilformamida

dmso – dimetilsulfóxido

DTA – *Differential Thermal Analysis*

FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais

FCM – *Field Cooled Magnetization*

FT-IR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

GRUTAM – Grupo de Tecnologias Ambientais

H₄edpba – ácido *N,N'*-2,2'-etilenodifenilenobis(oxâmico)

H₄mpba – ácido *meta*-fenilenobis(oxâmico)

H₄oeo – ácido etileno-*N,N'*-1,2-bis(oxâmico)

H₄opba – ácido *orto*-fenilenobis(oxâmico)

H₄pbaOH – ácido 2-hidróxi-*N,N'*-1,3-propilenobis(oxâmico)

IQ-USP – Instituto de Química da Universidade de São Paulo

IV – Infravermelho

opba – ligante tetraniónico 1,2-fenilenobis(*N*-oxamato)

pH – potencial hidrogeniônico, escala de acidez/basicidade

LabCri – Laboratório de Cristalografia da UFMG

Ln – Lantanoides
LAREMAR – Laboratório de Ressonância Magnética de Alta Resolução
LQMMol – Laboratório de Química dos Materiais Moleculares
m – multiplete
Me-Rad – 2-(4-*N*-metilpiridínio)-4,4,5,5-tetrametilimidazolin-1-oxil-3-óxido
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA – Microscopia de Força Atômica
NTC – Nanotubos de carbono
q – quarteto
RBM – *Radial Breathing Mode*
REM – *Remanent Magnetization*
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
RPE – Ressonância Paramagnética Eletrônica
s – simpleto
SMM – *Single Molecule Magnet*
SQUID – *Superconducting Quantum Interference Device*
t – tripleto
TGA – *Thermogravimetry Analysis* (Análise por Termogravimetria)
thf – Tetraidrofurano
TTTA – ácido (2,2',2''-[1,3,5-triazin-2,4,6-triiltris(tio)]tris-acético
UFABC – Universidade Federal do ABC
UFF – Universidade Federal Fluminense
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais
UFPR – Universidade Federal do Paraná
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Unicamp – Universidade de Campinas
ZFCM – *Zero Field Cooled Magnetization*

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Lista de Abreviações	vii
Sumário	ix
Capítulo I – Introdução	1
Referências.....	4
Capítulo II – Revisão da Literatura	5
II.1 – Materiais moleculares e ligantes flexíveis.....	6
II.2 – Materiais híbridos à base de nanotubos de carbono.....	13
II.3 – Referências.....	16
Capítulo III – Considerações sobre Magnetismo e Medidas Magnéticas	19
III.1 – A origem do magnetismo da matéria.....	20
III.2 – A lei de Curie.....	22
III.3 – Os desvios da lei de Curie: a lei de Curie-Weiss.....	23
III.4 – A natureza e a magnitude do acoplamento magnético.....	26
III.5 – Os diferentes comportamentos de amostras paramagnéticas.....	27
III.6 – Medidas magnéticas.....	29
III.7 – Unidades em magnetismo.....	34
III.8 – Referências.....	35
Capítulo IV – Reagentes e Técnicas experimentais	36
IV.1 – Reagentes e metodologias.....	37
IV.1.1 – Reagentes utilizados sem pré-tratamento.....	37
IV.1.2 – Reagentes utilizados com pré-tratamento.....	37
IV.1.3 – Preparo das suspensões de nanotubos de carbono (NTC).....	38
IV.2 – Técnicas de caracterização.....	38
IV.2.1 – Análise Elementar (CHN e AA).....	38
IV.2.2 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	39
IV.2.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	39

IV.2.4 – Análise Térmica (curvas TGA e DTA)	39
IV.2.5 – Difração de raios X por policristais	39
IV.2.6 – Difração de raios X por monocristal.....	40
IV.2.7 – Espectroscopia Raman.....	40
IV.2.8 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
IV.2.9 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	40
IV.2.10 – Imagens de Microscopia de Força Atômica (MFA)	41
IV.2.11 – Medidas Magnéticas	41
IV.2.12 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	41
IV.3 – Técnicas de Cristalização	42
IV.4 – Referências	44
Capítulo V – Síntese e Caracterização dos Pré-ligantes e Complexos Precursores de Magnetos Moleculares.....	45
V.1 – Parte experimental.....	46
V.1.1 – Síntese do pré-ligante Et ₂ H ₂ (edpba)	46
V.1.2 – Síntese do precursor (Bu ₄ N) ₄ [Cu ₂ (edpba) ₂].....	47
V.1.3 – Síntese do pré-ligante Et ₂ H ₂ (opba)	48
V.1.4 – Síntese do precursor (Bu ₄ N) ₂ [Cu(opba)]	48
V.1.5 – Síntese do precursor (bmim) ₂ [Cu(opba)]·3H ₂ O	49
V.2 – Resultados e Discussão	51
V.3 – Referências.....	52
Capítulo VI – Síntese e Caracterização de Sistemas Heterobimetálicos Contendo o Ligante edpba⁴⁻	54
VI.1 – Parte Experimental.....	55
VI.1.1 – Síntese de [Mn ₅ Cu ₅ (edpba) ₅ (dmsO) ₇ (H ₂ O) ₅]·2dmsO·4H ₂ O (1).....	55
VI.1.2 – Síntese de [Co ₆ Cu ₆ (edpba) ₆ (H ₂ O) ₁₇]·33H ₂ O (2)	56
VI.2 – Resultados e Discussão.....	56
VI.2.1 – Caracterização do composto 1	57
VI.2.2 – Caracterização do composto 2	65
VI.3 – Referências	73
Capítulo VII – Sistemas Contendo os Ligantes H₂(edpba)²⁻ e bipy com Diferentes Dimensionalidades.....	74
VII.1 – Parte Experimental	75

VII.1.1 – Síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot \text{dmsO}$ (3)	75
VII.1.2 – Preparação dos sistemas $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{dmsO}\}_n$ (4) e $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5a)	75
VII.1.3 – Síntese do sistema $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5b).....	76
VII.2 – Resultados e Discussão	76
VII.2.1 – Caracterização do composto 3.....	77
VII.2.2 – Caracterização do composto 4.....	83
VI.2.3 – Caracterização dos compostos 5a e 5b	87
VI.2.4 – Caracterização magnética dos compostos 5a e 5b.....	93
VII.3 – Referências	96
Capítulo VIII – Interação Seletiva do Polímero de Coordenação Heterobimetálico $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$ com Nanotubos de Carbono de Poucas Paredes.....	98
VIII.1– Parte Experimental.....	99
VIII.1.1– Preparação de amostra de nanotubos sem o polímero de coordenação (6).....	99
VIII.1.2– Preparação do compósito à base de NTC com o polímero de coordenação (7)	99
VIII.2– Resultados e Discussão	100
VIII.4 – Referências.....	114
Capítulo IX – Sistema 2D Ferrimagnético $(\text{bmim})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ e Compósitos Contendo Nanotubos de Carbono de Poucas Paredes	116
IX.1– Parte Experimental.....	117
IX.1.1– Síntese do sistema $(\text{bmim})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot \text{dmsO}$ (8)	117
IX.1.2 – Preparação dos compósitos $(\text{bmim})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3/\text{NTC}$	117
IX.2– Resultados e Discussão.....	118
IX.2.1 – Caracterização do composto 8	118
IX.2.2– Caracterização dos compósitos 9-11	121
IX.3 – Caracterização magnética dos sistemas	131
VIII.4 – Referências.....	135
Capítulo X – Conclusões e perspectivas.....	136
Anexos	140
Anexo A – Caracterização do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{edpba})$	141
Anexo B - Caracterização do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$	143
Anexo C - Caracterização do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$	146

Anexo D – Caracterização do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$	149
Anexo E – Caracterização do precursor $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	151
Anexo F – Tabelas de distâncias dos compostos 3, 4 e 5b	153
Anexo G – Caracterização dos compostos 5a e 5b	155
Anexo H – Especificações dos nanotubos de carbono.....	158
Anexo I – Microscopia de força atômica da mica utilizada como suporte na análise do compósito 9.....	159
Anexo J – Produção Científica Durante o Doutorado	159
J.1 – Trabalhos publicados em periódicos	159
J.2 – Resumos publicados em congressos.....	160

Capítulo I

Introdução

Ao longo dos anos, a busca por materiais e dispositivos inteligentes capazes de realizar funções específicas como captar luz para produzir corrente elétrica,^[1] armazenar informações, ou seja, funcionar como um dispositivo de memória,^[2] promover o aumento da interface entre substâncias imiscíveis,^[3] além de várias outras aplicações de interesse tecnológico tem crescido drasticamente. A interdisciplinaridade dessas áreas permite a colaboração de químicos e físicos teóricos e experimentalistas, os quais unem diferentes conhecimentos na busca de sistemas de interesse tecnológico.

As propriedades magnéticas de sistemas metalo-orgânicos podem classificá-los como *magnetos moleculares* dependendo das propriedades que estes materiais apresentam. A principal vantagem desta nova classe de compostos é a possibilidade da combinação do magnetismo com outras características tecnologicamente importantes.^[4-8] Isso é possível, pois as propriedades físicas destes sistemas podem ser modificadas variando-se sua estrutura química *via* manipulação dos ligantes orgânicos.^[9] O *Magnetismo Molecular* é uma área interdisciplinar e a obtenção destes materiais geralmente é feita utilizando-se a estratégia *metalossupramolecular*.

A química supramolecular é a química que vai além da molécula e se baseia em subunidades que são capazes de se autorreconhecerem de maneira bem definida por meio de ligações não covalentes, ou seja, por meio das interações interpartículas. A auto-montagem (*self-assembly*) de sistemas químicos pela estratégia metalossupramolecular baseia-se principalmente nas ligações de hidrogênio (sistemas orgânicos) e algumas ligações covalentes coordenadas (sistemas metalo-orgânicos). Estas duas abordagens de síntese supramolecular exploram a especificidade e a direcionalidade de ligações ou interações relativamente fracas.^[10,11]

A química supramolecular também tem importância crucial no planejamento e preparação de materiais híbridos, os quais são planejados combinando-se diferentes compostos/materiais existentes na busca da sinergia de suas propriedades.^[12]

No início do desenvolvimento de materiais moleculares foram utilizados ligantes orgânicos que apresentavam certa rigidez, ou seja, poucos graus de liberdade rotacional, o que facilitava muito a previsão de estruturas moleculares. Entretanto, ao longo dos anos esta abordagem tornou-se limitada, uma vez que estruturas inesperadas e termodinamicamente desfavoráveis começaram a ser desvendadas *via* emprego de ligantes flexíveis nas sínteses de compostos de coordenação.^[13] As previsões dos compostos formados são quase impossíveis,

principalmente quando se planeja obter compostos contendo mais de um tipo de metal de transição, os chamados *compostos heterometálicos*.

Esta tese aborda os trabalhos desenvolvidos por mim no *Laboratório de Química dos Materiais Moleculares* (LQMMol) de março de 2013 a outubro de 2016. Os objetivos gerais deste trabalho consistem na síntese e caracterização química de sistemas metalo-orgânicos e na preparação de materiais híbridos contendo sistemas heterobimetálicos e nanotubos de carbono (NTC) de poucas paredes.

A preparação dos sistemas aqui descritos foi controlada em relação à dimensionalidade e arquitetura de rede dos materiais moleculares *via* estratégia metalossupramolecular.

Os resultados desta tese foram divididos em duas partes. Na Parte I o foco é a obtenção de complexos monometálicos e heterobimetálicos contendo o ligante flexível H₄edpba [ácido *N,N'*-2,2'-etilenodifenilenobis(oxâmico)], bem como o estudo das propriedades magnéticas dos mesmos. Na Parte II objetiva-se preparar materiais híbridos contendo nanotubos de carbono de poucas paredes e magnetos moleculares heterobimetálicos à base do ligante H₄opba [ácido *N,N'*-1,2-fenilenobis(oxâmico)]. Na abordagem de preparação de materiais híbridos, os objetivos são explorar as propriedades magnéticas destes magnetos em conjunto com as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono, além de estudar quais são as influências dos magnetos nas propriedades dos nanotubos de carbono (NTC) e vice-versa. Para isso, a espectroscopia Raman foi vastamente empregada, uma vez que esta funciona como uma sonda para caracterizar os modos vibracionais dos NTC, os quais podem ser diretamente relacionados às propriedades eletrônicas destes materiais.

Referências

- [1] Intemann, J. J.; Yao, K.; Li, Y.-X.; Yip, H.-L.; Xu, Y.-X.; Liang, P.-W.; Chueh, C.-C.; Ding, F.-Z.; Yang, X.; Li, X.; Chen, Y.; Jen, A. K.-Y. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1465.
- [2] (a) Fortea-Pérez, F. R.; Vallejo, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Armentano, D.; Pardo, E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4777. (b) da Cunha, T.T.; Jung, J.; Boulon, M.-E.; Campo, G.; Pointillart, F.; Pereira, C. L. M.; Guennic, B. L.; Cador, O.; Bernot, K.; Pineider, F.; Golhen, S.; Ouahab, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16332.
- [3] do Pim, W. D.; Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; de Faria, E. N.; Teixeira, I. F.; Stumpf, H. O.; Lago, R. M.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Figueiredo-Júnior, J. C. D.; Nunes, W. C.; de Souza, P. P.; Pedroso, E. F.; Castellano, M.; Cano, J.; Julve, M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10778.
- [4] Miller, J. S.; Drillon, M. *Magnetism: Molecules to Materials I: Models and Experiments*. Wiley-VCH: Federal Republic of Germany, **2002**, Vol. 1.
- [5] Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Mrs Bulletin* **2000**, *25*, 21.
- [6] Gatteschi, D.; Sessoli, R. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272-76*, 1030.
- [7] Novoa, J. J.; Deumal, M.; Jornet-Somoza, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3182.
- [8] Troiani, F.; Affronte, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3119.
- [9] Miller, J. S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3266.
- [10] Dul, M. C.; Pardo, E.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Ferrando-Soria, J.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2281.
- [11] Marinho, M. V.; Yoshida, M. I.; Guedes, K. J.; Krambrock, K.; Bortoluzzi, A. J.; Horner, M.; Machado, F. C.; Teles, W. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1539.
- [12] Ashby, M. F.; Bréchet, Y. J. M. *Acta Mater.* **2003**, *51*, 5801.
- [13] Sauvage, J.-P. *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd: England, **1999**, Vol. 5.

Capítulo II

Revisão da Literatura

II.1 – Materiais moleculares e ligantes flexíveis

O preparo de *materiais moleculares* é realizado utilizando-se duas possíveis estratégias, a primeira, conhecida como *bottom-up* consiste em utilizar blocos construtores, que se auto-reconhecem para formar sistemas mais complexos. Outra estratégia também muito utilizada é a *top-down*, que consiste na miniaturização de sistemas maiores a fim de se obter sistemas micro ou nanoestruturados.

Alguns pesquisadores têm utilizado basicamente a primeira estratégia, partindo-se das sínteses dos ligantes orgânicos passando pelos blocos construtores a serem utilizados até a obtenção do sistema mais complexo desejado.^[1-4] Nesta etapa é muito importante o planejamento das sínteses, de modo que podem ser obtidos sistemas discretos (0D), cadeias ou fios (1D), planos (2D) e sistemas tridimensionais (3D).

A escolha ou o desenvolvimento dos ligantes orgânicos são a primeira etapa do processo de construção dos materiais moleculares. A necessidade de controlar a dimensionalidade e a topologia destes sistemas levou muitos pesquisadores a optarem pelo uso de ligantes rígidos, ou seja, sem ou com poucos graus de liberdade rotacionais, o que limita o número de modos de coordenação aos centros metálicos. Com essa abordagem muitos trabalhos foram publicados e pode-se ressaltar aqui alguns compostos moleculares desenvolvidos no LQMMol, os quais foram planejados usando-se os ligantes H₄opba [*orto*-fenilenobis(ácido oxâmico)] e H₄mpba [*meta*-fenilenobis(ácido oxâmico)]. Estes ligantes são classificados como sendo rígidos e foram usados na preparação dos complexos precursores de cobre(II): [Cu(opba)]²⁻ e [Cu₂(mpba)₂]⁴⁻.

Estes ligantes à base de oxamato são bastante utilizados na área de magnetismo molecular,^[5-11] pois funcionam como uma “ponte” capaz de transmitir de maneira eficiente o momento magnético entre os centros metálicos paramagnéticos. Alguns exemplos de blocos construtores à base de oxamato são apresentados na Figura II.1.

Neste composto, os dois anéis aromáticos *meta*-substituídos garantem uma interação ferromagnética entre as cadeias ferrimagnéticas ligadas pelo grupo oxamato. Consequentemente, o complexo $\text{Co}_2[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é um metamagneto com um ordenamento antiferromagnético com campo zero e T_N igual a 8,5 K, e uma transição ferromagnética a um campo crítico de 1,2 kOe, que é suficiente para superar as fracas interações antiferromagnéticas entre os planos.^[1,12] Alguns termos e conceitos sobre o magnetismo molecular e medidas magnéticas serão abordados no próximo capítulo deste texto.

Um importante exemplo em que se emprega o precursor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ é o do composto entrelaçado $[\text{Me-Rad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3(\text{dmsO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Me-Rad = 2-(4-*N*-metilpiridínio)-4,4,5,5-tetrametilimidazolin-1-oxil-3-óxido], que está representado na Figura II.3. Este composto é formado por planos perpendiculares com formato de colmeia de abelhas empilhados e interligados pelo grupo nitronil-nitróxido de Rad^+ . Este composto entrelaçado apresentou ordenamento magnético abaixo de $T_C = 22,5 \text{ K}$.^[5]

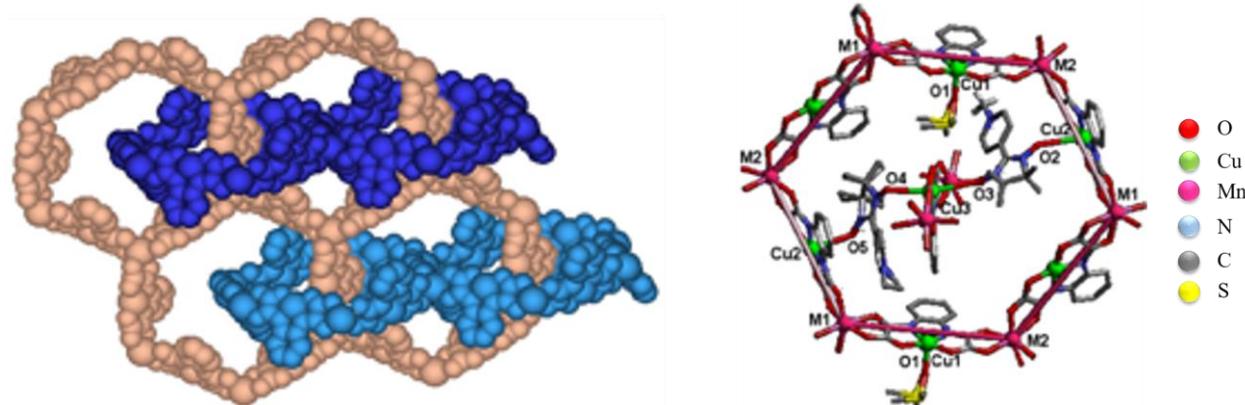


Figura II.3 – Representação da estrutura cristalina do composto entrelaçado $[\text{Me-Rad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3(\text{dmsO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A literatura científica, ao longo da última década, tem sido enriquecida com sistemas moleculares à base de ligantes flexíveis com diferentes características. Muitos grupos têm se dedicado a investigar estruturas metalo-orgânicas à base de anéis saturados substituídos com vários grupos carboxilato. A Figura II.4 apresenta quatro modos de coordenação do ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico em redes metalo-orgânicas de lantanoides (Ln) de um trabalho publicado por Tong e colaboradores.^[13] Para este ligante já foram descritas estruturas com as quatro conformações possíveis para o ciclohexano: *e,a,a,e*; *e,a,e,e*; *e,a,e,a* e *e,e,e,e*, em que os símbolos *a* e *e* representam as posições axiais e equatoriais, respectivamente.^[14]

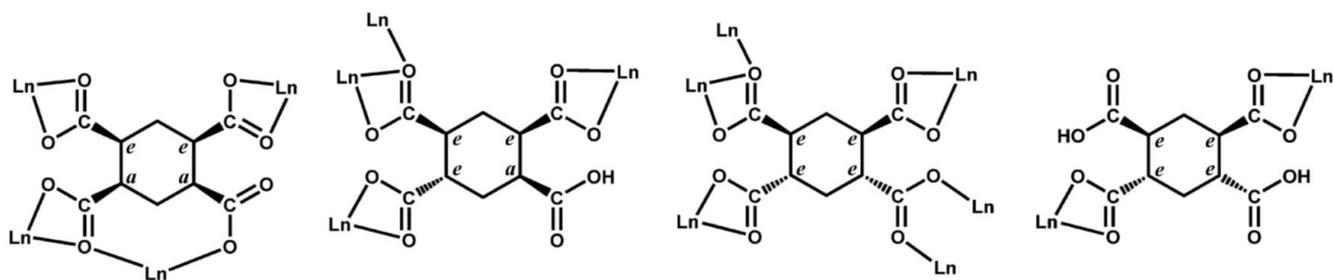


Figura II.4 – Representação de complexos de lantanoides (Ln) com o ligante ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico parcialmente ou completamente desprotonado em quatro diferentes conformações do ciclohexano. Os símbolos *a* e *e* representam as posições axiais e equatoriais, respectivamente. (Adaptado de [13])

As possibilidades conformacionais do anel central faz com que este ligante seja flexível e possibilite a obtenção de diferentes estruturas supramoleculares. As propriedades magnéticas destes compostos se mostraram diretamente dependentes da conformação do ligante, o que corrobora a importância da química supramolecular na modulação de propriedades dos materiais moleculares.

Shi e colaboradores^[15] têm explorado o ligante ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico, o qual possui dez possibilidades conformacionais (Figura II.5). Esta vasta gama de conformações permite desenvolver diferentes redes metalo-orgânicas com metais de transição e lantanoides. Em um trabalho recente, estudaram-se complexos de cobalto(II), cádmio(II) e cobre(II) com este ligante na conformação *SSRR* juntamente com ligantes auxiliares N-doadores, o que levou à formação de redes metalo-orgânicas com topologias de paredes de tijolos.^[15] As medidas magnéticas mostraram acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos para os compostos de Co^{II} e o composto de Cd^{II} com estes ligantes apresentou forte emissão na faixa de 370-380 nm a temperatura ambiente, propriedade que não está presente no ligante puro. Os autores atribuem este fato ao aumento da rigidez do ligante após coordenação ao centro metálico o que diminui a perda de energia *via* decaimentos não radioativos.

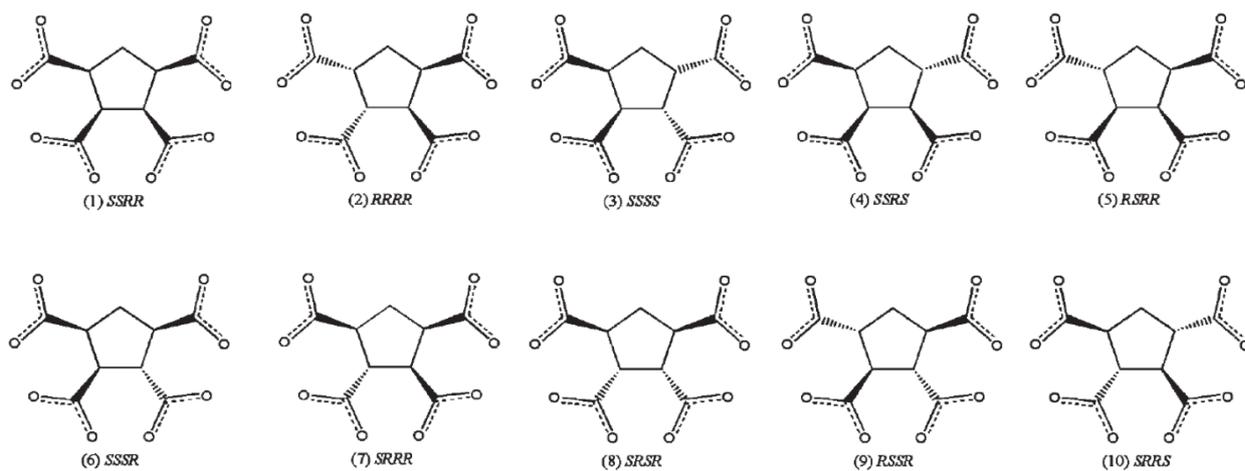


Figura II.5 – Representação do ligante ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico em dez diferentes conformações do anel.^[15] Os símbolos *R* e *S* representam as configurações dos estereocentros.

Nesta linha de ligantes flexíveis aplicados no planejamento de materiais moleculares, muitos ligantes contendo grupos ácidos tem sido empregados. Nestes casos não se tratam de diferentes conformações de anéis, mas sim de ligantes capazes de girar ligações sigma ao longo de uma cadeia aberta. A Figura II.6 mostra uma série de ligantes flexíveis usados na construção de vários sistemas metalo-orgânicos descritos na literatura.^[16-23]

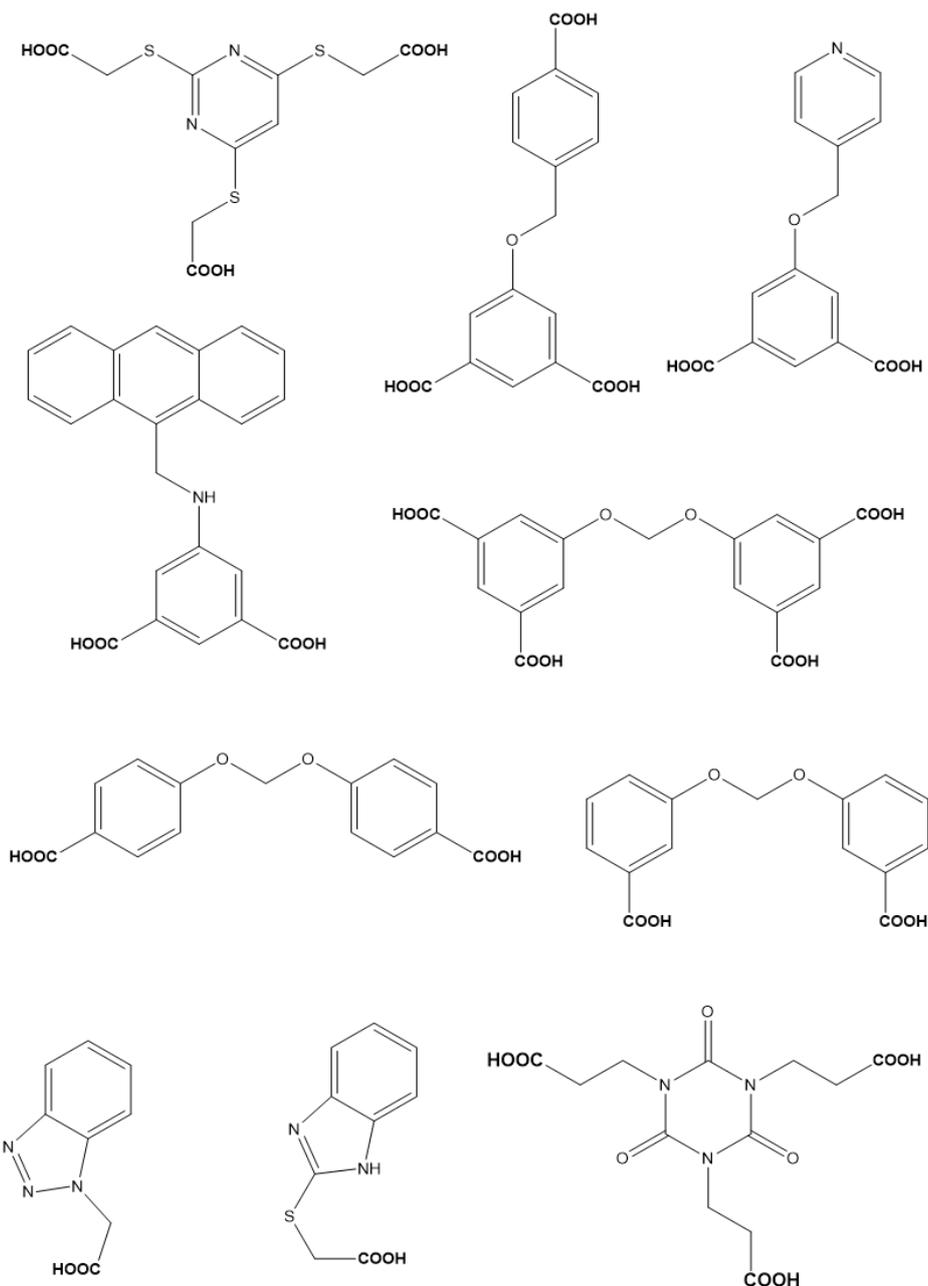


Figura II.6 – Representação de ligantes flexíveis contendo grupos ácidos. ^[16-23]

Tais ligantes são excelentes para a preparação de sistemas discretos (0D) e estendidos (1-3D) de metais de transição e lantanídeos, uma vez que podem atuar como pontes entre estes metais.

Os materiais à base de carboxilatos são um dos mais explorados na literatura, visto que apresentam vastos modos de coordenação, o que pode levar à formação de sistemas com topologias, dimensionalidades e propriedades variadas. A Figura II.7 mostra o ambiente em torno de centros de Dy^{III} coordenado ao ligante flexível ácido (2,2',2''-[1,3,5-triazin-2,4,6-triiltris(tio)]tris-acético (TTTA).^[16]

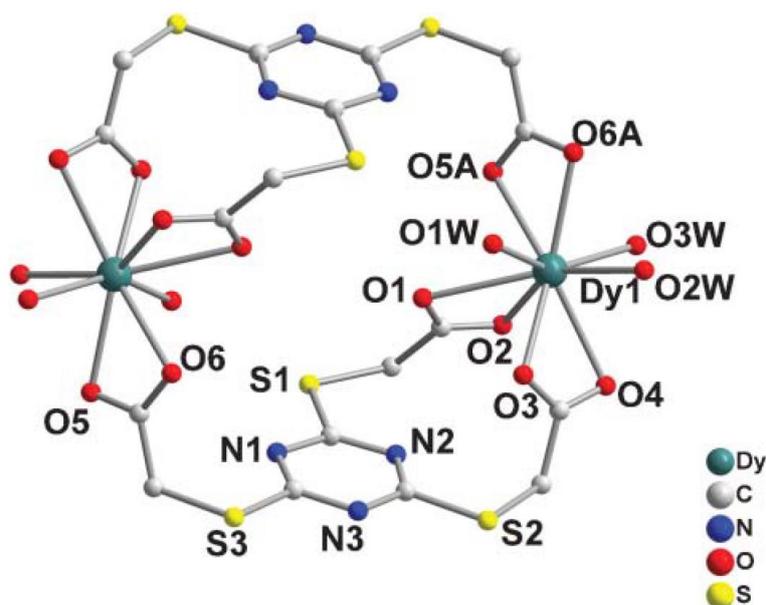


Figura II.7 – Representação da vizinhança dos átomos de Dy^{III} em uma unidade dinuclear.

Não menos importantes, os ligantes flexíveis que se coordenam aos centros metálicos *via* grupos aminas e álcoois tem sido também muito explorados. Ligantes piridínicos, pirazínicos, triazólicos e imidazólicos são vastamente usados na preparação de sistemas metalo-orgânicos e ligantes contendo estes grupos N-doadores podem ser espaçados por átomos de enxofre,^[24,25] nitrogênio,^[26] cadeias carbônicas,^[27-29] dentre outras possibilidades, as quais lhes conferirão flexibilidade para se ligarem de diferentes maneiras aos centros metálicos de interesse.

Os ligantes flexíveis à base de oxamato são muito menos explorados na literatura quando comparados aos ligantes previamente descritos. Nonoyama e colaboradores^[30] foram os primeiros a descreverem o ligante 1,3-propilenobis(oxamato) (pba), o qual pode ser considerado flexível devido à possibilidade de giro de duas ligações sigma CH₂-CH₂.

O ligante pba e seu análogo 2-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato) (pbaOH) foram explorados pelo grupo de Kahn na preparação de polímeros de coordenação ferrimagnéticos heterobimetálicos à base de Cu^{II} e Mn^{II}.^[31,32] Os complexos de cobre(II) formados a partir destes ligantes funcionaram como precursores de muito interesse no desenvolvimento destes sistemas heterobimetálicos, visto que os grupos oxamatos poderiam se coordenar a outros metais *via* carbonilas livres levando a uma extensão do sistema ao longo de uma direção. Entretanto, do ponto de vista da flexibilidade estrutural, estes precursores de cobre(II) deixam a desejar, haja vista que são extremamente rígidos, o que, de certa maneira, facilitou a previsão das estruturas heterobimetálicas descritas.

Mais recentemente, Belmonte e Price^[33] descreveram o ligante etileno-*N,N'*-1,2-bis(oxamato) ($\text{H}_2\text{oeo}^{2-}$), o qual se mostrou muito versátil na preparação de complexos de Cu^{II} . Uma vez que a flexibilidade do ligante (possibilidade de giro da ligação $\text{CH}_2\text{--CH}_2$) foi explorada em diferentes condições reacionais, neste caso com a mudança do pH. A Figura II.8 mostra as diferentes estruturas obtidas com tais manipulações.

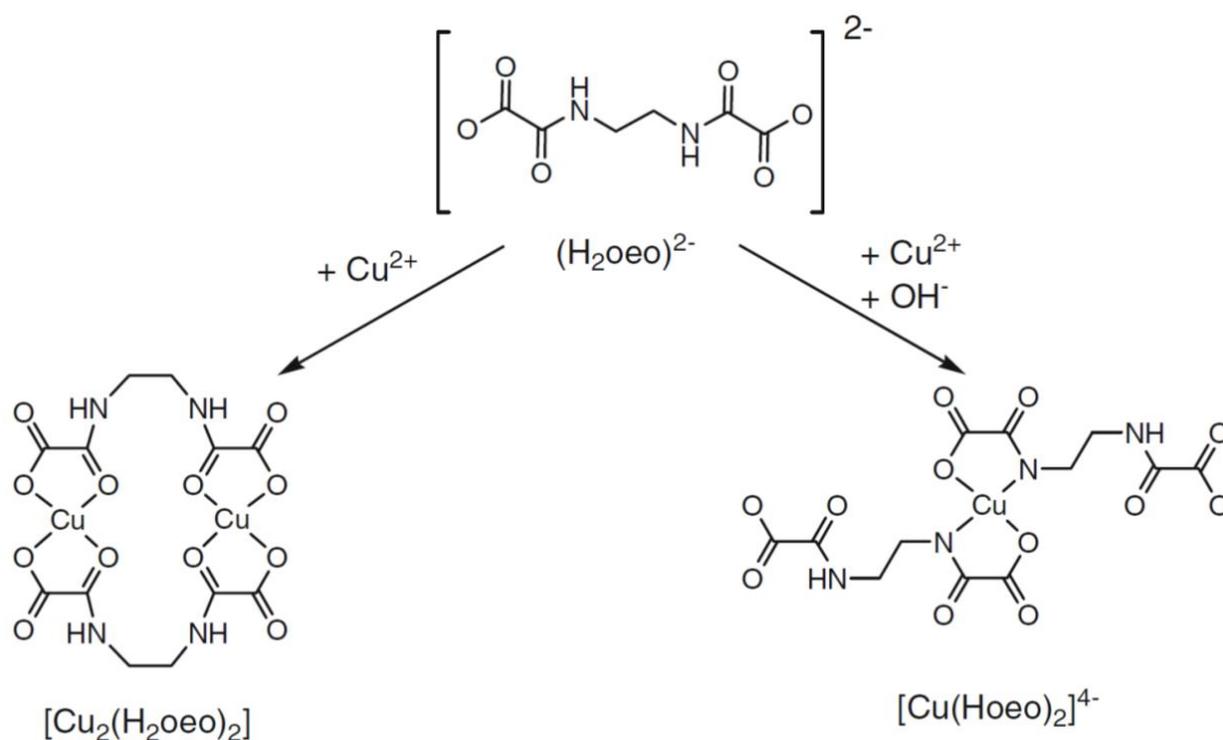


Figura II.8 – Representação de duas rotas sintéticas para obtenção de complexos de cobre(II) com o ligante flexível *oeo*.^[33]

O estudo de compostos à base do ligante flexível edpba^{4-} [H_4edpba = ácido 2,2'-etilenodifenilenobis(oxâmico)] é objeto de estudo deste trabalho de tese. O objetivo é construir sistemas metalossupramoleculares homo e heterobimetálicos, analisar o comportamento supramolecular desse ligante, além de fazer as correlações magnetoestruturais para os compostos desejados. Os resultados estão compilados na parte I deste trabalho (capítulos VI e VII).

II.2 – Materiais híbridos à base de nanotubos de carbono

Desde a descoberta de que a informação pode ser transportada pela orientação do *spin* de elétrons condutores, o campo da spintrônica tem progredido consideravelmente no

desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, tanto no que se refere à pesquisa acadêmica quanto nas aplicações dos materiais.^[34-38] Tal desenvolvimento trouxe novas perspectivas que podem levar a uma revolução na indústria eletrônica nas próximas décadas, tornando possível a criação de uma nova geração de dispositivos que combinam microeletrônica com efeitos dependentes do *spin* do elétron, abrindo, assim, um campo para a construção de dispositivos com maiores memórias e velocidades de processamento e menor consumo de energia.^[36,37,39]

Embora vários tipos de materiais magnéticos metálicos ou semicondutores possam ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos spintrônicos,^[40-42] estruturas de baixa dimensionalidade são mais desejáveis para a eletrônica em nanoescala. Assim, uma estratégia promissora para a construção de dispositivos spintrônicos moleculares é combinar materiais condutores com pequenas moléculas paramagnéticas, tais como as previamente descritas nesta revisão. Uma classe de compostos que podem proporcionar o magnetismo e dimensionalidade necessários inclui os compósitos preparados a partir de nanotubos de carbono (NTC) e os magnetos moleculares.^[43,44] É possível ajustar as propriedades físicas de tais compósitos, visto que pode-se construir dispositivos em que a condutância dos NTC fortemente dependa do acoplamento com tais moléculas magnéticas. Além disso, estes materiais híbridos podem abrir espaço para aplicações multifuncionais.^[43]

Um dos maiores desafios na preparação de tais compósitos está relacionado com a natureza da interação e/ou ligação entre os seus constituintes (NTC/complexo). Sistemas moleculares capazes de realizar interações do tipo π - π *stacking*^[44,45] ou ligações covalentes^[34] são comumente usados.

Kyatskaya e colaboradores desenvolveram ligantes capazes de se ancorarem na superfície dos nanotubos de carbono *via* interações do tipo π - π *stacking* por meio do grupo pireno e produziram um complexo de térbio(III).^[45] Este complexo se comporta como um *Single Molecule Magnet* (SMM), ou seja, uma molécula com elevado valor de *spin* no seu estado fundamental e que apresenta propriedades magnéticas permanentes abaixo da temperatura de bloqueio, que para o composto em questão é próxima de 46 K. A Figura II.9 mostra as curvas de histerese magnética (a) para o complexo puro e (b) para o complexo ancorado na superfície do NTC de parede simples. Os autores atribuem a abertura das curvas de histerese após o ancoramento do complexo à diminuição de interações intermoleculares e formação de novas interações com o NTC. As Figuras II.9c e II.9d mostram imagens de microscopia de transmissão dos NTC puros e com o complexo ancorado, respectivamente.

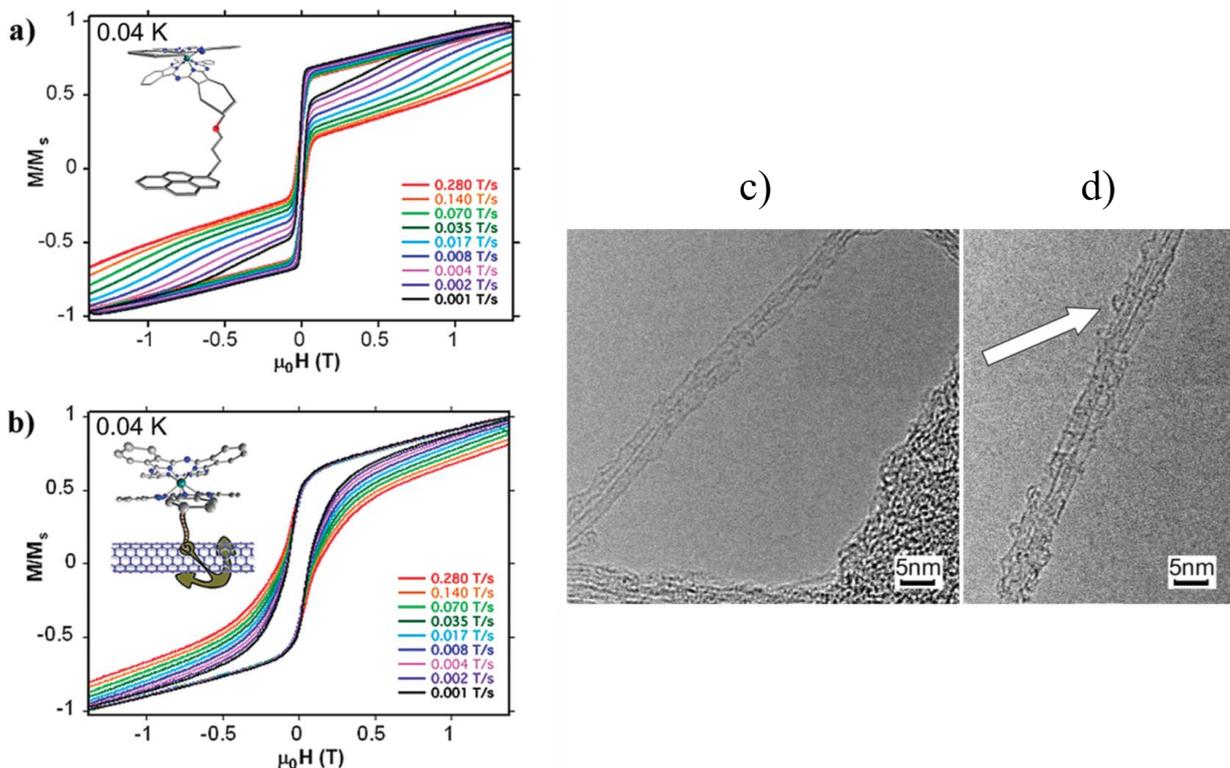


Figura II.9 – Curvas de histerese para (a) o complexo de Tb^{III} puro e para (b) o compósito com NTC. As imagens de MET mostram (c) os NTC puros e para (d) o compósito. A seta branca em (d) aponta o que se atribui ao complexo na superfície da parede do NTC.^[45]

Sistemas à base de oxamato com NTC estão sendo investigados pioneiramente pelo nosso grupo de pesquisa e nos trabalhos iniciais escolheu-se o ligante opba⁴⁻ [H₄opba = ácido *orto*-fenilenobis(oxâmico)], pois se trata de um ligante rígido que permite a construção de sistemas 1D-heterobimetálicos *via* estratégia de utilização de *complexos como ligantes*. Esta abordagem é possível, pois o precursor de cobre preparado, [Cu(opba)]²⁻, apresenta carbonilas livres capazes de se coordenarem a outro centro metálico, levando à formação de polímeros de coordenação heterobimetálicos. A preparação *in situ* de compósitos contendo NTC de poucas paredes e o sistema heterobimetálico à base de Cu^{II} e Mn^{II} é objeto de estudo deste trabalho (capítulos VIII e IX). O objetivo é investigar as interações entre o polímero de coordenação e os NTC, bem como avaliar os efeitos dessa interação nas propriedades eletrônicas dos tubos.

II.3 – Referências

- [1] Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.* **2008**, 2780.
- [2] Dul, M. C.; Pardo, E.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Ferrando-Soria, J.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2281.
- [3] Zheng, Y. Z.; Zheng, Z.; Chen, X. M. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 258-259, 1.
- [4] Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1353.
- [5] Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, 261, 447.
- [6] Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Bergerat, P.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3866.
- [7] 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. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 1534.
- [8] Vaz, M. G. F.; Pedroso, E. F.; Speziali, N. L.; Novak, M. A.; Alcantara, A. F. C.; Stumpf, H. O. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 326, 65.
- [9] 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. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1486.
- [10] Ottenwaelder, X.; Aukauloo, A.; Journaux, Y.; Carrasco, R.; Cano, J.; Cervera, B.; Castro, I.; Curreli, S.; Munoz, M. C.; Rosello, A. L.; Soto, B.; Ruiz-Garcia, R. *Dalton Trans.* **2005**, 2516.
- [11] Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Chamoreau, L. M.; Journaux, Y. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4504.
- [12] Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Stumpf, H. O.; Novak, M. A.; Ricard, L.; Ruiz-Garcia, R.; Riviere, E.; Journaux, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 955.
- [13] Ou, Y. C.; Gao, X.; Zhou, Y.; Chen, Y. C.; Wang, L. F.; Wu, J. Z.; Tong, M. L. *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 946.
- [14] Ou, Y. C.; Liu, W. T.; Leng, J. D.; Lin, Z. J.; Tong, M. L. *CrystEngComm* **2010**, 12, 3748.
- [15] Cui, L.; Luan, X. J.; Zhang, C. P.; Kang, Y. F.; Zhang, W. T.; Wang, Y. Y.; Shi, Q. Z. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 1637.

- [16] Wang, S. N.; Sun, R.; Wang, X. S.; Li, Y. Z.; Pan, Y.; Bai, J.; Scheer, M.; You, X. Z. *CrystEngComm* **2007**, *9*, 1051.
- [17] Singh, R.; Mrozinski, J.; Bharadwaj, P. K. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3623.
- [18] Ahmad, M.; Sharma, M. K.; Das, R.; Poddar, P.; Bharadwaj, P. K. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1571.
- [19] Wang, J. H.; Tang, G. M.; Wang, Y. T.; Qin, T. X.; Ng, S. W. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 2660.
- [20] Qin, L.; Hu, J. S.; Huang, L. F.; Li, Y. Z.; Guo, Z. J.; Zheng, H. G. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4176.
- [21] Yu, Q.; Zeng, Y. F.; Zhao, J. P.; Yang, Q.; Bu, X. H. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1878.
- [22] Zhang, M. Y.; Shan, W. J.; Han, Z. B. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1568.
- [23] Manna, P.; Tripuramallu, B. K.; Bommakanti, S.; Das, S. K. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2852.
- [24] Delgado, S.; Medina, M. E.; Pastor, C. J.; Jiménez-Aparicio, R.; Priego, J. L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1860.
- [25] Campos, N. R.; Ribeiro, M. A.; Oliveira, W. X. C.; Reis, D. O.; Stumpf, H. O.; Doriguetto, A. C.; Machado, F. C.; Pinheiro, C. B.; Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Marinho, M. V. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 172.
- [26] Wang, X. T.; Wang, X. H.; Wang, Z. M.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1301.
- [27] Zhu, X.; Wang, L. Y.; Liu, X. G.; Wang, J.; Li, B. L.; Li, H. Y. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6090.
- [28] Zhang, Z. H.; Song, Y.; Okamura, T. A.; Hasegawa, Y.; Sun, W. Y.; Ueyama, N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2896.
- [29] Dong, B. X.; Peng, J.; Gómez-García, C. J.; Benmansur, S.; Jia, H. Q.; Hu, N. H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5933.
- [30] Nonoyama K.; Ojima H.; Nonoyama, M. *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *20*, 127.
- [31] Pei, Y.; Sletten, J.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3143.
- [32] Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7428.
- [33] Belmonte, M. M.; Price, D. J. *Transition Met. Chem.* **2010**, *35*, 33.
- [34] Urdampilleta, M.; N.-V.; Cleuziou, J.-P.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12*, 6656.

- [35] Barnas, J.; Fuss, A.; Camley, R. E.; Gruenberg, P.; Zinn, W. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1990**, *42*, 8110.
- [36] Wolf, S. A.; Awschalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; von Molnar, S.; Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. M. *Science* **2001**, *294*, 1488.
- [37] Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Van Dau, F. N.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 2472.
- [38] Sáfar, G. A. M.; Malachias, A.; Magalhães-Paniago, R.; Marinho, M. V.; Stumpf, H. O. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25611.
- [39] Prinz, G. A. *Science* **1998**, *282*, 1660.
- [40] Xiong, Z. H.; Wu, D.; Vally Vardeny, Z.; Shi, J. *Nature* **2004**, *427*, 821.
- [41] Zwanenburg, F. A.; van der Mast, D. W.; Heersche, H. B.; Bakkers, E. P. A. M.; Kouwenhoven, L. P. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2704.
- [42] Rocha, A. R.; García-Suárez, V. M.; Bailey, S. W.; Lambert, C. J.; Ferrer, J.; Sanvito, S. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 335.
- [43] Bogani L.; Danieli, C.; Biavardi, E.; Bendiab, N.; Barra, A.-L.; Dalcanale, E.; Wernsdorfer, W.; Cornia, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 746.
- [44] Giusti, A.; Charron, G.; Mazerat, S.; Compain, J.-D.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Riviere, E.; Wernsdorfer, W.; Ngo Biboum, R.; Keita, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4949 S4949/1–S4949/12.
- [45] Kyatskaya, S.; Galan Mascaros, J. R.; Bogani, L.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Wernsdorfer, W.; Ruben, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15143.

Capítulo III

Considerações sobre Magnetismo e Medidas Magnéticas

III.1 – A origem do magnetismo da matéria

A origem do comportamento magnético dos átomos, que formam as substâncias, está no movimento rotativo dos elétrons. Em outras palavras, os elétrons possuem um momento angular orbital intrínseco, L , o qual representa classicamente o giro do elétron em torno do núcleo do átomo e um momento angular orbital de *spin*, S , que surge da rotação do elétron em torno do seu próprio eixo. A estes momentos angulares orbitais estão associados os vetores μ_l e μ_s , os quais são os vetores de momento magnético orbital e de *spin* para o elétron, respectivamente.

Uma vez que compreendemos a origem do magnetismo, podemos nos perguntar por que algumas substâncias são atraídas por um ímã e outras não. Esta pergunta pode ser respondida com base no conceito de *susceptibilidade magnética*, que é a medida da resposta do material quando exposto a um campo magnético aplicado H , o qual é definida como:

$$\frac{\partial M}{\partial H} = \chi \quad (\text{Eq. III. 1})$$

Nesta equação, M é a magnetização induzida devido à aplicação do campo externo. Quando H tem valores baixos, M varia linearmente em sua função, então pode-se escrever:

$$\frac{M}{H} = \chi \quad (\text{Eq. III. 2})$$

Na presença do campo magnético aplicado, os dipolos magnéticos reagirão de modo a produzir um campo magnético induzido, que modificará o campo aplicado.

Materiais diamagnéticos

Nestes materiais, a magnetização induzida pelo campo aplicado tem sentido contrário ao deste, de modo que o valor de χ é negativo e independente do campo aplicado e da temperatura. O resultado desta oposição ao campo aplicado se resume à exclusão parcial ou total das linhas de campo magnético do interior do material, como esquematizado na Figura III.1.

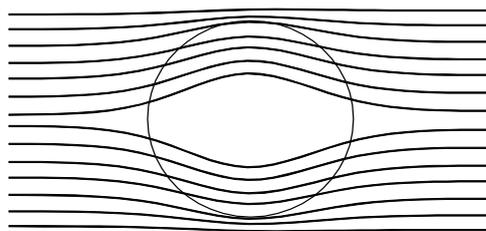


Figura III.1 – Esquema das linhas de força de um campo magnético aplicado em uma amostra diamagnética.

O *diamagnetismo* é o tipo mais fraco de resposta magnética existente, e a ordem de grandeza da suscetibilidade diamagnética é pequena: $\chi_{\text{dia}} \approx -1 \times 10^{-6} \text{ emu.}^{[1]}$ Todas as substâncias apresentam uma contribuição diamagnética, entretanto, devido à sua pequena ordem de grandeza, ela só aparece quando no material não há dipolos magnéticos permanentes que produzam efeitos mais pronunciados.

Materiais paramagnéticos

Nestes materiais é observado o contrário do que é observado nos materiais diamagnéticos: a aplicação do campo externo produz uma pequena magnetização na direção do campo, e estes materiais apresentam suscetibilidade magnética positiva, com ordem de grandeza na faixa de 10^{-5} a $10^{-3} \text{ emu.}^{[1]}$ Como consequência, as linhas de força do campo aplicado ficam mais densas no interior do material, como ilustrado na Figura III.2.

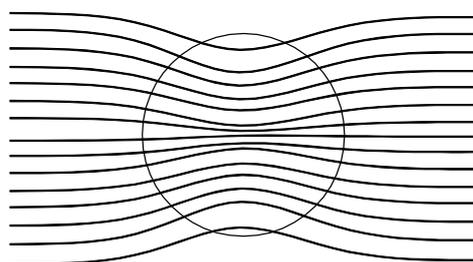


Figura II.2 – Esquema das linhas de força de um campo magnético aplicado em uma amostra paramagnética.

A suscetibilidade das amostras paramagnéticas corresponde à soma algébrica da contribuição paramagnética e diamagnética (Eq. III.3), ou seja, para se obter o valor da suscetibilidade paramagnética é necessário subtrair do valor de suscetibilidade total o valor da

contribuição diamagnética. Na prática, o que é feito é a utilização da tabela de Pascal,^[1] que contém os valores de suscetibilidade diamagnéticas para átomos, fragmentos de ligantes e íons metálicos. Com essa tabela, pode-se fazer as correções diamagnéticas necessárias considerando-se que a contribuição diamagnética de cada fragmento pode ser somada para dar o valor total da suscetibilidade diamagnética.

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad (Eq. III. 3)$$

Pela Eq. III.2 é possível perceber que a magnetização induzida pelo campo externo dependerá da intensidade deste campo, ou seja, em uma amostra paramagnética, o aumento da intensidade do campo aplicado implica em um aumento de densidade das linhas de indução. Portanto é possível concluir que a resposta do material perante a um campo magnético externo depende tanto da sua capacidade de atrair ou repelir as linhas de indução (a suscetibilidade), bem como da intensidade do campo aplicado. Esta resposta é denominada magnetização (M).

Do ponto de vista instrumental, a magnetização de um material é facilmente medida por um *magnetômetro*, entretanto, ela depende do campo aplicado. Assim, a análise da suscetibilidade, feita em um *suscetômetro*, oferece um valor quase sempre constante e de mais fácil padronização para efeitos de comparação.

III.2 – A lei de Curie

Em 1895, Pierre Curie (1859-1906) estudando os materiais paramagnéticos mostrou que o produto entre a suscetibilidade molar com a devida correção diamagnética (χ_M) e a temperatura dada em Kelvin era sempre uma constante C para um dado material (Eq. III.4) e o seu valor depende da multiplicidade de *spin* do estado fundamental. Esta lei se aplica, a princípio, a sistemas que não estabelecem interações entre os momentos magnéticos.^[2]

$$\chi_M = \frac{C}{T} = \frac{N \beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT} \quad (Eq. III. 4)$$

C = constante de Curie; N = constante de Avogadro; β = magnétons de Bohr; g = fator giromagnético (ou fator de Landé); S = momento angular de *spin* da espécie considerada; k = constante de Boltzmann = $1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

As propriedades de um material paramagnético são frequentemente expressas em termos do momento magnético efetivo, μ_{ef} , que se relaciona com χ_M da seguinte forma:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2\mu_{ef}^2}{3kT} \quad (Eq. III.5)$$

$$\mu_{ef} = g[S(S+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (Eq. III.6)$$

III.3 – Os desvios da lei de Curie: a lei de Curie-Weiss

A análise dos materiais paramagnéticos com a diminuição da temperatura levou Weiss a observar alguns desvios no valor do produto $\chi_M T$, os quais são provenientes da interação magnética entre os momentos de *spin* em temperaturas mais baixas devido à diminuição da entropia do sistema. Para estes casos, a lei de Curie-Weiss (Eq. III.7) deve ser empregada, visto que o termo θ contemplará as interações entre os momentos.

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT - zJS(S+1)} \quad (Eq. III.7)$$

θ = constante de Weiss; J = parâmetro de interação magnética (acoplamento); z = números de vizinhos portadores de *spin*.

A interação entre os momentos magnéticos pode levar a uma orientação paralela no mesmo sentido ($\uparrow\uparrow$) dos momentos magnéticos de *spin* (*interação ferromagnética*, $J > 0$) ou paralela em sentido contrário ($\uparrow\downarrow$) (*interação antiferromagnética*, $J < 0$). A Figura III.3 mostra curvas que apresentam desvios da lei de Curie para uma dímero (dois momentos de *spin* interagentes).

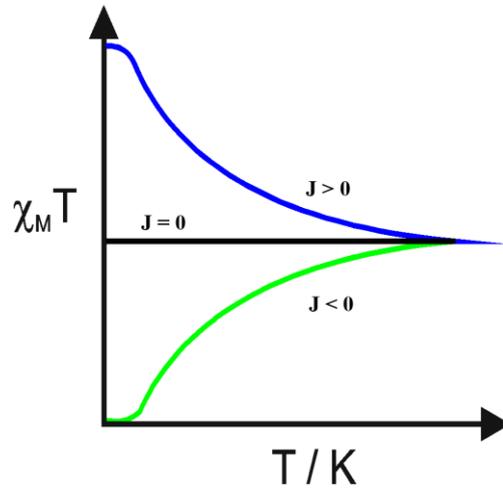


Figura III.3 – Comportamento das curvas $\chi_M T$ versus T para um paramagneto ideal (curva preta), para um dímero com acoplamento antiferromagnético (curva verde) e para um dímero com acoplamento ferromagnético (curva azul).

Os sistemas que apresentam acoplamento ferromagnético entre os momentos de *spin* possuem o estado fundamental com os momentos paralelos em mesmo sentido (Figura III.4a). Neste caso, à medida que os momentos magnéticos se acoplam com a diminuição da temperatura, há um aumento da densidade das linhas de indução na amostra do material e um desvio positivo é observado na lei de Curie. Por outro lado, quando o acoplamento é antiferromagnético, o estado fundamental terá os momentos de *spin* acoplados paralelamente, mas em sentidos contrários. (Figura III.4b), o que contribuirá negativamente para o momento magnético total. Assim, para um sistema antiferromagnético, à medida que se diminui a temperatura, um número menor de linhas de indução atravessará o material.

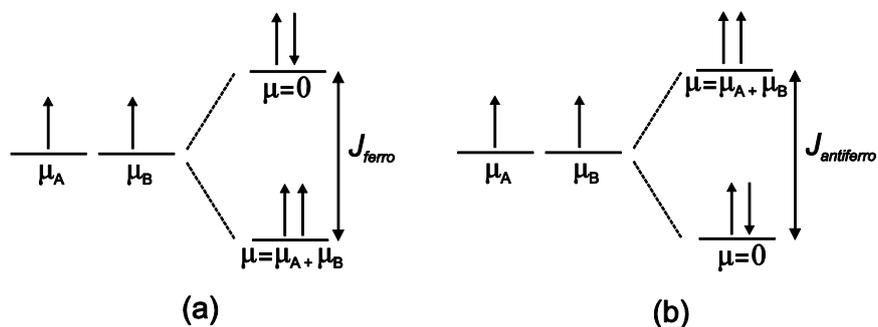


Figura III.4 – Esquema do diagrama energético para um dímero acoplado de modo ferromagnético (a) e antiferromagnético (b).

Para os sistemas que se ordenam, há um valor característico de temperatura no qual os compostos mudam da fase paramagnética para uma fase ordenada. Quando se trata de uma amostra ferromagnética, a temperatura crítica é chamada de *temperatura de Curie*, T_C e quando a amostra apresenta acoplamento antiferromagnético, a temperatura crítica é chamada de *temperatura de Néel*, T_N .

No estudo da curva $\chi_M T$ vs T a temperaturas elevadas, quando os momentos magnéticos se encontram randomicamente orientados (ou isolados), o cálculo do valor teórico do produto $\chi_M T$ à temperatura ambiente se realiza aplicando-se a lei de Curie. Neste caso o valor do produto $\chi_M T$ é igual à soma da contribuição de cada componente portador de *spin* presente na estrutura. Substituindo-se os valores das constantes na Eq. III.4, tem-se a equação simplificada:

$$\chi_M T = \sum_i^n \frac{g^2 S_i(S_i+1)}{8} \text{ emu K mol}^{-1} \quad (\text{Eq. III.8})$$

n = número de portadores de *spin*; S_i = momento magnético de *spin* de cada portador.

Para exemplificar, considere um sistema trinuclear de Cu^{II} , cuja configuração eletrônica é $[\text{Ar}]3d^9$, portanto $S = 1/2$ para cada íon Cu^{II} isolado, já que o sistema se encontra à temperatura ambiente. Considerando-se o valor médio do fator giromagnético, $g = 2,0$ para o íon Cu^{II} , o valor do produto $\chi_M T$ esperado é:

$$\chi_M T = 3 \times \frac{2^2 \cdot 1/2 \cdot 3/2}{8} = 3 \times 0,375 = 1,125 \text{ emu K mol}^{-1}$$

Comumente, o valor experimental do produto $\chi_M T$ para uma amostra pura é um pouco menor do que o valor calculado pela Eq. III.8. Isso provavelmente ocorre devido à existência de uma fraca interação antiferromagnética entre os centros metálicos à temperatura ambiente, ou seja, seria necessário aumentar ainda mais a temperatura para que os centros paramagnéticos se desacoplassem completamente. Por outro lado, se o valor experimental de $\chi_M T$ for maior, deve-se suspeitar da presença de possíveis impurezas paramagnéticas na amostra, tais como traços de óxidos de ferro provenientes da manipulação com espátulas metálicas, o que é contra indicado.

É importante ressaltar que as leis de Curie e de Curie-Weiss não são aplicáveis aos casos em que há *acoplamento spin-órbita* (L-S), como é o caso de alguns compostos à base de Co^{II} e Fe^{II} . Nestes casos, as equações acima colocadas se tornam insuficientes, visto que consideram

apenas a contribuição do momento magnético de *spin*, razão pela qual as equações previamente descritas são chamadas de equações de “*spin-only*”. Para os casos em que há acoplamento L-S deve-se considerar o momento magnético orbital e aplicar a Eq. III.9:

$$\chi_M T = \frac{L(L+1) + g^2 S(S+1)}{8} \text{ emu K mol}^{-1} \quad (\text{Eq. III. 9})$$

III.4 – A natureza e a magnitude do acoplamento magnético

O acoplamento magnético está diretamente associado à deslocalização da nuvem eletrônica sobre os *orbitais magnéticos*, os quais abrigam os elétrons que apresentam o momento de *spin* resultante. O valor de J depende de dois fatores: (i) da magnitude da interação dos elétrons, termo de “*exchange*” ou intertroca (K) e (ii) da sobreposição orbitalar, representada pelo termo βS , como definido na Eq. III.10.

$$J = 2K + 4\beta S \quad (\text{Eq. III. 10})$$

Quando não ocorre sobreposição orbitalar, o termo $4\beta S$ pode ser desconsiderado, e levando-se em consideração o Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDV), têm-se:

$$H = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (\text{Eq. III. 11})$$

percebe-se que o abaixamento de energia ocorrerá se a orientação de \mathbf{S}_1 for a mesma que a de \mathbf{S}_2 , (S é o *spin* dos elétrons em dois centros paramagnéticos) levando a um acoplamento ferromagnético dos momentos de *spin*.

Por outro lado, quando há sobreposição entre os orbitais magnéticos, os elétrons devem seguir o princípio de exclusão de Pauli e se orientarem de maneira antiparalela. O termo β na expressão de J se refere justamente ao termo de transferência, ou seja, é o termo que define a orientação relativa dos momentos de *spin* dos elétrons. Portanto, um elétron (de momento de *spin* S), na situação de sobreposição orbitalar relevante, observa outro elétron com seu *spin* orientado de modo antiparalelo, e assim β pode ser interpretado como $-S$, e a expressão passa a ser:

$$J = 2K - 4S^2 \quad (\text{Eq. III. 12})$$

O termo de sobreposição orbitalar é quase sempre muito maior que o termo de intertroca, levando a acoplamentos antiferromagnéticos. Isso explica a observação de que a maioria dos materiais paramagnéticos encontrados na natureza ou sintetizados em laboratório sofrem transições para fases antiferromagnéticas abaixo da temperatura crítica (T_N) em vez de sofrerem transições para fases ferromagnéticas abaixo da T_C .

Nos complexos metálicos, os orbitais d (metais de transição externa) e f (metais de transição interna) são os orbitais magnéticos. Geralmente estes orbitais são não-ligantes e para que ocorra sobreposição destes orbitais *via* ligantes em ponte é necessário que estes utilizem os orbitais de simetria antiligante (virtualmente vazios e capazes de expandir a nuvem eletrônica até o próximo centro metálico). Assim, a existência do termo de sobreposição pode ser verificada pela estrutura do complexo, e a natureza da interação (ferro- ou antiferromagnética) determinada (ou justificada). A intensidade da interação é estimada utilizando expressões derivadas do Hamiltoniano HDV para cada situação específica. Para sistemas envolvendo a interação de dois centros paramagnéticos do mesmo tipo e com momentos de *spin* isotrópicos, o hamiltoniano é dado pela Eq. III.13, e a relação da suscetibilidade molar com a temperatura tem uma expressão analítica (Eq. III.14), que foi primeiramente derivada para dois momentos de *spin* de valor 1/2 por Bleaney e Bowers.^[3]

$$H = -J(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B) + \beta H(g_A \mathbf{S}_A + g_B \mathbf{S}_B) \quad (\text{Eq. III. 13})$$

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2 \sum_{S=S_A-S_B}^{S=S_A+S_B} S(S+1)(2S+1)e^{-\frac{J}{kT}}}{kT \sum_{S=S_A-S_B}^{S=S_A+S_B} (2S+1)e^{-\frac{J}{kT}}} \quad (\text{Eq. III. 14})$$

N = constante de Avogadro, g = fator giromagnético, β = Magnéton de Bohr, H = campo magnético aplicado e k = constante de Boltzman. \mathbf{S}_A e \mathbf{S}_B são as funções de onda de spin dos átomos interagentes e S é o spin efetivo.

III.5 – Os diferentes comportamentos de amostras paramagnéticas

Amostras paramagnéticas, ou seja, aquelas que apresentam em sua estrutura átomos com *spin* resultante não nulo são classificados de acordo com os diferentes comportamentos

magnéticos observados. O comportamento magnético mais conhecido é o *ferromagnetismo*, o qual ocorre quando a amostra apresenta magnetização espontânea abaixo da temperatura crítica (T_C) mesmo na ausência de um campo magnético externo aplicado. Os cinco elementos ferromagnéticos conhecidos são o ferro, o cobalto, o níquel, o gadolínio e o disprósio. As ligas e alguns compostos destes elementos também são ferromagnéticos.^[4] Como descrito previamente, os materiais ferromagnéticos sofrem mudança da fase paramagnética com os momentos de *spin* isolados para a fase ferromagnética, em que os momentos estão acoplados de modo ferromagnético ($J > 0$), Figura III.5(i). Os magnetos clássicos, que são ligas e metais, sofrem essa transição acima da temperatura ambiente, o que explica a observação de suas propriedades sem a necessidade de abaixar a temperatura do sistema.

Há ainda os comportamentos *antiferromagnético* [Figura III.5(ii)] e *ferrimagnético* [Figura III.5(iii)]. Nestes dois tipos de comportamento, abaixo da temperatura crítica (T_N) ocorre acoplamento antiferromagnético dos momentos de *spin* levando à diminuição da intensidade da magnetização do material. A diferença destes dois comportamentos se deve às intensidades dos momentos de *spin* dos núcleos paramagnéticos que constituem o material. Se o material é formado por centros que possuem o mesmo valor de *spin*, abaixo da temperatura crítica ocorre cancelamento completo do momento magnético e este material é classificado como sendo um antiferromagneto e caso o material apresente átomos paramagnéticos diferentes, como ocorre nas ferritas de cobalto, por exemplo, este será classificado como sendo um ferrimagneto.^[5]

Uma outra possibilidade de comportamento surge de um acoplamento muito próximo do antiferromagnético entre os momentos de *spin*, porém com um pequeno ângulo entre os momentos, deixando-os levemente inclinados, o que resulta em um valor de *spin* resultante (*spin canting*) [Figura III.5(iv)], o qual pode surgir devido a efeitos anisotrópicos dos íons paramagnéticos.

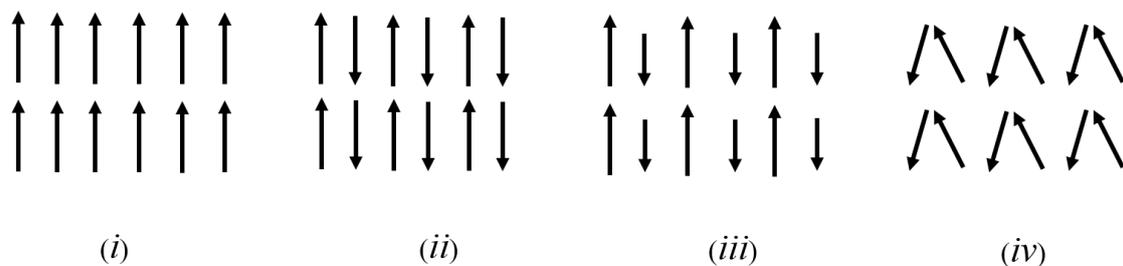


Figura III.5 – Esquema dos diferentes comportamentos magnéticos da matéria: (i) ferromagnetismo, (ii) antiferromagnetismo, (iii) ferrimagnetismo e (iv) “*spin canting*”.

III.6 – Medidas magnéticas

Preparo da amostra

Durante todo o processo de síntese até o preparo da amostra, não é recomendado o uso de espátulas de metal durante a pesagem para evitar contaminações paramagnéticas, as quais podem ofuscar as propriedades da amostra de interesse. O porta-amostra deve ser diamagnético, no caso das amostras estudadas neste trabalho foram utilizadas cápsulas de gelatina ou Parafilm® presos dentro de um tubo de plástico.

Medidas de magnetização em função da temperatura

As curvas magnéticas geralmente são feitas medindo-se a magnetização (medidas *dc* conduzidas em um magnetômetro) e, usualmente, a suscetibilidade paramagnética molar (χ_M) pode ser obtida por meio da equação III.15:

$$\chi_M = \frac{M \cdot MM}{H \cdot m} - \chi_{dia} \quad (Eq. III. 15)$$

χ_M = suscetibilidade paramagnética molar ($emu K mol^{-1}$); M = magnetização (emu); MM = massa molar do composto ($g mol^{-1}$); H = campo magnético aplicado (Oe); m = massa da amostra (g) e χ_{dia} = suscetibilidade diamagnética ($emu K mol^{-1}$).

Utiliza-se a χ_M para construção de um gráfico de $\chi_M T$ vs T, o qual é comumente empregado para avaliar o comportamento ferro, antiferro ou ferrimagnético dos sistemas investigados além do valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente, que pode ser comparado com o valor calculado pela equação III.8.

Em uma medida típica, a amostra é inserida no aparelho à temperatura ambiente e inicia-se a coleta de dados abaixando-se a temperatura em um valor de campo constante até a temperatura mínima desejada. Outra possibilidade é abaixar a temperatura com campo aplicado e fazer a coleta de dados aumentando-se a temperatura. Nesse último método, a estabilização da temperatura geralmente é melhor, tornando a medida mais precisa.

Outra maneira de se representar o resultado desse tipo de medida é por meio da própria curva de M vs T , já que os magnetos que apresentam uma temperatura crítica, um aumento abrupto no valor da magnetização é observado nesta temperatura.

Para explorar mais a região da temperatura crítica, podem-se realizar três medidas padrão. A primeira medida é realizada adquirindo-se os valores de magnetização enquanto a amostra é resfriada sob um campo magnético (FCM, *Field Cooled Magnetization*). Quando o sistema está a baixas temperaturas, o campo é removido e a amostra é aquecida até a temperatura desejada medindo-se a magnetização remanescente, isto é, a magnetização que resta na amostra após a remoção do campo magnético aplicado (REM, *Remanent Magnetization*). A última medida é realizada logo na sequência resfriando-se a amostra sob campo nulo até a temperatura desejada. Quando o sistema está estabilizado nesta temperatura, um campo magnético de mesma intensidade do utilizado na medida FCM é aplicado e a amostra é aquecida realizando-se as medidas de magnetização (ZFCM, *Zero Field Cooled Magnetization*).^[6]

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 ilustrado na Figura III.6.

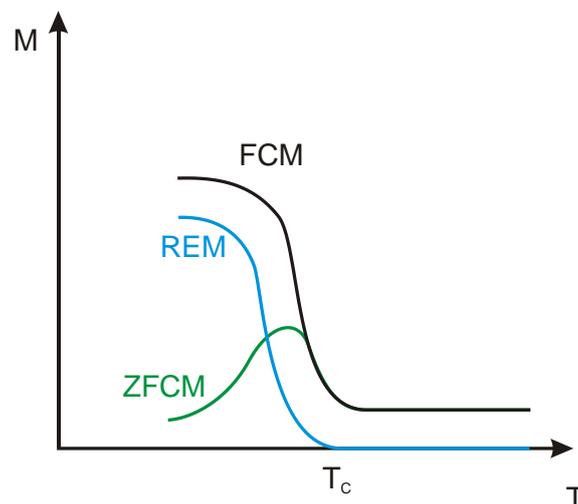


Figura III.6 – Esquema das curvas FCM, REM e ZFCM para uma transição ferromagnética.

Para algumas amostras é interessante estudar o efeito da intensidade do campo magnético em diferentes medidas de FCM, pois observa-se uma dependência do comportamento (forma da curva) com o valor do campo aplicado. Um exemplo é o composto

$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 6\text{dmsO} \cdot \text{H}_2\text{O}$,^[7] em que observa-se que em baixos valores de campo aplicado, a curva de M vs T apresenta um mínimo a baixas temperaturas, o qual vai ficando menos expressivo até desaparecer completamente à medida que curvas FCM em campos mais intensos vão sendo coletadas. Este comportamento é conhecido como *metamagnetismo*.

Em amostras metamagnéticas o que se observa são interações antiferromagnéticas, provavelmente intermoleculares, as quais são vencidas por valores mais altos de campos magnéticos aplicados, dando origem a uma transição similar à de um ferromagneto ou ferrimagneto.

Medidas de magnetização em função do campo magnético

Estas medidas são realizadas adquirindo-se os valores de magnetização em um valor fixo de temperatura, partindo-se do campo nulo até valores elevados de campo (normalmente 6 a 7 T, dependendo da capacidade do aparelho) na tentativa de se alcançar a *magnetização de saturação* (M_s). É interessante que a amostra esteja desmagnetizada no início da aquisição dos valores de magnetização, em campo fraco, o que pode ser conseguido colocando-se a amostra no equipamento sem campo aplicado ou aquecendo-se a amostra a um valor mais alto possível, o que depende de cada sistema. Em amostras que apresentam transição ferro ou ferrimagnética, antes de se iniciar uma "curva de primeira magnetização", pode-se aquecer a amostra acima da T_C e resfriar a amostra sem campo aplicado. Em geral, procedem-se as medidas em uma temperatura "alta" (acima da T_C nestes casos) e uma temperatura na fase ordenada.

Normalmente, para um ferro ou ferrimagneto que apresente "memória" ou coercitividade, a curva de M vs H apresenta três regiões. Quando o campo aplicado é pequeno, o aumento inicial da magnetização é devido ao deslocamento reversível dos momentos magnéticos de *spin*. Se o campo for retirado, os momentos retornarão à configuração inicial pela tendência de desalinhamento provocado pela energia térmica (kT). Com um maior aumento do campo, os domínios magnéticos (regiões onde os momentos de *spin* estão alinhados paralelamente) aumentam de tamanho (pelo deslocamento de suas paredes) tornando a reversibilidade menos provável. Com campos aplicados ainda maiores, ocorre a rotação dos momentos dos domínios magnéticos, se orientando na direção do campo aplicado, o que pode levar à completa saturação da magnetização em todo o material. O formato esperado para esta curva está representado na Figura III.7.^[8]

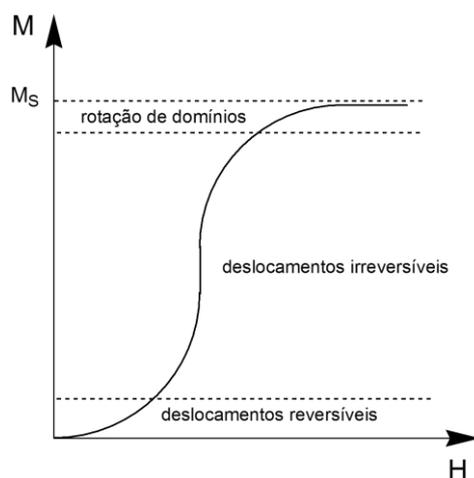


Figura III.7 – Curva de primeira magnetização típica de um material ferromagnético.

À medida que se aumenta o campo magnético aplicado, os momentos de *spin* da amostra vão se alinhando com o campo até a saturação completa. O valor da magnetização de saturação (M_s) é utilizado para verificar se os momentos de *spin* na amostra estão totalmente alinhados até o ponto medido. É possível prever o valor da magnetização de saturação para várias espécies portadoras de *spin* por meio da Eq. III.16.

$$M_s = gSN\beta \quad (\text{Eq. III.16})$$

g = fator de Landé; S = valor de *spin* da espécie; N = número de Avogadro e β = um magnéton de Bohr.

Como visto, a magnetização neste tipo de medida é dada em unidades de magnétons de Bohr ($N\beta$) e para obter a magnetização molar nesta unidade, deve-se aplicar a Eq. III.17.

$$M_{N\beta} = \frac{M \cdot MM}{5585 \cdot m} \quad (\text{Eq. III.17})$$

M = magnetização bruta; MM = massa molar e m = massa da amostra.

Medidas de ciclo de histerese completo

Em um material desmagnetizado, os domínios estão orientados ao acaso, de forma que seus efeitos se cancelam. Entretanto, os domínios podem ser alinhados por um campo magnético H , como pode ser observado na Figura III.8.

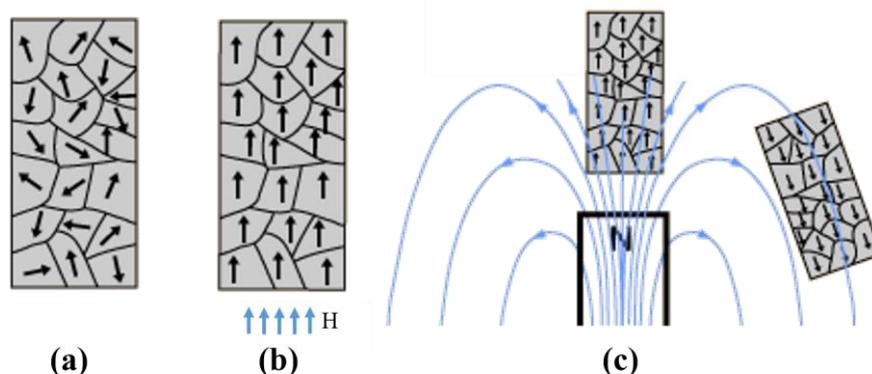


Figura III.8 – (a) domínios magnéticos de um material desmagnetizado; (b) e (c) domínios magnéticos de um material ferromagnético sob um campo magnético aplicado. Adaptado de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/> acesso dia 01/10/2016.

O alinhamento de todos os domínios em uma direção origina um efeito aditivo, o qual pode ou não permanecer após a retirada do campo externo. Para designar quando o alinhamento magnético é permanentemente retido ou não, são usados respectivamente os termos “material magnético duro” e “material magnético mole”. As tensões residuais nas paredes de Bloch de um material magnético duro evitam a redistribuição ao acaso dos domínios.

O processo de magnetização de um material é caracterizado por suas curvas de magnetização M vs H . A obtenção destas curvas é feita da seguinte forma: para um material inicialmente não magnetizado, ao aumentar progressivamente o campo magnético aplicado de zero até H_{max} (Figura III.9), obtém-se o ramo ab , o qual se refere à primeira curva de magnetização da amostra. Reduzindo-se em seguida H de H_{max} até zero, tem-se o ramo bc . Quando H é igual a zero, $M = ac$. Esta densidade de fluxo que permanece quando se anula o campo magnético aplicado H é o magnetismo remanescente. Para reduzir M a zero, é necessário aumentar H no sentido contrário até ad , obtendo-se o ramo cd da curva. Continuando-se a fazer variar H até $-H_{max}$ tem-se o ramo de . Fazendo-se variar H de $-H_{max}$ até zero, em seguida até H_{max} tem-se o arco fechado $bcdefb$ que é chamado curva de histerese. O alinhamento dos domínios em uma direção acontece abaixo da temperatura crítica.

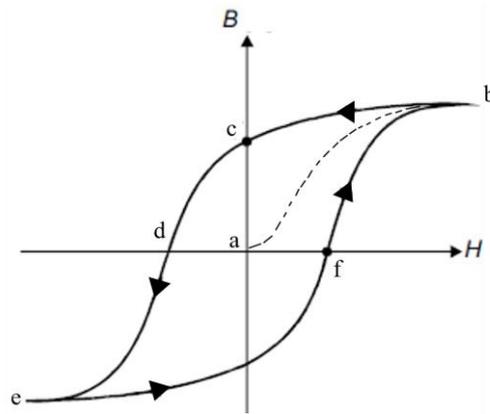


Figura III.9 – Ciclo de histerese esquemático.

III.7 – Unidades em magnetismo

Na Tabela III.1 estão representadas algumas unidades usadas em magnetismo bem como a conversão entre elas.

Tabela III.1 – Unidades das principais grandezas em magnetismo. A relação entre as unidades nos sistemas CGS e SI dá-se por $[CGS] = (\text{fator de conversão}) \times [SI]$.^[9]

Grandeza (unidade)	Unidade		Fator de conversão
	CGS	SI	
Indução magnética (B)	G	T	10^{-4}
Campo magnético (H)	Oe [†]	A m ⁻¹	$10^3/4\pi$
Momento magnético (μ)	erg G ⁻¹ (\equiv emu)	A m ⁻¹	10^3
Magnetização molar (M)	Oe emu mol ⁻¹	A m ² mol ⁻¹	10^{-3}
Magnetização por massa (M)	emu g ⁻¹	A m ² kg ⁻¹	1
Magnetização por volume (M)	emu cm ⁻³	A m ⁻¹	10^3
Suscetibilidade molar (χ_M)	emu mol ⁻¹	m ³ mol ⁻¹	$4\pi \times 10^{-6}$
Suscetibilidade por massa (χ)	emu g ⁻¹ Oe ⁻¹	m ³ kg ⁻¹	$4\pi \times 10^{-3}$
Suscetibilidade por volume (χ)	adimensional	adimensional	4π

III.8 – Referências

- [1] Earnshaw, A. Introduction to Magnetochemistry, Academic Press: Londres, **1968**.
- [2] Kahn, O. Molecular Magnetism, Verlag Chemie: Nova York, **1993**.
- [3] Bleaney, B.; Bowers, K. D. Proc. Roy. Soc. A **1952**, *214*, 451.
- [4] Chikazumi, S. Physics of ferromagnetism, Oxford University Press: Oxford, **2009**.
- [5] Bozorth, R. M. Ferromagnetism, Press: New York. **1993**.
- [6] Pedroso, E. F.; Stumpf, H. O. Magnetos Moleculares Contendo Cu(II), Co(II), Mn(II) e Ligantes do Tipo Oxamato, Universidade Federal de Minas Gerais, **2006**.
- [7] Stumpf, H. O.; Kahn, O. Topologie Chimique et Aimants Moléculaires, Université de Paris-Sud, **1993**.
- [8] Rezende, S. M. A Física dos Materiais e Dispositivos Eletrônicos, Ed. Universitária da UFPE: Recife, **1996**.
- [9] Reis, M.; dos Santos, A. M. Magnetismo Molecular, Ed. Livraria da Física: Rio de Janeiro: CBPF, **2011**.

Capítulo IV

Reagentes e Técnicas experimentais

Neste capítulo serão descritos os reagentes usados, os métodos e aparelhagens utilizados na caracterização dos compostos sintetizados, além de algumas considerações gerais sobre as técnicas empregadas.

IV.1 – Reagentes e metodologias

IV.1.1 – Reagentes utilizados sem pré-tratamento

- Cloreto de cobre(II) diidratado > 99% Sigma Aldrich
- Nitrato de cobre(II) triidratado > 99% Vetec
- Cloreto de manganês(II) tetraidratado 98% Synth
- Cloreto de cobalto(II) hexaidratado 99% Sigma Aldrich
- 2,2'-etilenodianilina 99% TCI America
- 2,2'-bipiridina 99% Sigma Aldrich
- *orto*-fenilenodiamina 99,5% Sigma Aldrich
- Trietilamina 99% Vetec
- Solução aquosa de hidróxido de tetraetilamônio 20% p/v Sigma Aldrich
- Cloreto de etiloxalila 98% Sigma Aldrich
- Trietilamina 99% Vetec
- Hidróxido de sódio 99% Synth
- Ácido clorídrico 37% P.A. C.R.Q
- Etanol 99,8% P.A. Synth
- Acetona P.A. Synth
- Cloreto de cálcio anidro Merck
- Benzofenona 99% Acros
- Dimetilsulfóxido 99% Sigma Aldrich
- Nanotubos de carbono curtos de parede única 90% m/m Cheap Tubes

IV.1.2 – Reagentes utilizados com pré-tratamento

- Tetraidrofurano P.A. ACS *Synth*.

Adicionaram-se 200 g de cloreto de cálcio anidro a 1 L de tetraidrofurano (thf) e deixou-se o sistema em repouso por 24 h para eliminação de parte da água dissolvida.

Decorrido este tempo, filtrou-se e em seguida fez-se uma destilação fracionada na presença de fios de sódio metálico para reagir com a água presente no solvente até a sua secagem completa, que foi monitorada utilizando-se benzofenona como indicador.^[1]

- KBr FT-IR > 99% *Sigma Aldrich* foi deixado em uma mufla a 250 °C por 3 horas. Em seguida, o sal foi armazenado em dessecador.

IV.1.3 – Preparo das suspensões de nanotubos de carbono (NTC)

A suspensão de NTC utilizada durante a preparação dos compósitos 7 (Capítulos VIII e IX) foi preparada em ultrassom OMNI Ruptor 400 de ponteira de titânio 5/32” (4,0 mm). Os NTC passaram por tratamento ultrassônico durante 45 minutos usando 20% da potência máxima do equipamento a fim de se aumentar a dispersão levando à formação de uma suspensão estável.

IV.2 – Técnicas de caracterização

IV.2.1 – Análise Elementar (CHN e AA)

Os teores de Cu nos sistemas moleculares foram determinados utilizando-se espectrômetro de absorção atômica modelo Hitachi-Z8200 acoplado a um forno de grafite Hitachi, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), utilizando-se um equipamento Perkin-Elmer PE 2400 CHN Elemental Analyser.

IV.2.2 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados utilizando-se pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FTIR spectrum GX na região de 400 a 4000 cm^{-1} (resolução espectral de 4 cm^{-1}) do Departamento de Química da UFMG.

IV.2.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C desacoplado foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética de Alta Resolução (LAREMAR), no Departamento de Química da UFMG, utilizando-se o instrumento Bruker AVANCE DPX 200 com frequência de 200 MHz, e $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ($\delta = 2,5$ ppm) Sigma Aldrich como solvente.

IV.2.4 – Análise Térmica (curvas TGA e DTA)

As medidas de variação de massa da amostra em função da temperatura foram realizadas utilizando-se uma termobalança Shimadzu TGA-60H, presente no GRUTAM – Grupo de Tecnologias Ambientais, do Departamento de Química da UFMG. As análises foram realizadas utilizando-se um fluxo de 100 mL/min de nitrogênio e/ou ar sintético, numa razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 25 a 900 $^{\circ}\text{C}$ em cadinho de alumina.

IV.2.5 – Difração de raios X por policristais

As medidas de difração de raios X por policristais foram realizadas utilizando-se o aparelho Rigaku / Geigerflex situado no Laboratório de Cristalografia (LabCri) do Departamento de Física da UFMG. Realizou-se a varredura (2θ) de 4 $^{\circ}$ a 40 $^{\circ}$, com tempo de amostragem de 1s, velocidade do goniômetro (2θ) de 4 $^{\circ} \text{min}^{-1}$ à temperatura ambiente em um tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

IV.2.6 – Difração de raios X por monocristal

A determinação de todas as estruturas cristalinas descritas neste trabalho foi realizada pelo Dr. Willian Xerxes Coelho Oliveira, do Departamento de Química da UFMG, e pelo Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro do Departamento de Física da UFMG.

Nas medidas de difração de todas as amostras utilizou-se um difratômetro Oxford-Diffraction GEMINI-Ultra, situado no Laboratório de Cristalografia (LabCri) do Departamento de Física da UFMG.

IV.2.7 – Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram coletados utilizando-se o laser de comprimento de onda igual a 532 nm em um espectrômetro Bruker 100 FT-FRS-Raman equipado com um detector CCD, do laboratório do professor Rochel M. Lago (UFMG). Os espectros foram coletados à temperatura ambiente utilizando-se a geometria *backscattering*. Utilizou-se uma lente objetiva de 50X para focalização da amostra, e a potência de incidência do laser na mesma foi mantida inferior a 2mW para evitar a degradação por aquecimento local. Diferentes tempos de aquisição (entre 5 e 30 s) foram utilizados para cada amostra a fim de se otimizar a relação sinal-ruído dos espectros.

IV.2.8 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio com canhão de emissão por efeito de campo, marca FEI, modelo Quanta 200-FEG, do Centro de Microscopia da UFMG. Foi usado o detector de elétrons secundários e as imagens foram realizadas com uma tensão de 5,0 kV e distância de trabalho de 10,2 mm.

IV.2.9 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de MET foram obtidas em um microscópio Tecnai G2-20-SuperTwin FEI - 200kV, do Centro de Microscopia da UFMG. Foram utilizadas grades de cobre apropriadas para microscopia eletrônica do tipo *holey Carbon Film* (200 mesh) da EMS.

IV.2.10 – Imagens de Microscopia de Força Atômica (MFA)

As imagens de MFA foram obtidas em um microscópio MFP-3D-SA ASYLUM RESEARCH do Centro de microscopia da UFMG utilizando-se mica como suporte para a amostra analisada. Utilizou-se clorofórmio para suspender a amostra que foi seca na superfície da mica.

IV.2.11 – Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização foram realizadas em magnetômetros e um suscetômetro equipados com um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Utilizaram-se os magnetômetro Cryogenic S600 e S700X, localizados no Laboratório de Baixas Temperaturas (LBT) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e no Laboratório de Magnetismo do Departamento de Química da UFMG, respectivamente. As medidas na UFRJ foram realizadas pelo Prof. Dr. Wallace C. Nunes do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF). Utilizou-se também o suscetômetro da Quantum Design do Departament de Química Inorgànica, Instituto de Ciencia Molecular, Facultat de Química de la Universitat de València, Espanha. As medidas e análises foram realizadas em colaboração com os professores Miguel Julve e Francesc Lloret.

Todas as medidas foram realizadas em amostras policristalinas (25-50 mg). A amostra é colocada dentro de uma cápsula farmacêutica, que por sua vez é colocada dentro de um pequeno tubo de plástico. Os dados foram interpretados usando-se as massas molares obtidas a partir das análises químicas. As correções diamagnéticas para os átomos foram estimadas utilizando-se as tabelas de Pascal,^[2] e a contribuição diamagnética do porta-amostra também foi corrigida.

IV.2.12 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE foram coletados de amostras policristalinas a 4,0 K utilizando-se um espectrômetro Bruker ER 200 equipado com criostato com fluxo contínuo de hélio do Departament de Química Inorgànica, Instituto de Ciencia Molecular, Facultat de Química de la Universitat de València, Espanha. As medidas e análises foram realizadas em colaboração com os professores Miguel Julve e Francesc Lloret.

IV.3 – Técnicas de Cristalização

A obtenção de monocristais de compostos de coordenação e de seus sistemas supramoleculares é almejada por todos os cientistas que trabalham na área de materiais moleculares. É uma tarefa árdua, pois não basta obter os monocristais; eles devem possuir o tamanho adequado e qualidade apropriada para a realização dos experimentos posteriores, como a difração de raios X. Esta qualidade pode ser entendida como uma boa formação estrutural, de forma a não possuir defeitos, como bolhas, incrustações, rachaduras ou geminação. É necessário conhecer a temperatura, a pressão e a concentração na qual o composto em questão se cristaliza, bem como o tipo de recipiente e sua dimensão. A concentração da solução é escolhida de maneira que a cristalização não seja nem muito lenta nem muito rápida, mas suficiente para que se obtenha uma amostra de tamanho adequado.^[3] Descobrir o valor desta concentração ideal consiste na grande dificuldade para a obtenção de monocristais.

Para a obtenção dos monocristais descritos neste trabalho foi utilizada a técnica de difusão lenta, que consiste em fazer com que os reagentes sejam dispersos lentamente através de um solvente até que possam reagir e formar os primeiros germes de cristalização. Também foi utilizada a técnica de evaporação lenta de solvente, que consiste em concentrar lentamente a solução que poderá dar origem aos monocristais desejados (Figura IV.1).

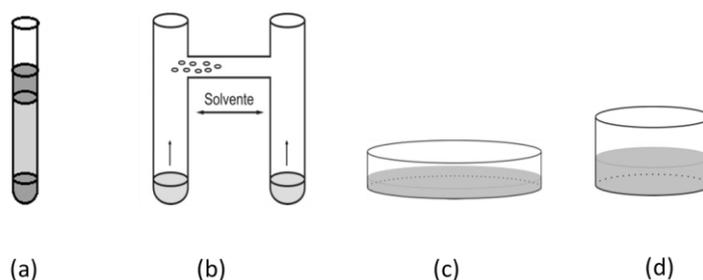


Figura IV.1 – Exemplos de cristalizadores: (a) tubo vertical e (b) tubo em H usado na técnica de difusão lenta, (c) e (d) cristalizadores usados na técnica para evaporação lenta de solvente.

A escolha do solvente é complexa, pois é necessário que ele seja capaz de solubilizar os reagentes, mas o produto final deve ser pouco solúvel ou insolúvel. Além disso, a volatilidade do solvente escolhido é muito importante, pois se o solvente for muito volátil, os cristais podem se formar tão rapidamente que se formam geminados dificultando a coleta de dados no difratômetro.^[4]

A escolha do recipiente que armazenará a solução condiciona a rapidez com que o solvente evapora e, por consequência, a maneira na qual a amostra cristaliza. Uma das maneiras de se controlar é utilizando um filme de polietileno (Parafilm[®]) para cobrir o recipiente, podendo ainda ser feitos alguns furos neste filme.^[4] O recipiente deve possuir um fundo chato, de preferência, e tanto o solvente quanto a amostra não podem atacá-lo quimicamente.

IV.4 – Referências

- [1] Morita, T. Assumpção, R. M. V. Manual de Soluções, Reagentes e Solventes, 2ª Ed., **2007**.
- [2] Earnshaw, A. Introduction to Magnetochemistry, Academic Press: Londres, **1968**.
- [3] Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O. Sistemas Ferrimagnéticos Moleculares Contendo Co(II) e Cu(II), Universidade Federal de Minas Gerais, **2003**.
- [4] Tarján, I.; Mátrai, M. Laboratory Manual on Crystal Growth, Akadémiai Kiadó: Budapest, **1972**.

Capítulo V

Síntese e Caracterização dos Pré- ligantes e Complexos Precursores de Magnetos Moleculares

Neste capítulo serão descritas as sínteses dos pré-ligantes e precursores utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho.

V.1 – Parte experimental

V.1.1 – Síntese do pré-ligante Et₂H₂(edpba)

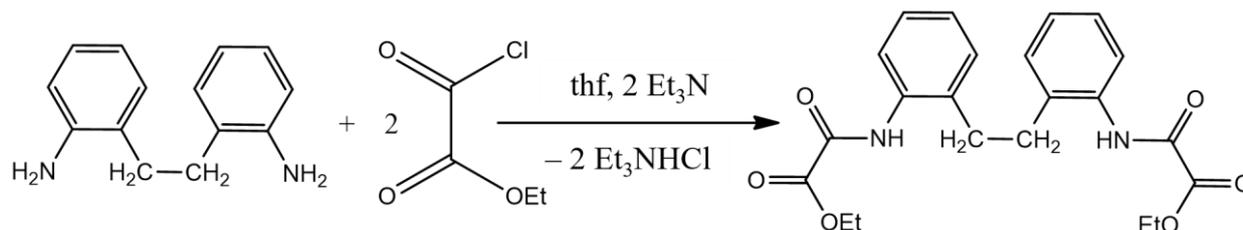


Figura V.1 – Representação da síntese do pré-ligante Et₂H₂(edpba).

A uma solução contendo 1,0 g (4,69 mmol) de 2,2'-etilenodiamina em 100,0 mL de thf previamente tratado (cf. item II.1.2 – Cap.II), adicionaram-se 1,31 mL de trietilamina 99% (9,375 mmol), uma vez que esta atua na captura de HCl formado durante a reação. Adicionaram-se 1,06 mL (9,375 mmol) de cloreto de etiloxalila 98% gota a gota a 10 °C. Deixou-se a suspensão em refluxo a 70 °C por três horas. Decorrido este tempo, filtrou-se um precipitado branco, cloreto de trietilamônio (Et₃N·HCl), o qual foi descartado. Reduziu-se completamente o volume do filtrado em evaporador rotatório até a formação de óleo amarelo ao qual adicionou-se um pequeno volume de água destilada gelada para precipitação de um sólido amarelo que foi filtrado, lavado com água e secado sob vácuo por cinco horas (Rendimento 88%).

Temperatura de fusão: 147,5-148,5 °C

IV (KBr) / cm⁻¹: 3415, 3399 (νN-H); 2997, 2982, 2941 2878 (νC-H); 1763, 1715 (νC=O); 1587, 1526 (νC=C); 1467, 1454 (δC-H); 1367,1306 (νC-O) 1177, 1018 (δC-H); 766, 753 (δC-H_{arom.}).

RMN de ¹H (200 MHz, (CD₃)₂SO): δ 1,32 (t, 3H, C1), 2,77 (s, 2H, C11), 4,32 (q, 2H, C2), 7,28 (4H, anel), 10,35 (s, NH).

RMN de ^{13}C (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 14,24 (C1), 31,57 (C11), 62,72 (C2), 126,95 (C6), 127,24 (C8), 129,83 (C7 e C9), 134,62 (C10), 137,18 (C5), 156,88 (C3), 161,27 (C4).

V.1.2 – Síntese do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$

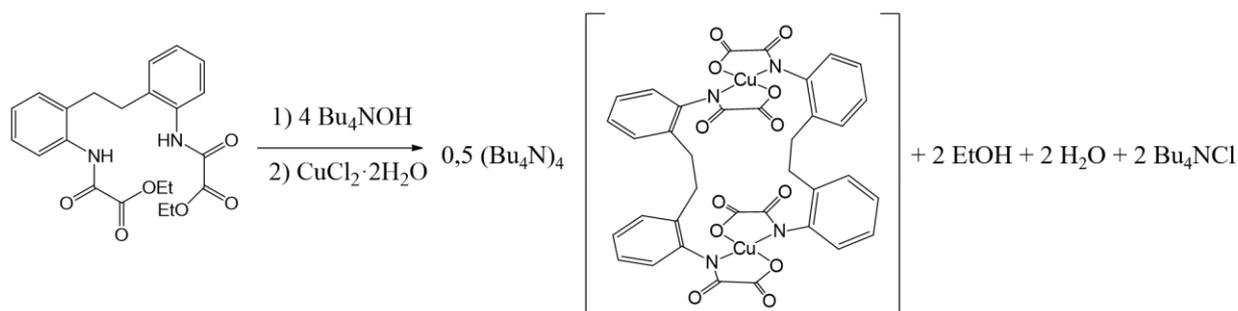


Figura V.2 – Representação da síntese do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$.

A uma solução contendo 3,00 g (7,2 mmol) de pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{edpba})$ dissolvidos em 220 mL de etanol e 110 mL de água destilada, adicionaram-se 18,72 mL (28,9 mmol) de solução aquosa 40% p/v de hidróxido de tetrabutilamônio (Bu_4NOH) sob vigorosa agitação a 60°C , por trinta minutos. Resfriou-se o sistema até a temperatura ambiente e adicionou-se, gota a gota, 1,22 g (7,2 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 30 mL de água destilada sob constante agitação. Ocorreu a formação de uma solução verde escura com pouca quantidade de um precipitado verde claro (provável produto de polimerização), o qual foi removido por filtração. Reduziu-se o volume do filtrado em evaporador rotatório. Formou-se uma graxa verde escura à qual se adicionou diclorometano e fizeram-se várias lavagens com alíquotas de 5 mL de água destilada para remoção dos íons cloreto (foram feitos testes de precipitação de cloreto de prata (AgCl) com nitrato de prata (AgNO_3) na água de lavagem para controle). Evaporou-se todo o diclorometano utilizando-se o evaporador rotatório até a formação de uma graxa e de pequena quantidade de precipitado verde escuro. Adicionou-se acetona para completa precipitação do produto final (Rendimento 40%). Recuperou-se o sólido em funil de placa porosa e o sobrenadante verde escuro diluído foi deixado em repouso no congelador. Após duas semanas, formaram-se monocristais verde-escuros adequados para o experimento de difração de raios X.

A caracterização completa deste composto dinuclear de cobre(II) se encontra no Anexo B e sugere a fórmula mínima $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$ para o composto na forma policristalina. O monocristal do composto teve sua estrutura determinada por difração de raios X e a sua fórmula é $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.^[1]

IV (KBr) / cm^{-1} : 3436 ($\nu\text{O-H}$); 3054-2870 ($\nu\text{C-H}$); 1684-1615 ($\nu\text{C=O}$); 1587 ($\nu\text{C=C}$); 1483 ($\delta\text{C-H}$); 1396 ($\nu\text{C-O}$); 1302 ($\nu\text{C-C}$); 1154 ($\nu\text{C-N}$); 755, 740 ($\delta\text{C-H}_{\text{arom.}}$).

Análise elementar [exp. (calc.)]: %C 65,08 (66,67); %H 9,41 (9,40); %N 6,11 (6,22); %Cu 7,17 (7,07).

V.1.3 – Síntese do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$

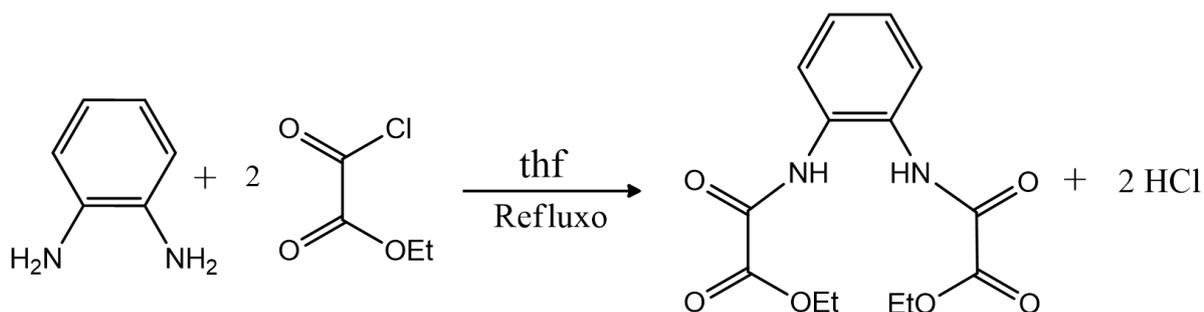


Figura V.3 – Representação da síntese do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$.

A síntese de $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$ foi feita de acordo com o procedimento descrito na literatura,^[1] com um rendimento de 91% (lit. 93%). A caracterização do composto está descrita no Anexo C.

Temperatura de fusão: 108,5-110,8 °C

IV (KBr) / cm^{-1} : 3256 ($\nu\text{N-H}$); 3077-2873 ($\nu\text{C-H}$); 1759-1690 ($\nu\text{C=O}$); 1540 a 1513 ($\nu\text{C=C}$); 1313 a 1295 ($\nu\text{C-O}$); 1240 ($\nu\text{C-C}$); 1176 ($\nu\text{C-N}$); 946 ($\delta\text{C-H}$); 772 ($\delta\text{C-H}_{\text{arom.}}$).

RMN de ^1H (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 1,32 (t, 6H, CH_3); 4,30 (q, 4H, CH_2); 7,31 (t, 2H, Ar-H); 7,59 (t, 2H, Ar-H); 10,41 (s, 2H, NH).

RMN de ^{13}C (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$: 14,16 (CH_3); 62,92 (CH_2); 126,02, 126,72 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$); 130,02 ($\text{C}_{\text{arom.-N}}$); 155,90 (C_{amida}); 160,62 ($\text{C}_{\text{éster}}$).

V.1.4 – Síntese do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$

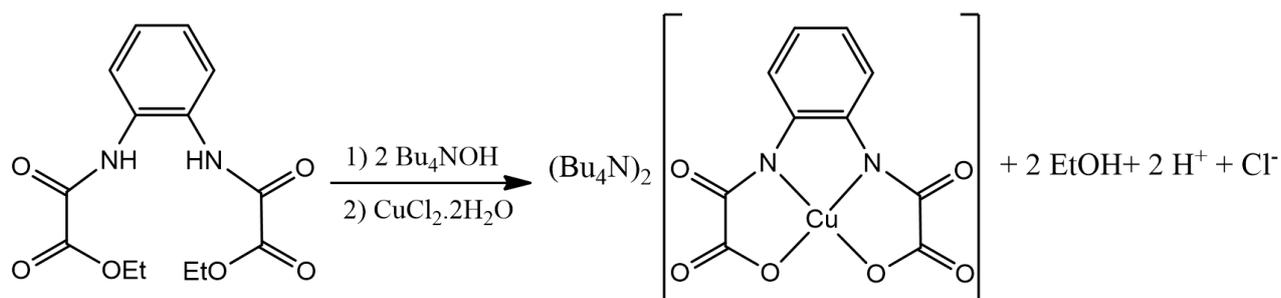


Figura V.4 – Representação da síntese do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$.

O composto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ foi preparado de acordo com o procedimento descrito na literatura,^[3] com rendimento de 92% (lit. 90%). A caracterização deste composto está descrita no Anexo D.

IV (KBr)/ cm^{-1} : 3048-2872 ($\nu\text{C-H}$); 1674-1615 ($\nu\text{C=O}$); 1568 ($\nu\text{C=C}$); 1491-1452 ($\delta\text{C-H}$); 1399 ($\nu\text{C-O}$); 1276 ($\nu\text{C-C}$); 1181 ($\nu\text{C-N}$); 773, 746 ($\delta\text{C-H}_{\text{arom.}}$).

Análise elementar [exp. (calc.)]: %C 63,70 (63,32); %H 9,50 (9,62); %N 7,40 (7,03); %Cu 7,95 (7,98).

V.1.5 – Síntese do precursor $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

O líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (bmimCl) foi fornecido pelos professores José Eduardo Damas Martins e Jairton Dupont da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A partir deste, usando-se perclorato de amônio (NH_4ClO_4), preparou-se o líquido iônico $\text{bmimClO}_4\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, seguindo-se o procedimento descrito na literatura.^[2] e representado a seguir.

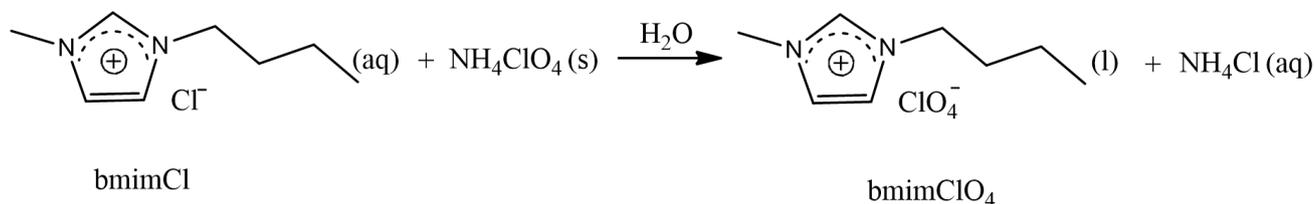


Figura V.5 – Representação da síntese do líquido iônico $\text{bmimClO}_4 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$. As moléculas de água que fazem parte da estrutura do líquido iônico foram omitidas da equação para melhor visualização.

O líquido iônico $\text{bmimClO}_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ foi utilizado na preparação do precursor inédito $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como descrito a seguir.

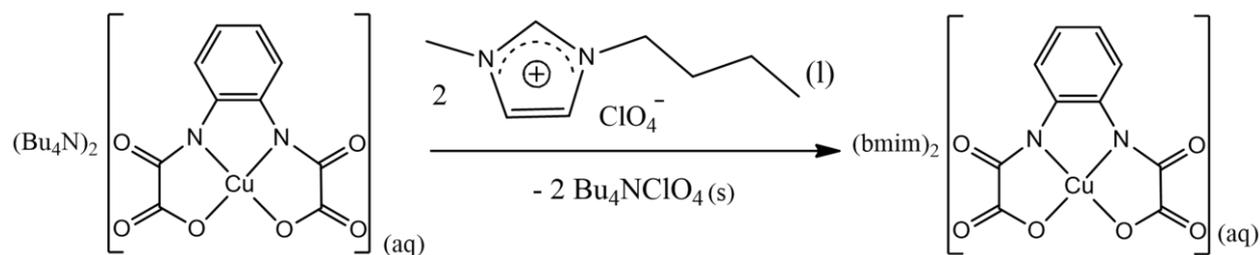


Figura V.6 – Representação da síntese do precursor $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. As moléculas de água que fazem parte da estrutura do precursor foram omitidas da equação para melhor visualização.

Preparou-se uma solução contendo 2,39 g (3,00 mmol) de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em 50 mL de água e adicionou-se à mesma 1,47 g (6,00 mmol) de $\text{bmimClO}_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, o que levou à imediata precipitação de um sólido branco, perclorato de tetrabutílamônio (Bu_4NClO_4), em meio a uma solução azul. Deixou-se o sistema em agitação por uma hora. O precipitado obtido foi filtrado e descartado. Em um funil de decantação, colocou-se a solução azul resultante sobre a qual foram adicionadas seis alíquotas de 5 mL de diclorometano a fim de extrair com eficiência os reagentes de partida e o subproduto, ambos solúveis em diclorometano. A solução aquosa teve seu volume completamente reduzido no evaporador rotatório levando à formação de uma graxa viscosa, que foi seca a vácuo até a formação de um sólido deliquescente (rendimento: 71%).

A caracterização completa do precursor $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se encontra no Anexo E.

IV (KBr)/ cm^{-1} : 3440 ($\nu\text{O-H}$); 3146, 3088, 2960, 2935 ($\nu\text{C-H}$); 1644, 1618, ($\nu\text{C=O}$); 1578 ($\nu\text{C=C} + \text{C=N}$); 1469 ($\delta\text{C-H}$); 1331 ($\nu\text{C-O}$); 1168 ($\nu\text{C-N}$).

Análise elementar [exp. (calc.)]: %C 48,05 (48,48); %H 6,58 (6,26); %N 12,87 (13,05); %Cu 9,37 (9,86).

V.2 – Resultados e Discussão

As caracterizações dos pré-ligantes $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{edpba})$ e $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$ foram feitas usando-se espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , e os espectros para os compostos estão detalhados nos Anexos A e C, respectivamente. As análises mostram que os ligantes foram obtidos de maneira satisfatória e com bons rendimentos, o que possibilitou o desenvolvimento das sínteses dos complexos de interesse.

Os complexos precursores de Cu^{II} foram obtidos com rendimentos satisfatórios, exceto o precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$, que teve rendimento máximo de 40%. Algumas modificações podem ser feitas para que o rendimento desse processo de síntese seja melhorado. As caracterizações dos complexos foram feitas usando-se análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise térmica. Os espectros e resultados das análises foram compilados nos anexos B, D e E para os compostos $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ e $(\text{bmim})[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

V.3 – Referências

[1] do Pim, W. D.; Oliveira, W. X. C. ; Ribeiro, M. A. ; de Faria, É. N. ; Teixeira, I. F.; Stumpf, H. O. ; Lago, R. M. ; Pereira, C. L. M. ; Pinheiro, C. B. ; Figueiredo-Júnior, J. C. D. ; Nunes, W. C. ; de Souza, P. P. ; Pedroso, E. F. ; Castellano, M. ; Cano, J. ; Julve, M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10778.

[2] Cordes, D. B.; Smiglak, M.; Hines, C. C.; Bridges, N. J.; Dilip, M.; Srinivasan, G.; Metlen, A.; Rogers, R. D. *Chem, Eur. Journal* **2009**, 15, 13441.

[3] Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 6738.

PARTE I

Capítulo VI

Síntese e Caracterização de Sistemas Heterobimetálicos Contendo o Ligante edpba^{4-}

VI.1 – Parte Experimental

Neste capítulo será descrita a síntese e caracterização dos compostos heterobimetálicos $[\text{Mn}_5\text{Cu}_5(\text{edpba})_5(\text{dmsO})_7(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{dmsO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Co}_6\text{Cu}_6(\text{edpba})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$.

VI.1.1 – Síntese de $[\text{Mn}_5\text{Cu}_5(\text{edpba})_5(\text{dmsO})_7(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{dmsO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

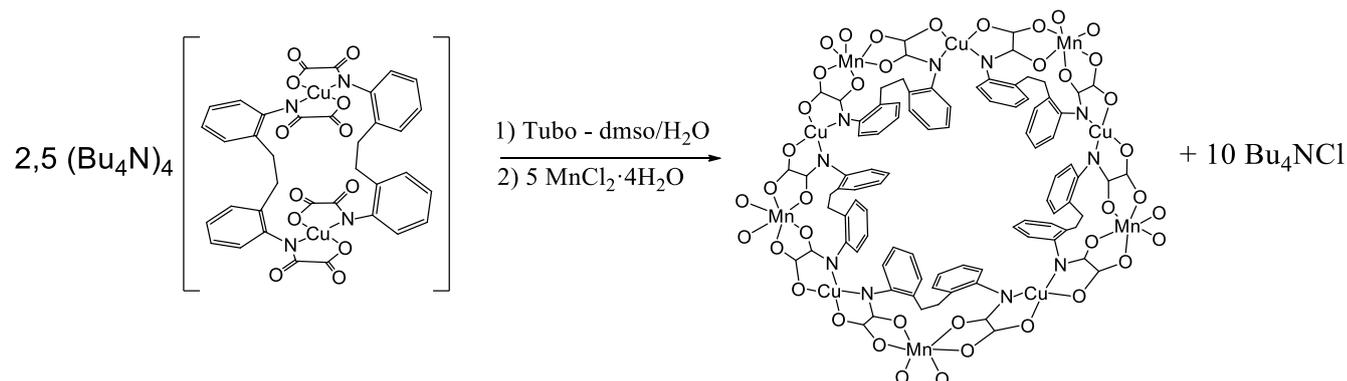


Figura VI.1 – Representação da síntese do composto **1**. Os átomos de oxigênio terminais ligados aos átomos de Cu e Mn na estrutura representam moléculas de água e dmsO de coordenação, as quais não foram completamente desenhadas para melhor visualização. Os átomos de hidrogênio foram omitidos pelo mesmo motivo.

Em um tubo de ensaio, foi montado um sistema de cristalização contendo três fases. A fase mais densa contendo 50 mg do composto $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$ (0,03 mmol) em 1 mL de dmsO, a fase intermediária contendo 7 mL de uma solução 1:1 água/dmsO e a fase menos densa 30 mg de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,15 mmol) dissolvidos em 2 mL de água. Deixou-se o tubo em repouso e, após quatro semanas, com a difusão completa das três fases, foram observados poucos monocristais prismáticos verde-escuros (**1**) adequados para difração de raios X. Os cristais foram coletados com o auxílio de uma pipeta Pasteur e secos ao ar por 24 horas sobre papel de filtro. (Rendimento: 45%).

Análise elementar [Exp. (calc.)]: %C 40,61 (40,29); %H 3,88 (4,13); %N 4,58 (4,35); %Cu 10,22 (9,87) %Mn 8,91 (8,53).

IV (KBr) / cm^{-1} : 3423 ($\nu\text{O-H}$); 3063, 3020, 2921, 2852 ($\nu\text{C-H}$); 1620, 1603, 1584 ($\nu\text{C=O}$); 1570 ($\nu\text{C=C}$); 1486, 1449 ($\delta\text{C-H}$); 1342 ($\nu\text{C-O}$); 1015 ($\nu\text{S=O}$).

VI.1.2 – Síntese de $[\text{Co}_6\text{Cu}_6(\text{edpba})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

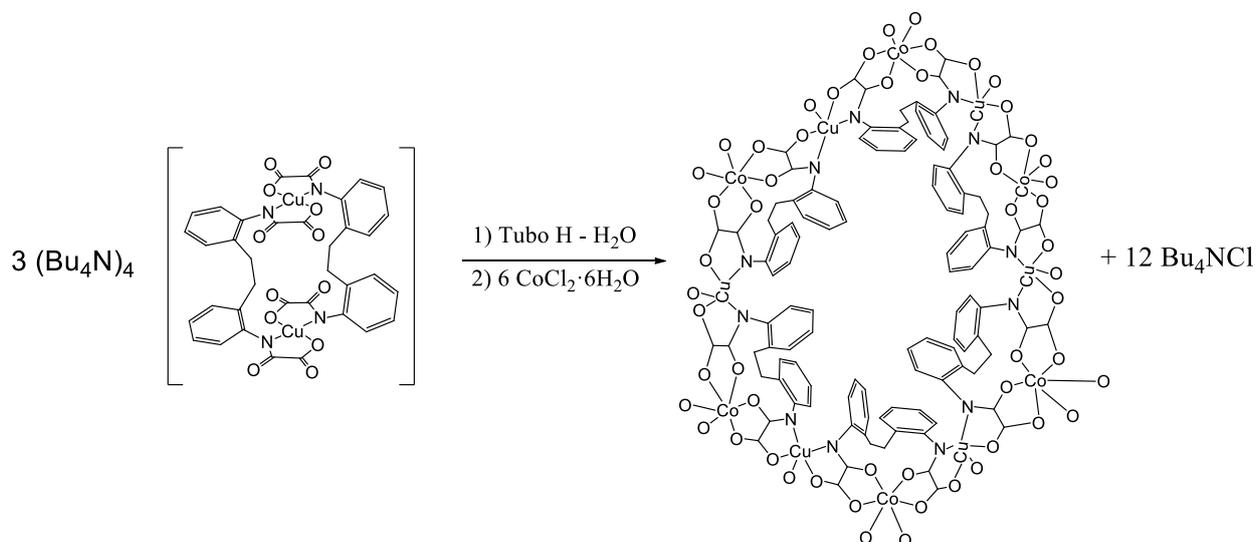


Figura VI.2 – Representação da síntese do composto **2**. Os átomos de oxigênio terminais ligados aos átomos de Cu e Co na estrutura representam moléculas de água de coordenação. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Em um tubo H foi montado um sistema de cristalização contendo 50 mg do composto $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$ (0,03 mmol) em um dos lados do tubo e 30 mg de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,13 mmol) no outro lado do tubo. Completou-se o tubo com água destilada e deixou-se em repouso. Após duas semanas foram observados vários monocristais prismáticos verde-escuros (**2**), adequados para experimento de difração de raios X. Os cristais foram coletados com o auxílio de uma pipeta Pasteur e secos ao ar por 24 horas sobre papel de filtro. (Rendimento: 55%).

Análise elementar [Exp. (calc.)]: %C 34,91 (34,60); %H 4,61 (4,62); %N 4,59 (4,48); %Cu 10,55 (10,17) %Co 9,71 (9,47).

IV (KBr) / cm^{-1} : 3423 ($\nu\text{O-H}$); 3063-2852 ($\nu\text{C-H}$); 1620-1584 ($\nu\text{C=O}$); 1570 ($\nu\text{C=C}$); 1486-1342 ($\delta\text{C-H}$); 1341 ($\nu\text{C-O}$); 1014, 952 ($\nu\text{S=O}$).

VI.2 – Resultados e Discussão

VI.2.1 – Caracterização do composto 1

O composto **1** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar CHN, espectroscopia de absorção atômica, análise térmica, difração de raios X por monocristal e por policristais, além das medidas magnéticas.

O espectro obtido na região do infravermelho para o composto **1** está representado na Figura VI.3.

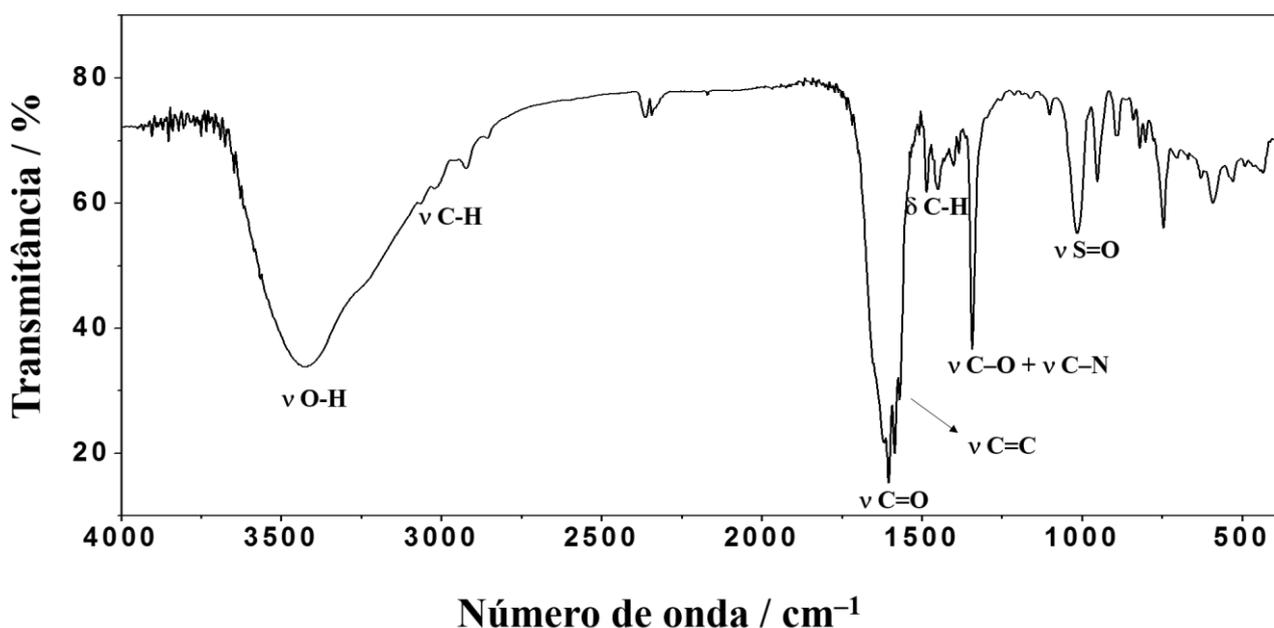


Figura VI.3 – Espectro na região do infravermelho para **1** obtido em pastilha de KBr.

É possível observar uma significativa diminuição nas intensidades das bandas referentes aos estiramentos ($3063\text{--}2852\text{ cm}^{-1}$) e deformação de C–H ($1486, 1449$), visto que o composto **1** não apresenta o cátion tetrabutylamônio (Bu_4N^+) na sua estrutura, o qual está presente no precursor de cobre(II) (cf. Figura B.1 no Anexo B). Ainda assim, essas bandas relativas ao grupo C–H estão presentes no espectro devido ao ligante edpba⁴⁻, que apresenta um grupo etila ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) em ponte entre os anéis aromáticos. Além disso, o desaparecimento da banda centrada em 1154 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}_{\text{alifático}}-\text{N}}$) é outra evidência da ausência do cátion na estrutura de **1**. As bandas centradas em 1014 e 952 cm^{-1} são atribuídas ao grupo S=O das moléculas de dmsco coordenadas aos íons cobre(II) e manganês(II). As principais bandas do espectro foram atribuídas na Tabela VI.1.

Tabela VI.1 – Atribuição das principais bandas de **1** no IV

Número de onda / cm^{-1}	Atribuições
3423	$\nu\text{O-H}$
3063, 3020, 2921, 2852	$\nu\text{C-H}$
1620, 1603, 1584	$\nu\text{C=O}$
1570	$\nu\text{C=C}$
1486, 1449	$\delta\text{C-H}$
1341	$\nu\text{C-O} + \nu\text{C-N}$
1014, 952	$\nu\text{S=O}$

Estiramento (ν); deformação (δ)

O resultado da análise elementar do composto **1** se encontra na Tabela VI.2.

Tabela VI.2 – Análise elementar do composto **1**

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Cu	%Mn
$\text{C}_{118}\text{H}_{132}\text{Cu}_5\text{Mn}_5\text{N}_{10}\text{O}_{48}\text{S}_9$	Calculado	40,29	4,13	4,35	9,87	8,53
$M = 3219,25 \text{ g mol}^{-1}$	Experimental	40,61	3,88	4,58	10,22	8,91

Por se tratar de uma amostra que apresenta complexidade elevada devido à quantidade de solventes de cristalização, a análise elementar precisou ser feita com amostra recém-preparada e com tempo de secagem controlado para evitar a perda extra de solventes. Entretanto, foi inevitável que essas perdas de solventes ocorressem e, tendo em vista esta complicação, os resultados da análise elementar foram satisfatórios.

A análise térmica da amostra **1** foi realizada em atmosfera de ar sintético e as curvas TG e DTA estão representadas na Figura VI.4.

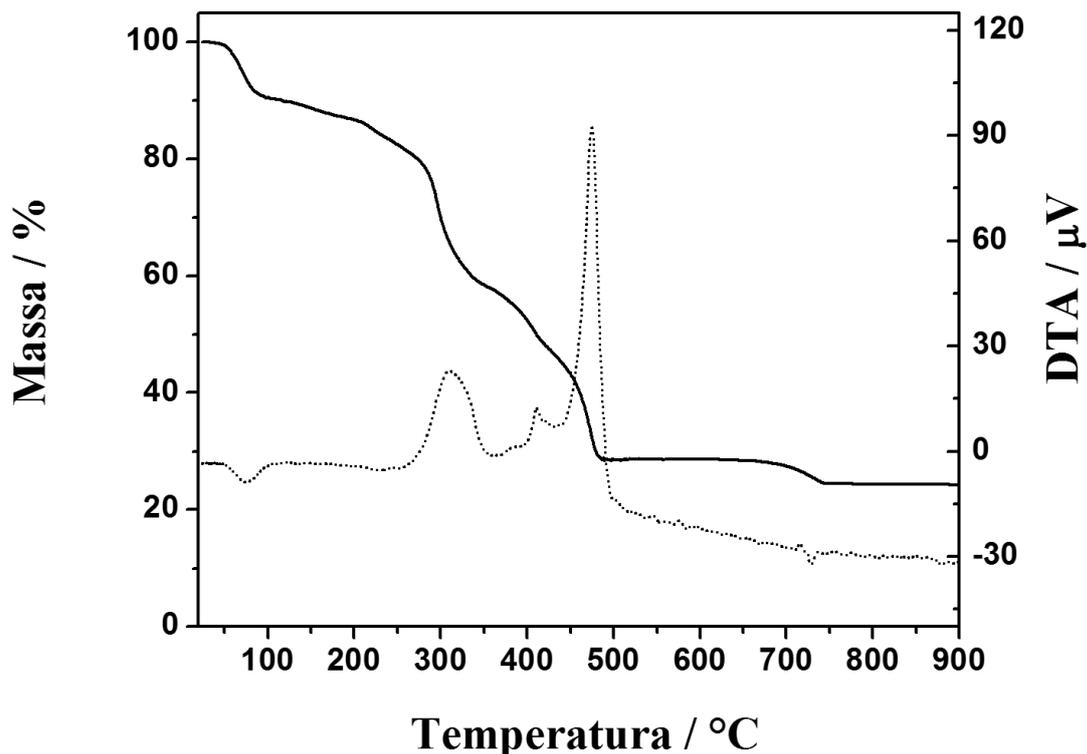


Figura VI.4 – Análise térmica [curva TG (linha cheia) e DTA (linha tracejada)] do composto **1** realizada em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Pela curva TG, pode-se observar a perda de massa total de 25,94% na faixa de temperatura de 27,12 a 251,66 $^\circ\text{C}$, a qual pode ser atribuída à perda de solventes de cristalização e solventes adsorvidos nos cristais (calc. 26,88%). A perda de parte dos solventes é também evidenciada pelo evento endotérmico na curva DTA (pico próximo a 70 $^\circ\text{C}$).

A termodecomposição da matéria orgânica pode ser observada pelas perdas significativas de massa na curva TG, às quais estão atrelados eventos exotérmicos observados na curva DTA. O resíduo experimental da análise (24,3%) é coerente com o esperado (5 mols de CuO e 5 mols de MnO, calc. 23,4%). A partir da análise térmica e da análise elementar, pode-se propor a fórmula molecular para o composto **1**, $[\text{Mn}_5\text{Cu}_5(\text{edpba})_5(\text{dmsO})_7(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{dmsO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

O composto **1** foi obtido na sua forma monocristalina, e foi caracterizado por difração de raios X por monocristal. A estrutura molecular de uma unidade do composto decanuclear formado está representada na Figura VI.5. A Tabela VI.3 mostra alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de **1**.

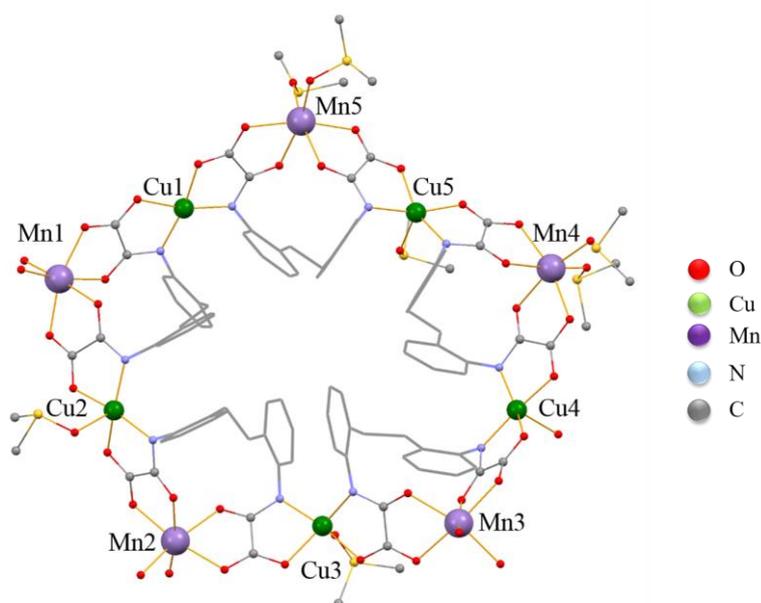


Figura VI.5 – Detalhe da estrutura cristalina do composto **1** mostrando a molécula do composto decanuclear heterobimetálico com os rótulos nos íons metálicos. Moléculas de solvente de cristalização e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

Pela análise da estrutura obtida, pode-se perceber que o precursor $[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]^{4-}$ sofreu modificações estruturais na presença dos íons manganês(II), levando ao rompimento de algumas ligações Cu–O e Cu–N durante a abertura da estrutura do composto dinuclear de cobre(II) para formar um composto decanuclear heterobimetálico. Para extensão do sistema heterobimetálico, ligações Mn–O foram formadas a partir da coordenação das carbonilas do ligante edpba aos íons manganês(II). É possível observar ainda que os sítios de coordenação nos átomos de manganês são completados por átomos de oxigênio provindos dos solventes (água e dimetilsulfóxido). A quantidade de moléculas de solventes não estão apresentadas completamente, pois muitas estão desordenadas. Pode-se observar que a estrutura é formada por um pentágono de átomos de cobre circunscrito em um pentágono de átomos de manganês, ou seja, um composto decanuclear formado pela oligomerização em ciclo por meio das pontes oxamato. Uma interação supramolecular muito importante para a estabilização da estrutura cristalina é a do tipo π - π *stacking* entre os anéis benzênicos do ligante edpba⁴⁻, que são provavelmente a força motriz para estabilização desta estrutura oligomérica circular em vez de uma polimerização ao longo de uma direção (1D) para formar um polímero de coordenação.^[1,2]

Tabela VI.3 – Alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de **1**

Fórmula molecular	C ₁₀₈ H ₁₃₂ N ₁₀ Cu ₅ Mn ₅ O ₄₈ S ₉
Massa molecular / g mol⁻¹	3219,25
Dimensões do cristal / mm	0,60 × 0,21 × 0,13
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>
Temperatura / K	150(2)
Z	4
a / Å	23,2646(19)
b / Å	31,545(2)
c / Å	23,7317(7)
β / °	102,528(5)
V / Å³	17001,8
ρ_{calc} / g cm⁻³	1,304
μ / mm⁻¹	5,422
F(000)	6846
R (F_o²) [I > 2σ(I)]	0,1107
R_w (F_o²) [I > 2σ(I)]	0,2962
λ / Å	1,54180

A partir da estrutura cristalina obtida para o composto **1**, pode-se calcular o padrão de difração de raios X por policristais. Na Figura VI.6 está representada a comparação do mesmo com o padrão obtido experimentalmente do conjunto de monocristais coletados.

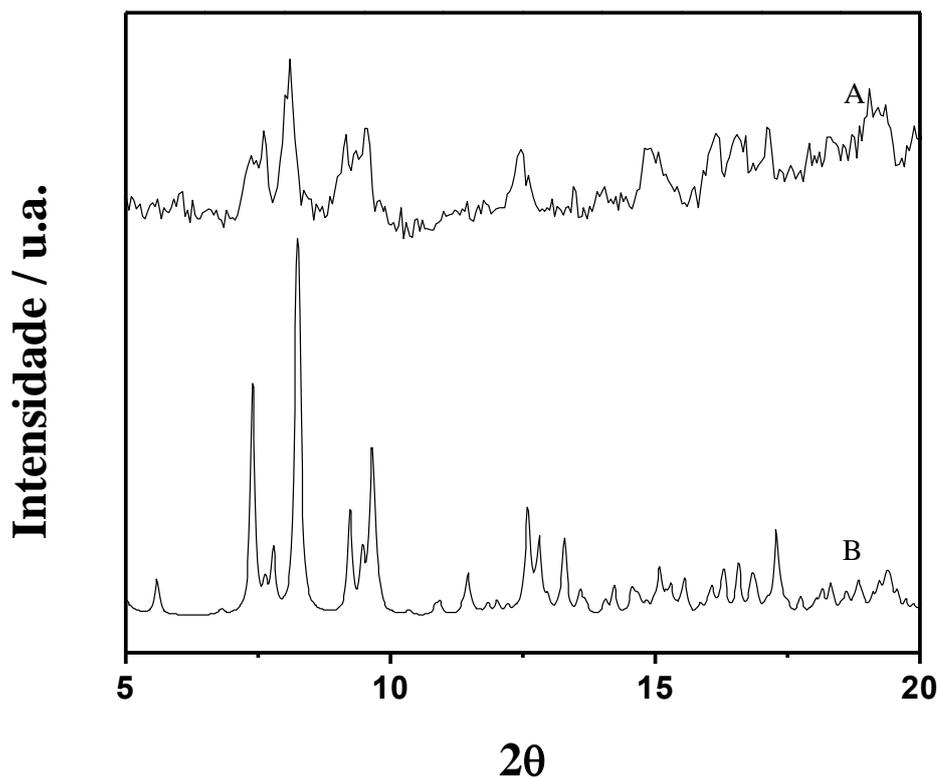


Figura VI.6 – Comparação dos padrões de difração de policristais experimental (A) e calculado a partir da estrutura obtida por difração de monocristal (B) do composto **1**. O padrão experimental foi obtido utilizando-se um tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) à temperatura ambiente.

A difração de raios X por policristais sugere a ideia de que toda a amostra é estruturalmente equivalente ao monocristal escolhido para a realização do experimento de difração de raios X por monocristal, embora a amostra apresente baixa cristalinidade.

As propriedades magnéticas da amostra policristalina do composto **1** foram investigadas medindo-se o valor da magnetização em função da temperatura, que variou de 2,0 a 300 K. A curva de $\chi_M T$ vs T para o composto **1** está apresentada na Figura VI.7.

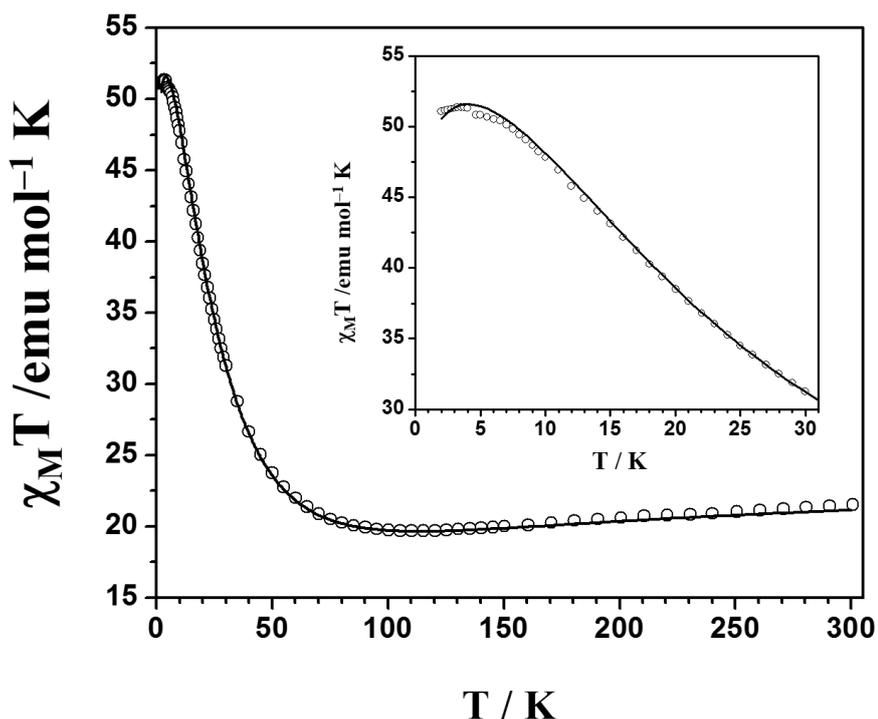


Figura VI.7 – Dependência de $\chi_M T$ com a temperatura para o composto **1**. (o) experimental; (—) curva ajustada usando a eq. VI.1. Em detalhe está ampliada a região de baixa temperatura. $H = 100$ Oe.

O valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente é igual a $21,22 \text{ emu K mol}^{-1}$, valor menor do que o esperado (calculado utilizando-se a Eq III.8) para um conjunto de cinco íons cobre(II) ($S_{\text{Cu}} = 1/2$) e cinco íons manganês(II) ($S_{\text{Mn}} = 5/2$) isolados, ou seja, sem acoplamento magnético [$\chi_M T_{\text{calc}} = 23,75 \text{ emu K mol}^{-1}$ com $g_{\text{Cu}} = g_{\text{Mn}} = 2,0$].

Ao se resfriar a amostra na presença de um campo magnético $H = 100$ Oe, o valor de $\chi_M T$ decresce até um mínimo (observado próximo a 108 K) e volta a subir até formar um quase-patamar abaixo de 10 K com valor de $\chi_M T = 51,5 \text{ emu K mol}^{-1}$. Estas características são típicas de um comportamento ferrimagnético, que surge devido às interações antiferromagnéticas intramoleculares entre os íons cobre(II) e manganês(II) na estrutura do composto **1**. Esta interação se dá *via* “pontes” oxamato, levando o composto a apresentar um estado fundamental com $S = 10$. O valor de $\chi_M T$ a baixas temperaturas é um pouco menor do que o esperado segundo a Eq III.8 [$\chi_M T_{\text{calc}} = 55 \text{ emu K mol}^{-1}$, considerando-se o saldo de *spin*, $S = 10$ e $g = 2,0$], o que pode ser explicado pelas possíveis interações dipolares (*via* linhas de força do campo de cada *spin*) antiferromagnéticas a baixas temperaturas.

Os dados de suscetibilidade magnética *dc* foram analisados utilizando-se o Hamiltoniano de *spin* descrito na Eq. VI.1, que inclui diferentes valores de g para os íons Cu^{II} e Mn^{II} por meio

do termo Zeeman, e a constante de acoplamento magnético (J) a partir do modelo de *spin* de Heisenberg isotrópico. Simulações foram realizadas fazendo-se a diagonalização exata da matriz de energia construída a partir da utilização de um tensor irreduzível (ITO). A inclusão de diferentes valores de g foi feita por meio do teorema de Wigner-Eckart, que reproduz bem o resultado exato da razão g_A/g_B menor que 1,2. Estas técnicas foram utilizadas da maneira com que foram implementadas no pacote XVPMAG.^[3]

Os parâmetros ajustados por mínimos quadrados são: $g_{Cu} = 2,08(3)$, $g_{Mn} = 1,98(2)$, $J = -27,4 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -0,11(1) \text{ K}$ e $R = 4,4 \times 10^{-5}$ (R é o fator de concordância, definido como $\sum[(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2$). O termo θ foi incluído para contemplar as fracas interações intermoleculares antiferromagnéticas, que são observadas a baixas temperaturas.

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1\hat{S}_{10} + \sum_{i=1}^{N=9} \hat{S}_i \hat{S}_{i+1}) + \beta H \sum_{j=0}^{j=4} (g_{Cu}\hat{S}_{2j+1} + g_{Mn}\hat{S}_{2j+2}) \quad (\text{Eq. VI. 1})$$

Nesta equação J é o acoplamento magnético entre os momentos de *spin* totais de cada centro paramagnético (S), β é o magnéton de Bohr, H é o campo aplicado, j é o acoplamento spin-órbita e g é o fator de Landé.

Os valores de g para os íons cobre(II) e manganês(II) estão coerentes e a natureza da magnitude do acoplamento magnético entre os centros metálicos está de acordo com estudos magneto-estruturais de sistemas que envolvem os íons $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ ligados por ponte do tipo oxamato. O acoplamento magnético para estes sistemas caem na faixa de $18,9\text{-}32,5 \text{ cm}^{-1}$.^[4-8]

Foi realizada também a medida de magnetização em função do campo para o composto **1** a 2,0 K. A Figura VI.8 mostra a curva de M vs H para o composto e é possível verificar-se que a mesma corrobora a ocorrência do estado fundamental com $S = 10$, pois a 5 T o valor da magnetização quase atinge a saturação em $19,5 N\beta$, um valor muito próximo do esperado ($20 N\beta$), calculado segundo a Eq. III.16. É importante salientar que a curva teórica (linha cheia) representada na Figura VI.8 foi obtida a partir dos valores calculados mediante o tratamento dos dados experimentais apresentados na Figura VI.7, o que mostra que o ajuste teórico reproduz com fidelidade o resultado experimental obtido.

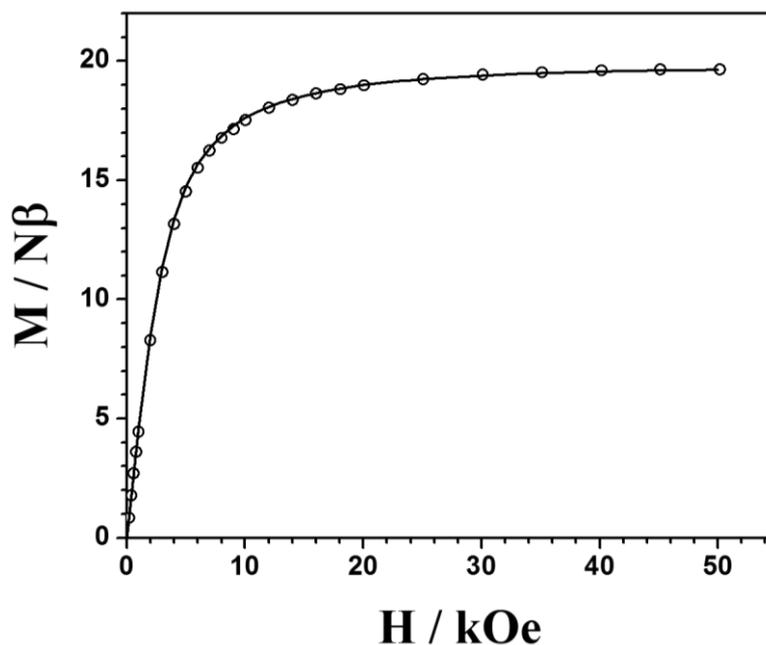


Figura VI.8 – Medida de magnetização (M) em função do campo aplicado (H) para o composto **1** obtida a 2,0 K. (o) experimental; (—) curva ajustada através dos valores de g_{Cu} , g_{Mn} e J obtidos do ajuste da curva χT vs T (ver texto). $M_s = 19,5 N\beta$.

VI.2.2 – Caracterização do composto 2

O composto **2** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, análise elemental CHN, espectroscopia de absorção atômica, análise térmica, difração de raios X por monocristal e por policristais, além das medidas magnéticas.

O espectro obtido na região do infravermelho para o composto **2**, similar ao do composto **1**, está representado na Figura VI.9 e as principais bandas foram atribuídas na Tabela VI.4.

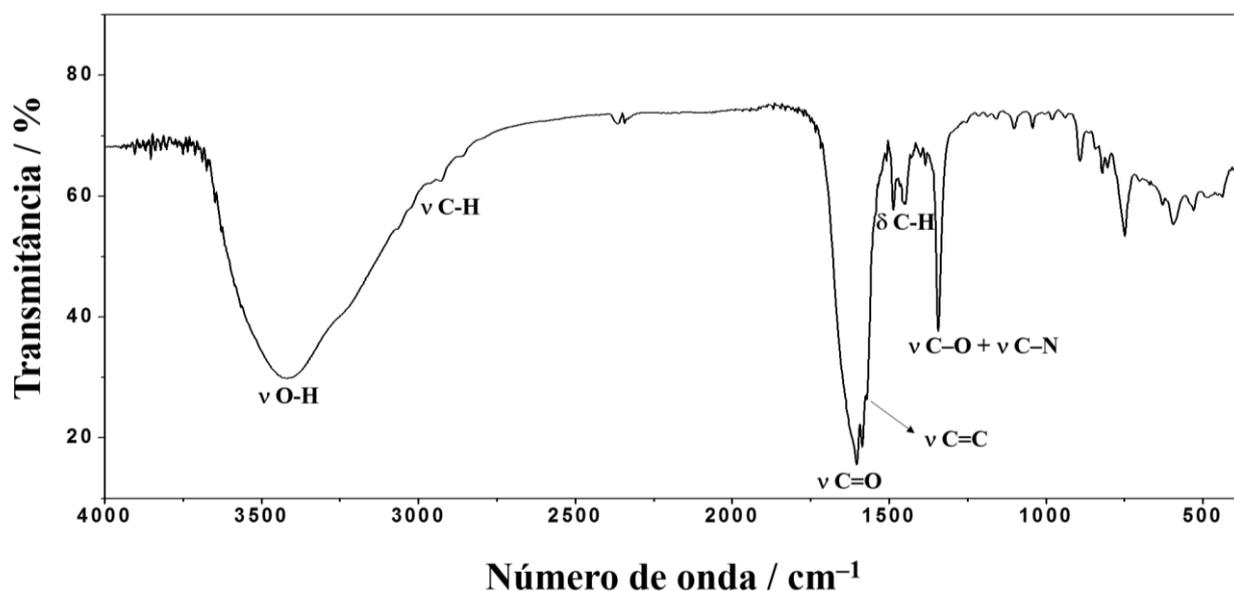


Figura VI.9 – Espectro na região do infravermelho para **2** obtido em pastilha de KBr.

Tabela VI.4 – Atribuição das principais bandas de **2** no IV

Número de onda / cm^{-1}	Atribuições
3418	$\nu\text{O-H}$
3063, 3021, 2929, 2861	$\nu\text{C-H}$
1604, 1583	$\nu\text{C=O}$
1570	$\nu\text{C=C}$
1486, 1452	$\delta\text{C-H}$
1344	$\nu\text{C-O} + \nu\text{C-N}$

Estiramento (ν); deformação (δ)

O resultado da análise elementar do composto **2** se encontra na Tabela VI.5 e é satisfatório, uma vez que a pureza e representatividade da amostra foram verificadas.

Tabela VI.5 – Análise elementar do composto **2**

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Cu	%Co
$\text{C}_{108}\text{H}_{172}\text{Co}_6\text{Cu}_6\text{N}_{12}\text{O}_{86}$	Calculado	34,60	4,62	4,48	10,17	9,43
$M = 3749,4 \text{ g mol}^{-1}$	Experimental	34,91	4,61	4,59	10,55	9,71

A análise térmica da amostra **2** foi realizada em atmosfera de nitrogênio e as curvas TG e DTA estão representadas na Figura VI.10.

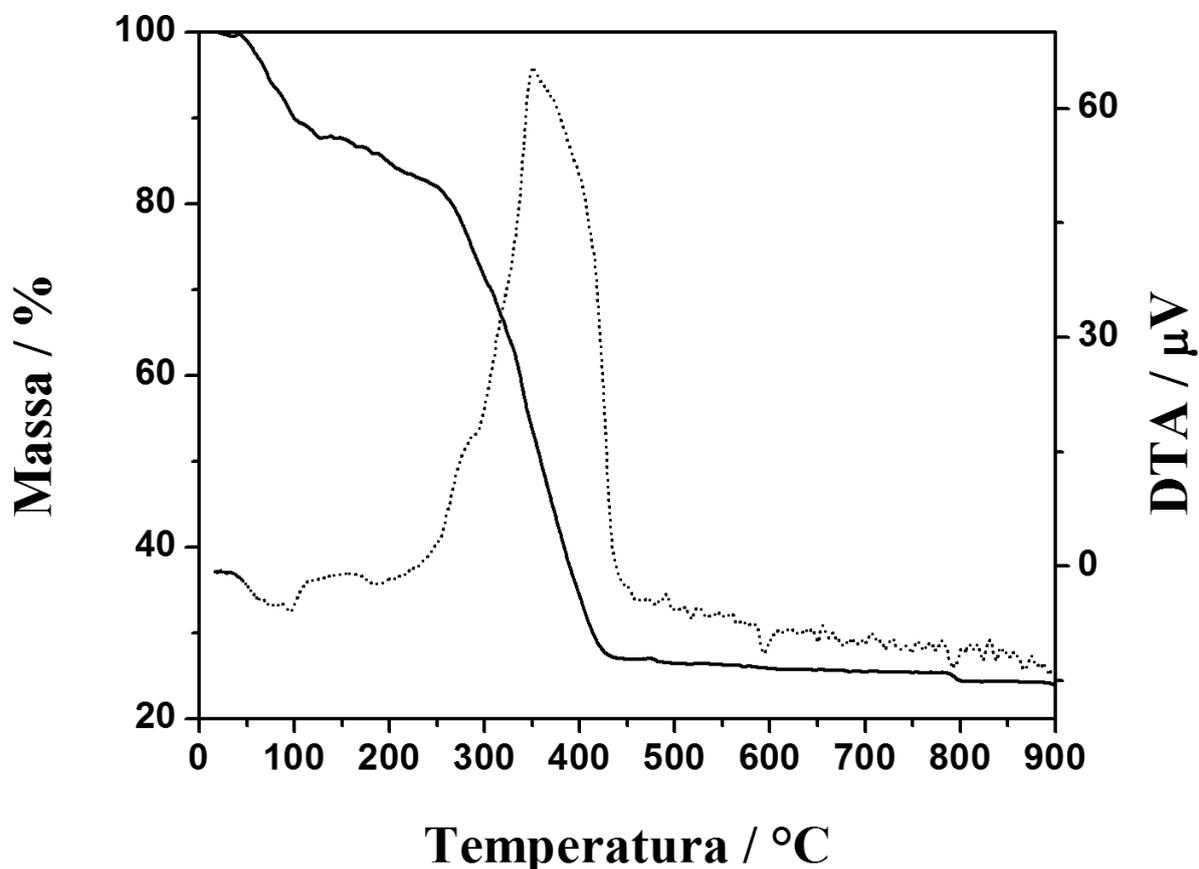


Figura VI.10 – Análise térmica [curva TG (linha cheia) e DTA (linha tracejada)] do composto **2** realizada em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A primeira perda de massa observada na curva TG (linha cheia) na faixa de temperatura de 26,03 a 125,47°C (11,95%) refere-se ao desprendimento de 25 moléculas de água de cristalização (calc. 12,01%). A perda das demais moléculas de solvente não pôde ser monitorada, uma vez que esta ocorre concomitantemente à termodecomposição do ligante orgânico. O resíduo experimental (24,50%) pode ser atribuído a 3 mols de Cu_2O e 6 mols de CoO (calc. 23,44%). A última perda de massa na curva TG (1,23%) pode ser atribuída à redução dos íons cobre(II) a íons cobre(I), liberando $1,5 \text{ O}_2$ (calc. 1,28%).

O composto **2** foi obtido na sua forma monocristalina e foi caracterizado por difração de raios X por monocristal. A estrutura de uma unidade do composto dodecanuclear formado

está representada na Figura VI.11 e a Tabela VI.6 mostra alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de **2**.

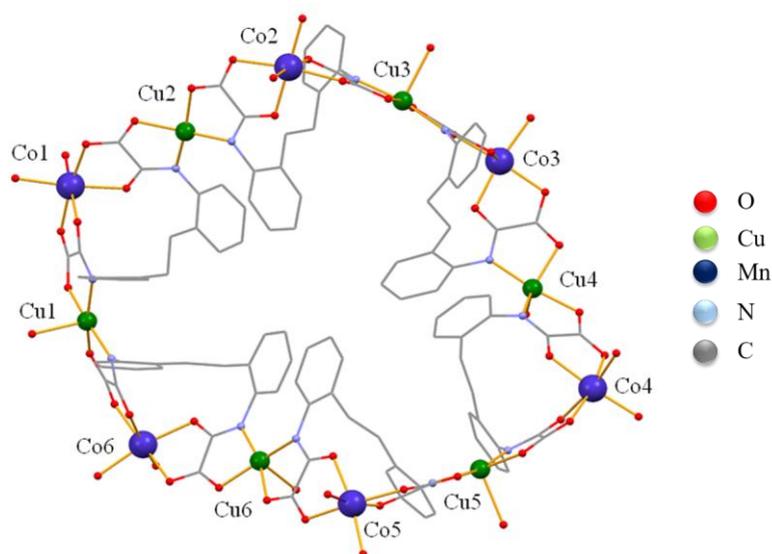


Figura VI.11 – Detalhe da estrutura cristalina do composto **2** mostrando a molécula do composto dodecanuclear heterobimetálico com os rótulos nos íons metálicos. As moléculas de água de cristalização, além dos átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Pela análise da estrutura obtida, pode-se perceber que a mesma é um oligômero circular similar ao composto **1**, porém com mais centros metálicos. O composto **2** consiste de um sistema dodecanuclear Co_6Cu_6 . É possível observar também que os sítios de coordenação nos átomos de cobalto são completados por moléculas de água. Analogamente ao composto **1**, existe uma série de interações supramoleculares do tipo π - π *stacking* entre os anéis benzênicos do ligante edpba, mas dois destes não fazem este tipo de interação, causando grande distorção da estrutura, que não forma um polígono regular como observado na estrutura de **1**.

Tabela VI.6 – Alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de **2**

Fórmula molecular	C ₁₀₈ H ₇₂ N ₁₂ Cu ₆ Co ₆ O ₈₆
Massa molecular / g mol⁻¹	3648,6
Dimensões do cristal	0,84 × 0,42 × 0,20
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Temperatura / K	150(2)
Z	2
a, Å	19,4553(11)
b, Å	19,8342(11)
c, Å	24,4381(10)
α, °	66,283(4)
β, °	85,356(4)
γ, °	63,550(57)
V, Å³	7674,3(7)
ρ_{calc} / g cm⁻³	1,579
μ / mm⁻¹	6,76
F(000)	3656
R (F_o²) [I > 2σ(I)]	0,146
R_w (F_o²) [I > 2σ(I)]	0,417
λ, Å	1,54180

A partir da estrutura cristalina obtida para o composto **2**, calculou-se o padrão de difração de raios X por policristais a fim de compará-lo com o padrão obtido experimentalmente (Figura VI.12). É possível observar que alguns picos se encontram deslocados na comparação dos padrões de difração dos policristais calculado a partir do monocristal e experimental, o que pode estar relacionado à perda de solventes durante a secagem da amostra ou durante o preparo para a análise, visto que a mesma é macerada a fim de evitar orientação preferencial dos cristais durante a análise. Se ocorre perda de solvente, pode haver mudanças dos parâmetros de rede do cristal, o que pode acarretar em uma mudança nos valores de 2θ dos picos. Além disso, a baixa cristalinidade da amostra pode dificultar a comparação com o padrão calculado.

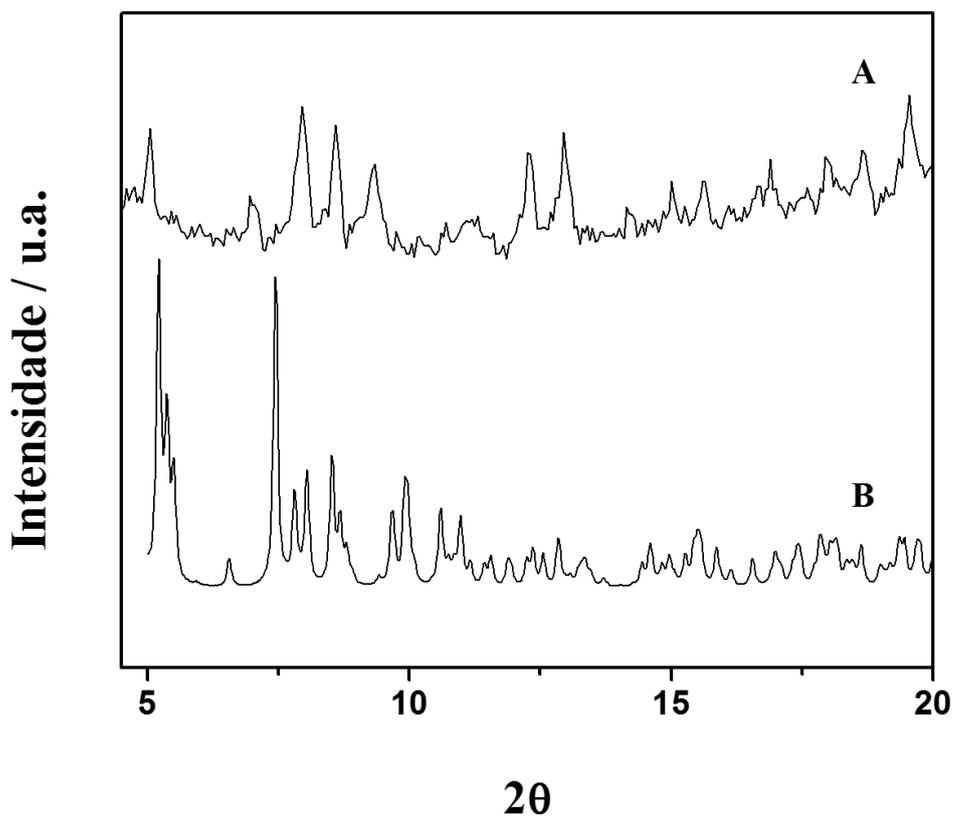


Figura VI.12 – Comparação dos padrões de difração de policristais experimental (A) e calculado a partir da estrutura obtida por difração de monocristal (B) do composto **2**. O padrão experimental foi obtido utilizando-se um tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente.

As propriedades magnéticas da amostra policristalina do composto **2** foram investigadas medindo-se o valor da magnetização em função da temperatura, que variou de 2,0 a 300 K. A Figura VI.13 mostra a curva de $\chi_M T$ vs T, em que χ_M é a suscetibilidade magnética molar de **2**.

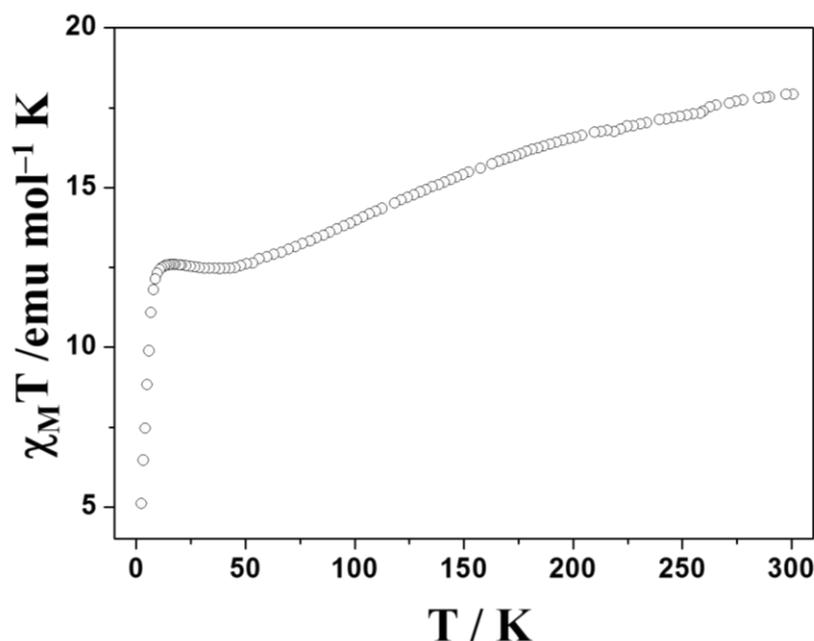


Figura VI.13 – Dependência de $\chi_M T$ com a temperatura para o composto **2**. $H = 100$ Oe.

O valor de $\chi_M T$ à temperatura ambiente é igual a 17,9 emu K mol⁻¹. A temperatura ambiente há ausência de interação magnética entre os momentos de *spin* e o valor teórico do produto $\chi_M T$ pode ser calculado como $6(\chi_M T)_{Co} + 6(\chi_M T)_{Cu}$, isto é a soma dos valores esperados para os seis íons Co^{II} em sítio octaédrico e seis íons Cu^{II} com número de coordenação igual a 5. O valor de $(\chi_M T)_{Cu}$ pode ser calculado utilizando a equação de “*spin only*” (equação III.8). Dessa maneira, tem-se para cada íon Cu^{II} um valor de $\chi_M T$ calculado aproximadamente 0,38 emu K mol⁻¹ e $6(\chi_M T)_{Cu}$ calculado é aproximadamente 2,2 emu K mol⁻¹ ($S_{Cu} = 1/2$ e $g = 2,0$). A equação III.8 não pode ser utilizada para calcular o produto $\chi_M T$ teórico, uma vez que os íons Co^{II} apresentam acoplamento spin-órbita (L-S) e as propriedades magnéticas devido a este íon não são baseadas apenas no momento magnético de *spin*. Neste caso especificamente caso o íon Co^{II} em sítio octaédrico apresente configuração de *spin* alto, é esperada uma real contribuição orbital, o que não é esperado para este íon em configuração de *spin* baixo.^[9] Assim, a expressão correta para o cálculo de $(\chi_M T)_{Co}$ levando em consideração o acoplamento L-S está mostrada na equação III.9. A partir dessa equação e considerando $g = 2,0$, $S = 3/2$ e $L=3$, o valor obtido do produto $(\chi_M T)_{Co}$ é aproximadamente 3,38 emu K mol⁻¹. Entretanto, alguns autores^[10] que estudaram polímeros de coordenação heterobimetálicos do tipo Co^{II}Cu^{II} estimaram o valor médio do produto $(\chi_M T)_{Co}$ como 2,5 emu K mol⁻¹. Então, com base na equação III.9 e nos dados da literatura, espera-se valores teóricos de $6(\chi_M T)_{Co}$ na faixa de 15 a 22,8 emu K mol⁻¹, levando a

um valor de $6(\chi_{\text{M}}T)_{\text{Co}} + 6(\chi_{\text{M}}T)_{\text{Cu}}$ teórico na faixa de 17,2 a 25 emu K mol⁻¹. Assim, o valor do produto $\chi_{\text{M}}T$ a temperatura ambiente está dentro da faixa do que era esperado.

Ao se resfriar a amostra na presença de um campo magnético $H = 100$ Oe, o valor de $\chi_{\text{M}}T$ decresce até atingir um patamar próximo de 50 K com valor de $\chi_{\text{M}}T = 12,5$ emu K mol⁻¹. Após este patamar, o produto $\chi_{\text{M}}T$ decresce ainda mais até atingir um valor de 5,11 emu K mol⁻¹ a 2,4 K.

A existência do acoplamento L-S é corroborada pela queda marcante no valor de $\chi_{\text{M}}T$ com o resfriamento do sistema, que não pode ser reproduzido por apenas um modelo de anel antiferromagnético. No que se refere ao acoplamento magnético intra-anel, exemplos na literatura mostraram a ocorrência de interações antiferromagnéticas entre os íons cobre(II) e cobalto(II) através das pontes do tipo oxamato, sendo o limite superior de J igual a $-48,0$ cm⁻¹.^[5-7, 11]

A presença do patamar com posterior queda do valor de $\chi_{\text{M}}T$ em baixas temperaturas em vez do esperado mínimo para um sistema ferrimagnético pode ser explicado apenas pela coexistência do acoplamento L-S e de interações antiferromagnéticas relativamente fortes entre os spins em toda a faixa de temperatura estudada.

O grande número de variáveis envolvidas, J , g_{Cu} , g_{Co} , α (fator de redução orbitalar), λ (acoplamento L-S) e Δ (o gap de energia entre os níveis singleto 4A_2 e duplete 4E , derivados do desdobramento do tripleto $^4T_{1g}$ no estado fundamental devido à distorção axial),^[12] juntamente com a ausência de um modelo teórico, não nos permitiu fazer uma análise mais profunda dos dados magnéticos para a amostra **2** até o momento.

VI.3 – Referências

- [1] Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Laugier, J.; Rey, P.; Sessoli, R.; Zanchini, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2795.
- [2] Zou, L.- F.; Zhao, L.; Guo, Y.- N.; Yu, G.- M.; Y.; Tang, J.; Li, Y.- H. *Chem Commun.* **2011**, *47*, 8659.
- [3] Cano, J. XVPAG package, University of València, Spain, **2013**.
- [4] Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Ouahab, L.; Leberre, F.; Codjovi, E.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5687.
- [5] Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M.; Journaux, Y.; Novak, M. A.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2054.
- [6] Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Journaux, Y.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2176.
- [7] Ferrando-Soria, J.; Cangussu, D.; Eslava, M.; Journaux, Y.; Lescouëzec, R.; Julve, M.; Lloret, F.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Lhotel, E.; Paulsen, C.; Pardo, E. *Chem. Eur. J.* **2013**, *17*, 12482.
- [8] Marinho, M. V.; Simões, T. R. G.; Ribeiro, M. A.; Pereira, C. L. M.; Machado, F. C.; Pinheiro, C. B.; Stumpf, H. O.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8812.
- [9] Mabbs, F. E.; Machin, D. J. *Magnetism and Transition Metal Complexes*, John Wiley & Sons: Londres, **1973**, p.63; Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press: Londres, **1995**, p. 251.
- [10] Anderson, J. C. *Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman e Hall: Londres, **1968**; Vaz, M. G. F.; Pinheiro, L. M. M.; Stumpf, H. O.; Alcântara, A. F. C.; Ouahab, L.; Cador, O.; Mathonière, C.; Kahn, O. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1486.
- [11] Pardo, E.; Ruiz. García, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M.; Journaux, Y.; Delgado, F.; Ruiz-Pérez, C. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1597.
- [12] Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3432.

Capítulo VII

Sistemas Contendo os
Ligantes $\text{H}_2(\text{edpba})^{2-}$ e bipy
com Diferentes Dimensionalidades

VII.1 – Parte Experimental

VII.1.1 – Síntese do complexo [Ni(H₂edpba)(bipy)]·dmsO (3)

0,532 g de [Ni(bipy)Cl₂]·H₂O (1,75 mmol) [bipy = 2,2'-bipiridina] foram dissolvidos em 50 mL de água destilada e adicionados a 50 mL de uma solução aquosa contendo 0,757 g de K₂H₂(edpba) (1,75 mmol) [H₄edpba = N,N'-2,2'-etilenodifenilenobis(ácido oxâmico)] formando-se um precipitado azul policristalino, que foi solubilizado pela adição de 50 mL de dimetilsulfóxido. A solução resultante foi deixada em repouso por duas semanas, e foram obtidos monocristais prismáticos azuis adequados para o experimento de difração de raios X. A amostra foi lavada com dimetilsulfóxido e seca ao ar por 24 horas sobre papel de filtro. (Rendimento: 85%)

Análise elementar [Exp. (calc.)]: %C 54,87 (55,66); %H 4,42 (4,36); %N 8,58 (8,66); %Ni 8,96 (9,07).

IV (KBr) / cm⁻¹: 3189 (νN–H); 1680-1630 (νC=O); 1530, 1445 (νC=N + νC=C); 1023, 952 (νS=O).

VII.1.2 – Preparação dos sistemas {[Cu(H₂edpba)(bipy)]·3H₂O·dmsO}_n (4) e {[Cu(H₂edpba)(bipy)]·1,5H₂O}_n (5a)

0,532 g de [Ni(bipy)Cl₂]·H₂O (1,75 mmol) [bipy = 2,2'-bipiridina] foram dissolvidos em 50 mL de água destilada e adicionados a 50 mL de uma solução aquosa contendo 0,757 g de K₂H₂(edpba) (1,75 mmol) [H₄edpba = N,N'-2,2'-etilenodifenilenobis(ácido oxâmico)] formando-se um precipitado azul policristalino, que foi solubilizado pela adição de 50 mL de dimetilsulfóxido. Sobre a solução formada foram adicionados 0,416 g de CuCl₂·2H₂O (2,44 mmol) *in situ* em pequenas porções e sob constante agitação. A solução verde resultante foi deixada em repouso em um cristalizador por três semanas e foram obtidos monocristais prismáticos verdes não representativos de toda a amostra (4) coletados de uma amostra policristalina (5a). Os monocristais foram adequados para o experimento de difração de raios X. O composto 5a foi coletado em papel de filtro e seco ao ar por 24 horas. (Rendimento: 21%)

Análise elementar [Exp. (calc.)] para 5a: %C 55,81 (55,95); %H 3,81 (4,19); %N 9,19 (9,32); %Cu 10,81 (10,57).

IV (KBr) / cm⁻¹ para 5a: 3490, 3420 (νO-H), 3360, 3240 (νN-H), 1678,1642 (νC=O), 1520, 1440 (νC=N + C=C) e 1019, 952 (νS=O).

VII.1.3 – Síntese do sistema {[Cu(H₂edpba)(bipy)]·1,5H₂O}_n (5b)

Este composto foi obtido, como cristais azuis na forma de agulhas, por difusão lenta em tubo de ensaio. No fundo do tubo foram colocados 0,015 g de [Cu(bipy)Cl₂] (0,052 mmol) dissolvidos em 2 mL de dimetilsulfóxido, e preencheu-se o mesmo lentamente com 10 mL de uma solução 1:1 água: dimetilsulfóxido previamente degasada em ultrassom de banho para evitar a formação de bolhas no tubo. Por fim, fez-se a adição lenta de 0,028 g de K₂H₂(edpba) (0,065 mmol) dissolvidos em 2 mL de água na parte de cima do tubo. O sistema foi deixado em repouso, e após 4 semanas foram formados monocristais azuis em formato de agulhas adequados para o experimento de difração de raios X. Os cristais foram lavados com uma solução 1:1 dmsó/água e secos ao ar por 24 horas sobre papel de filtro. (Rendimento: 71%)

Análise elementar [Exp. (calc.)]: %C 56,08 (55,95); %H 3,86 (4,19); %N 9,28 (9,32); %Cu 10,92 (10,57).

IV (KBr) / cm⁻¹: 3490, 3420 (νO-H); 3360, 3240 (νN-H); 1678,1642 (νC=O); 1520, 1440 (νC=N + C=C).

VII.2 – Resultados e Discussão

As rotas de preparação dos quatro compostos anteriormente descritos estão esquematizadas na Figura VII.1 e em seguida são apresentadas as caracterizações dos compostos **3**, **4**, **5a** e **5b**.

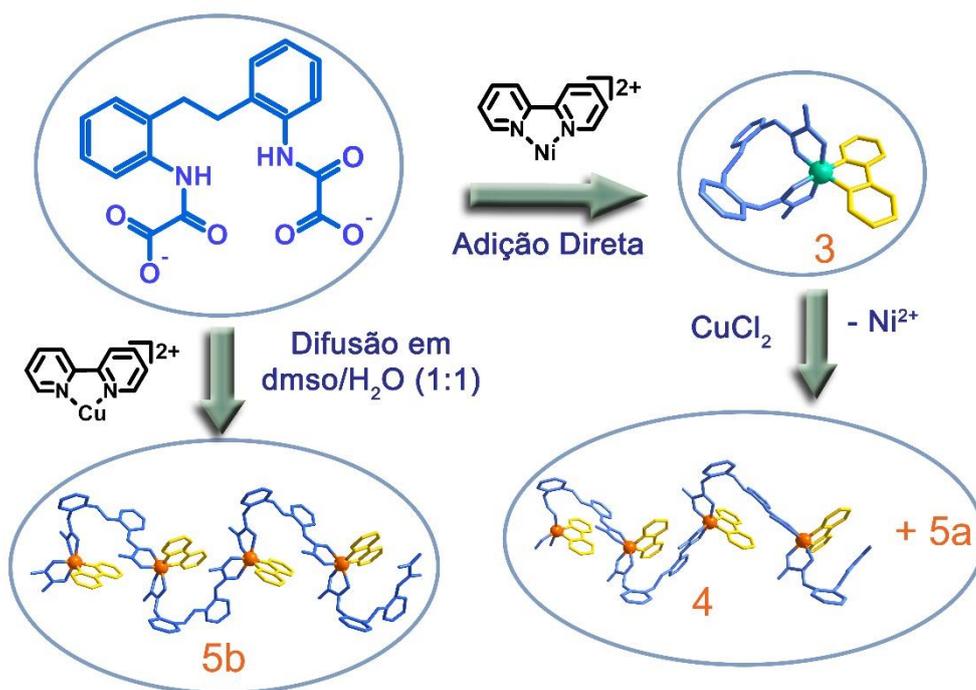


Figura VII.1 – Esquema de síntese dos compostos **3**, **4**, **5a** e **5b**.

VII.2.1 – Caracterização do composto **3**

O composto **3** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, análise elemental CHN, espectroscopia de absorção atômica, análise térmica e difração de raios X por monocristal e por policristais.

O espectro obtido na região do infravermelho está representado na Figura VII.2.

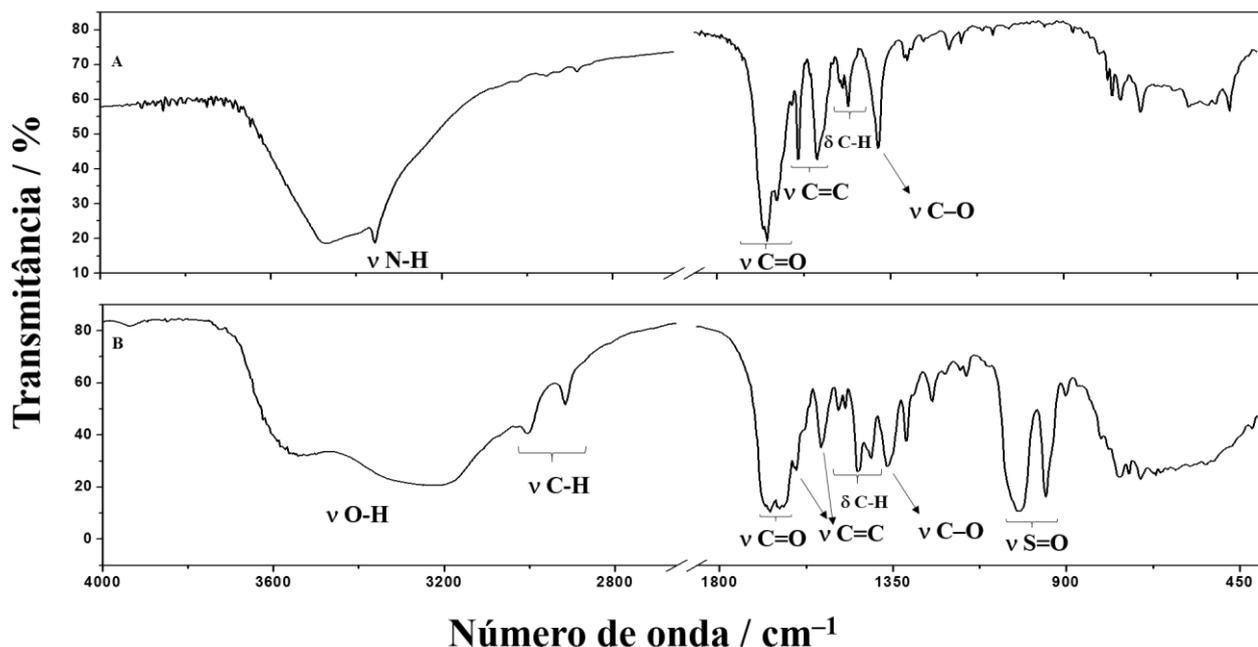


Figura VII.2 – Espectros na região do infravermelho para o ligante $K_2H_2(edpba)$ (A) e para **3** (B) obtidos em pastilha de KBr.

O espectro no IV para o ligante mostra o estiramento característico de N–H do grupo amida do ligante $H_2(edpba)^{2-}$ em 3189 cm^{-1} . Os estiramentos das carbonilas (C=O) são observados em $1680, 1670, 1644$ e 1630 cm^{-1} para o composto **3** e as bandas centradas em 1644 e 1630 cm^{-1} não estão presentes no ligante na forma de sal $K_2H_2(edpba)$, o que caracteriza a coordenação das carbonilas das pontes oxamato ao íon níquel(II). As bandas na região de $1530\text{--}1445\text{ cm}^{-1}$ correspondem aos estiramentos de C=N e C=C característicos dos anéis aromáticos da bipy e do ligante $H_2(edpba)^{2-}$. Além disso, foram observadas duas bandas características de estiramento S=O em 1023 e 952 cm^{-1} devido à presença de uma molécula de dmsu de cristalização na estrutura do composto **3**.

O resultado da análise elementar do composto **3** se encontra na Tabela VII.1.

Tabela VII.1 – Análise Elementar do composto **3**

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Ni
$C_{30}H_{28}NiN_4O_7S$	Calculado	55,66	4,36	8,66	9,07
$M = 647,33\text{ g mol}^{-1}$	Experimental	54,87	4,42	8,58	8,96

A análise térmica do composto **3** foi realizada com fluxo de ar sintético e está representada na Figura VII.3.

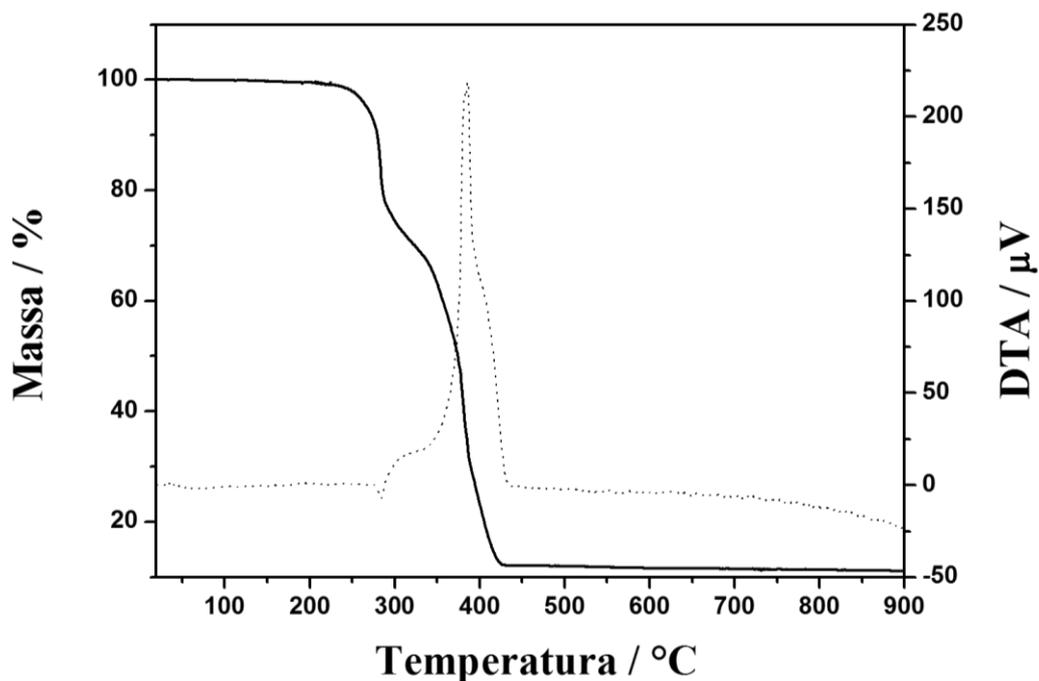


Figura VII.3 – Análise térmica [curva TG (linha cheia) e DTA (linha tracejada)] do composto **3** realizada em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A curva TG de **3** mostra dois eventos principais nas faixas de $23\text{-}330 \text{ }^\circ\text{C}$ e $330\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$. A soma das perdas de massa corresponde a $88,9\%$ da massa inicial e é atribuída à perda da molécula de dmsu de cristalização e termodecomposição dos ligantes bipy e $\text{H}_2(\text{edpba})^{2-}$ (calc.: $89,7\%$). O pico endotérmico observado na curva DTA em $287 \text{ }^\circ\text{C}$ e um pico exotérmico em $412 \text{ }^\circ\text{C}$ são atribuídos à perda de dmsu e à termodecomposição dos ligantes, respectivamente. O resíduo a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ contendo $11,1\%$ da massa inicial é atribuído a um mol de NiO, que é termicamente estável a esta temperatura (calc.: $11,5\%$).

Foi realizada a difração de raios X por monocristal do composto **3** e a estrutura foi resolvida. A mesma consiste de um complexo neutro de níquel(II), que está coordenado a uma bipy e ao ligante $\text{H}_2(\text{edpba})^{2-}$, ambos quelantes. Uma molécula de dmsu de cristalização por complexo está presente na célula unitária. A estrutura de **3** está representada na Figura VII.4 e na Tabela VII.2 são apresentados alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de **3**.

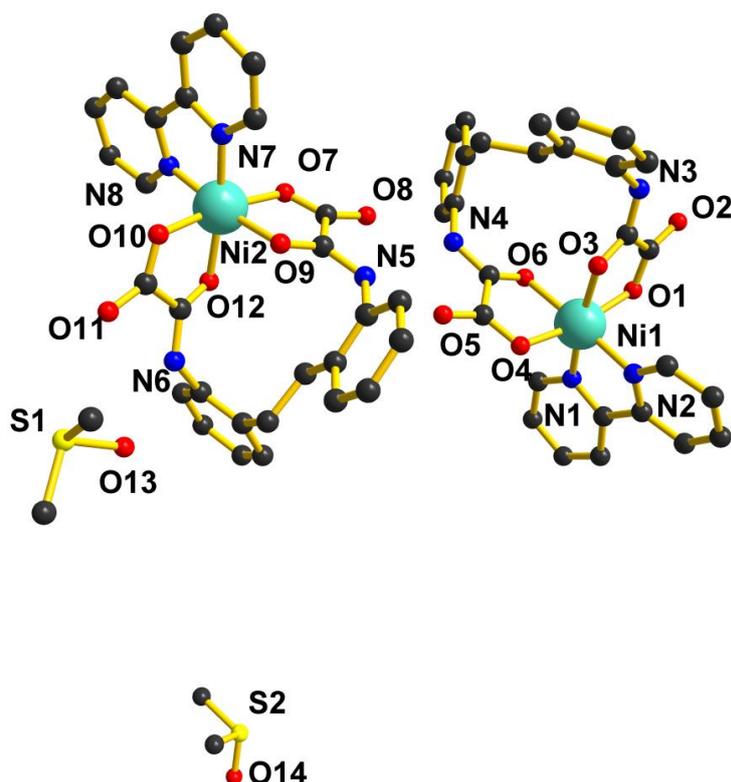


Figura VII.4 – Representação da estrutura cristalina da unidade assimétrica do composto mononuclear $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{edpba})]$ (**3**). Os átomos de hidrogênio foram omitidos e os átomos de carbono não foram rotulados para melhor visualização da estrutura.

O composto cristaliza em um grupo de espaço ortorrômbico não centrossimétrico $P2_12_12_1$ e a unidade assimétrica consiste de duas unidades independentes do complexo e de duas moléculas de dmsu desordenadas. Neste complexo o íon níquel(II) apresenta uma geometria octaédrica levemente distorcida e o ligante $\text{H}_2(\text{edpba})^{2-}$ atua de forma bisbidentada, coordenando-se ao centro metálico através dos átomos de oxigênio das carbonilas do grupo oxamato. Completando-se os sítios de coordenação há um ligante bipy, que também atua com um ligante quelante ao se ligar ao centro metálico.

O empacotamento cristalino de **3** (Figura VII.5) é mantido principalmente por ligações de hidrogênio entre os complexos independentes na unidade assimétrica e duas moléculas de dmsu. Em ambos os casos, o átomo doador de H é o nitrogênio da amida do ligante $\text{H}_2(\text{edpba})^{2-}$ e os aceptores de hidrogênio são átomos de oxigênio do grupo éster do ligante $\text{H}_2(\text{edpba})^{2-}$ e da molécula de dmsu. As ligações de hidrogênio apresentam comprimentos que variam de 2,767 a 2,838 Å. Além disso, o empacotamento cristalino é realizado pela interação do tipo π - π *stacking* entre os anéis aromáticos dos ligantes bipy e $\text{H}_2(\text{edpba})^{2-}$ (distância média de 3,69 Å).

Tabela VII.2 – Alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de **3**

Fórmula molecular	$C_{28}H_{22}N_4NiO_6 \cdot C_2H_6OS$
Massa molecular / g mol⁻¹	647,33
Dimensões do cristal	$0,17 \times 0,14 \times 0,07$
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$
Temperatura / K	150(2)
Z	8
a, Å	14,253(3)
b, Å	17,358(4)
c, Å	24,575(5)
V, Å³	6080,0(2)
ρ_{calc} / g cm⁻³	1,414
μ / mm⁻¹	2,01
F(000)	2688
R (F_o^2) [$I > 2\sigma(I)$]	0,071
R_w (F_o^2) [$I > 2\sigma(I)$]	0,187
λ, Å	1,54180

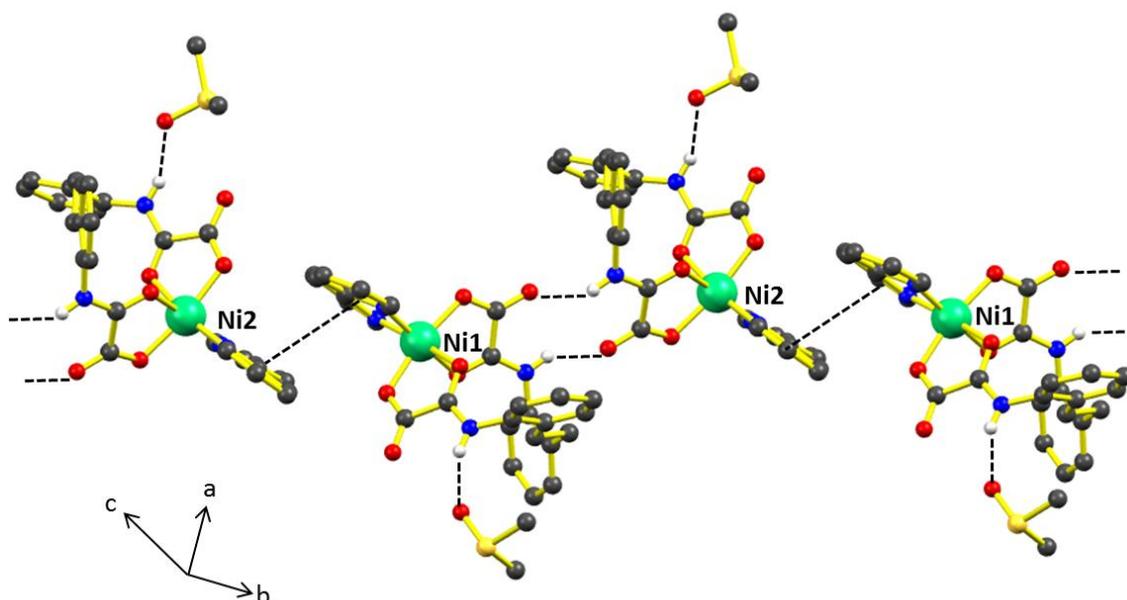


Figura VII.5 – Visualização do empacotamento cristalino de **3**, mostrando as interações supramoleculares entre as unidades monoméricas. Os átomos de hidrogênio, exceto o da amida, foram omitidos para melhor visualização da estrutura. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio e as interações tipo π - π *stacking*.

Do ponto de vista supramolecular, a estrutura de **3** pode ser vista como sendo uma cadeia que cresce ao longo do eixo cristalográfico *b*. Dentro destas cadeias, os íons níquel(II) estão separados por 10,194(2) Å ao se considerar íons vizinhos através das ligações de hidrogênio, e 7,5127(19) Å ao se considerar os íons vizinhos por meio da interação tipo π - π *stacking* (Figura VII.5)

Foi realizada a difração de raios X por policristais a fim de avaliar a representatividade da estrutura observada para monocristal em relação à amostra em pó. Na Figura VII.6 foi feita a comparação do padrão de difração experimental do composto **3** com o calculado a partir do programa Mercury®.^[1] É possível se observar a concordância de alguns picos mais intensos nos padrões experimental e calculado. A diferença nos padrões pode estar associada à perda de moléculas de dmsol de cristalização durante o preparo da amostra, a qual deve ser macerada para evitar orientações preferenciais durante a análise.

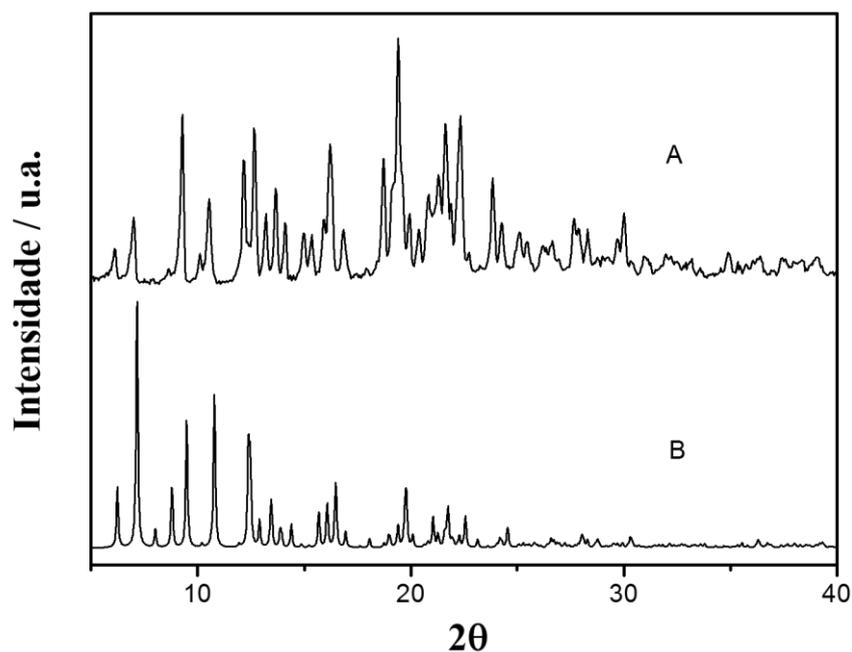


Figura VII.6 – Comparação dos padrões de difração por policristais experimental (A) e calculado a partir da estrutura obtida por difração de monocristal (B) do composto **3**.

VII.2.2 – Caracterização do composto **4**

O composto **4** foi caracterizado por difração de raios X por monocristal e as demais análises não puderam ser realizadas, pois os cristais do composto não são representativos da síntese ainda que esta tenha sido repetida várias vezes. Entretanto a caracterização estrutural foi crucial para a racionalização de uma rota alternativa para obtenção de um sistema similar à estrutura de **4**.

O composto cristaliza-se em um grupo de espaço monoclinico centrossimétrico $P2_1/c$. A unidade assimétrica contém um íon cobre(II) coordenado a um ligante bipy e fragmentos de ligantes $H_2(edpba)^{2-}$, que atuam como ligantes quelantes em ponte em torno do centro metálico, além de uma molécula de dmsu e três moléculas de água de cristalização. A Figura VII.7 mostra um fragmento da estrutura de **4** que permite melhor visualização e compreensão da geometria do centro metálico e na Tabela VII.3 se encontram alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de **4**.

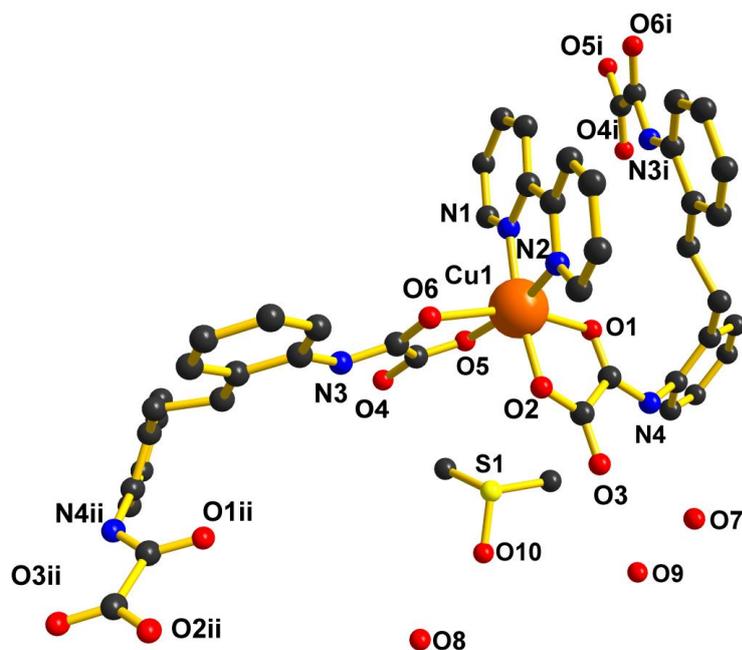


Figura VII.7 – Vista de um fragmento da estrutura de **4** com os átomos rotulados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos e os átomos de carbono não foram rotulados para melhor visualização da estrutura.

Cada ligante $\text{H}_2(\text{edpba})^{2-}$ exibe uma conformação *anti* segundo a ligação $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ e atua como uma ponte entre os íons cobre(II) para formar um polímero de coordenação unidimensional que cresce ao longo do eixo $a + c$ (Figura VII.8). Os íons cobre(II) exibem geometria octaédrica distorcida com diferentes configurações $[\text{Cu}1-\Delta$ e $\text{Cu}1^i-\Lambda$, $(i) = 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z]$, com os dois átomos de nitrogênio do ligante bipy e os átomos O2 e O5 formando o plano basal e os átomos O1 e O6 ocupando as posições axiais do octaedro alongado CuN_2O_4 .

Tabela VII.3 – Alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de **4**

Fórmula molecular	C ₂₈ H ₂₂ CuN ₄ O ₆ ·C ₂ H ₆ OS·3H ₂ O
Massa molecular / g mol⁻¹	706,21
Dimensões do cristal	0,16 × 0,11 × 0,04
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>
Temperatura / K	150(2)
Z	4
a, Å	13,7575(6)
b, Å	15,2378(6)
c, Å	15,4772(7)
β, °	107,356(4)
V, Å³	3096,8(2)
ρ_{calc} / g cm⁻³	1,515
μ / mm⁻¹	2,18
F(000)	1468
R (F_o²) [I > 2σ(I)]	0,061
R_w (F_o²) [I > 2σ(I)]	0,183
λ, Å	1,54180

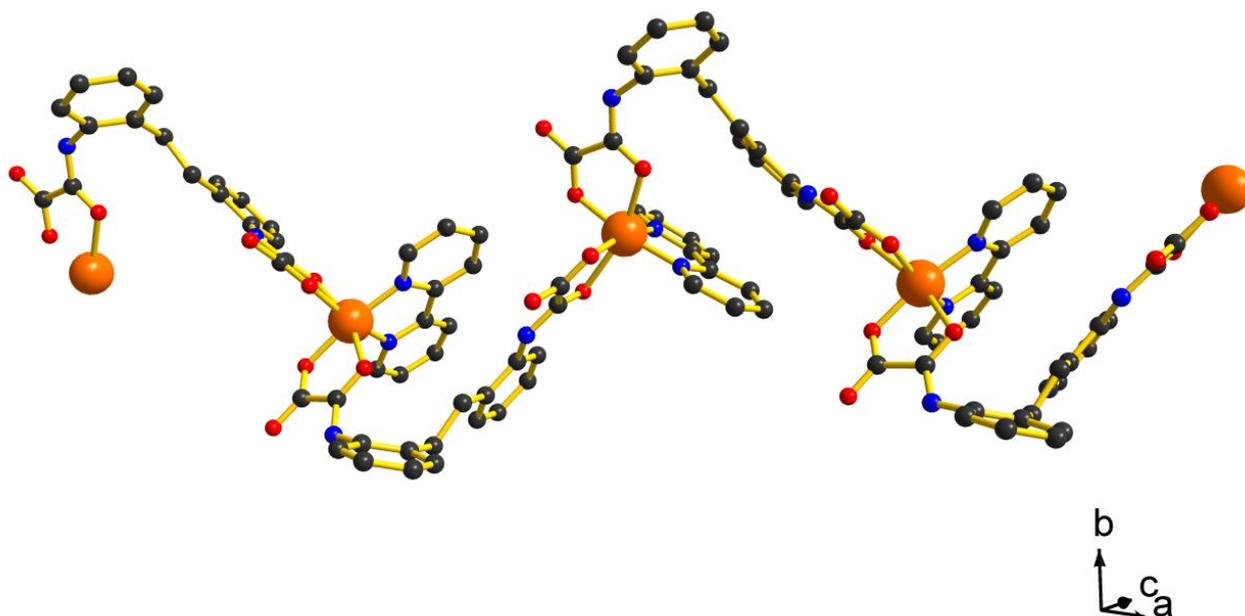


Figura VII.8 – Vista do polímero de coordenação **4** ao longo do eixo $a + c$. Os átomos de hidrogênio foram removidos para melhor visualização da estrutura.

Os valores das distâncias axiais Cu–O são maiores do que as Cu–O basais, o que está de acordo com a maior basicidade dos átomos de oxigênio provenientes do grupo carboxilato em comparação com a basicidade dos átomos de oxigênio do grupo amida. ^[2] Estas distâncias, bem como os ângulos de quelação dos ligantes, se encontram na Tabela F.1 no Anexo F.

Os ligantes desempenham um importante papel no empacotamento cristalino da estrutura de **4**. Os anéis aromáticos dos ligantes bipy e $H_2(edpba)^{2-}$ formam um sistema de quatro anéis empilhados, sendo que dois destes anéis pertencem a uma mesma cadeia e os outros dois são provenientes de uma cadeia vizinha. Estas interações fazem com que, do ponto de vista da química supramolecular, este seja um sistema bidimensional. A Figura VII.9 mostra estas interações. Entretanto é importante ressaltar que outras importantes interações como ligações de hidrogênio clássicas e não-clássicas são formadas entre as moléculas dos polímeros de coordenação e as moléculas dos solventes de cristalização, mas não serão representadas a fim de melhorar a visualização da estrutura.

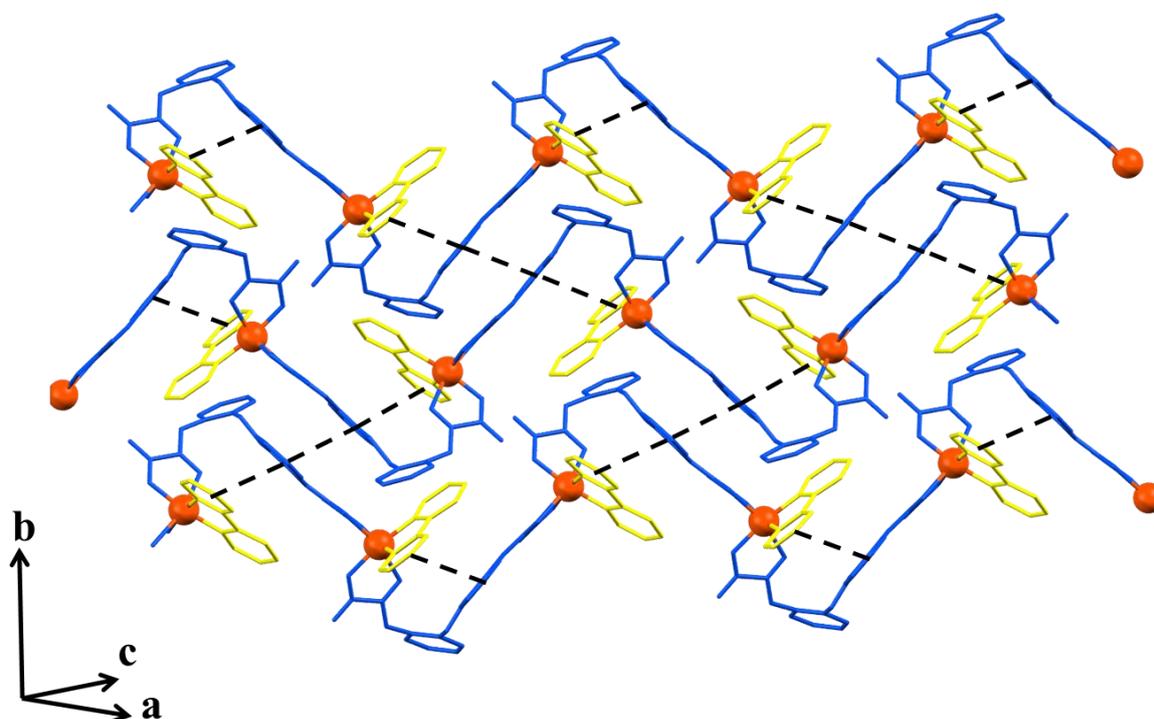


Figura VII.9 – Empacotamento cristalino da estrutura de **4**. Os átomos de hidrogênio foram removidos para melhor visualização da estrutura. As linhas tracejadas mostram o empilhamento de quatro anéis aromáticos.

VI.2.3 – Caracterização dos compostos **5a** e **5b**

Os compostos **5a** e **5b** foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar CHN, espectroscopia de absorção atômica, análise térmica, difração de raios X por monocristal e por policristais, além das medidas de magnetização em função da temperatura e ressonância paramagnética eletrônica.

O espectro obtido na região do infravermelho para o composto **5b** está representado na Figura VII.10 e as atribuições das principais bandas se encontram na Tabela VII.4.

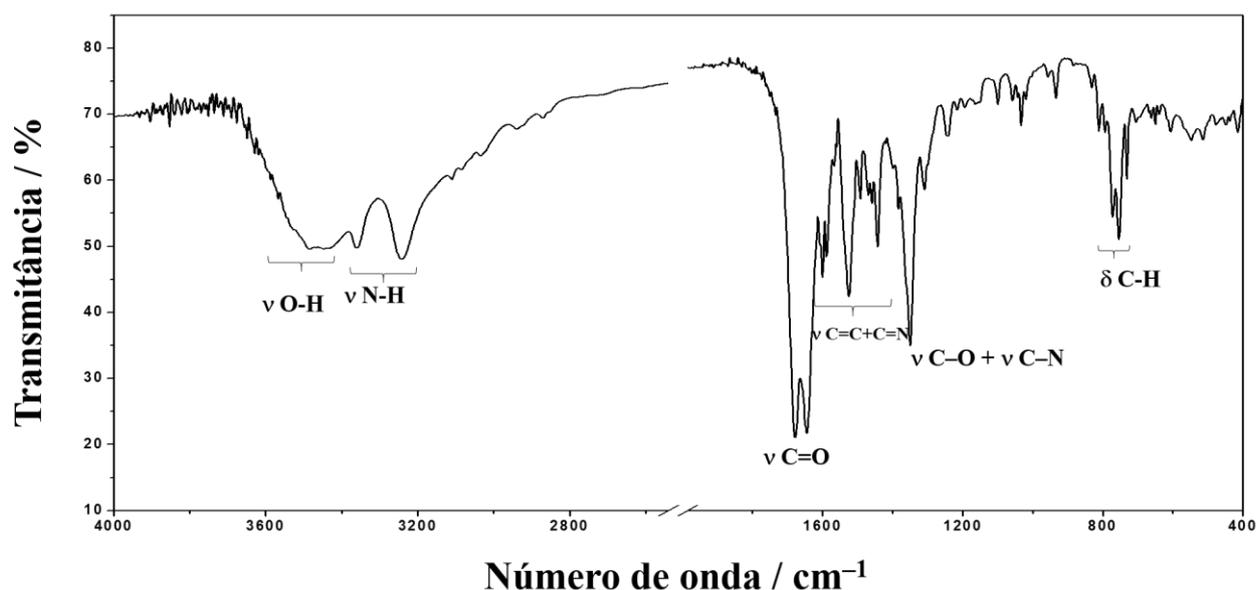


Figura VII.10 – Espectro na região do infravermelho para **5b** obtido em pastilha de KBr.

Tabela VII.4 – Atribuição das principais bandas de **5b** no IV

Número de onda / cm^{-1}	Atribuições
3490-3420	$\nu\text{O-H}$
3360, 3240	$\nu\text{N-H}$
1678, 1642	$\nu\text{C=O}$
1520, 1440	$\nu\text{C=N} + \nu\text{C=C}$
1350	$\nu\text{C-O} + \nu\text{C-N}$
772, 754	$\delta\text{C-H}$

Estiramento (ν); deformação (δ)

Os espectros no IV para os compostos **5a** e **5b** se mostram muito similares (Figura G1 no Anexo G), o que confirma a contribuição nula do composto **4** no espectro de **5a**, uma vez que estes foram completamente removidos por catação, já que não eram representativos de toda a amostra.

Os resultados das análises elementares dos compostos **5a** e **5b** se encontram na Tabela VII.5.

Tabela VII.5 – Análise Elementar dos compostos **5a** e **5b**

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Cu
$C_{28}H_{26}CuN_4O_8$	Calculado	55,95	4,19	9,32	10,57
	Experimental (5a)	55,81	3,81	9,19	10,81
$M = 598,04 \text{ g mol}^{-1}$	Experimental (5b)	56,08	3,86	9,28	10,92

As análises térmicas (curvas TG e DTA) dos compostos **5a** e **5b** estão representadas nas Figuras G.2 no Anexo G e VII.11, respectivamente.

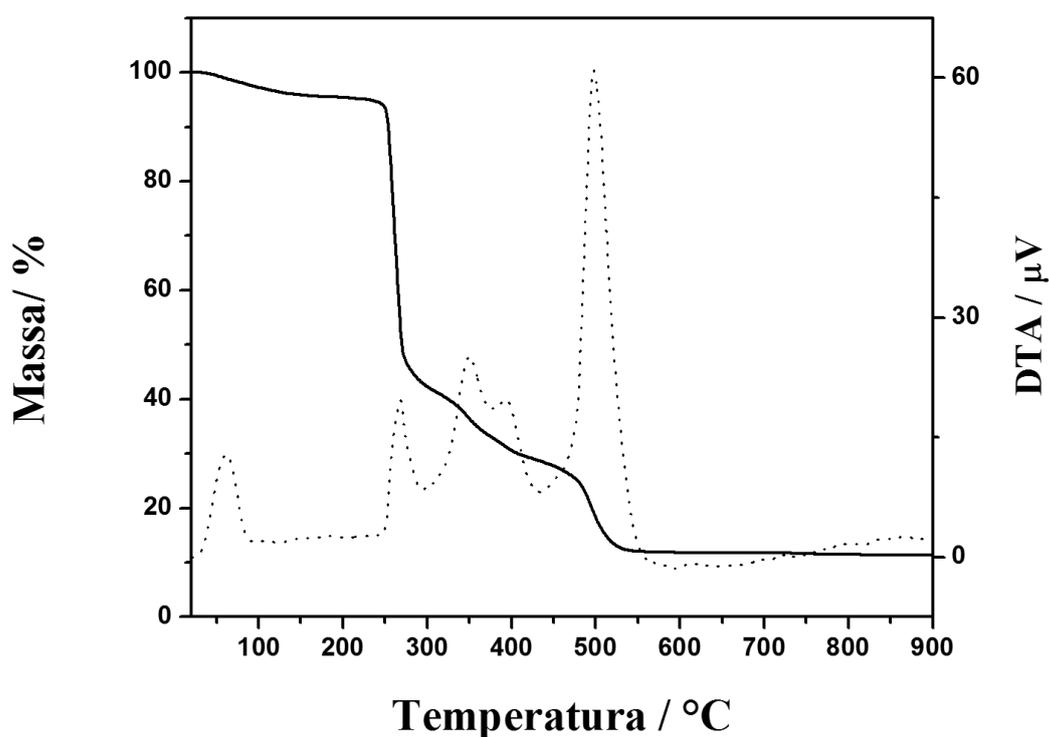


Figura VII.11 – Análise térmica [curva TG (linha cheia) e DTA (linha tracejada)] do composto **5b** realizada em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A curva TG de **5b** mostra cinco eventos principais de termodecomposição nas faixas de 20-100; 230-300; 300-375; 375-434 e 434-620 $^\circ\text{C}$. Os picos exotérmicos centrados em 268, 351, 394 e 497 $^\circ\text{C}$ são atribuídos aos eventos de termodecomposição dos ligantes. O resíduo a 900 $^\circ\text{C}$ contendo 11,3% da massa inicial é atribuído a meio mol de Cu_2O , que é termicamente estável a esta temperatura (calc. 11,7%).

Foi realizada a difração de raios X de monocristal do composto **5b** e a estrutura foi resolvida. A mesma consiste de uma cadeia neutra de cobre(II) análoga a estrutura de **4**. Entretanto, há diferenças significativas no que se refere ao empacotamento cristalino deste composto, bem como há diferença na fórmula mínima devido à ausência da molécula de dmsu de cristalização.

O composto cristaliza-se em um grupo de espaço monoclinico centrossimétrico $C2/c$. A unidade assimétrica contém um íon cobre(II) coordenado a um ligante bipy e fragmentos de ligantes $H_2(edpba)^{2-}$ independentes, que atuam como ligantes quelantes em torno do centro metálico, além de 1,5 moléculas de água de cristalização. A Figura VII.12 mostra um fragmento da estrutura **5b** e na Tabela VII.6 se encontram alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de **5b**.

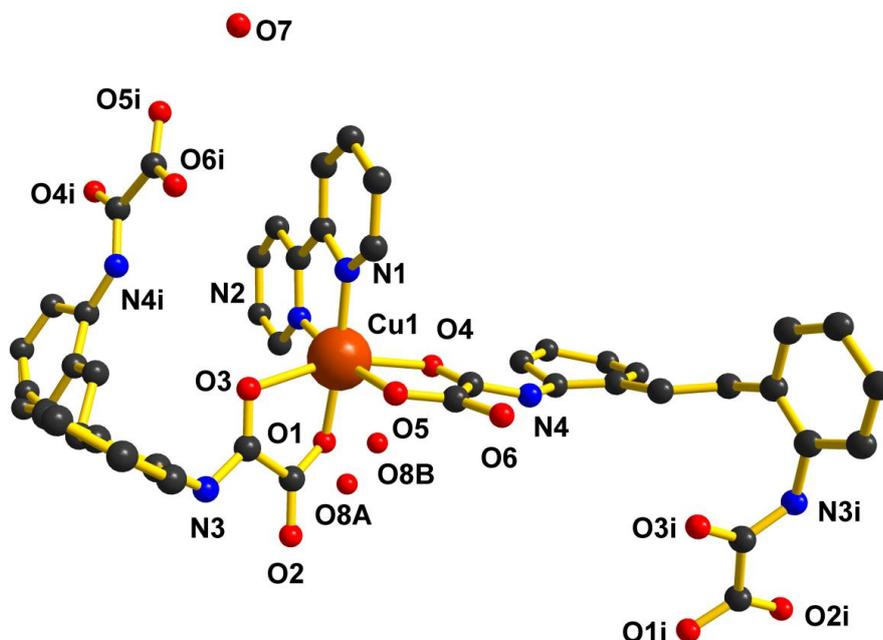


Figura VII.12 – Vista do polímero de coordenação **5b**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos e os átomos de carbono não foram rotulados para melhor visualização da estrutura.

Os íons cobre(II) exibem geometria octaédrica distorcida com diferentes quiralidades $[Cu1-\Lambda$ e $Cu1^{ii}-\Delta$, $(ii) = x, -y, 1/2 + z]$, com os dois átomos de nitrogênio da bipyridina e os átomos O1 e O5 formando o plano basal e os átomos O3 e O4 ocupando as posições axiais do octaedro alongado CuN_2O_4 . Como em **4**, as distâncias axiais Cu–O são maiores que as Cu–O basais e estas distâncias bem como os ângulos de quelação dos ligantes se encontram na Tabela F.1 no Anexo F.

Tabela VII.6 – Alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de **5b**

Fórmula molecular	2(C ₂₈ H ₂₂ CuN ₄ O ₆)·3H ₂ O
Massa molecular / g mol⁻¹	1196,07
Dimensões do cristal	0,89 × 0,33 × 0,27
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Temperatura / K	120(2)
Z	4
a, Å	23,529(3)
b, Å	19,2568(6)
c, Å	16,5702(19)
β, °	134,70(2)
V, Å³	5336,9(9)
ρ_{calc} / g cm⁻³	1,489
μ / mm⁻¹	1,65
F(000)	2456
R (F_o²) [I > 2σ(I)]	0,050
R_w (F_o²) [I > 2σ(I)]	0,138
λ, Å	1,54180

Mais uma vez, os ligantes desempenham um importante papel no empacotamento cristalino da estrutura de **5b**. As cadeias lineares do polímero de coordenação são interconectadas por ligações de hidrogênio do tipo N–H···O (amida-carboxilato, representadas por linhas tracejadas em vermelho), que é muito comum nos ligantes oxâmicos.^[2-4] Além disso, os anéis aromáticos dos ligantes bipy e H₂(edpba)²⁻ formam um sistema de dois anéis empilhados (representados em amarelo e azul, respectivamente), assim como os ligantes H₂(edpba)²⁻ se empilham entre si (representados pela interação de dois anéis em azul). Ambas as interações de empilhamento de anéis supracitadas são provenientes de cadeias vizinhas. Estas interações fazem com que, do ponto de vista da química supramolecular, este seja um sistema bidimensional (Figura VII.13).

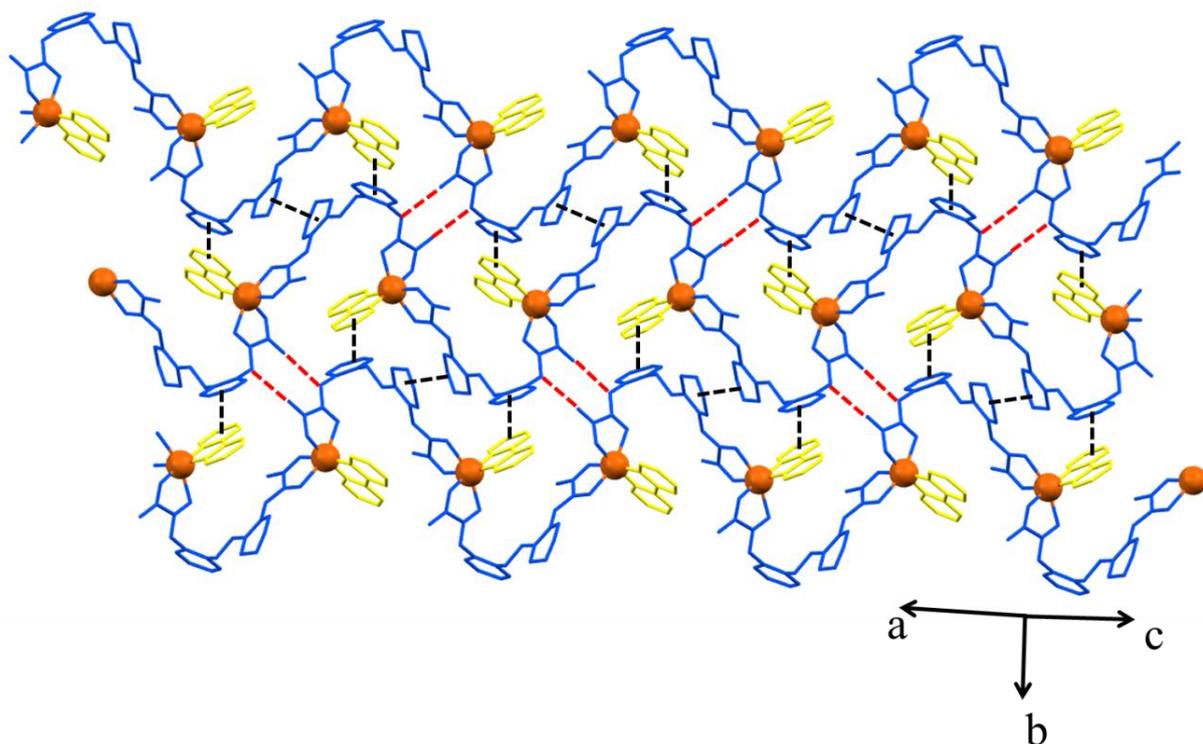


Figura VII.13 – Empacotamento cristalino da estrutura de **5b**. Todos os átomos de hidrogênio foram removidos para melhor visualização da estrutura. As linhas tracejadas em vermelho mostram as ligações de hidrogênio entre os grupos oxâmicos e as em preto mostram o empilhamento de dois anéis aromáticos $H_2(edpba)^{2-}$ -bipy e $H_2(edpba)^{2-}$ - $H_2(edpba)^{2-}$.

Uma comparação entre os empacotamentos cristalinos de **4** e **5b** mostra que um empacotamento efetivo ocorre na estrutura **4** devido ao empilhamento de quatro anéis aromáticos. Este sistema π de quatro anéis não está presente na estrutura **5b**, pois há um deslocamento relativo entre as cadeias que impede a formação dos mesmos, porém as ligações de hidrogênio presentes tornam o empacotamento bastante efetivo nesta estrutura.

A identidade entre a estrutura do monocristal de **5a** e **5b** e de toda a amostra policristalina destes compostos foram confirmadas por difração de raios X por policristais, e estas comparações estão representadas na Figuras G.3 no Anexo G. A Figura VII.14 mostra os padrões de difração por policristais experimental e calculado para o composto **5b**.

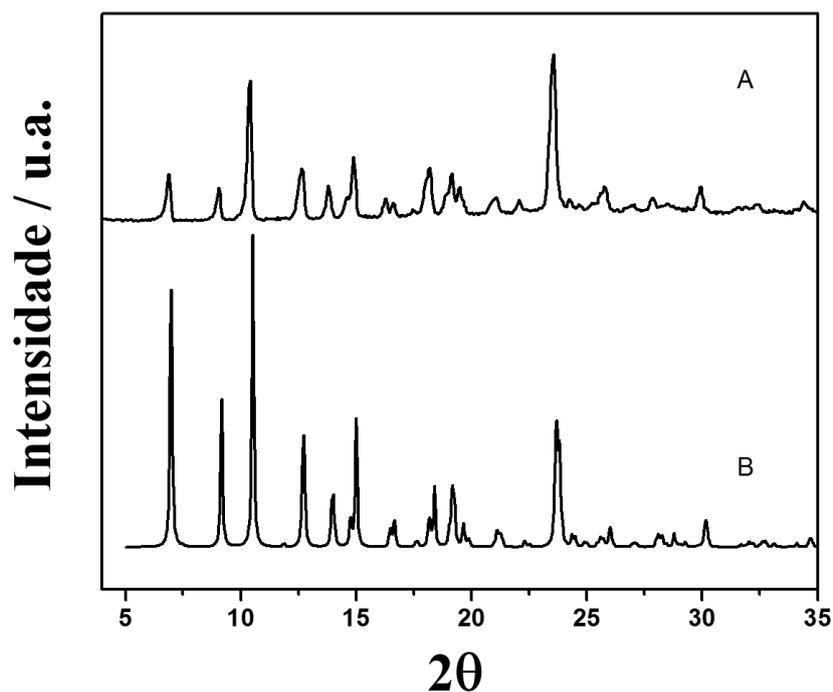


Figura VII.14 – Padrões de difração por policristais experimental (A) e calculado (B) para o composto **5b**.

VI.2.4 – Caracterização magnética dos compostos **5a** e **5b**

As propriedades magnéticas de **5a** e **5b** na forma de $\chi_M T$ vs T [χ_M é a suscetibilidade por mol de cobre(II)] estão representadas nas Figuras G.4 no Anexo G e VII.15, respectivamente. Como as propriedades magnéticas dos dois compostos são muito similares, será discutida apenas a curva do composto **5b**. Os valores de $\chi_M T$ para o composto permaneceu constante da temperatura ambiente até cerca de 30 K, em concordância com a presença de spins isolados, ou seja, sem acoplamento magnético. Os valores de $\chi_M T$ exibiram uma queda abaixo de 30 K atingindo o valor de 0,33 emu K mol⁻¹ a 1,9 K. O formato da curva é típico de quando ocorre um fraco acoplamento antiferromagnético entre os íons paramagnéticos, no caso os íons cobre(II).

O espectro de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de **5b** coletado a 4 K se mostra pouco resolvido, com $g = 2,12$ (ver detalhe na Figura VII.15).

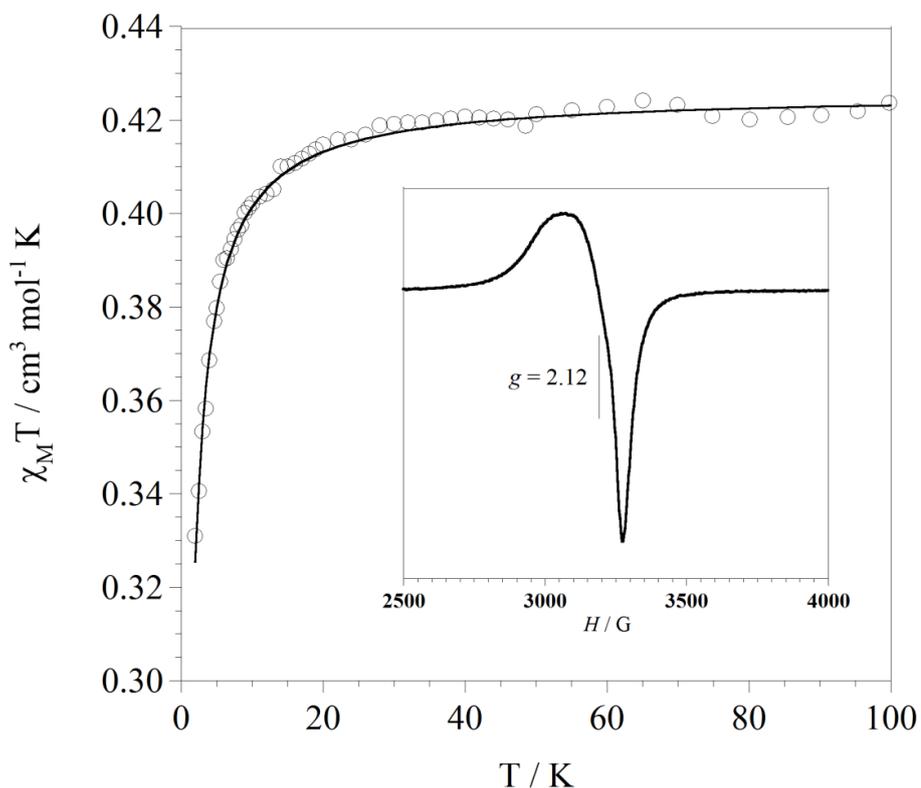


Figura VII.15 – Dependência de $\chi_M T$ com a temperatura para o composto **5b**. (o) experimental; (—) curva ajustada via eqn (1) (ver texto). O gráfico em detalhe mostra o espectro de RPE para a amostra policristalina de **5b** a 4,0 K.

Os dados magnéticos para a cadeia de cobre de **5b** foram analisados através da expressão proposta por Hall^[5] para cadeias uniformes de *spin* segundo a Eq. VII.1.

$$\chi_M = \left(\frac{N\beta^2 g^2}{kT} \right) \cdot \frac{A}{B} \quad (\text{Eq. VII. 1})$$

$A = 0,25 + 0,14995x + 0,30094x^2$ e $B = 1 + 1,9862x + 0,68854x^2 + 6,0626x^3$; o Hamiltoniano de *spin* $\mathbf{H} = -J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$ e $x = |J|/kT$.

Esta expressão foi derivada de um resultado numérico de Bonner e Fischer,^[6] e é largamente utilizada no tratamento de dados magnéticos de cadeias isotrópicas de cobre(II). Os valores ajustados dos parâmetros a partir desta expressão foram $J = -0,40 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,13$ e $R = 1,1 \times 10^{-5}$ (R é o fator de concordância, definido como

$\sum[(\chi_{MT})_{\text{exp}} - (\chi_{MT})_{\text{calc}}]^2 / \sum[(\chi_{MT})_{\text{exp}}]^2$). Um ajuste de mesma qualidade foi feito utilizando-se a expressão da lei de Curie com valores de $g = 2,13$ e $\theta = -0,29$ K.

O pequeno valor de acoplamento magnético entre os centros paramagnéticos ($J = -0,40 \text{ cm}^{-1}$) reflete a fraca sobreposição dos orbitais magnéticos dos íons cobre(II) *via* ligante $\text{H}_2(\text{edpba})^{2-}$.

VII.3 – Referências

- [1] Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Crystallog.* **2006**, *39*, 453.
- [2] Simões, T. R. G.; do Pim, W. D.; Silva, I. F.; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Pereira, C. L. M.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 10165.
- [3] Simões, T. R. G.; Mambrini, R. V.; Reis, D. O.; Marinho, M. V.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Ferrando-Soria, J.; Déniz, M.; Ruiz-Pérez, C.; Cangussu, D.; Stumpf, H. O.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5778.
- [4] Souza, G. P.; Konzen, C.; Simões, T. R. G.; Rodrigues, B. L.; Alcântara, A. F. C.; Stumpf, H. O. *J. Mol. Struct.* **2012**, *1016*, 13.
- [5] Hall, J. W.; *PhD Thesis*, University of North Carolina, Chapel Hill, NC, **1977**.
- [6] Bonner, J. C.; Fischer, M. E. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1964**, *135*, 640.

PARTE II

Capítulo VIII

Interação Seletiva do Polímero de
Coordenação Heterobimetálico
[MnCu(opba)]_n com Nanotubos de
Carbono de Poucas Paredes

Neste capítulo será descrita a preparação e caracterização de compósitos contendo nanotubos de carbono de poucas paredes (NTC) e o polímero de coordenação $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$. Os compósitos investigados nesta parte do trabalho apresentam baixa concentração de complexos na matriz dos NTC, o que possibilita a investigação das paredes dos nanotubos com maior resolução facilitando a compreensão das interações entre o polímero de coordenação e os NTC.

VIII.1– Parte Experimental

As especificações dos NTC comerciais (CheapTubes) utilizados nesta parte do trabalho encontram-se na Tabela H.1 no Anexo H.

VIII.1.1– Preparação de amostra de nanotubos sem o polímero de coordenação (6)

Uma suspensão foi preparada usando 1,0 mg de NTC e 10,0 mL de dmsO. Os NTC foram expandidos por uma ponteira ultrassônica por 45 minutos com 20% da potência máxima e o sistema foi colocado em um banho mantido a 0 °C para evitar superaquecimento do sistema. Estas condições foram mantidas a fim de se evitar a formação de zonas defeituosas nas paredes dos NTC ou a quebra dos mesmos. Após este período a suspensão foi centrifugada a 10.000 rpm (RCF = 13440 g) durante 5 minutos. O sólido (6) foi separado, lavado com dmsO e seco em dessecador sob vácuo durante uma semana.

VIII.1.2– Preparação do compósito à base de NTC com o polímero de coordenação (7)

O compósito à base de NTC e o polímero de coordenação $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$ (7) foi preparado misturando-se 10,0 mL de uma solução contendo o líquido iônico bmimCl (0,61 mmol) em dmsO e 1 mg de NTC. A mistura foi levada à ponteira ultrassônica sob as mesmas condições previamente descritas para a amostra 6. Após o término da expansão dos NTC levando à formação de uma suspensão estável, uma solução contendo 0,06 mmol de $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[1]}$ em 20,0 mL de dmsO foi lentamente adicionada à suspensão sob constante agitação seguida da adição de uma solução contendo 0,02 mmol de $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de dmsO. Então o sólido foi centrifugado e seco sob as mesmas condições usadas na amostra 6.

VIII.2– Resultados e Discussão

As amostras de **6** e **7** foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho e análise térmica.

As imagens de MET de alta resolução para **6** apresentaram principalmente feixes de NTC de poucas paredes (Figura VIII.1). Foi observado que os tubos apresentam diâmetros na faixa de 1 a 2 nm, o que é compatível com as especificações informadas pelo fabricante.

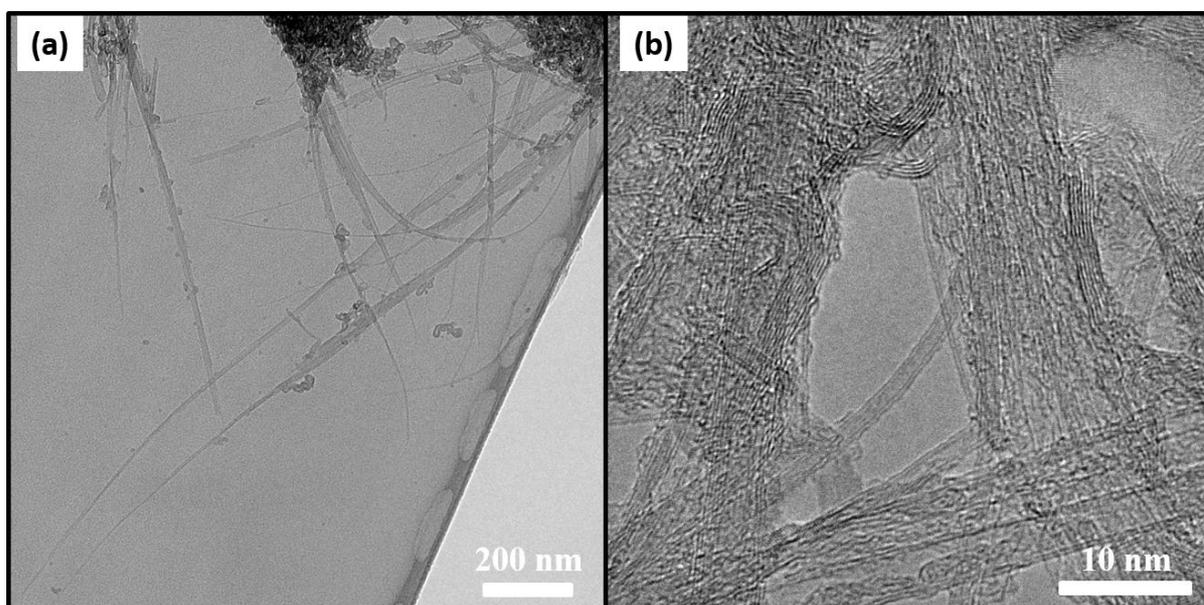


Figura VIII.1 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para **6**. (a) feixes de NTC em maior escala e (b) feixes de tubos vistos com maior detalhes nas paredes.

As imagens de MET de alta resolução para **7** apresentaram aspecto similar àquelas observadas para a amostra **6**. Contudo, observaram-se estruturas com distintas morfologias nas paredes dos NTC, as quais podem estar relacionadas à presença do polímero de coordenação $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$ (Figura VIII.2). A Figura VIII.2f apresenta um nanotubo de carbono de parede única isolado dos demais em que nitidamente pode-se perceber o enrolamento de uma estrutura ao longo do NTC. O passo do enrolamento está destacado pelas setas brancas. Enrolamentos similares foram observados para NTC de poucas paredes como destacado na Figura VIII.2c, em que se pode perceber um nanotubo com quatro paredes sendo enrolado provavelmente pelo polímero de coordenação. Deria e colaboradores descreveram um sistema de enrolamento de polímeros orgânicos semicondutores em nanotubos de carbono de parede única^[2] e as imagens

de MET publicadas são muito semelhantes às obtidas para 7. Estes resultados reforçam a ideia de que há enrolamento de estruturas poliméricas em torno de estruturas nanométricas e filamentosas como os NTC.

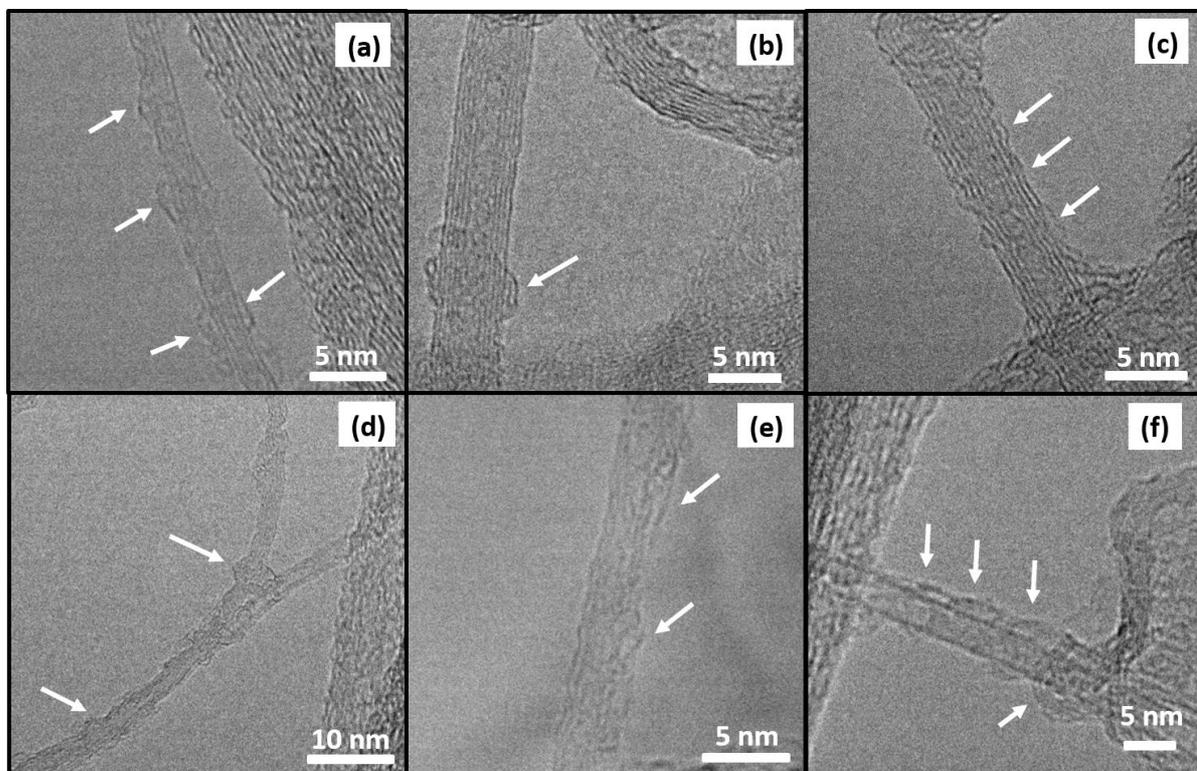


Figura VIII.2 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra 7.

Imagens de microscopia de força atômica (MFA) (Figura VIII.3) mostraram uma descontinuidade na superfície dos NTC, provavelmente devido à presença do polímero de coordenação na superfície dos tubos. Perfis analisados em diferentes regiões de um mesmo tubo (ou feixe de tubos) (Figura VIII.3c-d) forneceram mais uma evidência desta interação, visto que foi observado um aumento do raio local do NTC passando de 7 nm na região sem o polímero de coordenação para 18 nm na região onde este provavelmente está presente.

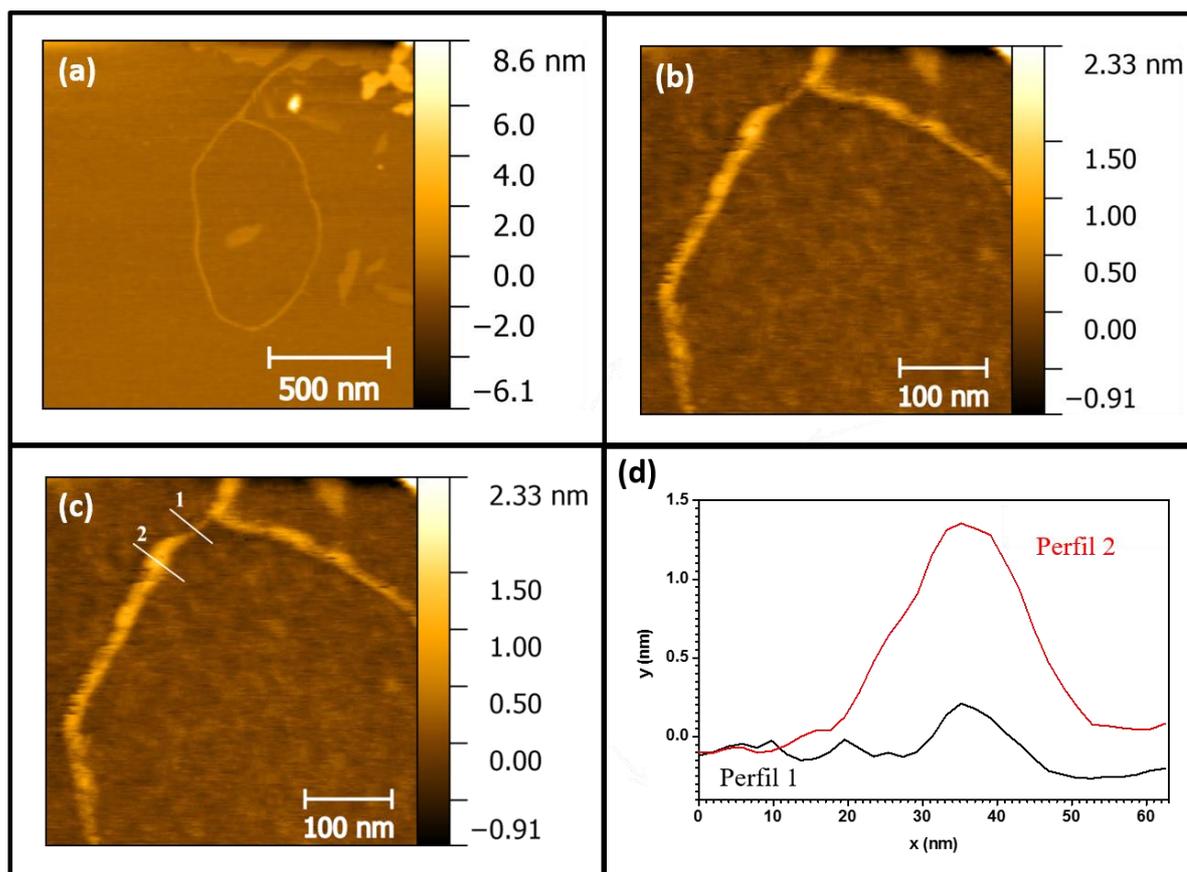


Figura VIII.3 – Imagens de microscopia de força atômica para **7**. (a) Superfície vista em maior escala. (b) Aproximação da imagem (a). (c) Regiões de corte selecionados na parte mais fina do tubo (perfil 1), onde se acredita estar sem o polímero de coordenação na superfície do NTC e parte mais espessa do tubo (perfil 2), onde se acredita estar o polímero de coordenação enrolando o NTC. (d) Perfis 1 e 2 descritos em (c).

Foram coletados os espectros Raman para **6** e **7** utilizando-se lasers com diferentes energias. Os espectros podem ser visualizados na Figura VIII.4.

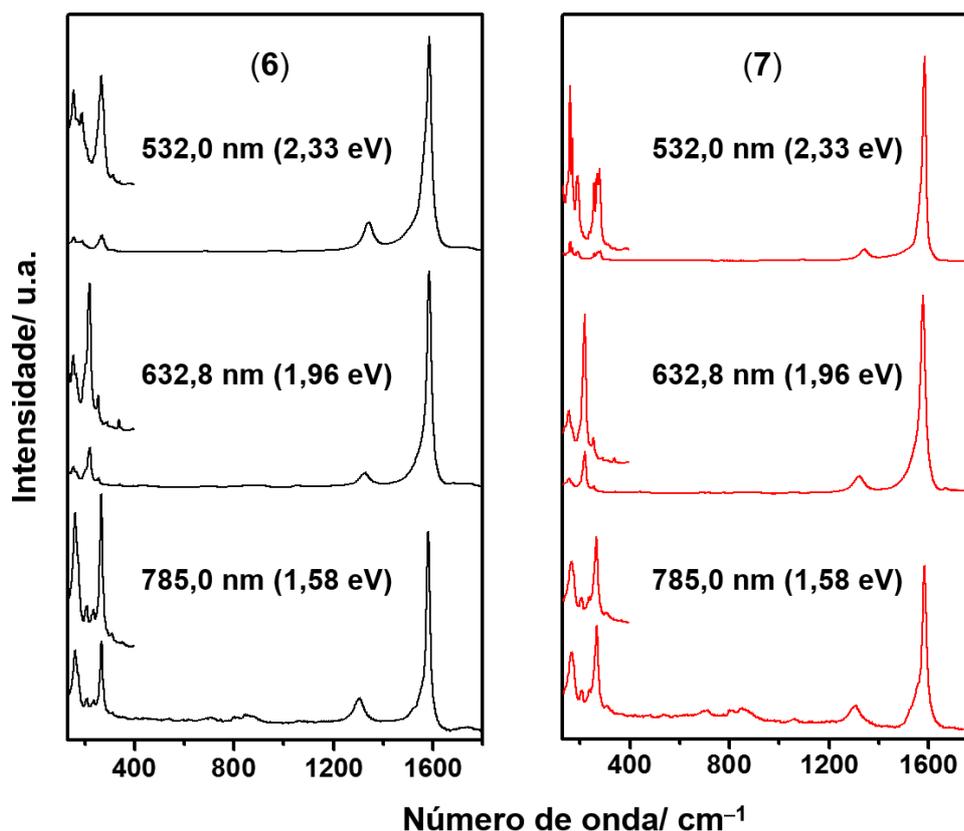


Figura VIII.4 – Espectros Raman coletados com os lasers 785,0, 632,8 e 532,0 nm dos NTC (6) e para o compósito NTC@[MnCu(opba)]_n (7). Para facilitar a visualização das bandas RBM, a região espectral de 130 a 400 cm⁻¹ foi ampliada.

Pode-se observar que os espectros Raman apresentados na Figura VIII.4 tanto para a **6** quanto para **7** apresentam bandas características dos nanotubos de carbono de poucas paredes (RBM, D e G), as quais surgem do forte efeito Raman ressonante com as singularidades de van Hove dos NTC.^[3,4] As bandas observadas na região de 150 a 350 cm⁻¹ são atribuídas aos modos de respiração radial (*radial breathing mode, RBM*) dos NTC.^[5] As bandas intensas observadas na região de 1500 a 1600 cm⁻¹ (bandas G) são devidas aos modos de estiramento das ligações C–C tangenciais à superfície dos NTC. A última banda característica observada em todos os espectros é a banda D, a qual aparece na faixa de 1300 a 1350 cm⁻¹ e que é induzida por defeitos ou desordem na superfície dos NTC.^[6]

Com a intenção de avaliar a interação do polímero de coordenação [MnCu(opba)]_n com os NTC metálicos e semicondutores, uma análise mais detalhada das bandas RBM foi feita com o laser de 785,0 nm ($E_{\text{laser}} = 1,58 \text{ eV}$) (Figura VIII.5).

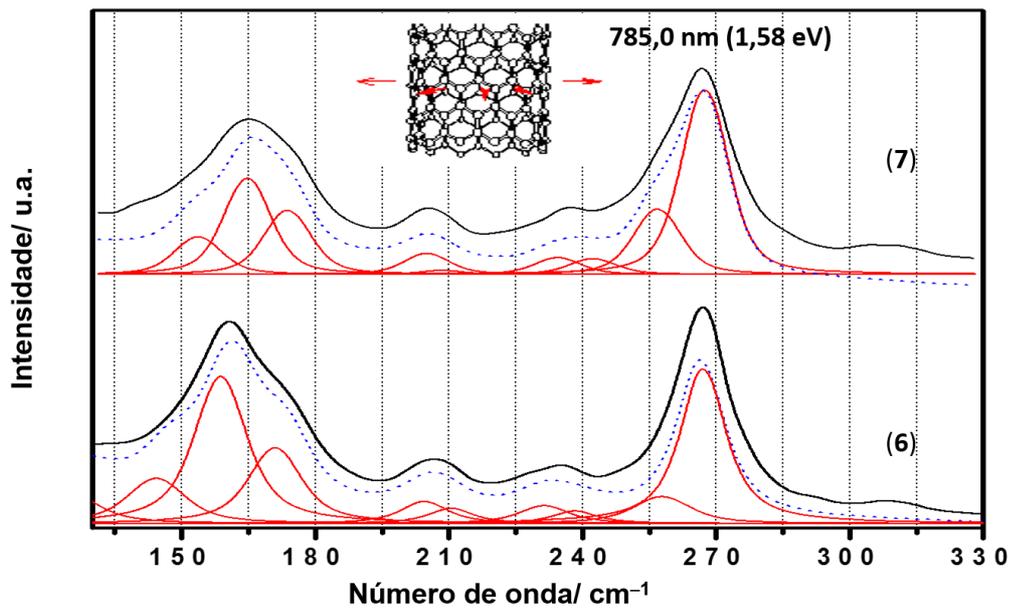


Figura VIII.5 – Deconvolução das bandas RBM dos espectros Raman com excitação no laser 785,0 nm ($E_{\text{laser}} = 1,58 \text{ eV}$) de **6** e **7**. As curvas em vermelho são perfis Voigt para a contribuição de cada banda no espectro, as curvas pontilhadas em azul são a soma de todas as curvas vermelhas para cada espectro e as curvas em preto são os dados experimentais.

Cada banda em vermelho observada por deconvolução do espectro experimental se refere a uma transição de NTC com diâmetro e propriedade eletrônica específicos. A partir dos valores de número de onda para cada uma dessas transições, pode-se estimar o seus diâmetros (d_i) pela equação empírica $\omega_{\text{RBM}} (\text{cm}^{-1}) = 233/d_i (\text{nm}) + 14$ (vide valores na Tabela VIII.1).

Tabela VIII.1 – Números de onda referentes aos máximos das curvas vermelhas obtidas por deconvolução dos dados experimentais na região das bandas RBM para os NTC presentes em **6** (primeira coluna) e **7** (segunda coluna). Os valores dos diâmetros dos NTC foram calculados pela equação empírica $\omega_{\text{RBM}} (\text{cm}^{-1}) = 233/d_t (\text{nm}) + 14$ (entre parênteses) e as transições referentes a cada número de onda se encontram na terceira coluna. E_{11}^M se refere à primeira transição de NTC metálicos e E_{22}^S à segunda transição de NTC semicondutores. O cálculo das energias de separação entre as singularidades de van Hove, $[E_{ii}(d_t)]$, para o NTC foram obtidos através do método *Tight Biding* (Diagramas de Kataura).^[7-9]

NTC (6)	NTC (7)	Transição observada
144±2 (1,79)*	154±2	E_{11}^M
159±2 (1,60)	165±2	E_{11}^M
171±2 (1,48)	174±2	E_{11}^M
204±2 (1,23)	205±2	E_{22}^S
210±2 (1,19)	209±2	E_{22}^S
231±2 (1,07)	233±2	E_{22}^S
239±2 (1,04)	241±2	E_{22}^S
256±2 (0,96)	257±2	E_{22}^S
267±2 (0,92)	267±2	E_{22}^S

* Resultados obtidos utilizando-se o laser de 785,0 nm (1,58 eV).

De acordo com estes resultados, as bandas com comprimento de onda máximo menores que 204 cm^{-1} estão relacionadas aos NTC metálicos com transição E_{11}^M e as bandas com picos de 204 até 267 cm^{-1} estão relacionadas com os tubos semicondutores com transição E_{22}^S .

Um aumento nas intensidades relativas das bandas de 204 até 267 cm^{-1} pode ser observado em **7** em comparação com **6**. Além disso há deslocamentos de bandas de 144 para 154 cm^{-1} ($\Delta = + 10 \text{ cm}^{-1}$), 159 para 165 cm^{-1} ($\Delta = + 6 \text{ cm}^{-1}$) e 171 para 174 cm^{-1} ($\Delta = + 3 \text{ cm}^{-1}$). Pode-se notar que estes deslocamentos só foram relevantes para os nanotubos metálicos (E_{11}^M), cujos diâmetros variam de 1,48 a 1,79 nm não sendo observados deslocamentos para os nanotubos semicondutores com transição E_{22}^S ^[10] cujos diâmetros são menores que 1,23 nm.^[11] Esta pode ser uma evidência de interações seletivas entre os NTC e o polímero de coordenação $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$.

As mudanças nas intensidades foram similares às observadas em um trabalho desenvolvido previamente no nosso grupo utilizando-se o precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$,^[12] mas o aumento nos valores de número de onda na região de RBM só foi observada quando o polímero de coordenação $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$ foi formado na superfície dos NTC. Esta observação provavelmente indica que as interações eletrônicas entre os NTC e o polímero de coordenação são mais fortes do que aquelas observadas para o complexo monometálico de Cu^{II} . Embora não esteja presente na estrutura final do polímero de coordenação nem no compósito preparado, o cátion imidazólio proveniente do líquido iônico (bmim^+) pode ter contribuído no ancoramento do precursor de Cu^{II} na superfície dos NTC facilitando, assim, a formação do polímero de coordenação na superfície dos tubos.

Estudos têm atribuído estes deslocamentos de bandas a interações de van der Waals, as quais podem ocorrer entre os NTC e o substrato em contato direto.^[13] Segundo estes estudos, estas interações promovem deformações nos NTC, as quais são diretamente responsáveis pelos deslocamentos na região de RBM. No caso deste trabalho, as interações do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido podem ocorrer entre as cadeias alifáticas do cátion imidazólio e os NTC.

Um comportamento similar foi observado nos espectros Raman obtidos com o laser de 632,8 nm ($E_{\text{laser}} = 1,96$ eV), em que a maioria dos tubos responsáveis pelas transições E_{11}^M e E_{22}^S está em ressonância. Com o laser de maior energia (2,33 eV) ou 532,0 nm foram observadas mudanças nas intensidades além de deslocamentos nas bandas na região de RBM passando de 254 para 257 cm^{-1} ($\Delta = + 3 \text{ cm}^{-1}$), de 266 para 270 cm^{-1} ($\Delta = + 4 \text{ cm}^{-1}$) e de 276 para 281 cm^{-1} ($\Delta = + 5 \text{ cm}^{-1}$) para os tubos com transição E_{11}^M com diâmetros menores do que aqueles observados para os dois lasers menos energéticos. Entretanto, as bandas RBM que sofreram deslocamento de 155 para 160 cm^{-1} ($\Delta = + 5 \text{ cm}^{-1}$) e 143 para 149 cm^{-1} ($\Delta = + 6 \text{ cm}^{-1}$) são atribuídas à transição E_{33}^S , o que mostra que o polímero de coordenação também interage com estes NTC semicondutores como pode ser visto na Figura VIII.6. Os mesmos parâmetros extraídos dos espectros coletados com o laser de 785,0 nm foram colocados na Tabela VIII.2 para os espectros coletados utilizando-se o laser de 532,0 nm.

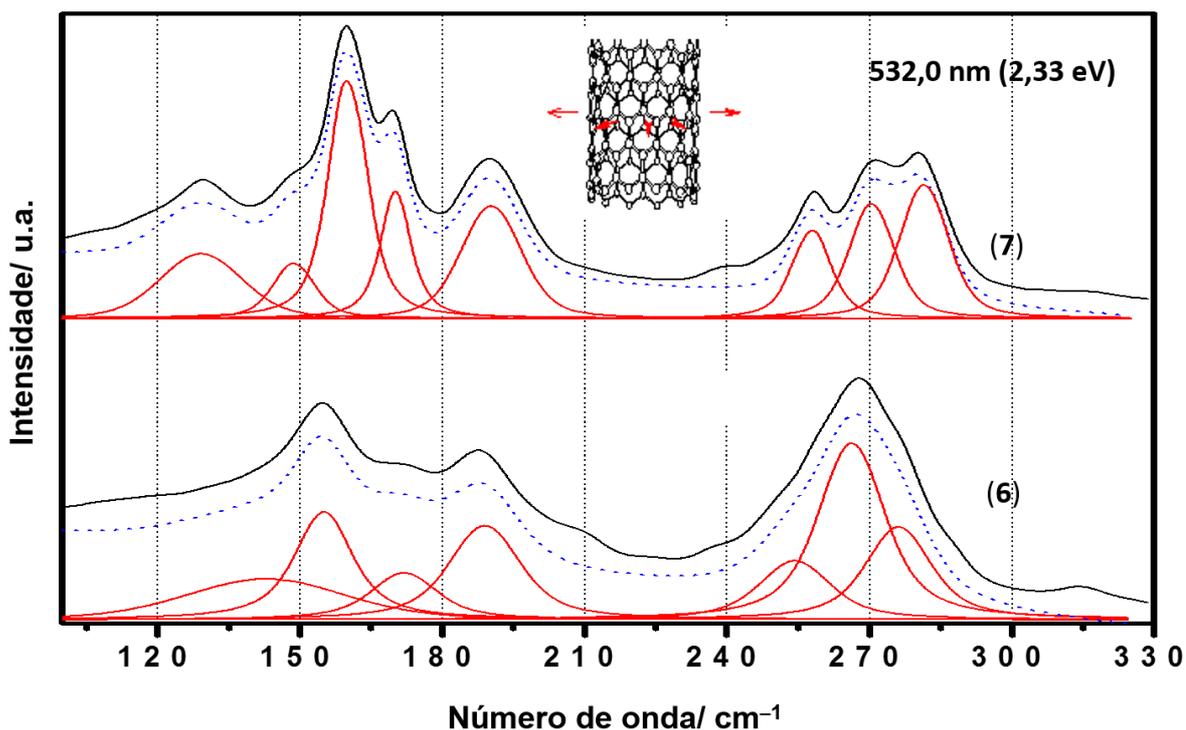


Figura VIII.6 – Deconvolução das bandas RBM dos espectros Raman com excitação no laser 532,0 nm ($E_{\text{laser}} = 2,33$ eV) de **6** e **7**. As curvas em vermelho são perfis Voigt para a contribuição de cada banda no espectro, as curvas pontilhadas em azul são a soma de todas as curvas vermelhas para cada espectro e as curvas em preto são os dados experimentais.

Tabela VIII.2 – Números de onda referentes aos máximos das curvas vermelhas obtidas por deconvolução dos dados experimentais na região das bandas RBM para os NTC presentes em **6** (primeira coluna) e **7** (segunda coluna).

NTC (6)	NTC (7)	Transições observadas
–	129±2	E_{33}^S
143±2 (1,81)	149±2	E_{33}^S
155±2 (1,65)	160±2	E_{33}^S
172±2 (1,47)	170±2	E_{33}^S
189±2 (1,33)	190±2	E_{33}^S
254±2 (0,97)	257±2	E_{11}^M
266±2 (0,92)	270±2	E_{11}^M
276±2 (0,89)	281±2	E_{11}^M

* Resultados obtidos utilizando-se o laser de 532,0 nm (2,33 eV).

Ao contrário do que foi observado nos espectros coletados com lasers menos energéticos, tubos semicondutores também são capazes de interagir com o polímero de coordenação.

Considerando-se todos os dados obtidos da análise minuciosa da região de RBM, interpreta-se que o polímero de coordenação interage com os tubos metálicos independentemente do diâmetro dos tubos e energia de excitação do laser utilizado. Entretanto, para os tubos semicondutores, esta interação somente ocorre para os tubos com diâmetros maiores que 1,47 nm como esquematizado na Figura VIII.7.

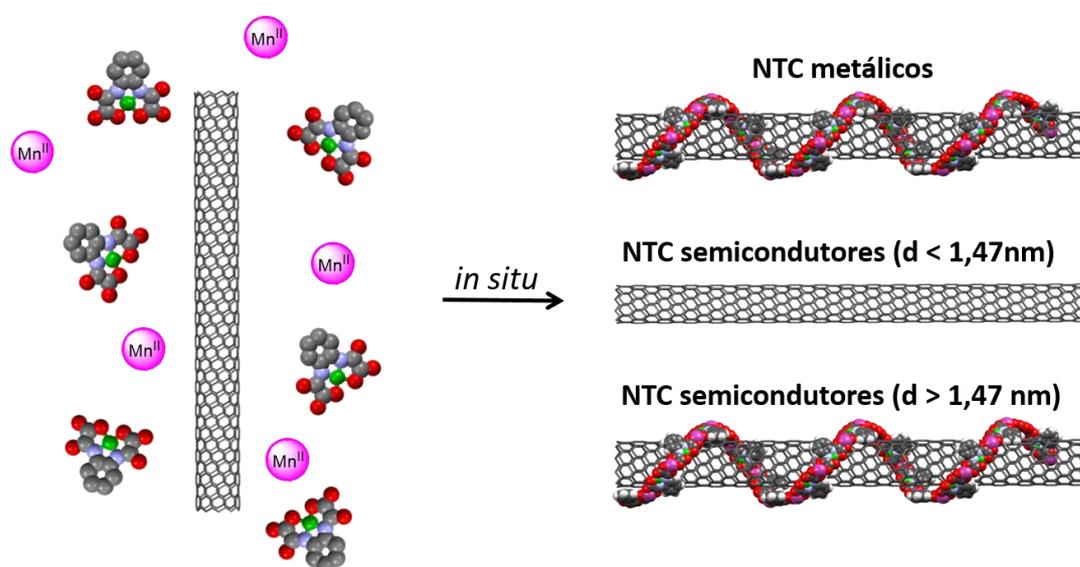


Figura VIII.7 – Esquema de interação seletiva entre os NTC e o polímero de coordenação $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$ formado pela reação *in situ* do precursor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e íons Mn^{II} . O enrolamento é seletivo para os NTC metálicos e para os nanotubos semicondutores há uma dependência com o diâmetro. Os NTC semicondutores com diâmetros maiores que 1,47 nm interagem com o polímero de coordenação.

Estudos teóricos^[14] e experimentais^[15] relatam que interações do tipo π - π *stacking* entre substratos e NTC metálicos são fortes. Visto que o polímero de coordenação em questão, $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$ (Figura VIII.8), apresenta em sua estrutura um anel aromático, este pode estabelecer interações deste tipo com os NTC.

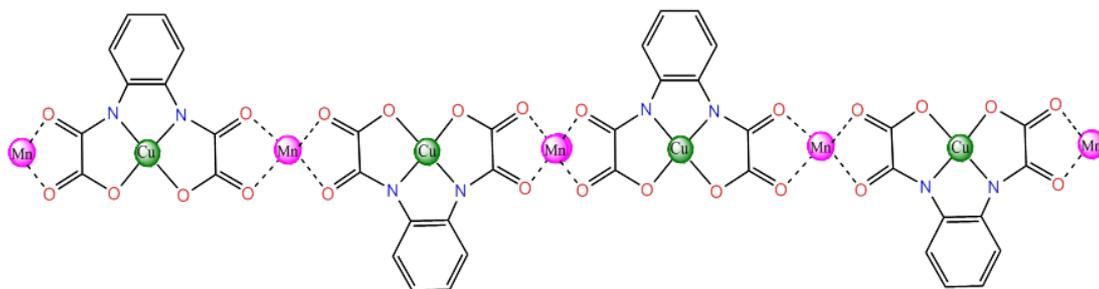


Figura VIII.8 – Representação da estrutura do polímero de coordenação $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$. Os anéis aromáticos se alternam ao longo da cadeia polimérica segundo constatado por medidas de difração de raios X por monocristal.^[16]

Uma possível explicação para esta seletividade pode estar relacionada com esta interação do polímero de coordenação frente aos NTC de diferentes diâmetros e quiralidades. Visto que as interações π - π *stacking* são mais fortes com os NTC metálicos, o polímero de coordenação pode espiralá-los independentemente da conformação da cadeia do polímero. Por outro lado, para os NTC semicondutores, estas interações π - π são mais fracas, o que faz com que estas interações somente ocorram quando o diâmetro dos tubos é grande o suficiente para promover conformações mais estáveis na superfície dos NTC tal como uma hélice, por exemplo.

A Figura VIII.9 mostra os espectros Raman para **6** e **7** na região de 1200 a 2700 cm^{-1} obtidos utilizando-se o laser de 785,0 nm (1,58 eV) e o laser de 532,0 nm (2,33 eV). Nesta faixa de número de onda as bandas D e G podem ser analisadas.

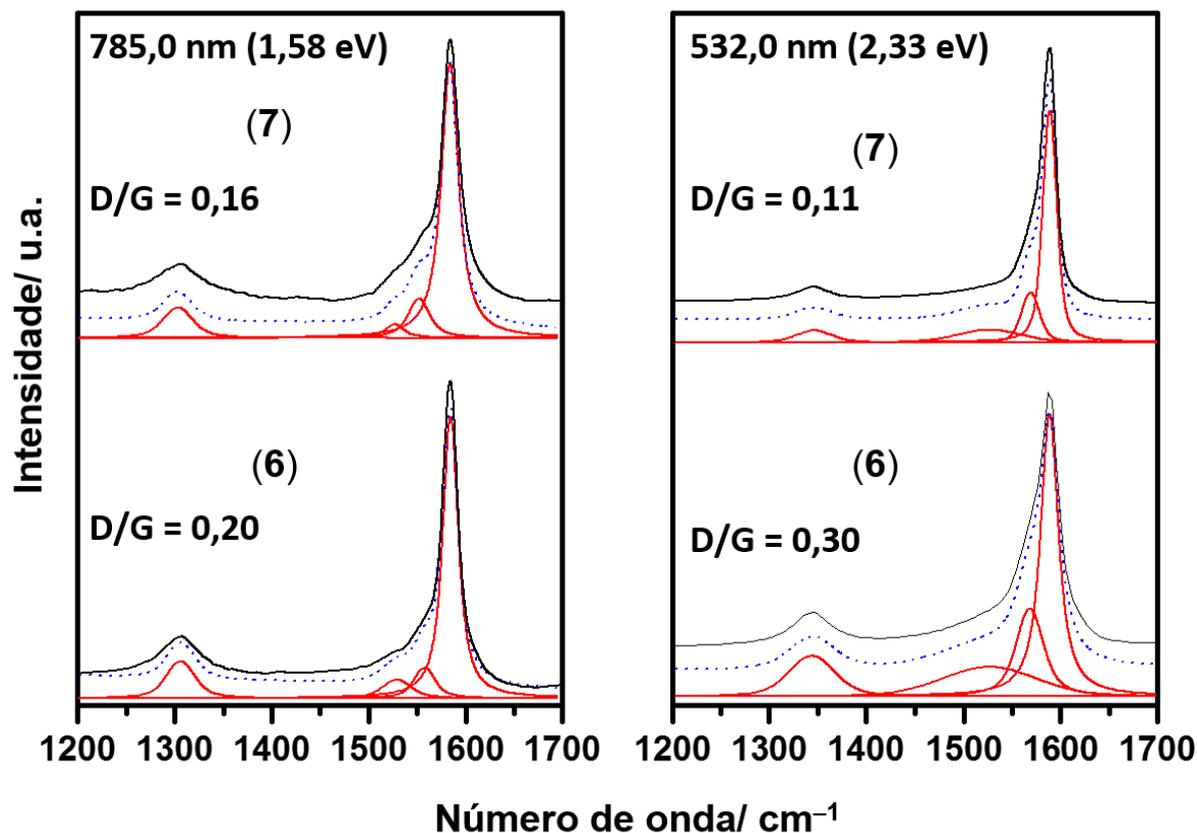


Figura VIII.9 – Espectros Raman (regiões das bandas D e G) obtidos nos lasers de 785,0 e 532,0 nm para **6** e **7**. As curvas em vermelho são perfis Voigt para a contribuição de cada banda no espectro, as curvas pontilhadas em azul são a soma de todas as curvas vermelhas para cada espectro e as curvas em preto são os dados experimentais.

É possível observar pequenas diferenças nos espectros obtidos nos dois lasers. No laser com $E_{\text{laser}} = 1,58 \text{ eV}$ observou-se que majoritariamente os nanotubos semicondutores estão em ressonância, mas estes interagem menos com o polímero de coordenação como previamente discutido em um trabalho do nosso grupo.^[12] Entretanto é possível perceber que a intensidade relativa e a largura da banda D sofrem diminuição na presença do polímero de coordenação. Além disso, a banda G (principalmente a componente G^+ ca. 1585 cm^{-1}) apresenta um aumento na sua intensidade relativa.

No espectro obtido com laser de $E_{\text{laser}} = 2,33 \text{ eV}$ observou-se uma diminuição na intensidade da banda G^- (ca. 1527 cm^{-1}) de **7** em comparação com **6** a qual é mais associada aos tubos metálicos. Dessa maneira, a influência dos NTC metálicos pode ser facilmente diferenciada dos tubos semicondutores devido à presença da componente em baixa frequência na banda G no espectro Raman.^[17-20] Esta característica não foi observada ao se utilizar lasers

com diferentes energias, em que a banda G se relaciona principalmente aos NTC semicondutores.

Outra evidência de interação entre os NTC e o polímero de coordenação $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$ foi observada nos espectros obtidos na região do infravermelho (Figura VIII.10). A espectroscopia na região do IV é a sonda mais adequada para se observar estiramentos na região de carbonilas, as quais estão presentes na estrutura do polímero de coordenação (no ligante opba). A banda intensa em 1594 cm^{-1} associada ao $\nu_{\text{C=O}}$ do polímero de coordenação na ausência dos NTC sofre deslocamento para 1633 cm^{-1} no compósito **7**. Este deslocamento pode estar relacionado com as tensões na estrutura do polímero provocadas pela sua interação com a parede cilíndrica dos tubos.

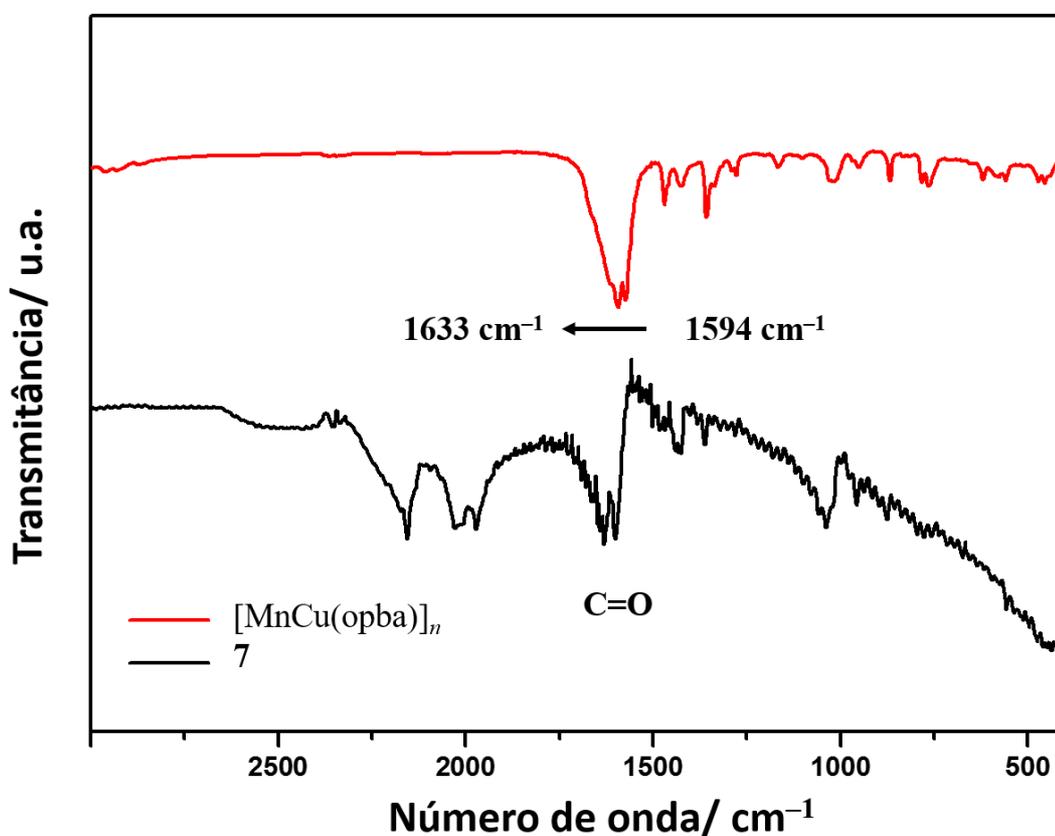


Figura VIII.10 – Espectros obtidos na região do IV para o polímero de coordenação $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$ puro e para **7**. O deslocamento das bandas correspondente ao $\nu_{\text{C=O}}$ passando de 1594 para 1633 cm^{-1} evidencia interação química entre o polímero de coordenação e os NTC. As bandas presentes no espectro dos NTC na região de 2500 a 2200 cm^{-1} podem ser associadas a estiramentos de grupos oriundos de defeitos/funcionalização e não podem ser atribuídas às bandas do complexo na superfície.

Romero-Nieto e colaboradores acreditam que a interação mais importante que explicaria o comportamento de sistemas similares seja a interação do tipo π - π *stacking*,^[21] as quais, neste caso, ocorreriam entre a anel aromático da estrutura do ligante opba e as paredes dos NTC, como representado na Figura VIII.11.

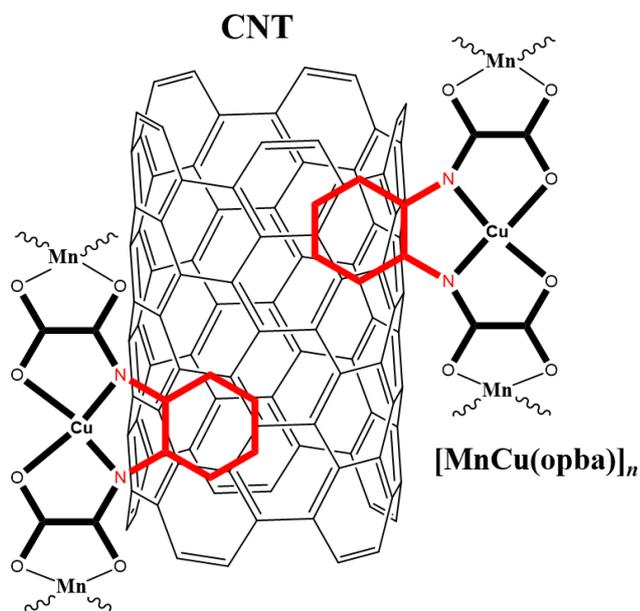


Figura VIII.11 – Esquema de interação do tipo π - π *stacking* entre o polímero de coordenação [MnCu(opba)]_n e a parede de um NTC de parede única. Os anéis aromáticos do ligante opba foram destacados em vermelho para melhor visualização.

As análises termogravimétricas de **6** e **7** foram realizadas em atmosfera de ar, e as curvas TG e DTG estão apresentadas na Figura VIII.12. Como já era esperado, o compósito **7** começa a sofrer decomposição em temperaturas próximas de 300 °C provavelmente devido à perda de solventes coordenados aos centros metálicos, os quais são observados na estrutura cristalina anteriormente publicada.^[16] A termodecomposição que leva à maior perda de massa ocorre em menor temperatura para **7** (472 °C) quando comparada a **6** (608 °C). Essa diminuição na estabilidade térmica de **7** provavelmente se deve à presença de ligante orgânico na amostra que contém o polímero de coordenação, o qual se decompõe em temperaturas mais baixas.

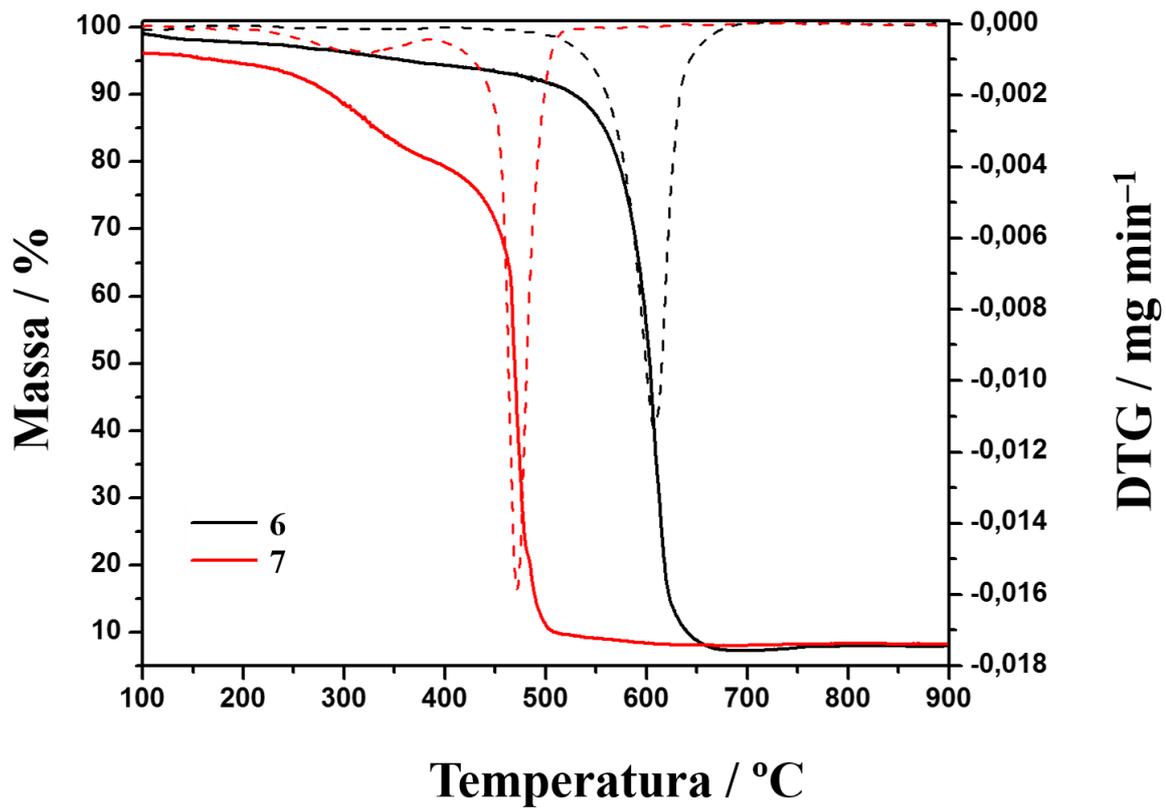


Figura VIII.12 – Análise térmica [curva TG (linha cheia) e DTA (linha tracejada)] das amostras **6** e **7** realizadas em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

VIII.4 – Referências

- [1] do Nascimento, G. M.; do Pim, W. D.; Reis, D. O.; Simões, T. R. G.; Pradie, N. A.; Stumpf, H. O. *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *142*, 303.
- [2] Deria, P.; Von Bargen, C. D.; Olivier, J.-H.; Kumbhar, A. S.; Saven, J. G.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16220.
- [3] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. Chapter 20 – *Applications of Carbon Nanostructures. In Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Eklund, M. S. D. D. C., Ed.; Academic Press: San Diego, CA, **1996**, 870.
- [4] Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*; Imperial College Press and Distributed by World Scientific Publishing Co.: London, U. K., **1998**.
- [5] Jorio, A.; Fantini, C.; Pimenta, M. A.; Capaz, R. B.; Samsonidze, G. G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Jiang, J.; Kobayashi, N.; Gruneis, A. et al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 075401.
- [6] Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *New J. Phys.* **2003**, *5*, 139.
- [7] Pfeiffer, R.; Kramberger, C.; Simon, F.; Kuzmany, H.; Popov, V. N.; Kataura, H. *Eur. Phys. J. B* **2004**, *42*, 345.
- [8] Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezu, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y.; *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2555.
- [9] Jorio, A.; Saito, R.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M., Hunter, M. McClure, T.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1118.
- [10] Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Swan, A. K.; Unlu, M. S.; Goldberg, B. B.; Pimenta, M. A.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M.; et al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 155412.
- [11] Araujo, P. T.; Maciel, I. O.; Pesce, P. B. C.; Pimenta, M. A.; Doorn, S. K.; Qian, H.; Hartschuh, A.; Steiner, M.; Grigorian, L.; Hata, K.; et al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *77*, 241403/1.
- [12] do Nascimento, G. M.; Barros, W. P.; Kim, Y. A.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Endo, M.; Pradie, N. A.; Fantini, C.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, M. S.; Stumpf, H. O. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1951.
- [13] Zhang, Y.; Zhang, J.; Son, H.; Kong, J.; Liu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17156.

- [14] Lu, J.; Nagase, S.; Zhang, X.; Wang, D.; Ni, M.; Maeda, Y.; Wakahara, T.; Nakahodo, T.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5114.
- [15] Cambré, S.; Wenseleers, W.; Čulin, J.; Van Doorslaer, S.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Goovaerts, E. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1930.
- [16] Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Ouahab, L.; Le Berre, F.; Godjovi, E.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5687.
- [17] Pimenta, M. A.; Marucci, A.; Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G.; Hanlon, E. B.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Smalley, R. E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *58*, R16016.
- [18] Piscanec, S.; Lazzeri, M.; Robertson, J.; Ferrari, A. C.; Mauri, F. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *75*, 035427/1.
- [19] Souza Filho, A. G.; Jorio, A.; Samsonidze, G. G.; Dresselhaus, G.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, M. S.; Swan, A. K.; Uenlue, M. S.; Goldberg, B. B.; Saito, R. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *67*, 035427/1.
- [20] Basko, D. M.; Piscanec, S.; Ferrari, A. C. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *80*, 165413/1.
- [21] Romero-Nieto, C.; Garcia, R.; Herranz, M. A.; Ehli, C.; Ruppert, M.; Hirsch, A.; Guldi, D. M.; Martin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9183.

Capítulo IX

Sistema 2D Ferrimagnético (bim)₂Mn₂Cu₃ e Compósitos Contendo Nanotubos de Carbono de Poucas Paredes

Neste capítulo será descrita a síntese e caracterização do composto heterobimetálico $(\text{bmim})_2\{\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3\}$ e dos respectivos compósitos contendo 1, 5 e 10% m/m de nanotubos de carbono de poucas paredes (NTC).

IX.1– Parte Experimental

IX.1.1– Síntese do sistema $(\text{bmim})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot \text{dmsO}$ (**8**)

Preparou-se uma solução contendo 0,089 g (0,15 mmol) de $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 7,5 mL de dmsO e 2,5 mL de água e sobre a mesma adicionaram-se 0,015 g (0,075 mmol) de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pulverizado sob agitação. A solução azul formada foi deixada em um cristalizador em repouso. Após 12 horas, observou-se a formação de monocristais azuis losangulares, que foram centrifugados, lavados com dmsO e secos ao ar por 48 horas (rendimento: 0,052 g, 86%).

Análise elementar [Exp. (calc.)]: %C 36,32 (36,04); %H 4,52 (4,41); %N 8,88 (8,76); %Cu 11,74 (11,92); %Mn 6,53 (6,87).

IV (KBr) / cm^{-1} : 3438 (vO–H); 3146-2960 (vC–H); 1595,1573 (vC=O); 1470 (vC=N + C=C); 1420, 1383 ($\delta\text{C–H}$); 1168 (vC–N); 1017 (vS=O).

IX.1.2 – Preparação dos compósitos $(\text{bmim})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3/\text{NTC}$

As preparações do compósito **9** (1% de NTC), **10** (5% de NTC) e **11** (10% de NTC) foram realizadas de modo a obter as porcentagens desejadas de NTC dispersas na matriz do sistema $(\text{bmim})_2\{\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3\}$. Para isso, foram utilizadas as mesmas massas de partida da síntese do composto **8** e considerou-se, a princípio, que a matriz possuiria uma mesma quantidade de solvente do composto sem os NTC.

Prepararam-se as suspensões de NTC [as massas de NTC utilizadas em cada preparação foram: 0,5 mg (**9**), 2,5 mg (**10**) e 5,0 mg (**11**)] em 2,5 mL de água destilada utilizando-se 0,052 g (29,8 mmol) do líquido iônico bmimCl como surfactante (como descrito em IV.1.3). A cada uma destas suspensões adicionou-se uma solução contendo 0,089 g (0,15 mmol) de $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 7,5 mL de dmsO e, em seguida, 0,015 g (0,075 mmol) de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pulverizado sob agitação. O sistema foi deixado em um cristalizador em repouso

para que ocorresse a evaporação lenta do solvente. Após 12 horas, observou-se a formação de monocristais azuis losangulares, que foram centrifugados, lavados com dmsu e secos ao ar por 48 horas [rendimentos: 0,056 g (**9**); 0,057 g (**10**); 0,059 g (**11**)].

IX.2– Resultados e Discussão

IX.2.1 – Caracterização do composto **8**

O composto **8** foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios X por policristais, análise térmica e medidas de magnetização em função da temperatura.

O espectro obtido no IV está representado na Figura IX.1 e a tentativa de atribuição das principais bandas se encontra na Tabela IX.1.

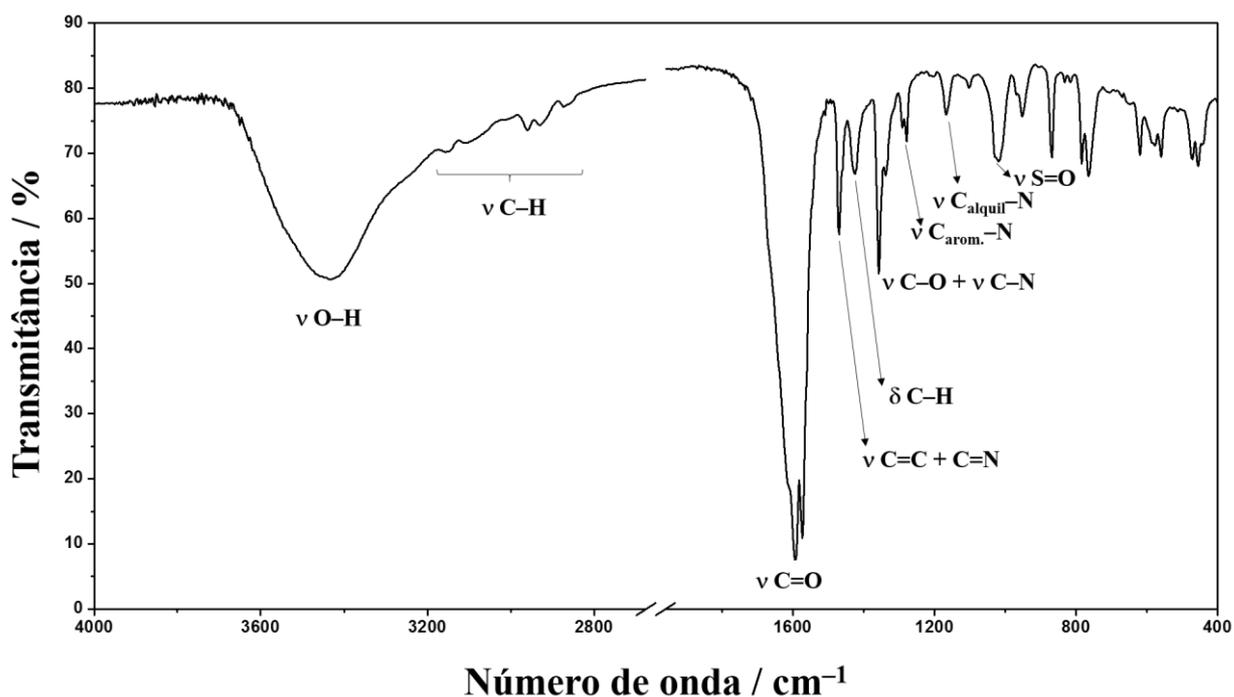


Figura IX.1 – Espectro na região do infravermelho para **8** obtido em pastilha de KBr.

Tabela IX.1 – Atribuição das principais bandas de **8** no espectro IV

Número de onda / cm^{-1}	Atribuições
3438	$\nu\text{O-H}$
3146, 3088, 2960	$\nu\text{C-H}$
1595, 1573	$\nu\text{C=O}$
1470	$\nu\text{C=C} + \text{C=N}$
1420	$\delta\text{C-H}$
1383	$\nu\text{C}_{\text{arom.}}-\text{N}$
1168	$\nu\text{C}_{\text{alquil}}-\text{N}$
1017	$\nu\text{S=O}$

Estiramento (ν); deformação (δ)

Na Tabela IX.2 se encontra o resultado da análise elementar de **8**.

Tabela IX.2 – Análise Elementar do composto **8**

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Cu	%Mn
$\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{N}_{10}\text{O}_{30}\text{S}$	Calculado	36,04	4,41	8,76	11,92	6,87
$M = 1599,7 \text{ g mol}^{-1}$	Experimental	36,32	4,52	8,88	11,74	6,53

Na Figura IX.2 estão apresentadas as curvas TG para o composto **8** realizadas em atmosfera de ar e nitrogênio.

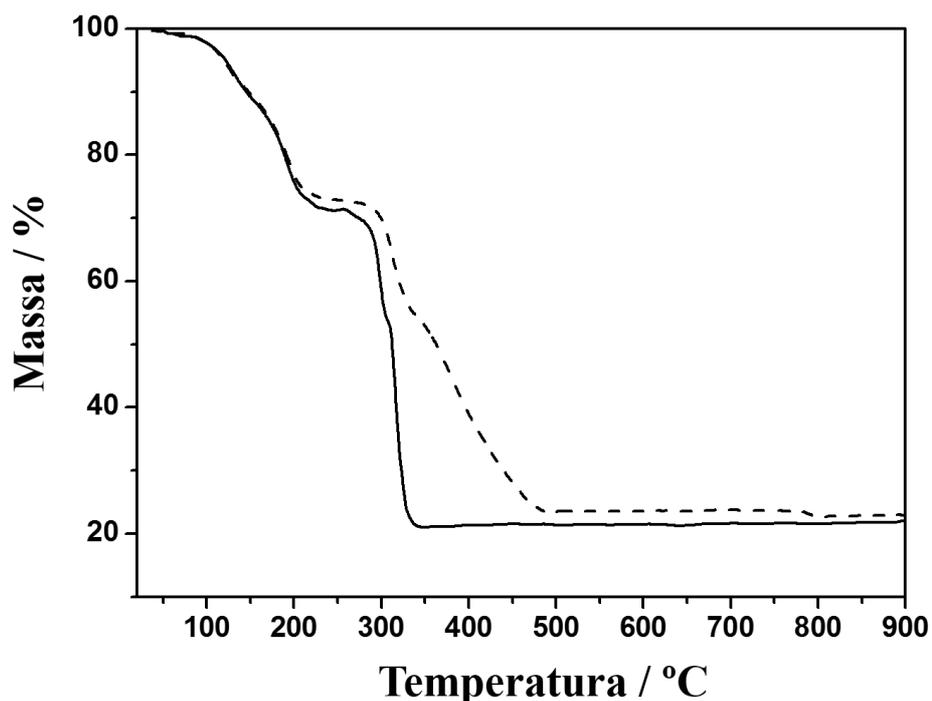


Figura IX.2 – Curvas TG para o composto **8** em atmosfera de ar (linha cheia) e nitrogênio (linha tracejada). Em ambas as análises foram utilizados fluxos de 50 mL min^{-1} em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C} \text{ min}^{-1}$.

É possível observar na Figura IX.2 que até aproximadamente 200 $^{\circ}\text{C}$ há um comportamento idêntico no perfil das curvas em ambas as atmosferas, em que há perda de 24,8% da massa do complexo. A porcentagem de solvente presente na amostra é de 17,27% (proposta pela análise elementar), o que indica que a termodecomposição dos ligantes começa juntamente com a perda de moléculas de solvente. Após esta primeira perda de massa há uma distinção nas curvas, o que provavelmente está relacionado ao final da termodecomposição dos ligantes. A 900 $^{\circ}\text{C}$, a quantidade de resíduo obtida na atmosfera de nitrogênio (23%) é um pouco maior do que a observada em atmosfera de ar (22,1%), o que pode estar relacionado à formação de carvão juntamente aos óxidos metálicos (resíduo calculado para 1 mol de **8**: 1,5 mols de Cu_2O e 2 mols de MnO , o que equivale a 22,3% da massa). Esses óxidos são obtidos puros na atmosfera de ar, uma vez que esta atmosfera é oxidante.

O padrão de difração de raios X por policristais de **8** está representado na Figura IX.3.

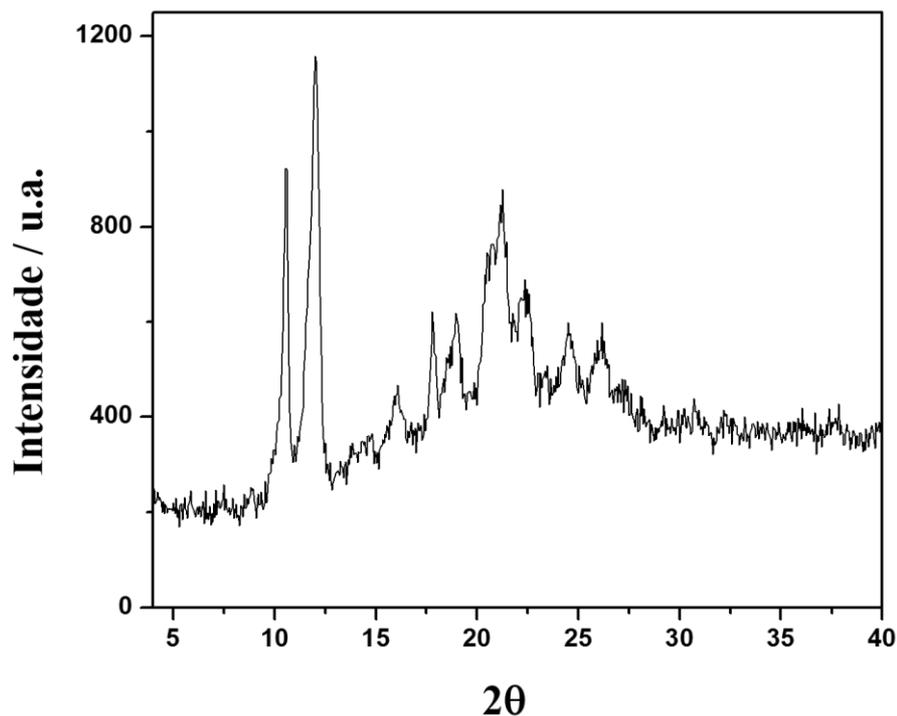


Figura IX.3 – Padrão de difração de raios X por policristais para o composto **8**.

Pode-se observar que o padrão de difração da amostra apresenta linha base bastante ruidosa, possivelmente devido a uma contribuição amorfa significativa. Isso pode ser explicado pelo grande número de moléculas de solvente entre os planos formados pela estrutura, o que implica na baixa cristalinidade do sistema. Este fato é corroborado por tentativas frustradas de difração de raios X por “monocristais”. Os cristais obtidos do composto **8** apresentavam faces bem definidas e poucos defeitos visuais, mas não apresentaram um padrão de difração típico de um monocristal, o que impossibilitou a resolução e refinamento da estrutura por esta poderosa técnica de elucidação estrutural.

IX.2.2– Caracterização dos compósitos 9-11

Os compósitos **9-11** foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia Raman e análise térmica. Para o compósito **9** foram obtidas imagens de microscopia óptica, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Além disso, para este compósito foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura.

O aumento crescente dos rendimentos das preparações dos compósitos com o aumento das concentrações de NTC provavelmente se deve à facilidade de precipitação dos microcristais dos compósitos na presença dos NTC, os quais devem atuar como germes de precipitação.

O espectro na região do infravermelho para todos os compósitos se mostraram muito semelhantes entre si e semelhantes também ao composto **8**. Na Figura IX.4 encontra-se a comparação dos espectros IV de **8** e **9**.

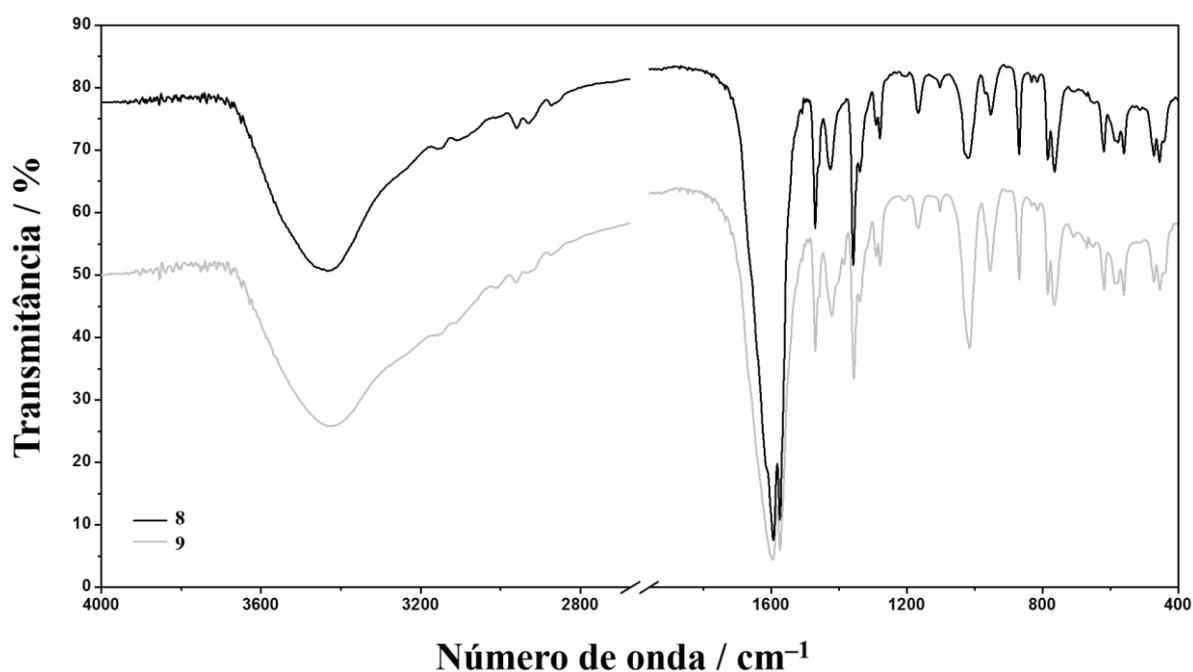


Figura IX.4 – Espectro na região do infravermelho de **8** e **9** obtidos em pastilha de KBr.

É possível observar que o espectro de **9** é praticamente idêntico ao de **8**, o que indica que a matriz do compósito possui a mesma composição química deste. Entretanto, essa não é a técnica mais indicada para monitorar as modificações químicas que ocorrem na parede dos NTC, uma vez que estes não apresentaram bandas características no IV nestas condições. As atribuições destas bandas foram previamente apresentadas na Tabela IX.1.

No espectro de **8** pode-se observar uma banda em 1580 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento C=O dos grupos oxamato do ligante opba. Na região do espectro que vai de 1500 a 1400 cm^{-1} pode-se observar bandas relativas aos estiramentos C=C do anel aromático também do ligante.

Na Figura IX.5 estão apresentadas as curvas TG para os compósitos **9-11** comparada ao composto **8**.

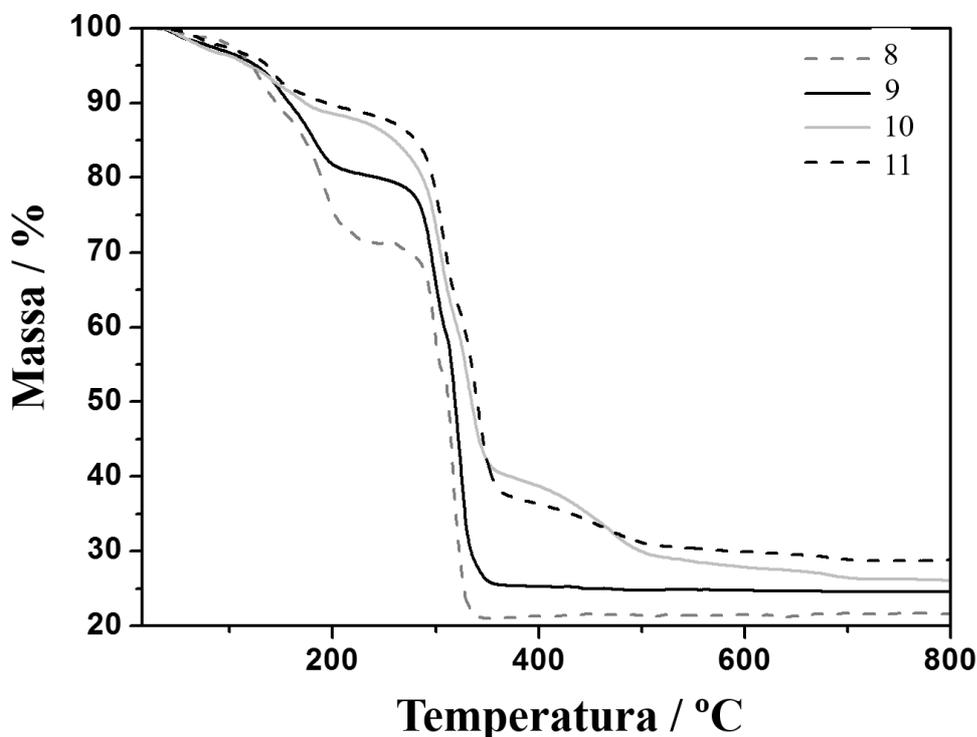


Figura IX.5 – Curvas TG para o composto **8** e para os compósitos **9-11** em atmosfera de ar sintético. Em ambas as análises foram utilizados fluxos de 50 mL min^{-1} em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

É possível se observar que a perda inicial de massa nos compósitos **9-11** ocorre de maneira mais lenta quando comparado ao composto **8**, o que pode estar relacionado à presença de NTC entre os planos formados. A presença destes NTC, confere um pequeno aumento na estabilidade térmica destes planos, o que pode ser observado na comparação das curvas TG. O maior resíduo nos compósitos **9-11** comparado ao composto **8** pode estar relacionado à menor quantidade de solvente entre os planos, uma vez que os NTC ocupam parte deste espaço e a presença de NTC não queimados completamente pode contribuir para o resíduo da análise.

Na Figura IX.6 estão representadas as imagens de microscopia óptica (MO) do composto **8** e do compósito **9**.

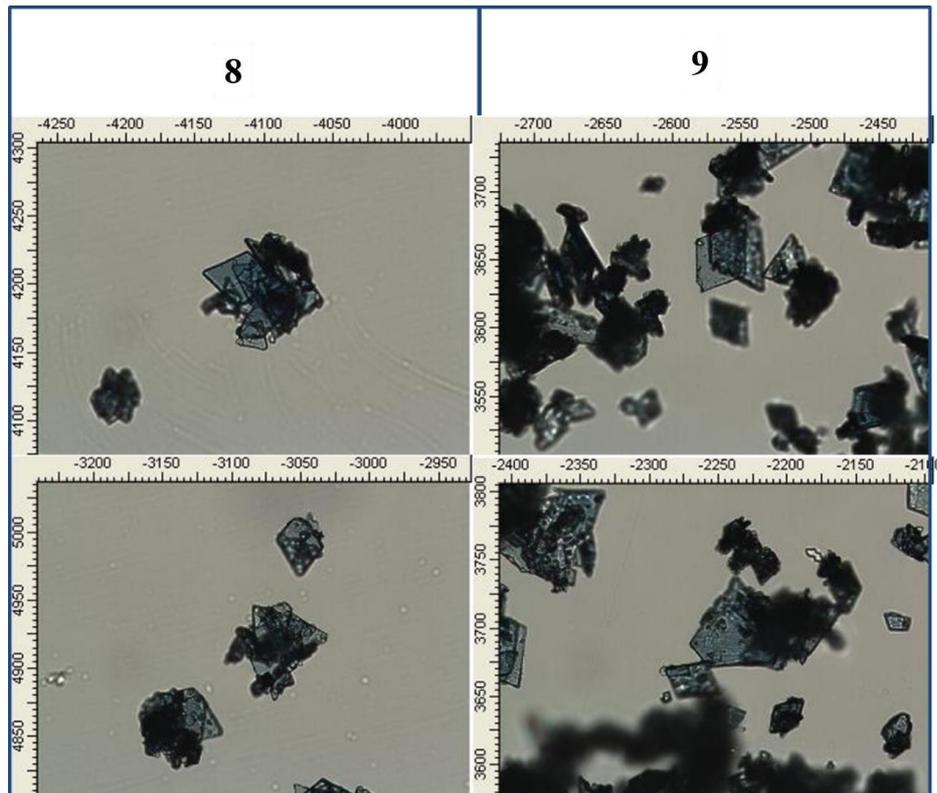


Figura IX.6 – Imagens de microscopia óptica de **8** e **9** em duas regiões diferentes com aumento de 300 vezes (escala dada em micrômetros).

É possível observar que o aspecto de ambas as amostras é bem parecido no microscópio óptico e não há nenhuma evidência da presença de NTC no compósito **9**. Entretanto, quando estes mesmos cristais do compósito **9** são levados ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), pode-se observar a formação de novelos de nanotubos de carbono na superfície dos microcristais, como mostra a Figura IX.7.

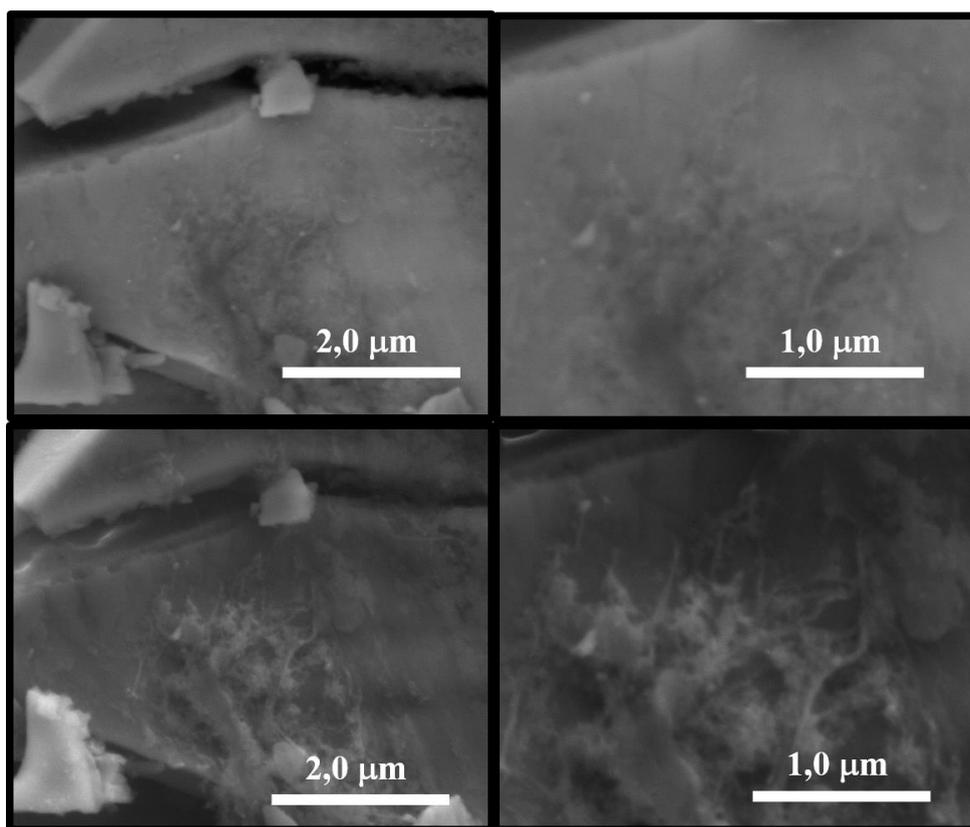


Figura IX.7 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de **9**. As imagens da esquerda têm aumento de 25.000 vezes e as da direita têm aumento de 50.000 vezes.

Utilizando a microscopia de força atômica (MFA) (Figura IX.8), pode-se observar mais detalhadamente os NTC na superfície dos cristais de **9**.

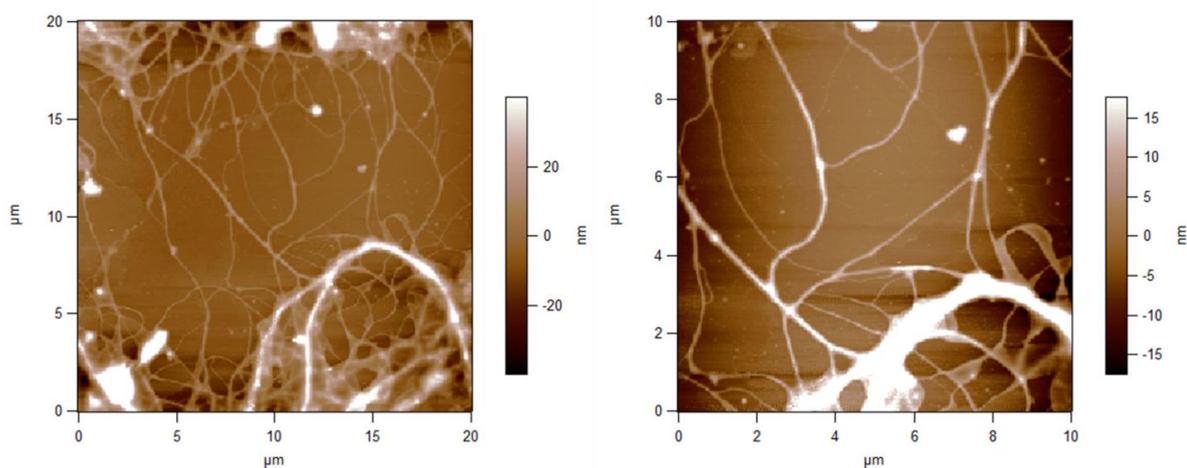


Figura IX.8 – Imagens de microscopia de força atômica de **9** realizada em suporte de mica com área de varredura de $20 \mu\text{m}^2$ (esquerda) e $10 \mu\text{m}^2$ (direita).

Pode-se afirmar que estas imagens de MFA referem-se à superfície de um cristal, pois se utilizou mica como suporte para realização da análise e a imagem de MFA da superfície da mica é bem peculiar, como se pode observar na Figura I.1 no Anexo I.

Por meio das análises das imagens de MEV e MFA, pode-se afirmar que há NTC na superfície dos microcristais, mas nada se pode afirmar a respeito da presença desses NTC no interior dos mesmos.

A fim de verificar a presença de NTC no interior dos microcristais, os mesmos foram embutidos em resina epóxi e utilizando-se um ultramicrótomo fez-se um corte de uma seção dos cristais embutidos na resina. Esta amostra foi levada ao microscópio eletrônico de transmissão (MET) para análise. As imagens coletadas estão representadas na Figura IX.9.

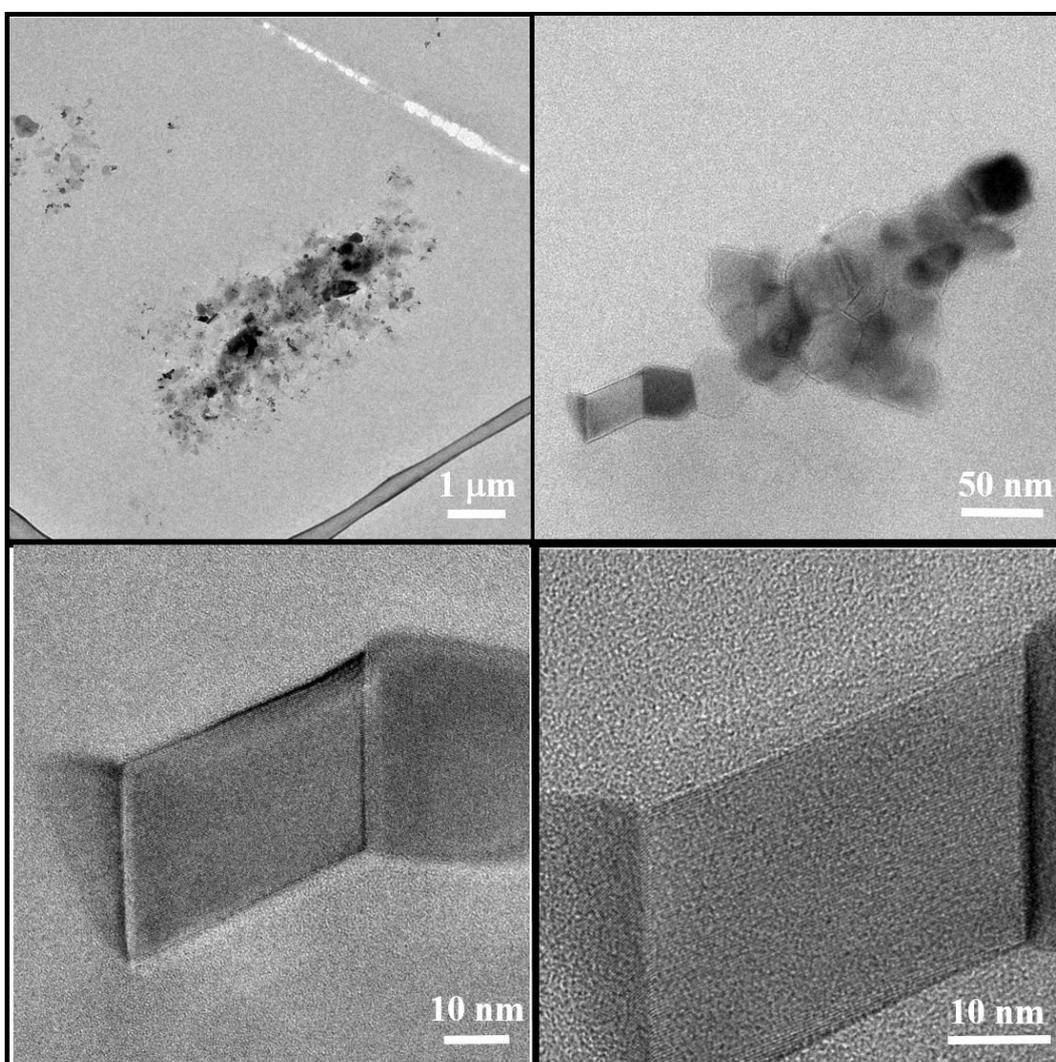


Figura IX.9 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de 9 embutido em resina epóxi em diferentes escalas, as quais estão representadas em cada imagem.

Analisando-se as imagens de MET do compósito **9** embutido, pode-se perceber que não é possível identificar os NTC no interior do cristal, pois acredita-se que a resina é capaz de mascará-los, uma vez que estes têm uma pequena espessura de parede e podem ser confundidos com a resina que envolve a amostra.

Uma estratégia para observar os NTC no compósito **9**, foi macerar a amostra para expor os NTC contidos no interior dos cristais, sem necessidade de embutir a amostra em resina. Suspendeu-se a amostra em clorofórmio no preparo da amostra e gotejou-se a suspensão na grade de cobre. As imagens de MET dessa amostra estão representadas na Figura IX.10.

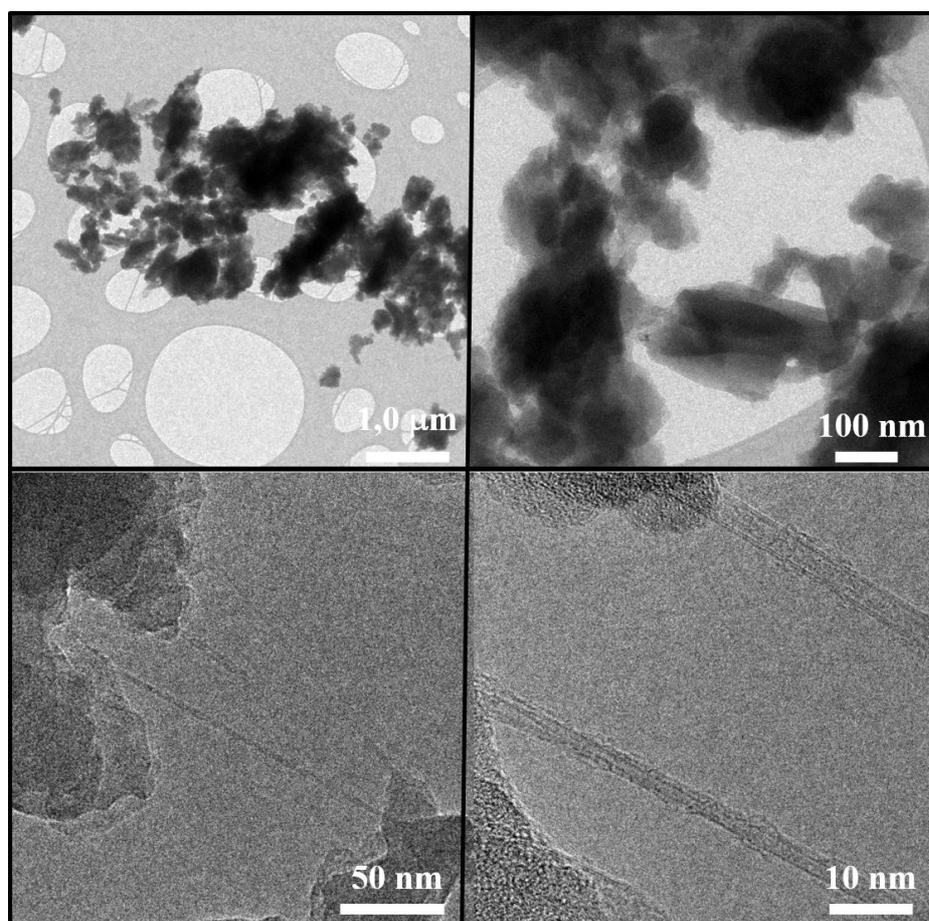


Figura IX.10 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de **9** macerado. As imagens foram coletadas em diferentes escalas, as quais estão representadas em cada imagem.

É possível observar feixes de NTC entre grandes placas que podem ser associadas à matriz complexa e pode-se perceber que estes NTC estão no interior dos cristais macerados e não apenas na superfície dos cristais como mostra bem as imagens de MFA.

Os espectros Raman foram coletados utilizando-se lasers com diferentes energias. A Figura IX.11 mostra os espectros Raman do composto **8**, dos compósitos **9**, **10** e **11** e dos NTC puros.

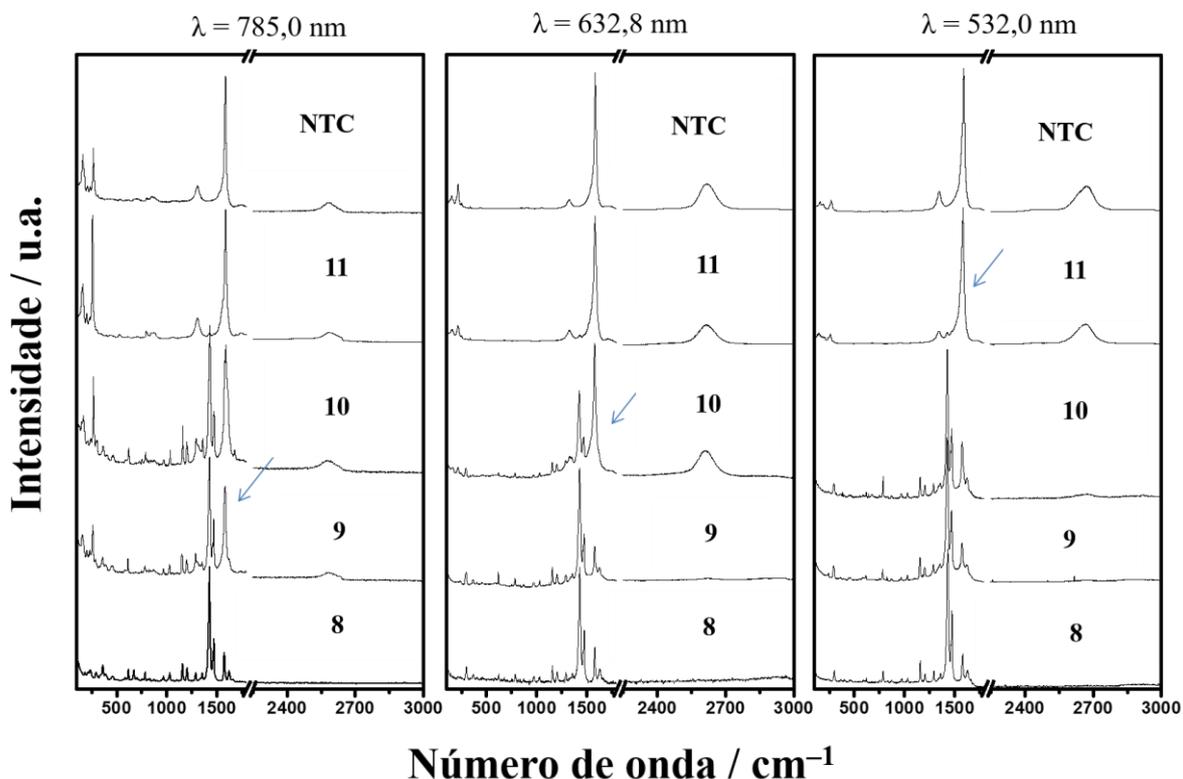


Figura IX.11 – Espectros Raman do composto **8**, dos compósitos **9**, **10** e **11** e dos NTC puros coletados nos lasers com comprimentos de onda igual a 532,0 nm ($E_{laser} = 2,33$ eV), 632,8 nm ($E_{laser} = 1,96$ eV) e 785,0 nm ($E_{laser} = 1,58$ eV).

As bandas associadas aos NTC (RBM, D e G) bem como as relativas ao plano heterobimetálico puro (**8**) podem ser visualizadas em todos os espectros dos compósitos. A banda centrada em 1428 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu^{\phi}\text{C-C} + \gamma^{\phi}\text{C-H} + \nu^{\phi}\text{C-N}$ e as bandas centradas em 1578 e 1627 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento dos grupos carbonila ($\nu\text{C=O}$) das pontes do ligante oxamato. Estas atribuições foram feitas comparando-se os espectros obtidos para **8**, **9**, **10** e **11** com espectros calculados para o precursor de cobre(II) utilizado na síntese do composto **8**. Os resultados destes cálculos foram previamente publicados pelo nosso grupo.^[1]

Pode-se observar claramente que para o compósito **11**, os espectros têm uma semelhança muito grande com os espectros dos NTC puros. Já para as amostras com menores concentrações de NTC, observaram-se diferentes comportamentos nos espectros coletados em

lasers diferentes. Por exemplo, apenas no laser 785,0 nm a banda G dos NTC pode ser observada no compósito **9** como destacado pela seta na Figura IX.11.

As setas colocadas na Figura IX.11 mostram a primeira observação da banda G dos NTC nas amostras dos compósitos, que é a banda mais intensa no espectro dos tubos. A sequência em que esta banda é observada é: no espectro com $\lambda = 785,0$ nm para o compósito **9**, $\lambda = 632,8$ nm para o compósito **10** e finalmente $\lambda = 532,0$ nm para o compósito **11**. Este resultado mostra que o composto **8** interage mais com os tubos que ressonam em 785,0 nm, visto que uma menor concentração de tubos na matriz do complexo já é suficiente para causar mudanças espectrais.

A fim de ver em maior detalhe estas modificações, os espectros coletados com o laser de 785,0 nm foram deconvoluídos nas regiões das bandas RBM e nas regiões das bandas D e G. Os resultados estão representados na Figura IX.12.

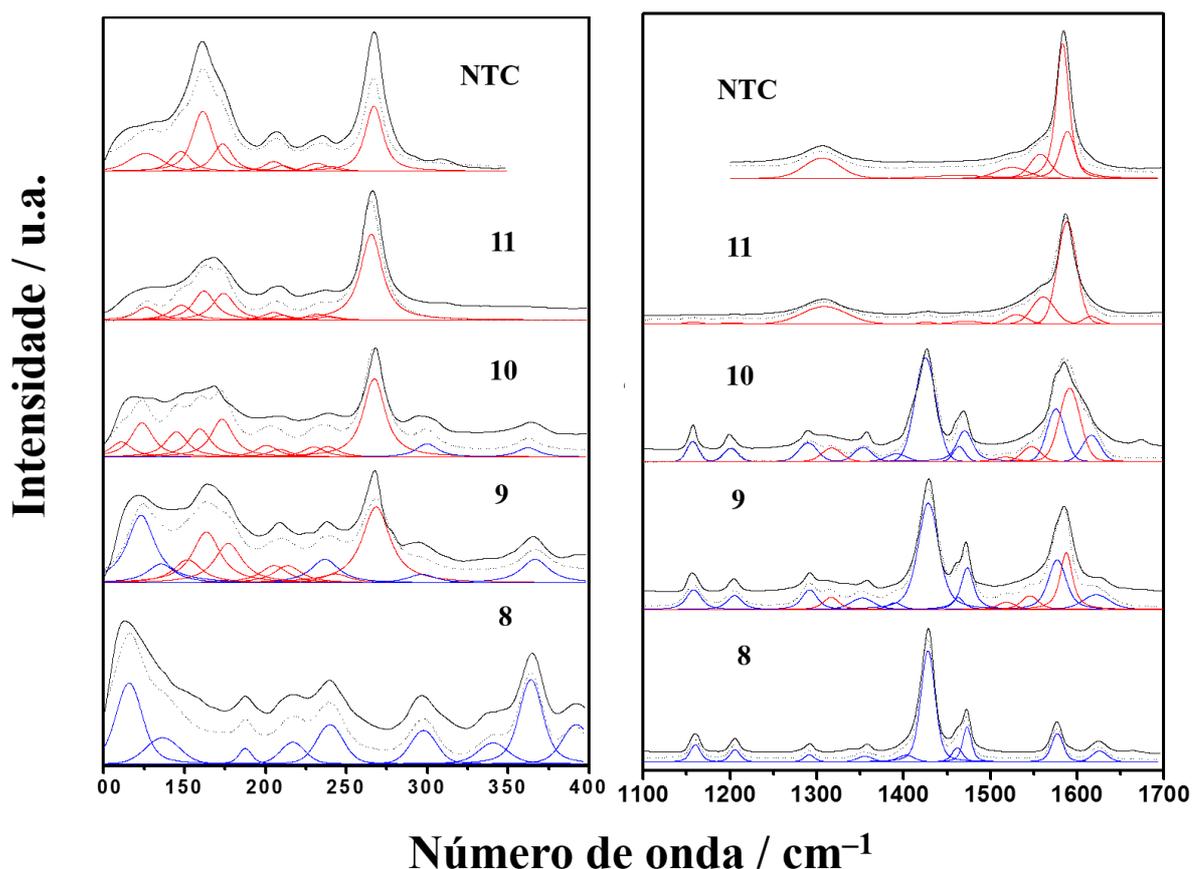


Figura IX.12 – Deconvolução das bandas RBM (à esquerda) e das bandas D e G (à direita) dos espectros Raman com excitação no laser 785,0 nm ($E_{\text{laser}} = 1,58$ eV) dos NTC, para o composto **8** e para os compósitos **9-11**. As curvas em vermelho são perfis Voigt para a

contribuição de cada banda no espectro, as curvas pontilhadas em azul são a soma de todas as curvas vermelhas para cada espectro, e as curvas em preto são os dados experimentais.

Cada banda em vermelho observada na deconvolução da região RBM dos espectros experimentais se referem a uma transição de NTC com diâmetro e propriedade eletrônica específicos. A partir dos valores de número de onda para cada uma dessas transições, pode-se estimar os seus diâmetros (d_t) pela equação empírica $\omega_{RBM} (\text{cm}^{-1}) = 233/d_t (\text{nm}) + 14$ (vide valores na Tabela IX.3).^[2] Os valores destacados em negrito mostram os diâmetros dos tubos que mais interagem com o complexo heterobimetálico, visto que são provenientes de deslocamentos nos máximos de número de onda nas curvas vermelhas.

Tabela IX.3 – Números de onda referentes aos máximos das curvas vermelhas obtidas por deconvolução dos dados experimentais na região das bandas RBM para os NTC presentes nas amostras **9-11** e para o compósito **7** (Cap.VIII). Os valores dos diâmetros dos NTC foram calculados pela equação empírica $\omega_{RBM} (\text{cm}^{-1}) = 233/d_t (\text{nm}) + 14$ (entre parênteses) e as transições referentes a cada número de onda são representadas na sexta coluna. E_{11}^M se refere à primeira transição de NTC metálicos e E_{22}^S à segunda transição de NTC semicondutores. O cálculo das energias de separação entre as singularidades de van Hove, $[E_{ii}(d_t)]$, para o NTC foram obtidos através do método *Tight Biding* (Diagramas de Kataura).^[3-5]

NTC	9	10	11	7	Transição observada
144±2 (1,79)*	152±2	145±2	148±2	154±2	E_{11}^M
159±2 (1,60)	163±2	159±2	162±2	165±2	E_{11}^M
171±2 (1,48)	177±2	173±2	174±2	174±2	E_{11}^M
204±2 (1,23)	205±2	200±2	205±2	205±2	E_{22}^S
210±2 (1,19)	214±2	208±2	210±2	209±2	E_{22}^S
231±2 (1,07)	-	-	232±2	233±2	E_{22}^S
239±2 (1,04)	243±2	238±2	239±2	241±2	E_{22}^S
256±2 (0,96)	-	-	-	257±2	E_{22}^S
267±2 (0,92)	268±2	267±2	265±2	267±2	E_{22}^S

* Resultados obtidos utilizando-se o laser de 785,0 nm (1,58 eV).

Com o laser de 785,0 nm observou-se que principalmente os nanotubos metálicos com d_t na faixa de 154 a 174 cm^{-1} interagem com o complexo heterobimetálico, estes tubos levam à transição E_{11}^M segundo atribuição feita no diagrama de Kataura.^[3-5]

Os deslocamentos das bandas na região de RBM para os compósitos **9-11** foram observados para as frequências associadas aos nanotubos metálicos. Como visto no Capítulo VIII, este efeito também foi observado para compósitos com grandes quantidades de NTC. De fato é necessária apenas uma pequena quantidade de NTC em massa para se observar tais diferenças espectrais.

É possível observar pelos valores da Tabela IX.3 que as maiores interações ocorreram para o compósito **9**, o que pode estar relacionado com a maior dispersão dos nanotubos na matriz do complexo **8**. Nas amostras com maior concentração de nanotubos, os valores máximos de número de onda e as larguras de banda são mais próximos dos observados para os NTC puros, o que provavelmente se deve ao aumento da quantidade de feixes de nanotubos não completamente dispersos na matriz do complexo **8**.

Foi possível também monitorar algumas modificações nas bandas associadas ao complexo (veja espectros da direita na Figura IX.12). As intensidades relativas das bandas centradas em 1578 e 1627 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$) são diferentes ao se comparar o complexo puro (**8**) e os compósitos **9** e **10**. Para o compósito **11** estas bandas não estão presentes, isto provavelmente ocorre devido à maior quantidade de NTC na matriz do compósito, o que favorece o aparecimento de bandas características dos tubos. Pequenas diferenças espectrais também podem ser observadas para as bandas centradas em 1428 e 1474 cm^{-1} , as quais são atribuídas aos modos de vibração de anel aromático. Estes resultados indicam que a interação do complexo heterobimetálico com os NTC se dá *via* anel aromático (π - π *stacking*) e grupos carbonila.

IX.3 – Caracterização magnética dos sistemas

As propriedades magnéticas da amostra policristalina do composto **8** foram investigadas medindo-se o valor da magnetização em função da temperatura, que variou de 4,0 a 300 K. A Figura IX.13 mostra a curva de $\chi_M T$ vs T de **8**.

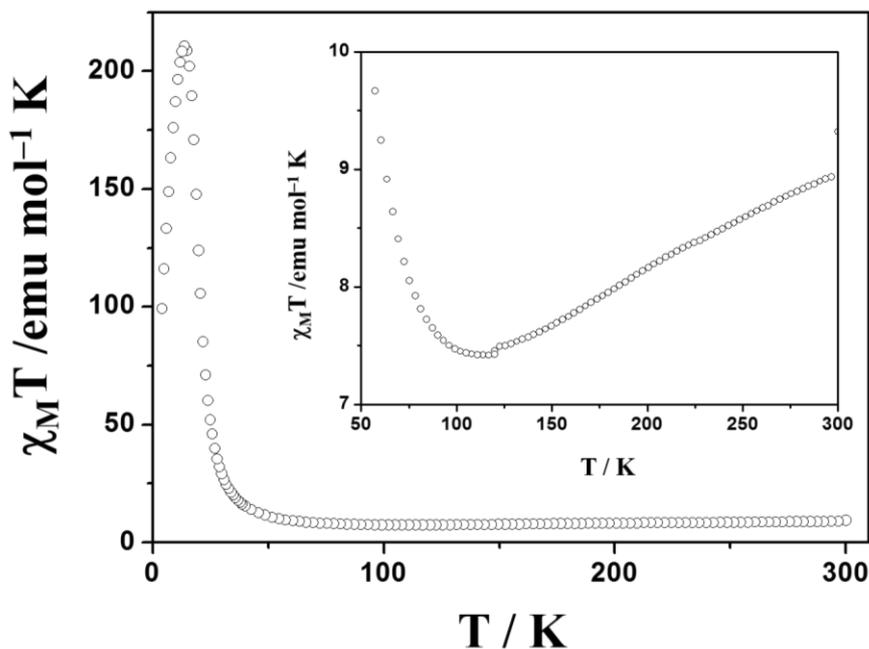


Figura IX.13 – Dependência de $\chi_M T$ com a temperatura para o composto **8**. $H = 1000$ Oe.

Em detalhe é destacado o mínimo da curva, característico do comportamento ferrimagnético.

O valor de $\chi_M T$ à temperatura ambiente é igual a $9,32 \text{ emu K mol}^{-1}$, valor menor do que o esperado (calculado utilizando-se a Eq III.8) para um conjunto de três íons cobre(II) ($S_{\text{Cu}} = 1/2$) e dois íons manganês(II) ($S_{\text{Mn}} = 5/2$) isolados, ou seja, sem acoplamento magnético [$\chi_M T_{\text{calc}} = 9,88 \text{ emu K mol}^{-1}$ com $g_{\text{Cu}} = g_{\text{Mn}} = 2,0$].

Ao se resfriar a amostra na presença de um campo magnético $H = 1000$ Oe, o valor de $\chi_M T$ decresce até um mínimo, que é observado a 115 K e volta a subir até um ponto máximo centrado em 14 K com valor de $\chi_M T = 210,6 \text{ emu K mol}^{-1}$. Após esse máximo na curva há uma diminuição no valor de $\chi_M T$, o que provavelmente se deve a efeitos de saturação da magnetização ou interações antiferromagnéticas. Estas características são típicas de um comportamento ferrimagnético, que surge devido às interações antiferromagnéticas intramoleculares entre os íons cobre(II) e manganês(II) na estrutura do composto **8**. Esta interação se dá *via* “pontes” oxamato, que leva o composto a apresentar um estado fundamental com $S = 7/2$.

A Figura IX.14 mostra uma série de curvas de M vs T coletadas em campos crescentes para a amostra **8**. O que se observa é um aumento da magnetização à medida que se diminui a temperatura, o que está coerente com a maior organização dos momentos de *spin* em temperaturas mais baixas. Entretanto é possível se observar um mínimo próximo a 12 K nas medidas realizadas nos campos de 2 a 120 Oe. Este mínimo provavelmente se deve a interações interplanares de natureza antiferromagnética, que se tornam praticamente nulas com a

aplicação de um campo magnético igual a 140 Oe, ou seja, este valor de campo (campo crítico) é suficiente para vencer as interações antiferromagnéticas e fazer com que os momentos de *spin* se alinhem ao campo aplicado. Este comportamento, ou seja, uma transição dependente do campo magnético aplicado é conhecido como metamagnetismo.

No caso do composto **8**, acredita-se que tais interações antiferromagnéticas se dão *via* solventes coordenados aos centros metálicos ou até mesmo os solventes de cristalização, os quais provavelmente se encontram entre os planos ferrimagnéticos.

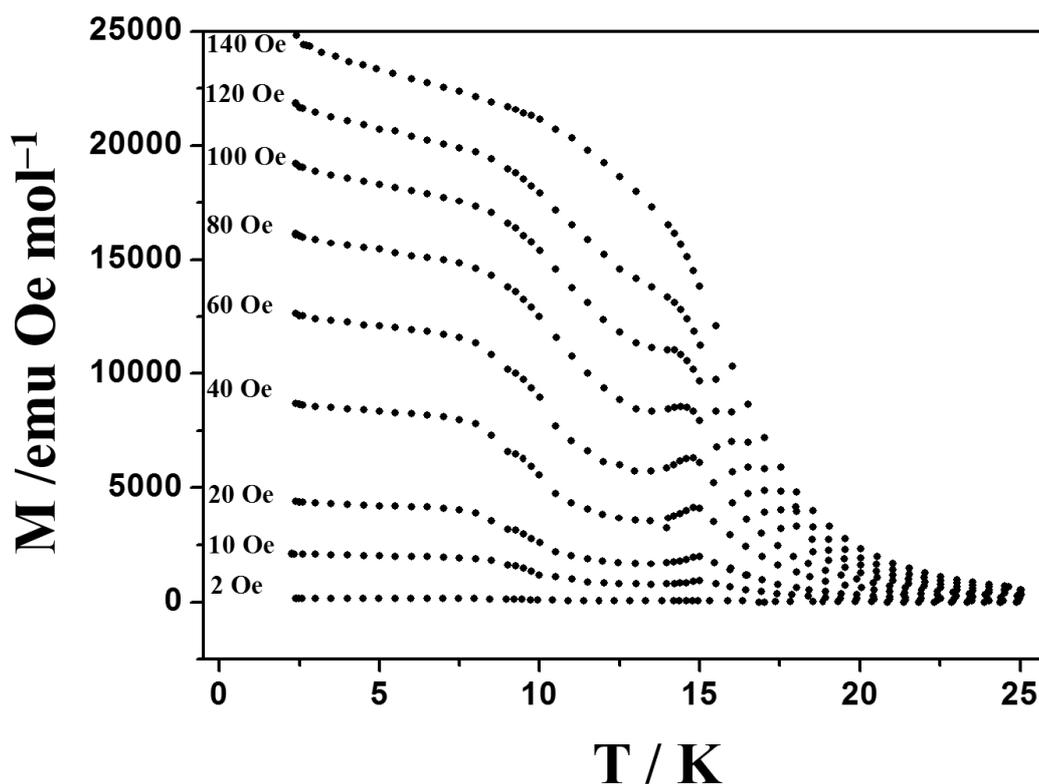


Figura IX.14 – Medidas de magnetização por mol em função da temperatura (2,5-25 K) em diferentes campos magnéticos para o composto **8**.

O mesmo estudo foi realizado para o composto **11**, o que tem maior concentração de NTC para avaliação do efeito destes tubos no comportamento metamagnético do composto heterobimetálico. A Figura IX.15 mostra uma série de curvas de M vs T para o composto **11** com valores de campo magnético de 1 a 120 Oe.

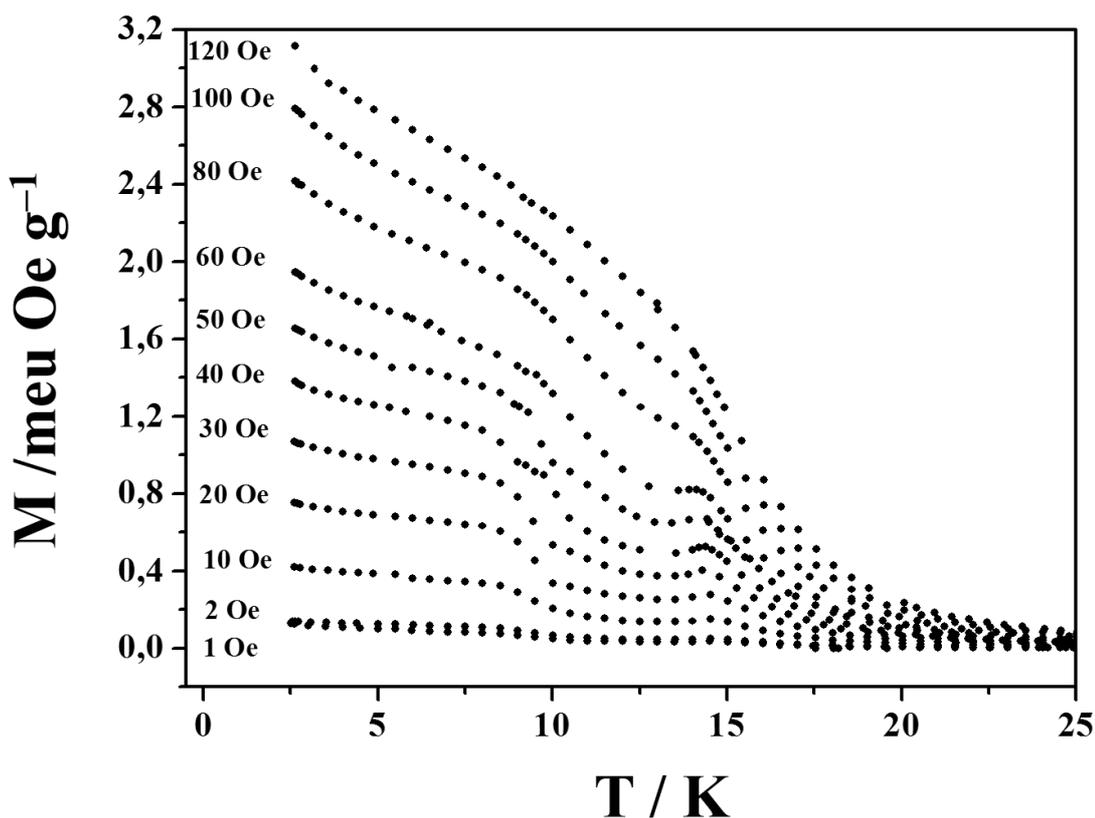


Figura IX.15 – Medidas de magnetização em função da temperatura (2,5-25 K) em diferentes campos magnéticos para o composto **11**.

Pode-se observar que, assim como no composto **8**, o mínimo centrado em 12 K também é dependente do campo magnético aplicado para o composto **11**, o que evidencia o caráter metamagnético mesmo na presença dos NTC. A diferença que se pode observar é que aplicando-se 120 Oe na amostra, as interações interplanares de natureza antiferromagnética são vencidas e o mínimo na curva desaparece. Uma provável explicação para este fato é que os nanotubos estejam quebrando algumas destas interações interplanares ao se alojarem entre os planos do composto heterobimetálico.

VIII.4 – Referências

- [1] do Nascimento, G. M.; do Pim. W. D.; Reis, D. O.; Simões, T. R. G.; Pradie, N. A.; Stumpf, H. O. *Spectrochim. Acta A* **2015**, *142*, 303.
- [2] Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Swan, A. K.; Unlu, M. S.; Goldberg, B. B.; Pimenta, M. A.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M.; et al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 155412.
- [3] Pfeiffer, R.; Kramberger, C.; Simon, F.; Kuzmany, H.; Popov, V. N.; Kataura, H. *Eur. Phys. J. B* **2004**, *42*, 345.
- [4] Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezu, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y.; *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2555.
- [5] Jorio, A.; Saito, R.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M., Hunter, M. McClure, T.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1118.

Capítulo X

Conclusões e perspectivas

As conclusões sobre os compostos/compostos inéditos obtidos neste trabalho podem ser divididas em duas partes:

PARTE I

(Cap.VI) - A obtenção de monocristais dos compostos heterobimetálicos $[\text{Mn}_5\text{Cu}_5(\text{edpba})_5(\text{dmsO})_7(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) e $[\text{Co}_6\text{Cu}_6(\text{edpba})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (**2**) foi muito importante para o desenvolvimento deste trabalho de tese, uma vez que os mesmos tiveram as suas estruturas determinadas por difração de raios X, uma técnica poderosíssima na caracterização de sistemas moleculares no estado sólido. Tais estruturas não poderiam ser comprovadas caso tivéssemos apenas as técnicas de caracterizações clássicas em mãos e sólidos policristalinos destes compostos. Além disso, a flexibilidade do ligante edpba^{4-} possibilita a obtenção de diferentes conformações, o que é muito bem-vindo na busca por estruturas supramoleculares, em que não só a vizinhança do metal de transição é importante, mas também as interações intra- e intermoleculares dos ligantes. A cada estrutura resolvida, aumenta-se a chance de racionalização de sistemas similares e se compreende os fatores que contribuem para a estabilização da estrutura supramolecular no cristal. As propriedades magnéticas destes sistemas são mais facilmente explicadas quando se faz uma correlação estrutura-propriedade e quando as estruturas estudadas não são resolvidas por difração de raios X por monocristal, a análise das curvas magnéticas podem ser erradas. No caso das estruturas metalacíclicas descritas neste trabalho, as propriedades magnéticas de **1** foram bem comportadas e um ajuste razoável pode ser empregado. No caso da estrutura **2**, devido ao caráter anisotrópico dos íons Co^{II} não foi possível, ainda, a construção de um modelo teórico que ajuste o seu comportamento experimental. Como perspectiva desta parte do trabalho, visa-se estudar o efeito magnetocalórico destas estruturas, uma vez que elas apresentam características adequadas para este estudo.

(Cap. VII) – Neste capítulo foram descritos sistemas contendo o ligante diprotonado $\text{H}_2\text{edpba}^{2-}$ e os precursores $[\text{Ni}(\text{bipy})]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$. Foram obtidos três compostos inéditos, sendo o primeiro deles o sistema mononuclear $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})]\cdot\text{dmsO}$ (**3**). O composto teve sua estrutura cristalina resolvida a partir dos dados de difração de raios X. Partindo-se deste composto mononuclear de Ni^{II} e de CuCl_2 foi obtido o polímero de coordenação $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{dmsO}\}_n$ (**4**). Este composto foi obtido na forma de poucos monocristais em meio a um sólido policristalino. Partindo-se do precursor $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$, foi

obtido um polímero de coordenação de Cu^{II} similar $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5). Ambos os compostos tiveram suas estruturas cristalinas resolvidas a partir dos dados de difração de raios X. Além disso, o polímero de coordenação $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edpba})(\text{bipy})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ foi estudado quanto às suas propriedades magnéticas, que mostram um fraco acoplamento antiferromagnético entre os íons Cu^{II} ($J = - 0,40 \text{ cm}^{-1}$), de modo que o composto obedece a lei de Curie em quase toda a faixa de temperatura investigada.

Nesta etapa do trabalho, aprendeu-se muito sobre o comportamento do ligante H_4edpba , tanto no que se refere aos seus modos de coordenação, quanto às suas características supramoleculares. Novamente, a obtenção dos monocristais dos sistemas descritos foi o ponto chave para o desenrolar deste trabalho. A dimensionalidade dos sistemas, neste caso, foram dependentes do metal escolhido e das estratégias de síntese, o que mostra o quão complexo é prever e planejar as estruturas moleculares de complexos contendo ligantes flexíveis.

PARTE II

(Cap. VIII) - Nesta etapa do trabalho foi preparado *in situ* um compósito de NTC de poucas paredes com o sistema heterobimetálico $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$ (7). Para isso, foi utilizado o precursor $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, o qual foi planejado especialmente para a preparação deste compósito.

O cátion 1-butil-3-metilimidazólio usado como contraíon do precursor de cobre(II) teve papel essencial na formação do compósito contendo o polímero de coordenação heterobimetálico, pois a cadeia alifática do cátion imidazólio interage muito bem com os NTC por meio de forças de dispersão de London. Acredita-se que a aproximação do precursor dos nanotubos antes da adição do sal de manganês(II) é a força motriz para que o polímero de coordenação seja formado na superfície dos NTC.

A proposta é que o polímero de coordenação heterobimetálico tenha sido formado espiralando os NTC, o que foi confirmado por meio da espectroscopia Raman e imagens de MET. Os estudos mostraram que o polímero de coordenação interage principalmente com NTC metálicos independentemente da energia de excitação do laser e do diâmetro dos tubos. No entanto, para os nanotubos de carbono semicondutores essa interação ocorre somente com tubos com um diâmetro superior a *ca.* 1,47 nm, possivelmente devido à diferença nas interações do tipo π - π *stacking* com estes tubos em comparação com os tubos metálicos. Esta

característica pode levar a um novo método de separação seletivo de nanotubos de carbono com diferentes quiralidades com base no magnetismo.

(Cap. IX) – O último capítulo deste trabalho de tese consistiu na preparação do sistema 2D heterobimetálico $(\text{bmim})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot \text{dmsO}$ (**8**) usando-se o precursor $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. O composto foi caracterizado por meio de medidas de magnetização em função da temperatura em diferentes campos, o que revelou a presença de comportamento metamagnético devido às fracas interações antiferromagnéticas interplanares medidas pelos solventes de cristalização. Foram obtidos três compósitos contendo este composto e nanotubos de carbono (NTC) (**9-11**). As medidas magnéticas do compósito **9** mostraram que este também apresenta metamagnetismo. As medidas de MET e MFA deste compósito mostraram que há NTC em toda a extensão externa e interna dos microcristais formados no compósito. A inserção de NTC na matriz de um magneto molecular tem potenciais aplicabilidades em spintrônica, mas os objetivos iniciais deste trabalho eram o estudo das interações tubos-complexos metálicos, as quais foram bem sucedidas por meio da espectroscopia Raman e medidas de microscopia eletrônica.

Perspectivas

Os trabalhos apresentados nesta tese são apenas o começo de uma caminhada na busca por sistemas metalo-orgânicos supramoleculares e a estratégia de utilização de ligantes flexíveis é uma nova abordagem que será incorporada no LQMMol. Alguns trabalhos que já estão em andamento visam à preparação de materiais híbridos à base de complexos com ligantes flexíveis com aplicação em catálise, como em reações de oxidação na busca por produtos da química fina e para remediação ambiental. A preparação de novos complexos com ferro(II), cobalto(II), manganês(II) e níquel(II) contendo o ligante edpba^{4-} e ligantes auxiliares já estão em andamento. No caso dos compósitos à base de NTC, visa-se preparar novos compósitos com magnetos moleculares com maior saldo de *spin* no estado fundamental e que apresentam propriedades mais interessantes, como a relaxação lenta da magnetização e/ou tunelamento quântico. Para isso pode-se utilizar centros paramagnéticos como lantanoides(III), cobalto(II) e manganês(III) na construção desses materiais moleculares.

Visa-se a publicação de mais dois artigos referentes a este trabalho de tese: o estudo magneto-estrutural do composto **2** e os resultados apresentados no Cap. IX.

Anexos

Anexo A – Caracterização do pré-ligante Et₂H₂(edpba)

O espectro na região do infravermelho do composto Et₂H₂(edpba) está representado na Figura A.1 e na Tabela A.1 está apresentada as atribuições das principais bandas.

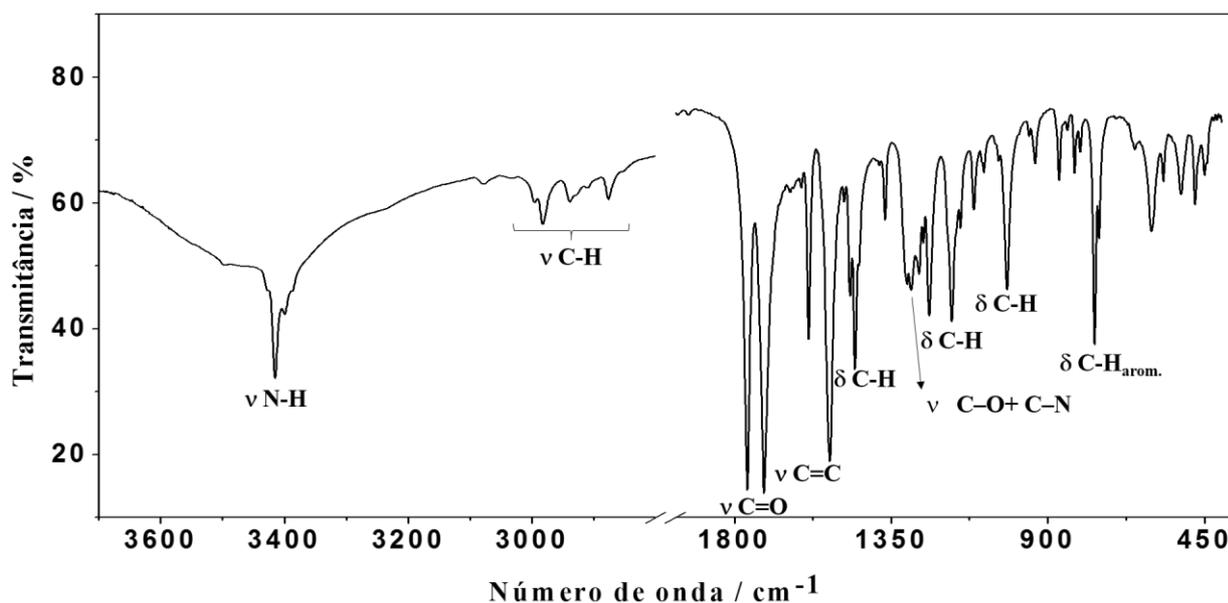


Figura A.1– Espectro na região do IV para Et₂H₂(edpba) obtido em pastilha de KBr.

Tabela A.1 – Atribuição das principais bandas de Et₂H₂(edpba) no IV

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3415, 3399	νN-H
2997, 2982, 2941, 2878	νC-H
1763, 1715	νC=O
1587, 1526	νC=C
1467,1454,1367,1306	δC-H
1367, 1306	νC-O + νC-N
1177, 1018	δC-H
766, 753	δC-H _{arom.}

Estiramento (ν); deformação (δ)

A Figura A.2 mostra o espectro de RMN de ^1H (200 MHz) de $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{edpba})$, empregando-se $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ como solvente.

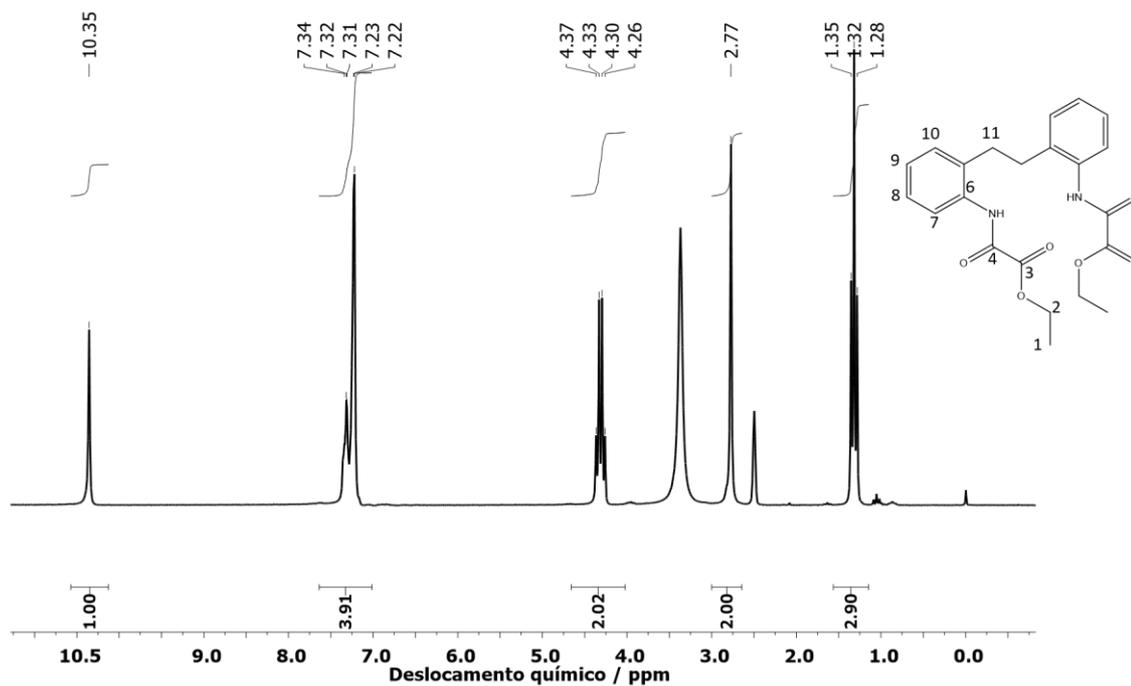


Figura A.2– Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{edpba})$ obtido em $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ na frequência de 200 MHz à temperatura ambiente. Os sinais em 3,37 e 2,50 ppm referem-se ao solvente.

RMN (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) / ppm: 10,35 (s, 1H, NH); 7,64 – 7,02 (m, 4H, anel); 4,32 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H, CH_2 -éster); 2,77 (s, 2H, CH_2 -ponte); 1,32 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H, CH_3).

A Figura A.3 mostra o espectro de RMN de ^{13}C de $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{edpba})$.

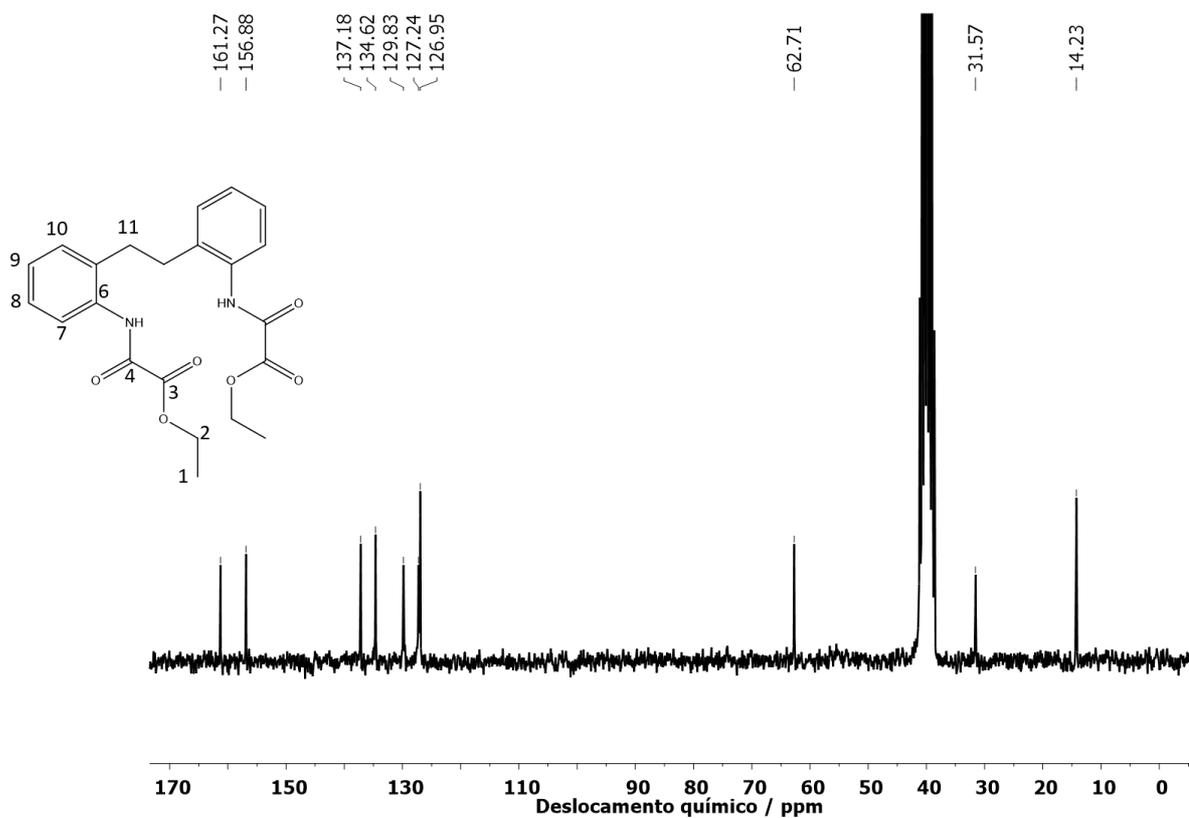


Figura A.3 – Espectro de RMN de ^{13}C de $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{edpba})$ obtido em $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ na frequência de 200 MHz à temperatura ambiente.

RMN de ^{13}C (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) / ppm: 161,27 (C3); 156,88 (C4); 137,18 (C5); 134,62 (C10); 129,83 (C7 e C9); 127,24 (C8); 126,95 (C6); 62,71 (C2); 31,57 (C11) e 14,23 (C1).

Anexo B - Caracterização do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$

O resultado da análise elementar do bloco construtor $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$ se encontra na Tabela B.1.

Tabela B.1– Análise elementar do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$

Fórmula proposta		%Cu	%C	%H	%N
$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$	Calculado	7,07	66,67	9,40	6,22
$M = 1801,54 \text{ g mol}^{-1}$	Experimental	7,17	65,08	9,41	6,11

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$ e as atribuições das principais bandas estão apresentadas na Figura B.1 e na Tabela B.2, respectivamente.

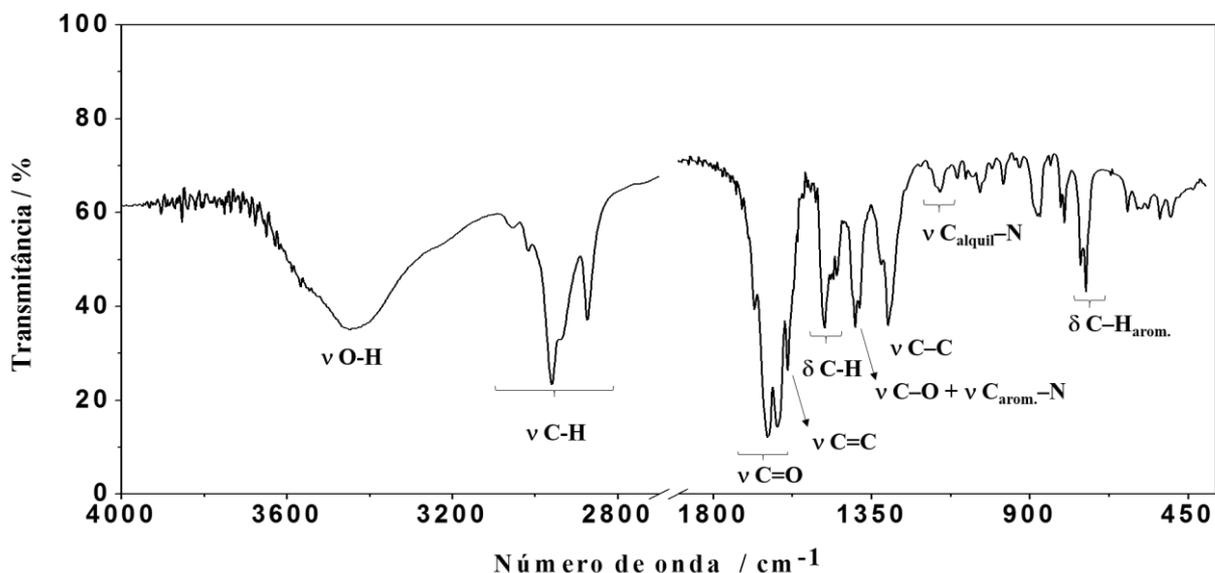


Figura B.1 – Espectro de absorção na região do IV para $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$ obtido em pastilha de KBr.

Tabela B.2 – Atribuição das principais bandas de $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$ no IV

Número de onda / cm^{-1}	Atribuições
3436	$\nu\text{O-H}$ (água residual)
3054-2870	$\nu\text{C-H}$
1684, 1643, 1615	$\nu\text{C=O}$
1587	$\nu\text{C=C}$
1483	$\delta\text{C-H}$
1396	$\nu\text{O-H} + \nu\text{C}_{\text{arom.}}-\text{N}$
1302	$\nu\text{C-C}$
1154	$\nu\text{C}_{\text{alquil}}-\text{N}$
755, 740	$\delta\text{C-H}_{\text{arom.}}$

Estiramento (ν); deformação (δ)

A análise térmica de $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$ está representada na Figura B.2.

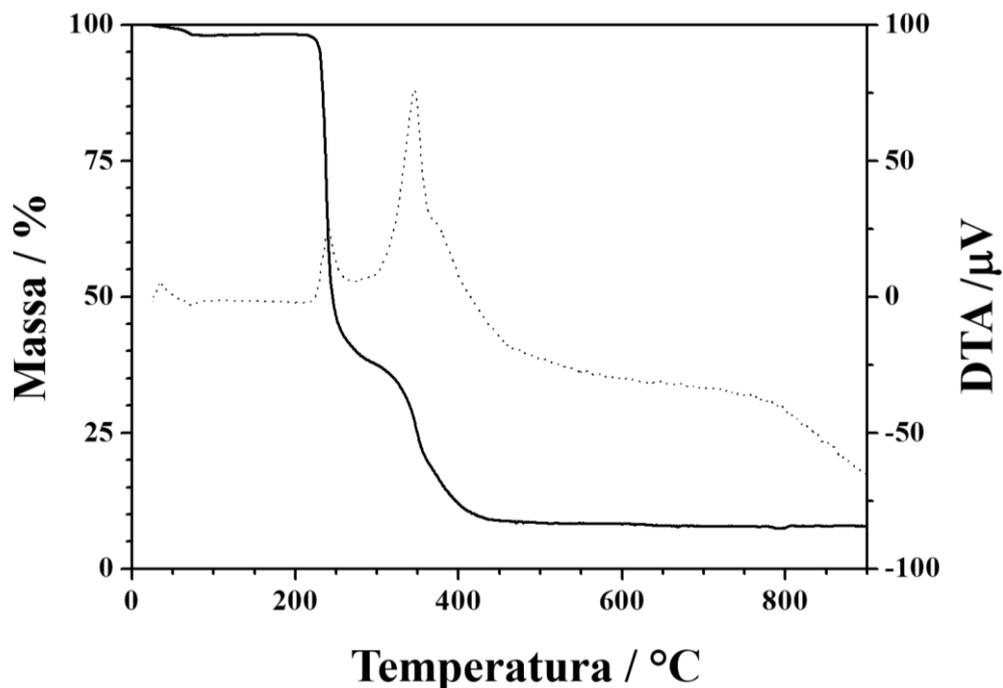


Figura B.2 – Análise térmica [curva TG (linha cheia) e DTA (linha tracejada)] do composto $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]$ foi realizada em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Pode-se observar na curva TG que o composto perde massa equivalente a 91,92% da massa do complexo precursor desde o início da análise até 900 °C, o que pode ser associado à termodecomposição de toda a parte orgânica (calc. 91,67%). A perda de massa ocorre em dois eventos, sendo o segundo muito exotérmico, como mostra o pico centrado em 348 °C na curva DTA. As perdas no início da análise térmica foram atribuídas à água residual, já que o composto é elevadamente higroscópico. Ao fim da decomposição do complexo, o resíduo observado (8,08%) corresponde à formação de dois mols de CuO (calc. 8,33%).

Anexo C - Caracterização do pré-ligante Et₂H₂(opba)

O composto apresentou temperatura 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 C.1 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de Et₂H₂(opba), e a atribuição das principais bandas é apresentada na Tabela C.1.

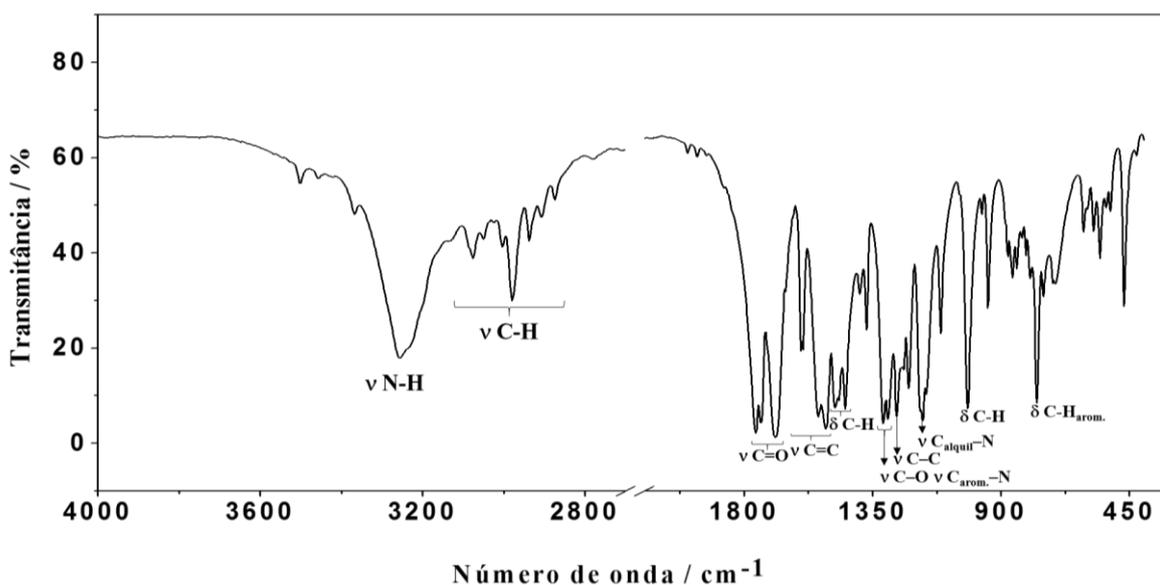


Figura C.1 - Espectro de absorção na região do IV de Et₂H₂(opba)] obtido em pastilha de KBr.

Tabela C.1 – Atribuição das principais bandas de Et₂H₂(opba) no IV

Número de onda /cm ⁻¹	Atribuições
3256	νN-H
3077-2873	νC-H
1759, 1741, 1690	νC=O
1540-1513	νC=C
1313-1295	νC-O + νC _{arom.} -N
1240	νC-C
1176	νC _{alquil} -N
946	δC-H
772	δC-H _{arom.}

Estiramento (ν); deformação (δ)

As Figuras C.2 e C.3 mostram os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C (200 MHz), respectivamente de $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$ obtido em $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ à temperatura ambiente.

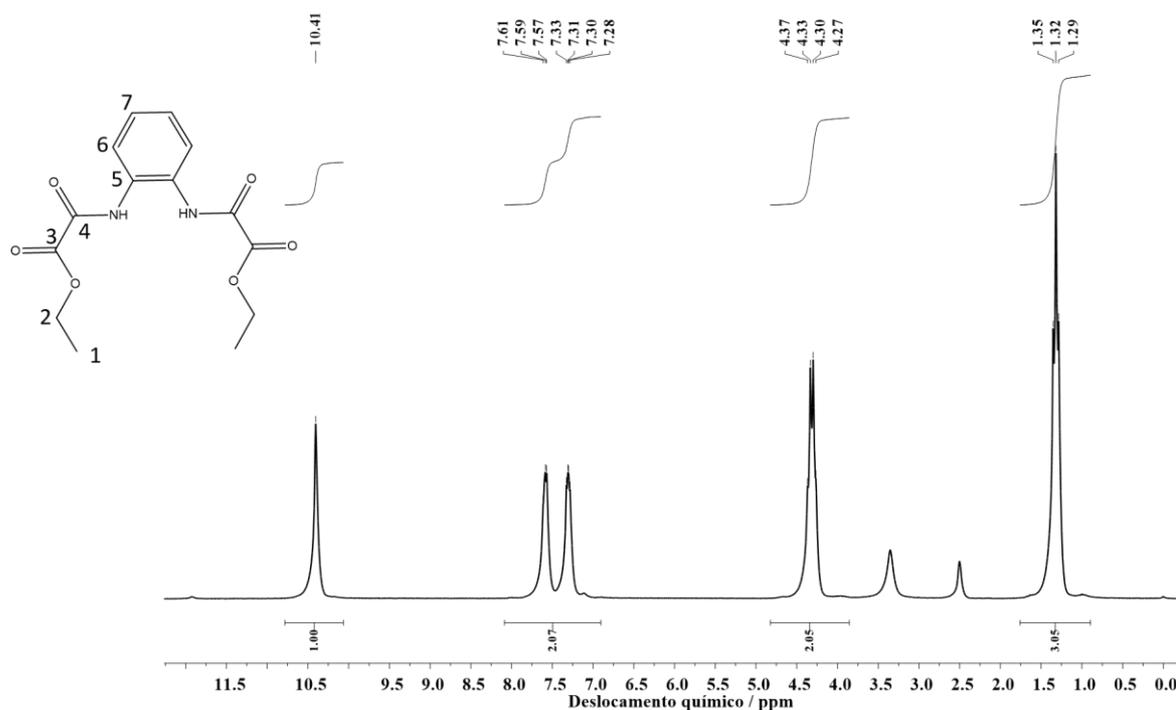


Figura C.2 – Espectro de RMN de ^1H de $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$ obtido em $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ na frequência de 200 MHz à temperatura ambiente. Os dois sinais não integrados no espectro entre 4 e 2 ppm são referentes à água residual do dmsso e ao próprio dmsso, respectivamente.

RMN de ^1H (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) / ppm: 10,41 (s, 1H, NH); 7,76 – 6,98 (m, 2H, anel); 4,32 (q, $J = 13,6$ e $6,6$ Hz, 2H, CH_2), 1,32 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H, CH_3).

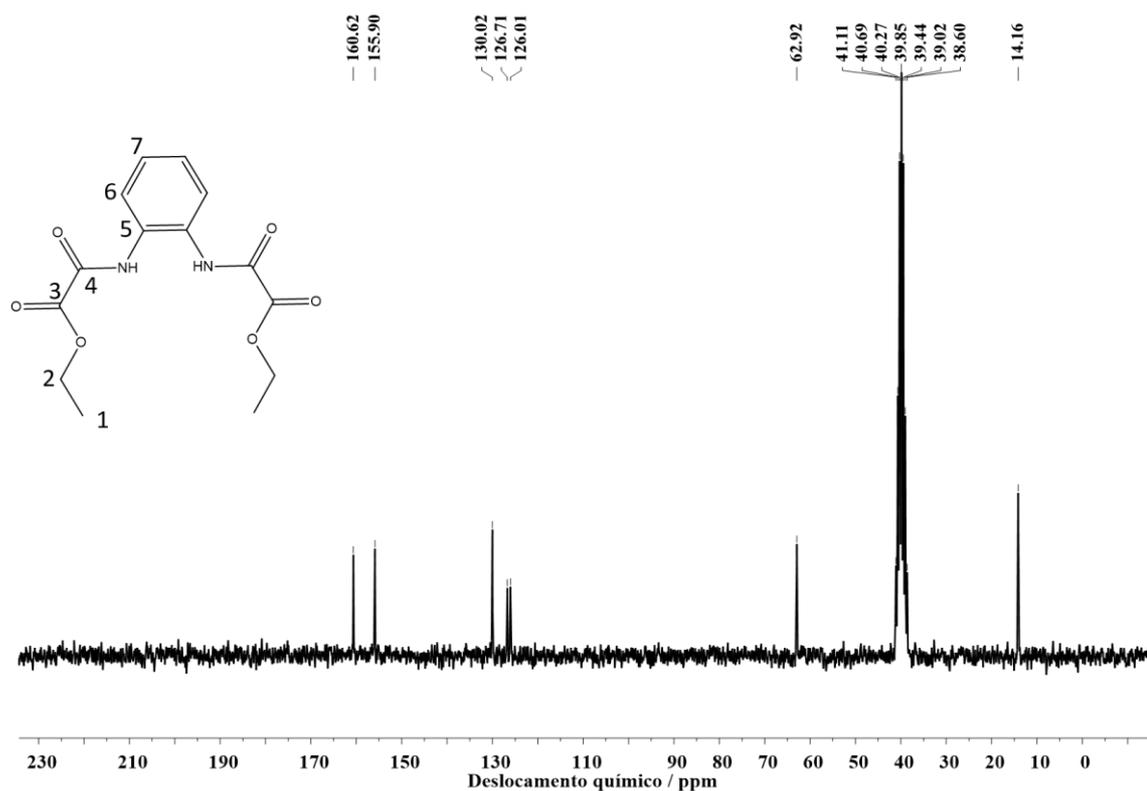


Figura C.3 – Espectro de RMN de ^{13}C de $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$ obtido em $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ na frequência de 200 MHz à temperatura ambiente. Os deslocamentos químicos na faixa de 38,60 a 41,11 se referem ao dmso.

RMN de ^{13}C (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) / ppm: 160,62 (C3); 155,90 (C4); 130,02 (C5); 126,71; 126,01(C6 e C7); 62,92 (C2) e 14,16 (C1).

A análise dos deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C , bem como a integração referente aos picos do espectro de RMN de ^1H nos permite observar a coerência entre os resultados e a estrutura de $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$.

Anexo D – Caracterização do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$

O resultado da análise elementar do bloco construtor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ se encontra na Tabela D.1.

Tabela D.1– Análise elementar do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$

Fórmula proposta		%Cu	%C	%H	%N
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$	Calculado	7,98	63,32	9,62	7,03
$M = 796,26 \text{ g mol}^{-1}$	Experimental	7,95	63,70	9,50	7,40

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ está apresentado na Figura D.1 e as atribuições das principais bandas estão apresentadas na Tabela D.2.

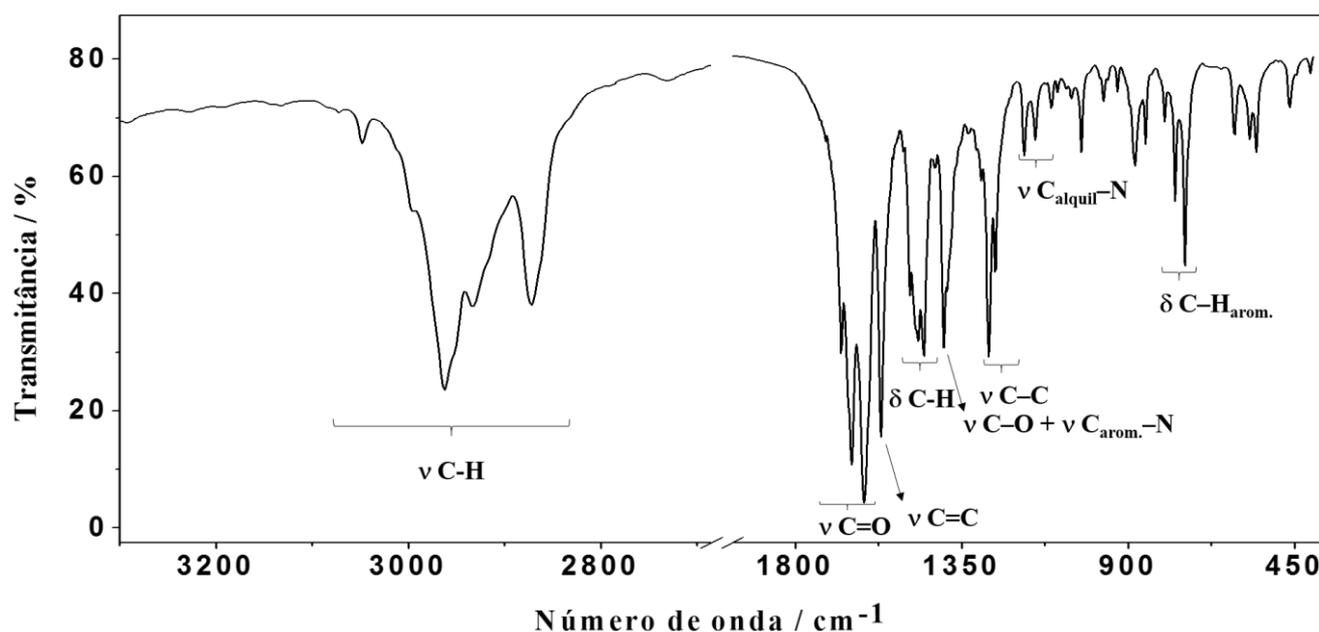


Figura D.1 – Espectro de absorção na região do IV para $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ obtido em pastilha de KBr.

Tabela D.2 – Atribuição das principais bandas de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ no IV

Número de onda / cm^{-1}	Atribuições
3048-2872	$\nu\text{C-H}$
1674, 1647, 1615	$\nu\text{C=O}$
1568	$\nu\text{C=C}$
1491-1452	$\delta\text{C-H}$
1399	$\nu\text{C-O} + \nu\text{C}_{\text{arom.}}-\text{N}$
1276	$\nu\text{C-C}$
1181	$\nu\text{C}_{\text{alquil}}-\text{N}$
773, 746	$\delta\text{C-H}_{\text{arom.}}$

Estiramento (ν); deformação (δ)

A análise térmica de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ está representada na Figura D.2.

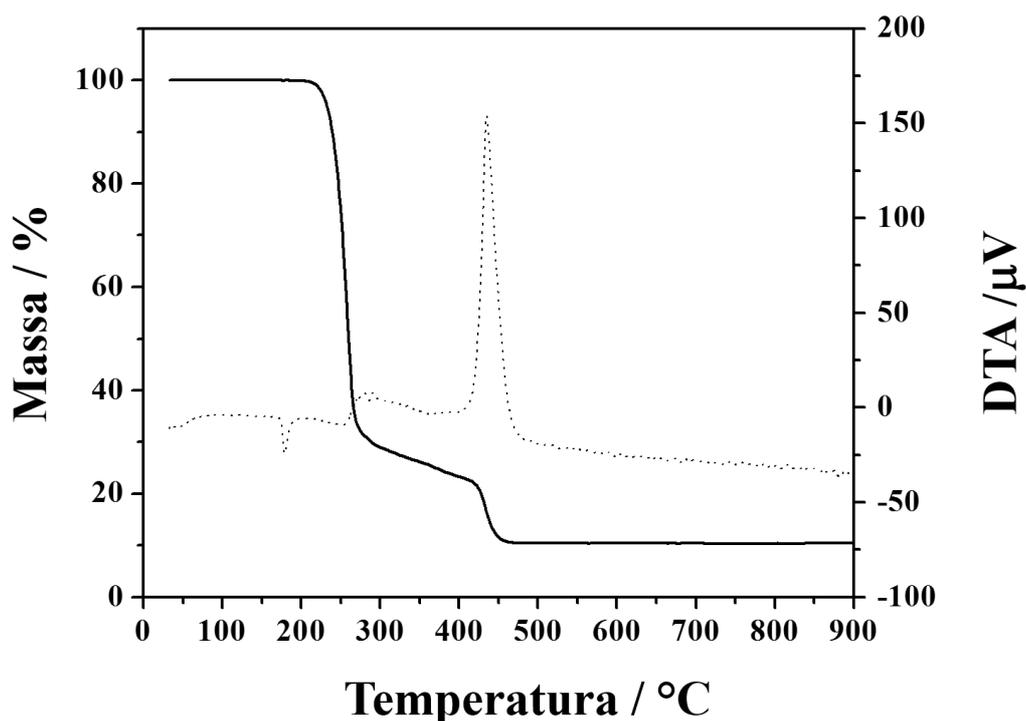


Figura D.2 – Análise térmica [curva TG (linha cheia) e DTA (linha tracejada)] do composto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ foi realizada em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Pode-se observar na curva TG que o composto perde massa equivalente a 89,69% da massa do complexo precursor desde o início da análise até $900 \text{ }^\circ\text{C}$, o que pode ser associado à

termodecomposição de toda a parte orgânica (calc. 90,01%). A perda de massa ocorre em dois eventos, sendo o segundo muito exotérmico, como mostra o pico centrado em 436 °C na curva DTA. O resíduo experimental da análise (10,31%) é coerente com o esperado (1 mol de CuO, calc. 9,99%). A partir da análise térmica e da espectroscopia de absorção atômica, pode-se propor a fórmula molecular para o composto, (Bu₄N)₂[Cu(opba)].

Anexo E – Caracterização do precursor (bmim)₂[Cu(opba)]·3H₂O

O resultado da análise elementar do bloco construtor (bmim)₂[Cu(opba)]·3H₂O se encontra na Tabela E.1.

Tabela E.1– Análise elementar do precursor (bmim)₂[Cu(opba)]·3H₂O

Fórmula proposta		%Cu	%C	%H	%N
(bmim) ₂ [Cu(opba)]·3H ₂ O	Calculado	9,86	48,48	6,26	13,05
M = 644,18 g mol ⁻¹	Experimental	9,37	48,05	6,58	12,87

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto (bmim)₂[Cu(opba)]·3H₂O está apresentado na Figura E.1 e as atribuições das principais bandas estão apresentadas na Tabela E.2.

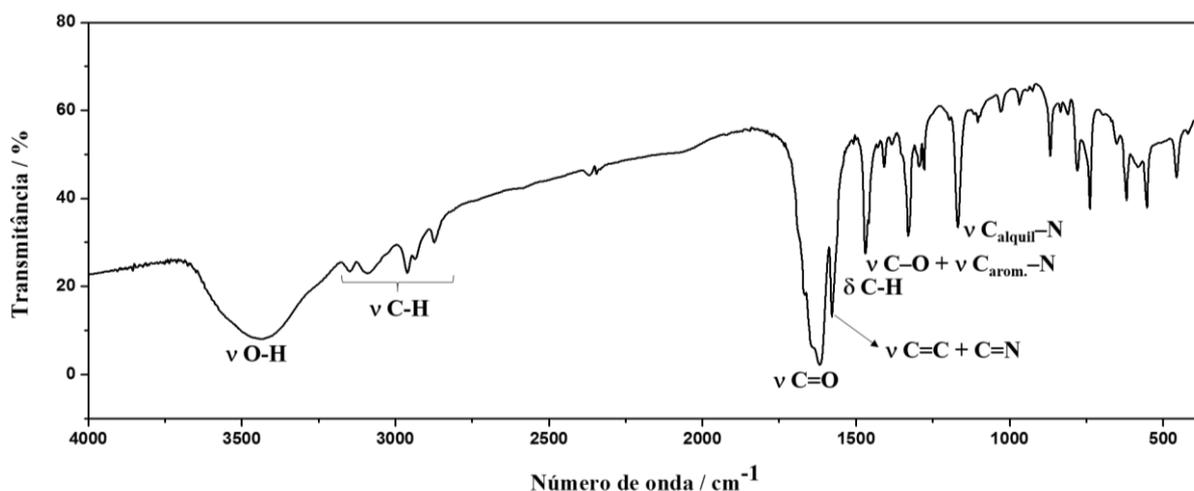


Figura E.1 – Espectro na região do IV do precursor (bmim)₂[Cu(opba)]·3H₂O obtido em pastilha de KBr.

Tabela E.2 – Atribuição das principais bandas do precursor $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no espectro IV

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3440	$\nu\text{O-H}$
3146, 3088, 2960, 2935	$\nu\text{C-H}$
1644, 1618	$\nu\text{C=O}$
1578	$\nu\text{C=C} + \text{C=N}$
1469	$\delta\text{C-H}$
1331	$\nu\text{C-O} + \nu\text{C}_{\text{arom.}}-\text{N}$
1168	$\nu\text{C}_{\text{alquil}}-\text{N}$

Estiramento (ν); deformação (δ)

Na Figura E.2 está representada a análise térmica do composto $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

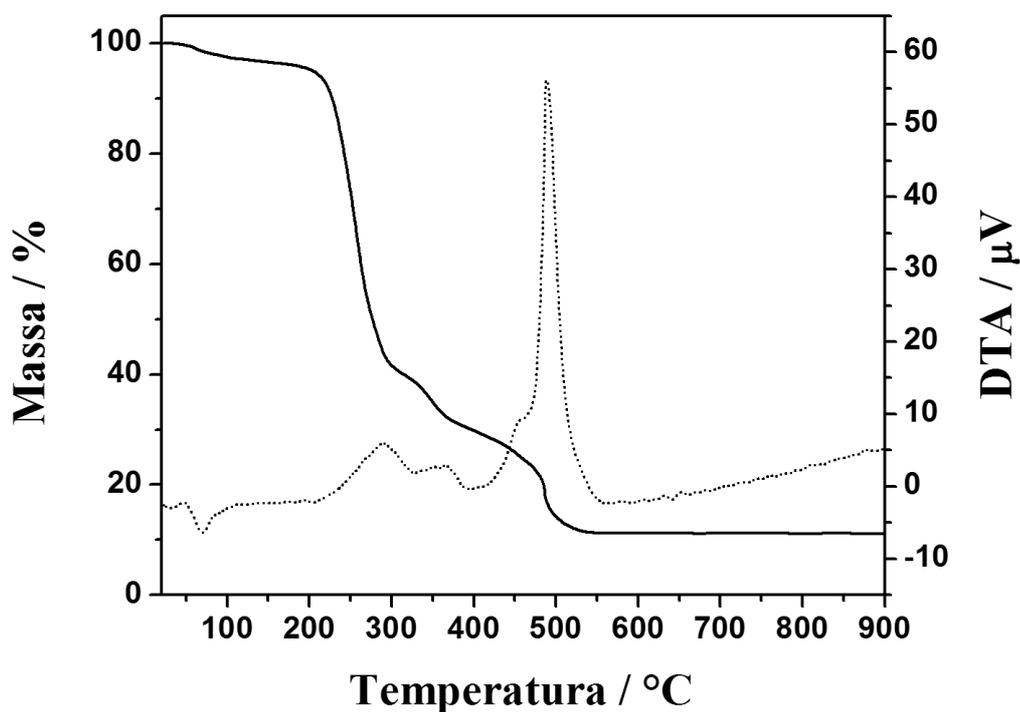


Figura E.2 – Análise térmica [curva TG (linha cheia) e DTA (linha tracejada)] do composto $(\text{bmim})_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi realizada em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Pode-se observar na curva TG que o composto perde massa equivalente a 2,93% da massa do complexo precursor desde o início da análise até 100 °C, o que pode ser associado à perda de uma molécula de água de cristalização (calc. 2,96%). Este evento é endotérmico como pode ser observado na curva DTA (pico próximo a 70 °C). As demais moléculas de água de cristalização provavelmente se encontram fortemente ligadas à estrutura do complexo sendo liberadas juntamente aos produtos gasosos de decomposição da parte orgânica do complexo precursor. A termodecomposição da parte orgânica pode ser observada pelas perdas significativas de massa na curva TG, às quais estão atrelados eventos exotérmicos observados na curva DTA. O resíduo experimental da análise (12,40%) é coerente com o esperado (1 mol de CuO, calc. 12,35%). A partir da análise térmica e da espectroscopia de absorção atômica, pode-se propor a fórmula molecular para o composto, (bmim)₂[Cu(opba)]·3H₂O.

Anexo F – Tabelas de distâncias dos compostos 3, 4 e 5b

Tabela F.1 – Distâncias das ligações (Å) e ângulos (°) envolvendo os átomos metálicos para os compostos 3, 4 e 5b

3		4		5b	
Ni1-O1	2,022(4)	Cu1-O1	2,295(3)	Cu1-O3	2,302(3)
Ni1-O3	2,093(4)	Cu1-O6	2,346(3)	Cu1-O4	2,311(3)
Ni1-O4	2,032(4)	Cu1-O2	1,976(3)	Cu1-O1	1,990(3)
Ni1-O6	2,117(4)	Cu1-O5	1,998(3)	Cu1-O5	1,999(3)
Ni1-N1	2,040(5)	Cu1-N1	2,009(3)	Cu1-N1	1,991(3)
Ni1-N2	2,047(5)	Cu1-N2	2,007(4)	Cu1-N2	2,001(3)
N1-Ni1-N2	80,2(2)	N1-Cu1-N2	80,57(14)	N1-Cu1-N2	81,22(10)
O1-Ni1-O3	81,19(17)	O1-Cu1-O2	78,26(12)	O4-Cu1-O5	78,07(11)
O4-Ni1-O6	80,26(16)	O5-Cu1-O6	77,93(12)	O1-Cu1-O3	77,80(10)
Ni2-O10	2,022(4)	Cu1...Cu1 ^{vii}	8,940(5)	Cu1...Cu1 ⁱⁱⁱ	8,308(3)
Ni2-O7	2,038(4)	Cu1...Cu1 ^{viii}	7,898(4)	Cu1...Cu1 ^{iv}	8,314(5)
Ni2-O9	2,085(4)				
Ni2-O12	2,131(4)				
Ni2-N7	2,052(5)				
Ni2-N8	2,060(5)				
O7-Ni2-O9	79,97(16)				
O10-Ni2-O12	80,64(16)				
N7-Ni2-N8	80,3(2)				

Ni1...Ni2	10,194(2)		
Ni2...Ni2 ⁱⁱ	7,513(3)		
Ni1...Ni1 ⁱⁱⁱ	10,4695(19)		
Ni2...Ni2 ⁱ	10,5093(19)		
Ni1...Ni2 ⁱ	7,2602(17)		
Códigos de simetria:		Códigos de simetria:	Códigos de simetria:
(i) $-x, y-1/2, -z+1/2$;		(vii) $x, -y, 1/2 +z$;	(iii) $= x, -y, -1/2+z$
(ii) $x, y-1, z$;		(viii) $1-x, -y, 1-z$.	(iv) $= 1-x, y, 1/2-z$
(iii) $x+1/2, -y+1/2, -z$.			

Tabela F.2 – Distâncias das ligações de hidrogênio selecionadas (Å) e ângulos (°) para os compostos **3**, **4** e **5b**

3				
<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N3-8...O14A ^{iv#}	0,86	2,04	2,838 (15)	155
N3-8...O14B ^{iv#}	0,86	2,11	2,86 (2)	146
N3-H8...O2 [#]	0,86	2,39	2,731 (7)	104
N4-H7...O8 [#]	0,86	1,98	2,767 (6)	152
C20-H20A...O8* [#]	0,97	2,85	3,607 (8)	136
N5-H6...O5 [#]	0,86	2,04	2,788 (6)	146
N6-H5...O13A [#]	0,86	2,00	2,77 (3)	149
N6-H5...O13B [#]	0,86	1,97	2,77 (2)	154
C15-H15...O7 ^{v*#}	0,93	2,52	3,434 (8)	168

Código de simetria: (iv) $x, y, z-1$; (v) $x+1/2, -y+3/2, -z$.

4				
<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
O8-H8A...O10A	0,92 (2)	1,71 (2)	2,627 (8)	176 (13)
O8-H8A...O10B	0,92 (2)	2,70 (4)	3,586 (13)	161 (9)
O7-H7B...O9	0,89 (2)	1,84 (2)	2,729 (7)	178 (7)
O7-H7A...O3	0,89 (2)	2,15 (6)	2,857 (6)	136 (7)
N4-H4...O7 [#]	0,86	2,14	2,995 (5)	172

O9-H9A...O4 ⁱⁱⁱ	0,90 (2)	1,92 (4)	2,761 (6)	154 (7)
O9-H9B...O8 ^{iv}	0,90 (2)	1,83 (3)	2,712 (10)	165 (7)
O8-H8B...O10A ^{iv}	0,94 (2)	1,89 (3)	2,824 (16)	174 (12)
O8-H8B...O10B ^{iv}	0,94 (2)	1,55 (4)	2,351 (14)	140 (7)
C1-H1...O8 ^{i*#}	0,93	2,69	3,433 (9)	138
C8-H8...O8 ^{v*#}	0,93	2,94	3,652 (9)	134
C10-H10...O3 ^{vi*#}	0,93	2,42	3,148 (5)	135

Códigos de simetria: (i) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $-x, -y+1, -z$; (v) $x+1, y, z$; (vi) $-x+1, -y+1, -z$.

5b				
<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N3-H3A...O2 ^{iii#}	0,86	2,05	2,797 (4)	145

Código de simetria: (iii) $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$

Anexo G – Caracterização dos compostos 5a e 5b

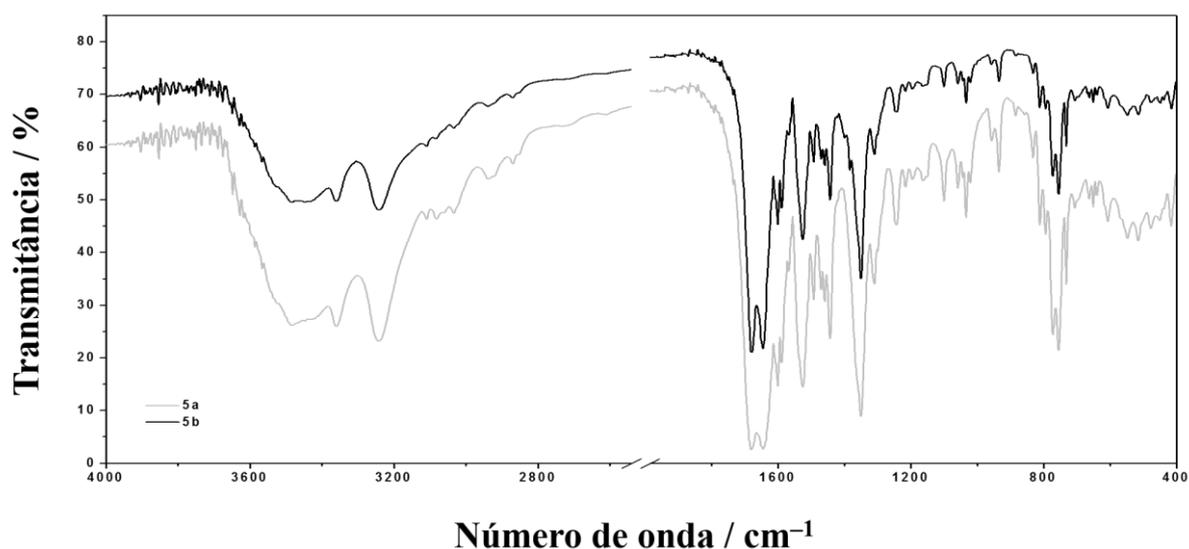


Figura G.1 – Comparação dos espectros na região do infravermelho para **5a** e **5b** obtidos em pastilhas de KBr.

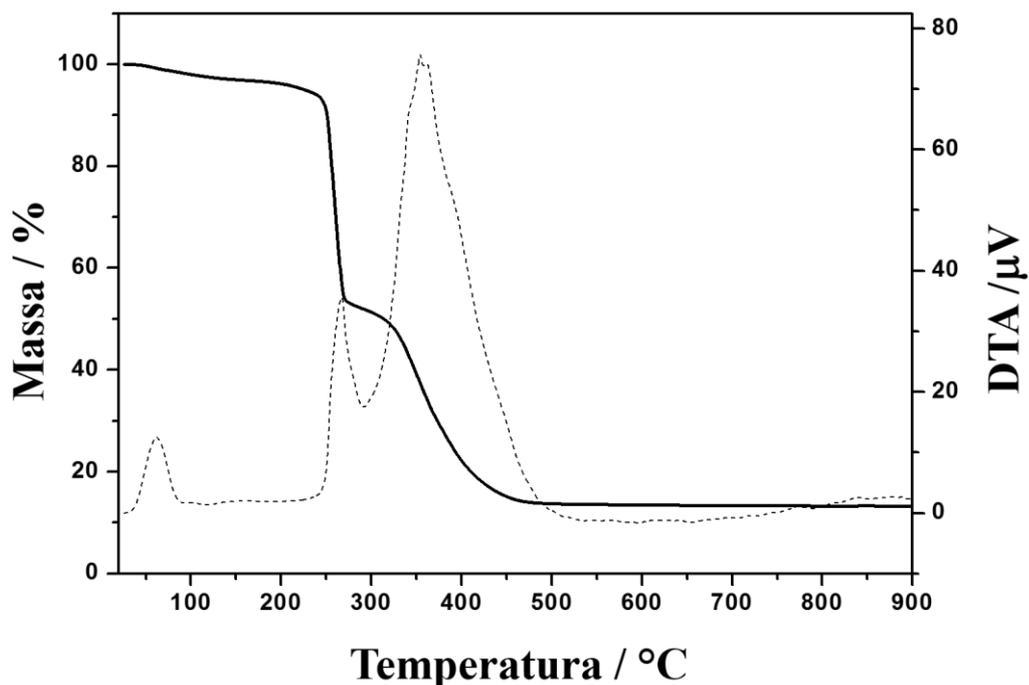


Figura G.2 – Análise térmica [curva TG (linha cheia) e DTA (linha tracejada)] do composto **5a** foi realizada em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

A curva TG de **5a** mostra três eventos principais de termodecomposição nas faixas de 20-100; 226-3293 e 293-535 °C. Os picos exotérmicos centrados em 62, 268, 351, 394 e 497 °C são atribuídos aos eventos de termodecomposição dos ligantes. O resíduo a 900 °C contendo 13,2% da massa inicial é atribuído a meio mol de CuO, que é termicamente estável a esta temperatura e a esta atmosfera (calc. 13,0%).

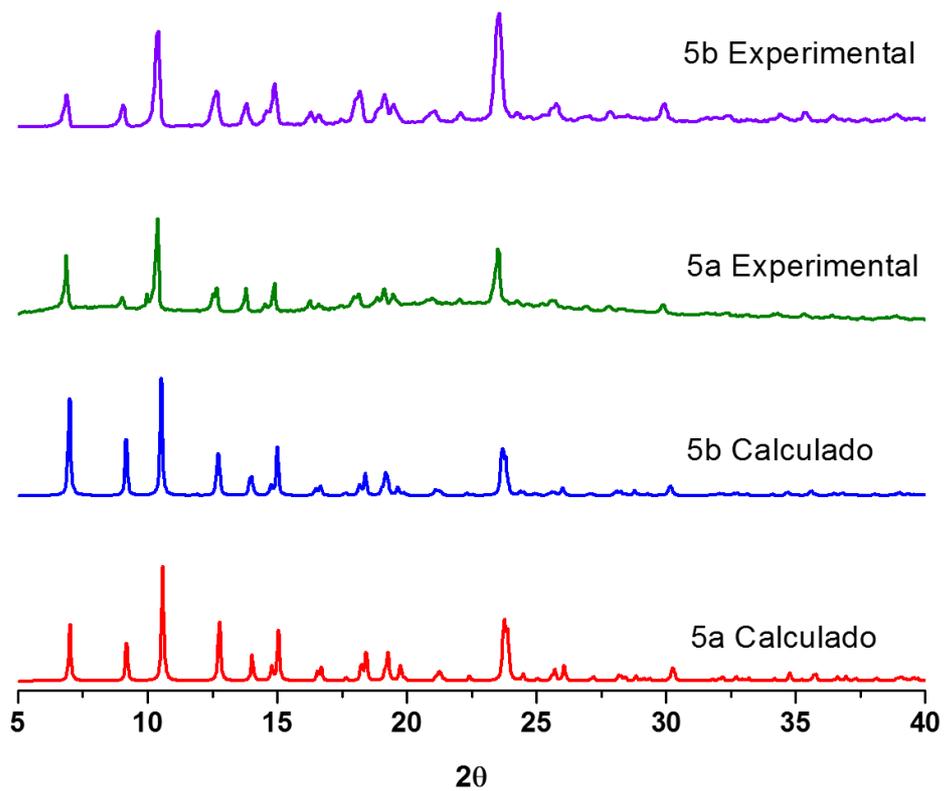


Figura G.3 – Padrões de difração por policristais calculados e experimentais para os compostos **5a** e **5b**.

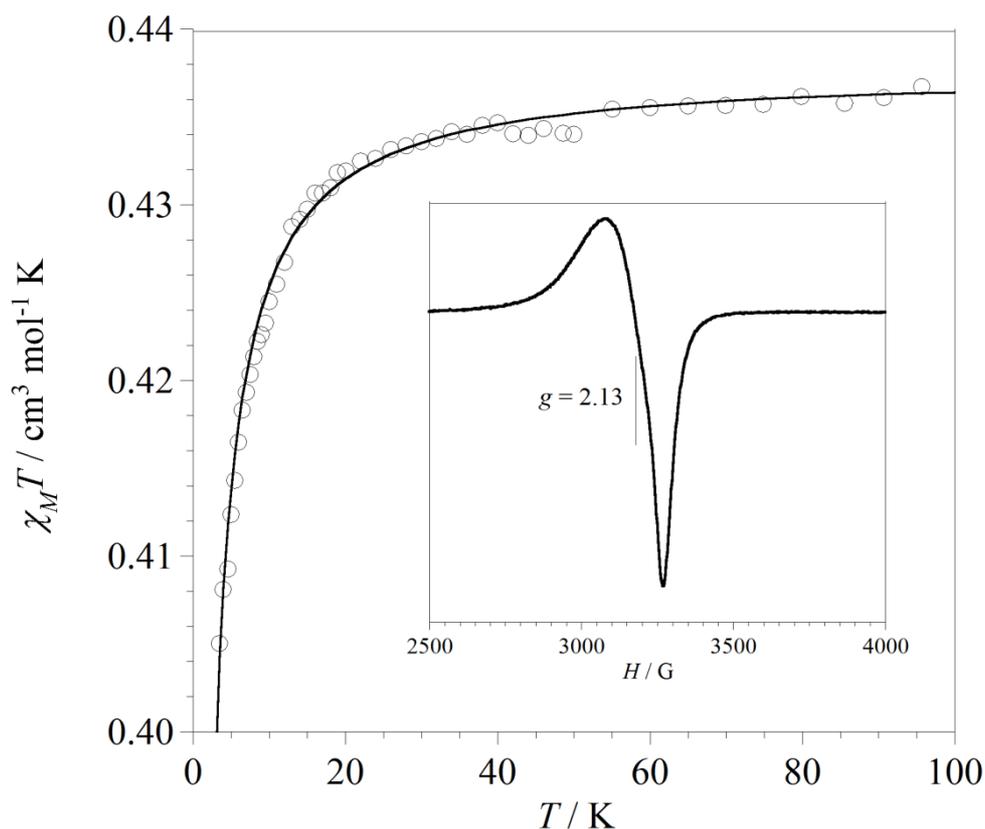


Figura G.4 – Dependência com a temperatura de $\chi_M T$ para o composto **5a**. (o) Experimental; (—) curva ajustada via eqn (1) (ver texto). O gráfico inserido mostra o espectro de RPE para a amostra policristalina de **5a** a 4 K.

Anexo H – Especificações dos nanotubos de carbono

Tabela H.1 – Especificações dos NTC usados na preparação dos compósitos descritos nos capítulos VIII e IX

Nanotubos curtos de parede única – 90 %	
Diâmetro externo	1-2 nm
Cinzas	< 1.5 %
Pureza	> 90 %
Teor de NTC de múltiplas paredes	~ 5 %
Teor de carbono amorfo	< 3 %
Comprimento	0.5 – 2.0 μm
Área superficial específica	407 m^2/g

Anexo I – Microscopia de força atômica da mica utilizada como suporte na análise do compósito 9

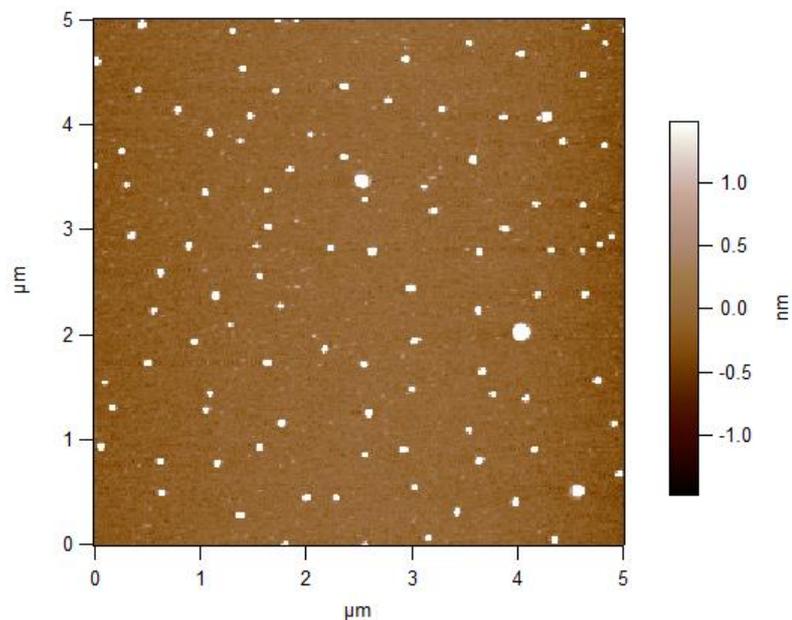


Figura I.1 – Mica utilizada como suporte na análise de AFM do compósito 9.

Anexo J – Produção Científica Durante o Doutorado

J.1 – Trabalhos publicados em periódicos

1. Simões, T. R. G.; **do Pim, W. D.**; Silva, I. F.; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O. Solvent-driven dimensionality control in molecular systems containing Cu^{II}, 2,2'-bipyridine and an oxamato-based ligand. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 10165–10170.
2. **do Pim, W. D.**; Oliveira, W. X. C. ; Ribeiro, M. A. ; de Faria, É. N. ; Teixeira, I. F.; Stumpf, H. O. ; Lago, R. M. ; Pereira, C. L. M. ; Pinheiro, C. B. ; Figueiredo-Júnior, J. C. D. ; Nunes, W. C. ; de Souza, P. P. ; Pedroso, E. F. ; Castellano, M. ; Cano, J. ; Julve, M. A pH-triggered bistable copper(II) metallacycle as a reversible emulsion switch for biphasic processes. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10778–10780.
3. **do Pim, W. D.**; Simões, T. R. G.; Oliveira, W. X. C.; Fernandes, I. R. A.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M.; “Influence of copper(II) and nickel(II) ions

- in the topology of systems based on a flexible bis-Oxamate and bipyridine building blocks”. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5929–5937.
4. **do Pim, W. D.**; de Faria, É. N. ; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Nunes, W. C.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M. A heterobimetallic $[\text{Mn}^{\text{II}}_5\text{Cu}^{\text{II}}_5]$ nanowheel modulated by a flexible bis-oxamate type ligand. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 10939–10942.
 5. do Nascimento, G. M.; **do Pim, W. D.**; Reis, D. O.; Simões, T. R. G.; Pradie, N. A.; Stumpf, H. O. Characterization of compounds derived from copper-oxamate and imidazolium by x-ray absorption and vibrational spectroscopies. *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *142*, 303–310.
 6. Silva, I. F.; **do PIM, W. D.**; Teixeira, I. F.; Barros, W. P.; Teixeira, A. P. C.; do Nascimento, G. M.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O. Selective wrapping of few-walled carbon nanotubes by a serpent-like heterobimetallic coordination polymer. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1245–1251.

J.2 – Resumos publicados em congressos

1. Rodrigues, M. K.; **do PIM, W. D.**; Utilização de um cátion coordenante na síntese de um sistema mononuclear de Cu^{II} . *XXVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química* 2013, São João del Rei.
2. Silva, I. F.; Simões, T. R. G.; **do Pim, W. D.**; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O. Controle da dimensionalidade de sistemas moleculares contendo Cu^{II} , 2,2'-bipiridina e ligante do tipo oxamato *via* solvente. *36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química* **2013**, Águas de Lindóia.
3. Fernandes, I. R. A.; **do Pim, W. D.**; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M. Utilização de um ligante flexível no controle da dimensionalidade de complexos de Ni^{II} formados a partir de oxamato e 2,2'-bipiridina. *36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química* **2013**, Águas de Lindóia.
4. Faria, É. N.; **do Pim, W. D.**; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M. Arquiteturas supramoleculares controladas pela estequiometria: sistemas contendo um metalaciclofano de Cu^{II} e etilenodanilina. *36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química* **2013**, Águas de Lindóia.

5. **Do Pim, W. D.**; Simões, T. R. G.; Oliveira, W. X. C.; Fernandes, I. R. A.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M.; Influência dos íons Cu^{II} e Ni^{II} na topologia de sistemas baseados em um ligante flexível do tipo oxamato e bipyridina”. *XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química* **2014**, Poços de Caldas.
6. Faria, É. N.; **do Pim, W. D.**; Nunes, W. C.; Pedroso, E. F.; de Souza, P. P.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M. A new flexible ligand and its versatility: modeling the structure of copper(II) complexes by variation of the pH”. *XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry* **2014**, Araxá.
7. Ribeiro-Santos, T. A.; **do Pim, W. D.**; Pereira, C. L. M.; Araujo, M. H. Preparation of a hybrid mesoporous silica using a versatile copper complex as a template. *5th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry (5^o Simposio Latinoamericano de Química de Coordinación y Organometálica)* **2015**, Angra dos Reis.
8. Matos, J. P.; **do Pim, W. D.**; Pedroso, E. F.; Pereira, C. L. M. Obtenção de um precursor de cobre(II) à base de um ligante do tipo oxamato para construção de sistemas heterobimetálicos. *XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química* **2015**, Belo Horizonte.
9. Rodrigues, M. K.; **do Pim, W. D.**; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Stumpf, H. O. Utilização de um sistema mononuclear de Cu^{II} na preparação de um polímero de coordenação teterobimetálico de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$. *XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química* **2015**, Belo Horizonte.
10. Silva, I. F.; **do Pim, W. D.**; Teixeira, I. F.; Barros, W. P.; Teixeira, A. P. C.; do Nascimento, G. M.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O. Estudo da interação seletiva entre nanotubos de carbono de parede simples e o polímero de coordenação teterobimetálico $[\text{MnCu}(\text{opba})]_n$. *XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química* **2015**, Belo Horizonte.
11. Costa, A. M. C.; Stumpf, H. O.; Lorençon, E.; **do PIM, W. D.** Nanotubos de titanato modificados com um complexo metalo-orgânico de cobre(II): potencial atividade catalítica em reações de oxidação. *XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química*, **2015**, Belo Horizonte.
12. **do Pim, W. D.**; Silva, I. F.; do Nascimento, G. M.; Barros, W. P.; Teixeira, I. F.; Teixeira, A. P. C.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O. Preparation of single-walled carbon nanotube composite using copper-manganese oxamate complex. *5th Latin American*

Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry (5° Simposio Latinoamericano de Química de Coordinación y Organometálica), 2015, Angra dos Reis.

13. Faria, É. N.; **do Pim, W. D.**; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Stumpf, H. O.; PEREIRA, C. L. M. Controle da dimensionalidade de sistemas contendo cobalto(II) e um ligante flexível do tipo oxamato. *38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia.*
14. Mariano, L. S.; do Pim, W. D.; Stumpf, H. O.; Martins, F. T.; Doriguetto, A. C.; Marinho, M. V. Preparação e caracterização de uma nova rede polimérica bimetálica contendo Ni^{II}/K^I e o ânion 1,3-fenilenobis(oxamato). *39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia.*