

Universidade Federal de Juiz de Fora

Instituto De Ciências Exatas

Departamento De Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“Síntese e Caracterização de Precursores e
Magnetos Moleculares contendo Ligantes do Tipo
Oxamato”**

Heber Silas Pires

Orientador: Prof^a. Dr^a. Cynthia Lopes Martins Pereira

Co-Orientador: Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso

Dissertação apresentada ao
departamento de Química da
Universidade Federal de Juiz de Fora
como parte dos requisitos necessários
para a obtenção do título de Mestre em
Química

Juiz de Fora – Janeiro de 2008

**Síntese e Caracterização de Precursores e Magnetos Moleculares
contendo Ligantes do Tipo Oxamato**

Dissertação apresentada ao departamento de
Química da Universidade Federal de Juiz de
Fora como requisito parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cynthia Lopes Martins
Pereira.

Co-Orientador: Prof. Dr. Emerson Fernandes
Pedroso

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

Minas Gerais

2007

2007	Pires, Heber Silas Síntese e Caracterização de Precursores e Magnetos Moleculares contendo Ligantes do Tipo Oxamato- Juiz de Fora : UFJF/ ICE/ Química
------	---

À toda minha família, que
nunca deixou de me apoiar em todos
instantes e a todos que querem ver
o meu bem

AGRADECIMENTOS

Através destas letras, venho agradecer primeiramente a Deus por tudo que ele permitiu acontecer até aqui, por tudo que aprendi, embora não saiba tudo e por todo trabalho realizado. Agradecer aos meus pais e irmãos que muito me incentivaram nos momentos de cansaço e fadiga e à minha comunidade cristã com a qual convivo por todo apoio.

Quero agradecer aos meus orientadores Cynthia Lopes Martins Pereira (UFJF) e Emerson Fernandes Pedroso (CEFET-MG, BH) pela paciência, orientação, pelos conhecimentos difundidos e ao professor Humberto Osório Stumpf (UFMG) que cede materiais e grande contribuição na realização deste trabalho.

Agradeço aos professores responsáveis pelo LAB-2 que são a professora Ana Paula (UFJF) e a professora Mônica de Lourdes (UFJF) pela disposição de material e equipamentos.

Agradeço aos coordenadores da pós-graduação Ana Paula, Maria Auxiliadora Matos e Mauro Vieira (Orgânica) e à funcionária Simone que sempre me atendeu cordialmente.

Agradeço em especial à Alice pelos momentos de apoio, descontração e também por ceder as chaves do almoxarifado mesmo quando estava mais atarefada.

À professora Maria Irene (UFMG), Rochel M. Lago (UFMG), Flávia Cristina C. Moura (UFOP) pelas análises TG, DTA e DSC.

Ao professor Marcelo Knobel e Dr. Wallace Nunes (UNICAMP), além do professor Miguel A. Novak (UFRJ) pelas medidas magnéticas.

Ao professor Nivaldo Speziali pelas medidas de difração de raios X de pó.

Agradeço aos colegas do LAB-2, especialmente à Juliana do bairro Nova Era, com a qual trabalhei por muito tempo, discutíamos bastante sobre nosso conteúdo de trabalho, pelos momentos de descontração e cuidados mútuos. À Fernanda e a Gláucia que chegaram logo depois da Juliana e me ajudaram em algumas atividades, a Marinez agora aluna de mestrado. Ao Guilherme do LAB-2, bastante engraçado e que agora é orientado de iniciação científica da professora Ana Paula. Do LAB-2 tem ainda a Carol e seu namorado 'passarinho' que no começo do curso me mostraram onde ficavam os materiais e instrução no uso do roto-vapor. Heveline, que esteve pouco no LAB-2 pelas idéias que passou sobre RMN de platina.

Aos colegas Maurício Frotta pelas discussões de conteúdos e amizade, Roberta e à Cristiane que me deram dicas como o 'tamanho' dos painéis.

Ao Gustavo que me ajudou na confecção dos espectros de ressonância magnética e também ao Cadu, Carlos Eduardo o qual sempre que possível auxiliava no uso dos equipamentos de IV e UV.

À Vanessa End, Aluna do professor Luiz Fernando e Renata (raios X), também sempre disposta a trocar informações e auxílio nas espectroscopias e pela amizade. Tem ainda o Betinho que me auxiliou no uso da mufla.

À Vanda Marinho, aluna da professora Flávia Cavaliere (UFJF), muito atenciosa e disposta com quem troquei informações, diálogo, amizade e apoio.

Aos alunos do professor Alexandre Leitão Deise Gomes e Rafael, pelo papo de quântica.

Ao Gedair técnico de laboratório que nunca negou qualquer auxílio. Aos técnicos Fernando, Serginho e Hilda pelos materiais cedidos.

Ao Fernando, aluno do professor Marcone (analítica), pela amizade e aos demais colegas de analítica com quem tenho contatos agradáveis.

Agradeço à professora Mireille pelo auxílio em RMN e pela tradução de alguns termos na língua francesa. Aos professores Renato e Dora, pelas informações sobre TG. Tentei me lembrar de todos e peço desculpa se não citei o nome de qualquer pessoa com quem tenha convivido mesmo que por poucos momentos, mas que participaram de momentos importantes do meu cotidiano na UFJF.

Agradeço a todos os professores que assim o foram desde a minha graduação, alguns não estão mais trabalhando aqui como a professora Maria do Carmo (Analítica) e que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação e chegada até aqui.

São estes meus agradecimentos.

Tudo que te vier à mão para
fazer, faça conforme as tuas forças...

Eclesiastes 9:10.

SUMÁRIO

I – Resumo	viii
II – Abstract	ix
III – Lista de abreviaturas, siglas e símbolos	x
IV – Estruturas dos ligantes	xi
V – Lista de Figuras	xii
VI - Lista de Tabelas	xvi
Capítulo I – Introdução e objetivos	1
I.1- Magnetos moleculares.....	2
I.2- Estratégias gerais para obtenção de magnetos moleculares.....	7
I.3- Referências.....	11
Capítulo II – Técnicas experimentais	13
II.1- Técnicas de cristalização.....	14
II.1.1- Evaporação lenta.....	14
II.1.2- Difusão lenta.....	15
II.2- Técnicas utilizadas para a síntese dos compostos.....	16
II.2.1- Sistema de refluxo.....	16
II.2.2- Sistema de destilação.....	17
II.3- Técnicas de caracterização.....	18
II.3.1- Análise elementar.....	18
II.3.2- Espectroscopias de absorção na região do infravermelho e ultravioleta-visível.....	19
II.3.3 - Ressonância magnética nuclear para próton RMN- ¹ H e carbono RMN- ¹³ C.....	19
II.3.4 - Análises térmicas.....	19
II.3.5 – Faixa de fusão e/ou decomposição (PF) e testes de solubilidade.....	19
II.3.6 – Difração de raios-X de pó.....	20
II.4- Medidas magnéticas.....	20
II.4.1- Medidas magnéticas em campo estático (dc).....	20
II.4.2- Medidas magnéticas em campo alternado (ac).....	25
II.5- Sistema de unidades utilizado.....	26
II.6- Referências.....	27

Capítulo III – Síntese e caracterização dos ligantes.....	28
III.1- Introdução.....	29
III.2- Síntese e caracterização dos ligantes.....	30
III.2.1- Síntese do ligante <i>N</i> -(2-piridil)oxamato de etila.....	30
III.2.2- Síntese do ligante <i>N</i> -(3-piridil)oxamato de etila	31
III.2.3- Síntese do ligante <i>N</i> -(4-piridil)oxamato de etila.....	32
III.2.4- Caracterização dos ligantes.....	33
III.3- Discussão dos resultados.....	40
III.4- Conclusões.....	42
III.5- Referências.....	44
CAPÍTULO IV – Síntese e caracterização dos precursores.....	45
IV.1- Introdução.....	46
IV.2- Síntese e caracterização dos precursores contendo o cátion Me_4N^+ 46	
IV.2.1- Síntese do precursor $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{OPy})_2]$	46
IV.2.2- Síntese do precursor $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{MPy})_2]$	48
IV.2.3- Síntese do precursor $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{PPy})_2]$	49
IV.2.4- Caracterização dos precursores contendo o cátion Me_4N^+	50
IV.3- Síntese e caracterização de um precursor contendo o cátion Na^+	58
IV.3.1- Síntese do precursor $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{MPy})_2]$	58
IV.4- Discussão relativa à síntese e caracterização dos precursores.....	63
IV.5- Conclusão.....	64
IV.6- Referências.....	66
Capítulo V – Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas das	
cadeias.....	67
V.1- Introdução.....	68
V.2- Síntese e caracterização da cadeia $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CoCuOPy)...69	
V.3- Síntese e caracterização da cadeia $\text{CoCu}(\text{MPy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CoCuMPy)...71	
V.4- Síntese e caracterização da cadeia $\text{CoCu}(\text{PPy})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (CoCuPPy)....73	
V.5- Estudo das propriedades magnéticas das cadeias CoCuOPy , CoCuMPy e CoCuPPy	76
V.5.1- Propriedades magnéticas da cadeia CoCuOPy	76
V.5.2- Propriedades magnéticas da cadeia CoCuMPy	80
V.5.3- Propriedades magnéticas da cadeia CoCuPPy	82
V.6- Discussão dos resultados.....	84
V.7- Conclusão.....	89

V.8- Referências.....	90
Conclusões Finais e Perspectivas -	91
Anexos -	95
Anexos A – Complementos do Capítulo III.....	96
Anexos B – Complementos do Capítulo IV.....	98
Anexos C- Complementos do Capítulo V.....	99
Anexos D- Trabalhos publicados em anais de eventos.....	104

I - RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de três ligantes, *N*-(2-piridil)oxamato de etila (OPy), *N*-(3-piridil)oxamato de etila (MPy) e *N*-(4-piridil)oxamato de etila (PPy). Estes ligantes contêm pontes do tipo oxamato e encontram-se descritos na literatura; são isômeros e apresentam algumas propriedades em comum, como por exemplo, solubilidade.

A partir destes ligantes, quatro novos precursores foram sintetizados e caracterizados, três deles contendo cátions tetrametilamônio, $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{OPy})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (MeCuOPy), $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{MPy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MeCuMPy) e $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{PPy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MeCuPPy), e um contendo o cátion sódio em sua composição, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{MPy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (NaCuMPy).

Usando estes precursores, três cadeias inéditas foram obtidas, sendo elas $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CoCuOPy), $\text{CoCu}(\text{MPy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CoCuMPy) e $\text{CoCu}(\text{PPy})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (CoCuPPy). As cadeias são insolúveis na maioria dos solventes orgânicos e inorgânicos, decompondo-se em soluções ácidas. As propriedades magnéticas também foram investigadas sendo que os resultados indicaram que as cadeias comportam-se como sistemas magnéticos unidimensionais.

Todos os compostos obtidos neste trabalho foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do IV e solubilidade. Os ligantes também foram caracterizados por ponto de fusão e ressonância magnética nuclear para carbono (RMN- ^{13}C) e hidrogênio (RMN- ^1H). Para os precursores, foi também utilizada espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível. Para a determinação do número de moléculas de solvente, no caso dos precursores e das cadeias, foi utilizada análise térmica.

Palavras-chave: ligantes do tipo oxamato, compostos de coordenação, magnetos moleculares, cobre, cobalto.

II - ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of three ligands, ethyl *N*-(2-pyridyl)oxamate (OPy), ethyl *N*-(3-pyridyl)oxamate (MPy) and ethyl *N*-(4-pyridyl)oxamate (PPy). These ligands have oxamato bridges and are described in the literature; they are isomers and present some properties in common, for example, solubility.

From these ligands, four novel precursors have been synthesized and characterized, three of them containing tetramethylammonium cations (Me_4N^+), $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{OPy})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (MeCuOPy), $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{MPy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MeCuMPy) and $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{PPy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MeCuPPy), and one containing the Na^+ cation in its composition, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{MPy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (NaCuMPy).

Using these precursors, three new chains have been obtained, $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CoCuOPy), $\text{CoCu}(\text{MPy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CoCuMPy) and $\text{CoCu}(\text{PPy})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (CoCuPPy). The chains are insoluble in most organic and inorganic solvents, decomposing in diluted acid solutions. The magnetic properties have been also investigated. The results indicated that the chains behave as one-dimensional magnetic molecular systems.

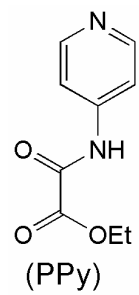
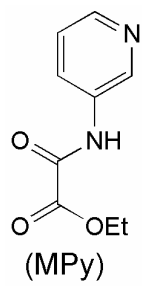
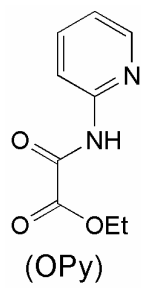
All compounds obtained in this work were characterized by elemental analysis, vibrational spectroscopy (IR) and solubility. The ligands were characterized also by melting point and nuclear magnetic resonance for carbon (NMR- ^{13}C) and hydrogen (NMR- ^1H). For the precursors, UV-Vis spectroscopy was used. To determine the number of solvent molecules in precursors and chains, thermal analysis has been used.

Keywords: oxamato ligands, coordination compounds, molecule-based magnets, copper, cobalt.

III – LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

χ	Susceptibilidade magnética
ε	Absortividade molar ou coeficiente de extinção
ac	Corrente alternada
Acet	Acetona
CH ₃ CN	Acetonitrila
CoCuOPy	CoCu(OPy) ₂ .7H ₂ O
CoCuMPy	CoCu(MPy) ₂ .6H ₂ O
CoCuPPy	CoCu(PPy) ₂ .4H ₂ O
dc	Corrente direta
DMSO	Dimetilsulfóxido
d-d	Transição eletrônica entre os orbitais d
EtOH	Etanol
Éter	Éter etílico
Hz	Unidade de frequência, Hertz
H	Campo magnético
IV	Infravermelho
J_{ab}	Acoplamento entre núcleos em RMN
MPy	<i>N</i> -(3-piridil)oxamato de etila
MetOH	Metanol
MeCuOPy	[Me ₄ N] ₂ [Cu(OPy) ₂].9H ₂ O
MeCuMPy	[Me ₄ N] ₂ [Cu(MPy) ₂].2H ₂ O
MeCuPPy	[Me ₄ N] ₂ [Cu(PPy) ₂].4H ₂ O
M	magnetização
K	Kelvin
Me ₄ N ⁺	Cátion tetrametilamônio
NaCuMPy	Na ₂ [Cu(MPy) ₂].4H ₂ O
Opy	<i>N</i> -(2-piridil)oxamato de etila
Oe	Oersted
PPy	<i>N</i> -(4-piridil)oxamato de etila
PF	Faixa de fusão ou ponto de decomposição
RMN- ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (próton)
RMN- ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono
TG	Termogravimétrica
T _c	Temperatura crítica
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

IV- ESTRUTURAS DOS LIGANTES



V – Lista de Figuras

Figuras do Capítulo I

- Figura I.1-** Esquema da estrutura molecular: a) radical *p*-nitrofenil nitronil-nitróxido; b) sal condutor de transferência de carga [TTF]⁺[TCNQ]⁻.....3
- Figura I.2-** a) Representação esquemática da estrutura do acetato de Mn₁₂. O anel externo compreende oito íons Mn³⁺ (círculos grandes com listas transversais), cada um com spin S = 2. O tetraedro interno contém quatro íons Mn⁴⁺ (círculos grandes quadriculados), cada um com spin S = 3/2; b) Curva de histerese de Mn₁₂ obtida a 2,1 K.....4
- Figura I.3 -** Esquema da estrutura molecular da cadeia MnCu(pba)(H₂O)₃.2H₂O.....5
- Figura I.4-** a) Vista da célula unitária de [Co(hfac)₂(NITPhOMe)], onde as esferas escuras representam os átomos de cobalto. NITPhOMe = 4-metoxifenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido; b) histerse do mesmo composto em três temperaturas.....6
- Figura I.5-** Passos hipotéticos dentro do raciocínio lógico para obtenção de novos materiais magnéticos moleculares.....8
- Figura I.6-** Esquema de comportamento magnético: a) ferromagnetismo; b) antiferromagnetismo; c) ferrimagnetismo.....8
- Figura I.7-** Esquema representativo de uma rede de cadeias [CuCo] controladas por interações intermoleculares. (a) Controle da separação entre cadeias por ligações de hidrogênio; (b) controle da separação entre cadeias por coordenação. As letras A e D indicam que A é um receptor de prótons enquanto D é um doador e M é metal...10

Figuras do Capítulo II

- Figura II.1 –** Placa de Petri utilizada em um experimento de evaporação.....14
- Figura II.2 –** Esquema de uma difusão lenta em tubo em H.....15
- Figura II.3 –** Esquema de um sistema de refluxo.....16
- Figura II.4 –** Esquema de uma torre de destilação para secagem de solventes.....17
- Figura II.5-** Esquema de um sistema: a) multi-domínio antes do deslocamento da barreira de Bloch (desmagnetizado); b) monodomínio após deslocamento da barreira de Bloch (magnetizado); m e M representam as magnitudes do vetor momento magnético.....24

Figuras do Capítulo III

Figura III.1- Esquema estrutural de uma ponte do tipo oxamato onde R representa um anel piridínico.....	29
Figura III.2- Esquema de obtenção do ligante <i>N</i> -(2-piridil)oxamato de etila.....	30
Figura III.3- Esquema de obtenção do ligante <i>N</i> -(3-piridil)oxamato de etila.....	31
Figura III.4- Esquema de obtenção do ligante <i>N</i> -(4-piridil)oxamato de etila.....	32
Figura III.5- Espectro de ressonância magnética de próton para o ligante OPy.....	33
Figura III.6- Espectro de ressonância magnética de carbono para o ligante OPy....	35
Figura III.7- Espectro qualitativo de absorção na região do IV para os ligantes OPy, MPy e PPy.....	39

Anexos

Figura A.1- Espectro de ressonância magnética de próton para o ligante MPy.....	96
Figura A.2- Espectro de ressonância magnética de carbono para o ligante MPy....	96
Figura A.3- Espectro de ressonância magnética de próton para o ligante PPy.....	97
Figura A.4- Espectro de ressonância magnética de carbono para o ligante PPy.....	97

Figuras do Capítulo IV

Figura IV.1- Esquema de obtenção do precursor bis[<i>N</i> -(2-piridil)oxamato]cuprato(II) de tetrametilamônio.....	47
Figura IV.2- Esquema de obtenção do precursor bis-[<i>N</i> -(3-piridil)oxamato]cuprato(II) de tetrametilamônio.....	48
Figura IV.3- Esquema de obtenção do precursor bis-[<i>N</i> -(4-piridil)oxamato]cuprato(II) de tetrametilamônio.....	49
Figura IV.4- Curvas TG e DTA para o precursor MeCuOPy.9H ₂ O.....	51
Figura IV.5- Curvas TG e DTA para o precursor MeCuMPy.2H ₂ O.....	52
Figura IV.6- Curvas TG e DTA para o precursor MeCuPPy.4H ₂ O.....	53
Figura IV.7- Espectros de absorção na região de 400 a 900 nm para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy.....	54
Figura IV.8- Espectros de absorção na região de 200-800 nm para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy.....	55
Figura IV.9- Espectro qualitativo de absorção na região do IV para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy.....	56
Figura IV.10- Esquema de obtenção do precursor bis-[<i>N</i> -(3-piridil)oxamato]cuprato(II) de sódio.....	58

Figura IV.11- (a) Curvas TG e DTG para o precursor $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{MPy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) Curva DSC para o precursor $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{MPy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60
Figura IV.12- Espectro de absorção na região de 400-900 nm para NaCuMPy	60
Figura IV.13- Espectro de absorção na região do IV para NaCuMPy	61
Anexos	
Figura B.1- Espectro de absorção na região de 200-900 nm para NaCuMPy	99

Figuras do Capítulo V

Figura V.1- Coordenação de um íon cobalto(II) através dos oxigênios periféricos de um precursor contendo pontes do tipo oxamato. O grupo R pode ser um grupo alifático ou aromático.....	68
Figura V.2- Esquema de obtenção da cadeia CoCuOPy	69
Figura V.3- Curvas TG e DTA para a cadeia $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas em atmosfera de ar.....	70
Figura V.4- Esquema de obtenção da cadeia CoCuMPy	71
Figura V.5- Curvas TG e DTG para a cadeia $\text{CoCu}(\text{MPy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtidas em atmosfera de N_2	72
Figura V.6- Esquema de obtenção da cadeia CoCuPPy	73
Figura V.7- Curvas TG e DTA para a cadeia $\text{CoCu}(\text{PPy})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtida em atmosfera de ar sintético.....	74
Figura V.8- Espectro de absorção na região do IV para as cadeias CoCuOPy , CoCuMPy e CoCuPPy	75
Figura V.9- Curva da magnetização molar em função da temperatura para o composto $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $H = 1000 \text{ Oe}$	77
Figura V.10- Curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura para o composto $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $H = 1000 \text{ Oe}$	77
Figura V.11- Curva de histerese magnética para a cadeia $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $T = 2 \text{ K}$	78
Figura V.12- Curva de suscetibilidade molar em função da temperatura para vários valores de frequência de campo alternado para o composto $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $H_{ac} = 4 \text{ Oe}$	79
Figura V.13- Curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura para o composto $\text{CoCu}(\text{MPy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $H = 1000 \text{ Oe}$	80
Figura V.14- Curva de histerese magnética para a cadeia $\text{CoCu}(\text{MPy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $T = 1,8 \text{ K}$	81

Figura V.15- Curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura para o composto $\text{CoCu}(\text{PPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $H = 1000 \text{ Oe}$	82
Figura V.16- Curva de histerese magnética para a cadeia $\text{CoCu}(\text{PPy})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. $T = 2\text{K}$	83
Figura V.17- Ampliação da região de -5 a 5 kOe da curva de histerese magnética para a cadeia $\text{CoCu}(\text{PPy})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. $T = 2 \text{ K}$	84
Figura V.18- Representação esquemática da estrutura dos spins de duas cadeias.....	88
Anexos	
Figura C.1- Curva da magnetização em função do campo para CoCuOPy . $T = 2\text{K}$	99
Figura C.2- Curva da magnetização em função da temperatura para CoCuMPy . $H = 1000 \text{ Oe}$	100
Figura C.3- Curva da magnetização em função da do campo para CoCuMPy . $T = 2\text{K}$	100
Figura C.4- Curvas de suscetibilidade real e imaginária sob diversas freqüências de campo aplicado em função da temperatura para a cadeia $\text{CoCu}(\text{MPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $H_{ac} = 8 \text{ Oe}$	101
Figura C.5- Curva da magnetização em função da temperatura para CoCuPPy . $H = 1000 \text{ Oe}$	101
Figura C.6- Difratoograma de raios X de pó para a cadeia CoCuOPy	102
Figura C.7- Difratoograma de raios X de pó para a cadeia CoCuMPy	103
Figura C.8- Difratoograma de raios X de pó para a cadeia CoCuPPy	103

VI - Lista de Tabelas

Tabelas do Capítulo II

Tabela II.1- Unidades utilizadas segundo o sistema cgs-emu.....	26
--	----

Tabelas do Capítulo III

Tabela III.1- Análise elementar para o ligante OPy	30
Tabela III.2- Análise elementar para o ligante MPy	31
Tabela III.3- Análise elementar para o ligante PPy	32

Tabela III.4- Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹ H para o ligante OPy.....	34
Tabela III.5- Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹³ C para o ligante OPy.....	35
Tabela III.6- Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹ H para o ligante MPy.....	36
Tabela III.7- Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹³ C para o ligante MPy.....	37
Tabela III.8- Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹ H para o ligante PPy.....	38
Tabela III.9- Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹³ C para o ligante PPy.....	38
Tabela III.10- Tentativas de atribuição das principais freqüências de absorção na região do IV dos ligantes OPy, MPy e PPy	40
Tabela III.11- Atribuições de algumas das principais bandas IV para os ligantes OPy, MPy e PPy.....	42
Anexo	
Tabela A.1- Solubilidade dos ligantes OPy, MPy e PPy em alguns solventes.....	98

Tabelas do Capítulo IV

Tabela IV.1- Análise elementar para o composto MeCuOPy.....	48
Tabela IV.2- Análise elementar para o precursor MeCuMPy.....	49
Tabela IV.3- Análise elementar para o precursor MeCuPPy.....	50
Tabela IV.4 – Dados de espectrometria de absorção na região de 400 a 900 nm para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy.....	55
Tabela IV.5- Tentativa de atribuição das principais bandas IV para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy.....	57
Tabela IV.6- Análise elementar para o precursor NaCuMPy.....	59
Tabela IV.7- Atribuições das principais bandas IV para NaCuMPy.....	62

Anexos

Tabela B.1 - Solubilidade dos precursores MeCuOPy, MeCuMPy, MeCuPPy e NaCuPPy em alguns solventes.....	98
Tabela B.2 – Dados da espectrometria de absorção na região do UV-Visível para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy.....	98
Tabela B.3 – Dados da espectrometria de absorção na região do UV-Visível para o precursor NaCuMPy.....	99

Tabelas do Capítulo V

Tabela V.1- Análise elementar para a cadeia CoCuOPy.....	69
Tabela V.2- Análise elementar para a cadeia CoCuMPy.....	71

Tabela V.3- Análise elementar e ponto de decomposição para a cadeia CoCuPPy.....	73
Tabela V.4- Atribuições das principais bandas IV para as cadeias CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy.....	76
Tabela V.5- Dados de magnetismo para as cadeias CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy.....	87
Anexos	
Tabela C.1- Solubilidade das cadeias CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy em alguns solventes.....	102
Tabela C.2- Decomposição das cadeias CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy em algumas soluções diluídas de ácidos inorgânicos.....	102

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

Ao ouvir a palavra magnetismo é comum pensar nos pequenos ímãs grudados na porta das geladeiras ou mesmo nas questionáveis terapias magnéticas^[1]. Podemos lembrar ainda do magnetismo da Terra e da importância da bússola^[2] na história das navegações.

O magnetismo, dentre outros conceitos, é um ramo da física que está incumbido de estudar propriedades de sistemas magnéticos, e está associado também com o fenômeno através do qual um objeto atrai um outro.

De modo geral, os materiais magnéticos estão presentes em nosso dia-a-dia sendo assim fundamentais para a tecnologia moderna. Forças magnéticas fazem funcionar os motores e alto-falantes que convertem energia elétrica em movimento e som, seja em casa, no carro ou no trabalho. Também permitem visualizar o interior do corpo (ressonância magnética), fazem levitar trens de alta velocidade, captam sons e imagens do ar para o rádio ou televisão, gravam e lêem informações em fitas de áudio e vídeo, discos rígidos de computador, além de cartões magnéticos utilizados em bancos. Como se não bastasse, tais forças atuam ainda em geradores e transformadores para fornecer eletricidade para casas e indústrias.

I.1- Magnetos Moleculares

Os materiais magnéticos comercialmente empregados, denominados de magnetos clássicos, são constituídos basicamente de metais de elementos de transição, suas ligas e óxidos. As ferrites mais empregadas, obtidas por processo de sinterização, podem ser citadas já que são óxidos de bário e ferro ($\text{BaO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$) e estrôncio e ferro ($\text{SrO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$) que fazem parte do conjunto das cerâmicas magnéticas^[3]. Com o crescente avanço tecnológico, tem surgido a necessidade de se substituir estes materiais por compostos que não apresentem certos inconvenientes como, por exemplo, condutividade elétrica, forte absorção de luz e densidade elevada.

Há aproximadamente duas décadas, os pesquisadores que trabalhavam em magnetoquímica^[4], cujo propósito é investigar estruturas de substâncias por métodos baseados em fenômenos magnéticos, começaram a perceber que compostos de coordenação poderiam apresentar propriedades de interesse em aplicações que requeriam campos magnéticos permanentes ou não. A partir destas idéias foi possível a obtenção dos primeiros magnetos moleculares, que são sistemas moleculares capazes de apresentar propriedades magnéticas similares aos

magnetos clássicos, como efeitos de memória magnética^[4], porém com algumas vantagens tais como solubilidade, supercondutividade, biocompatibilidade e transparência à luz, propriedades estas raramente encontradas em magnetos clássicos.

Os magnetos moleculares podem ou não conter íons ou átomos metálicos. Seu magnetismo é devido tanto a um metal quanto a um não metal e são formados por moléculas isoladas ou por polímeros uni-, bi-, ou tri-dimensionais, que sejam portadores de momento magnético. Dependendo da estratégia adotada para sua obtenção, estes magnetos podem ser agrupados em diferentes famílias. Serão apresentadas algumas delas como:

- Compostos puramente orgânicos;
- Compostos de transferência de carga;
- Clusters*;
- Sistemas estendidos contendo íons metálicos.

Compostos de transferência de carga e puramente orgânico

Alguns compostos magnéticos moleculares pertencentes a uma série de radicais muito estudadas utilizam como precursor estruturas do tipo nitróxido^[5a]. O precursor do gênero é o radical *p*-nitrofenil nitronil nitróxido. Este composto puramente orgânico representado na Figura I.1a apresenta temperatura de ordenamento magnético T_c à aproximadamente 0,6 K.

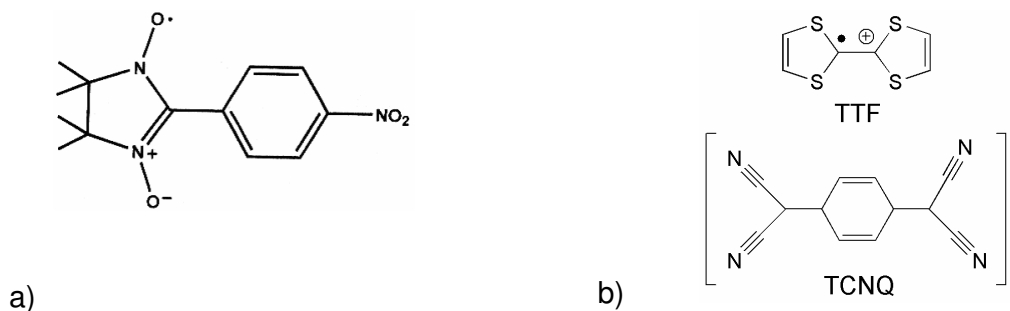


Figura I.1- Esquema da estrutura molecular: a) radical *p*-nitrofenil nitronil-nitróxido; b) sal condutor de transferência de carga [TTF]⁺[TCNQ]⁻.

Outros tipos de radicais orgânicos apresentam propriedades interessantes, como os cátions radicalares derivados do tetratiofulvaleno que são bons exemplos. A partir deste cátion é possível a obtenção de supercondutores orgânicos^[6]. O sal de transferência de carga contendo o cátion radicalar tetratiofulvaleno [TTF] e o ânion

tetraciano-*p*-quinodimetano [TCNQ] é paramagnético até uma temperatura crítica, a partir da qual manifesta supercondutividade.

Ambos compostos mencionados na Figura I.1 apresentam elétrons desemparelhados nos orbitais *p* que possuem momento magnético resultante da movimentação da carga em torno do próprio centro e momento angular, resultante do movimento orbital desta carga em torno do núcleo atômico. Estes momentos combinados conferem as propriedades magnéticas manifestada por estes e vários outros compostos.

Clusters

Clusters são agregados formados por vários centros metálicos. A denominação correta é dada apenas para agregados onde existam ligações metal-metal. Com o aumento do interesse por moléculas compostas por vários íons metálicos, este termo está sendo utilizado para denominar também moléculas que não contenham este tipo de ligação.

Em 1992 ^[5b], o grupo do Professor Gatteschi e seus colaboradores, utilizando a estratégia “*bottom up*” e o acetato como ponte entre íons metálicos, descobriu que uma molécula contendo doze íons manganês (cf. Figura I.2a)^[7], denominada “acetato de Mn₁₂” (Mn₁₂Ac), [Mn₁₂O₁₂(O₂CCH₃)₁₆(H₂O)₄] \cdot 4H₂O \cdot 2CH₃COOH apresenta propriedades magnéticas interessantes.

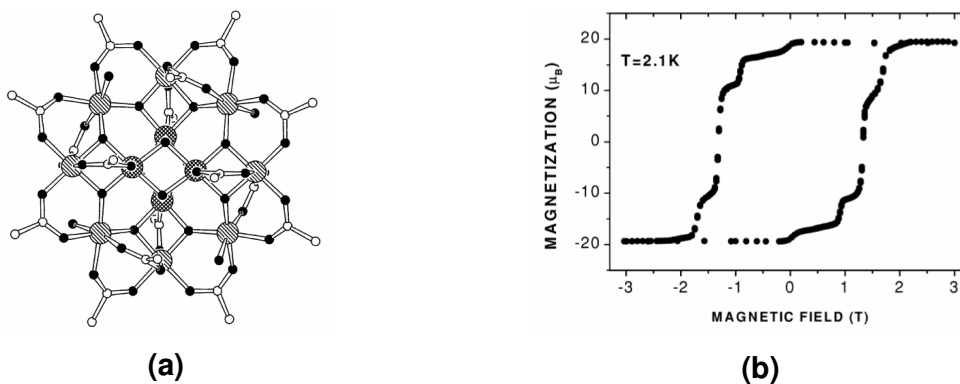


Figura I.2- a) Representação esquemática da estrutura do acetato de Mn₁₂. O anel externo compreende oito íons Mn³⁺ (círculos grandes com listas transversais), cada um com spin *S* = 2. O tetraedro interno contém quatro íons Mn⁴⁺ (círculos grandes quadriculados), cada um com spin *S* = 3/2; b) Curva de histerese de Mn₁₂ obtida a 2,1 K.

O composto é constituído por 12 íons manganês, sendo que quatro são tetravalentes Mn(IV) e arranjos como um tetraedro, e ao redor deste tetraedro forma-se um outro anel onde se encontram oito íons Mn (III) arranjos como um anel. Os spins entre estas espécies de diferentes número de oxidação estão acoplados antiferromagneticamente (oposição entre os spins). Por este motivo a diferença do produto entre oito íons manganês com spin igual a 2 e quatro manganês com spin igual a 3/2 gera um saldo de spin resultante (S) igual a dez. O composto exibe relaxação lenta da magnetização a baixas temperaturas (da ordem de meses a 2 K). Estas moléculas estão isoladas magneticamente uma das outras de forma a não apresentam ordenamento magnético tridimensional, comportando-se como um nanomagneto ou "*single-molecule magnet*" (SMM). Se este composto for magnetizado pela aplicação de um campo magnético ele reterá esta magnetização por meses. Cada molécula dá origem a uma curva de histerese (magneto duro), conforme pode ser vista na Figura 1.2b, que é a condição para armazenamento de informação magnética.

Sistemas estendidos contendo íons metálicos

Os compostos estendidos contendo metais de transição são baseados na utilização de ligantes orgânicos que operam como pontes entre centros metálicos. Estas pontes têm a capacidade de coordenar a duas ou mais unidades metálicas. A interação dos spins transmitida pela ponte é prevista com base em cálculos e modelos teóricos, bastando saber quais são os orbitais que contém os elétrons desemparelhados (orbital magnético)^[8]. Muitos trabalhos foram desenvolvidos utilizando pontes como cianeto, que geram compostos estruturalmente tridimensionais, como por exemplo o azul da prússia^[9], e pontes do tipo oxalato, responsáveis pelas interações entre spins de centros metálicos.

Em 1986, foi sintetizada a cadeia MnCu(pba)(H₂O)₃.2H₂O, pioneira de uma estratégia que consiste da intercalação de diferentes íons metálicos utilizando como ponte molecular o ligante 1,3-propilenobis(oxamato) (cf. Figura 1.3).

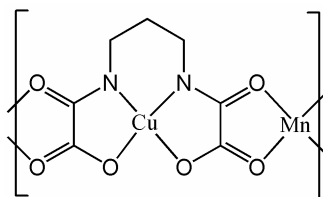


Figura 1.3 - Esquema da estrutura molecular da cadeia MnCu(pba)(H₂O)₃.2H₂O.

Este composto quando magnetizado apresenta uma temperatura de transição (T_N) de uma fase paramagnética para outra antiferromagnética, com ordenamento do tipo antiferromagnético de seus momentos magnéticos.

Recentemente, o mesmo fenômeno de relaxação da magnetização observado para o composto “acetato de Mn12” (Mn12Ac) foi observado pela mesma equipe do Professor Gatteschi e seus colaboradores e pela primeira vez em um composto molecular magnético unidimensional (cadeia) constituído por nanoespiras isoladas, a cadeia $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$ (conforme Figura I.4a), também denominada “*Single Chain Magnet*” (SCM) ou nanoespira^[10]. Este composto também apresentou efeitos de histerese (cf. Figura I.4b) sem evidências de ordenamento magnético tridimensional. A princípio, devido à presença de histerese, o composto que é um nanofio magnético pode ser utilizado para armazenagem de dados magnéticos.

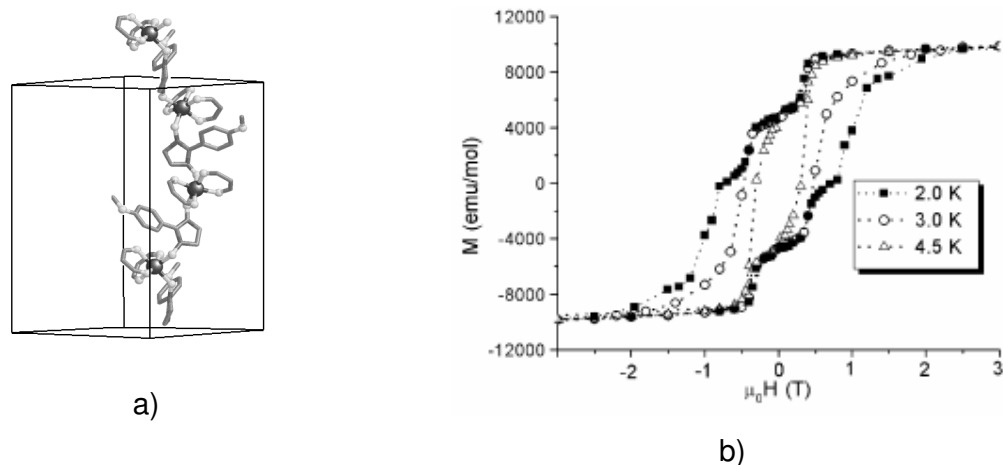


Figura I.4- a) Vista da célula unitária de $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$, onde as esferas escuras representam os átomos de cobalto. NITPhOMe = 4-metoxifenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido; b) histerese do mesmo composto em três temperaturas.

Os compostos magnéticos que serão apresentados neste trabalho são essencialmente obtidos por meio da mesma estratégia utilizada obtenção dos sistemas estendidos apresentados, conforme se verá no capítulo V.

I.2- Estratégias Gerais para obtenção de Magnetos Moleculares

Um dos desafios dentro desta linha de pesquisa interdisciplinar consiste em se planejar sistemas essencialmente moleculares que exibam propriedades magnéticas previsíveis.

O interesse maior no ramo da magnetoquímica é a utilização da química convencional em solução para a montagem de estruturas moleculares contendo a diversidade das propriedades das substâncias inorgânicas, orgânicas e metálicas.

Para o *design* de sistemas moleculares com comportamento magnético esperado, é necessário usar estratégias (cf. Figura 1.5) que derivam do conhecimento básico mecanístico do fenômeno. Todo processo é fundamentado no conhecimento teórico, através do qual são levantadas hipóteses a partir da observação das propriedades exibidas por sistemas químicos já obtidos. A partir da teoria e considerando a cinética, reatividade e a termodinâmica do processo, parte-se para a síntese destes sistemas moleculares. A caracterização do produto obtido por meio de técnicas espectroscópicas, difratométricas, quando for o caso, e analíticas determinam se a síntese foi bem sucedida. Caso o resultado não tenha sido promissor, pode-se retornar à teoria, levantar novas hipóteses e realizar uma nova síntese. O sucesso do processo com obtenção do produto de interesse conduz ao estudo de propriedades diversas do sistema obtido. O estudo destas propriedades leva a aquisição de modelos para descrever o comportamento fenomenológico observado ou pode induzir a realização de novas sínteses cujas alterações se baseiam na teoria, segundo o interesse químico. A teoria pode supor modelos para propriedades ainda não observadas e ainda alimentar o levantamento de hipótese para realização de novas sínteses e obtenção de novos sistemas magnéticos moleculares.

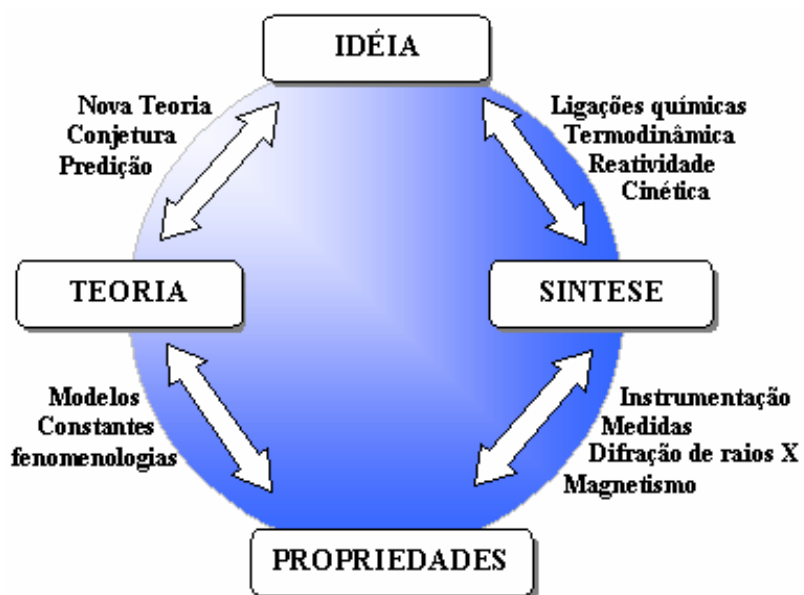


Figura I.5- Passos hipotéticos dentro do raciocínio lógico para obtenção de novos materiais magnéticos moleculares.

As estratégias se diversificam também na forma como os spins são alinhados. As principais formas de alinhamento são baseadas no ferromagnetismo, com alinhamento paralelo entre os spins, e no antiferromagnetismo, com alinhamento antiparalelo entre os spins, sendo estes de mesma magnitude conforme a Figura. I.6a e I.6.b, respectivamente.

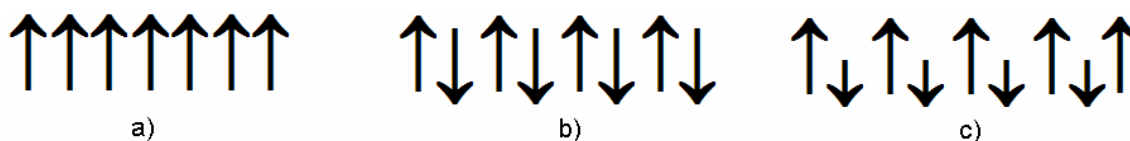


Figura I.6- Esquema de comportamento magnético: a) ferromagnetismo; b) antiferromagnetismo; c) ferrimagnetismo.

Quando os spins que se alinham em sentidos opostos e apresentam magnitudes diferentes, pode ocorrer um caso especial de antiferromagnetismo que é o ferrimagnetismo (Figura I.6c). Ao contrário do antiferromagnetismo, o sistema ferrimagnético apresenta um saldo positivo de spin.

Para se conseguir sistemas ferrimagnéticos, uma das estratégias adotadas para este trabalho consiste na obtenção de ligantes orgânicos do tipo oxamato^[11] derivados da 2, 3 e 4-aminopiridina que servem como ponte^[11c, 12] entre dois metais,

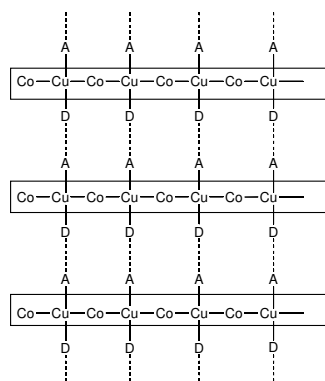
sendo o primeiro deles Cu^{2+} e o segundo Co^{2+} , ou qualquer outro íon metálico paramagnético que possa ser utilizado na construção do “edifício molecular”^[13]. As pontes oxamato são bastantes investigadas devido à possibilidade de coordenar de modo bis-bidentado dois íons metálicos diferentes. Por meio destas pontes se dão as interações antiferromagnéticas entre as unidades portadoras de spin que se propagam através do ligante de forma eficiente. Desta forma pode se originar um dímero que apresenta uma não compensação dos momentos magnéticos originando um ferrimagneto, o que pode conduzir então a obtenção de um magneto molecular.

Nos últimos anos, vários tipos de pontes têm sido pesquisadas^[9,14], por exemplo cianetos^[9,14a] ou carboxilatos^[9,14b], o que gerou compostos com propriedades magnéticas antes não observadas^[9,10d].

Neste trabalho serão apresentados três ligantes bifuncionais contendo pontes do tipo oxamato. Estes ligantes permitem a coordenação através do estabelecimento de ligações covalentes com íons metálicos através da ponte e também podem permitir a separação das unidades portadoras de spin através de interações intermoleculares, por exemplo, ligações de hidrogênio.

Serão apresentados também novos compostos de coordenação designados como precursores, através dos quais será possível a obtenção dos magnetos moleculares^[4,15], que neste trabalho são sistemas poliméricos essencialmente unidimensionais (1D) com saldo positivo de spin^[16]. Independente da dimensionalidade, o interesse maior é na obtenção de compostos portadores de momentos magnéticos e que se comportem como magnetos individualmente. Existe uma necessidade de se organizar as moléculas destes compostos no interior do material para que seja possível a obtenção de um sistema isolado magneticamente (cf. Figura I.7).

a)



b)

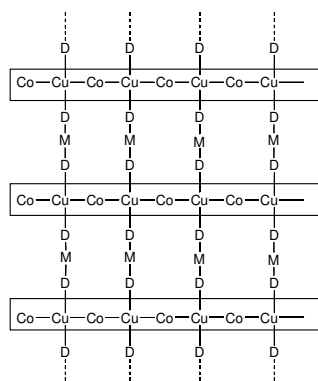


Figura I.7- Esquema representativo de uma rede de cadeias [CuCo] controladas por interações intermoleculares. (a) Controle da separação entre cadeias por ligações de hidrogênio; (b) controle da separação entre cadeias por coordenação. As letras A e D indicam que A é um receptor de prótons enquanto D é um doador e M é metal.

Como o exemplo apresentado na Figura I.7, os ligantes bifuncionais presentes nos magnetos obtidos poderão atuar de forma promissora promovendo organização, controle da disposição, interação e espaçamento esperados entre as unidades portadoras de spin e também das cadeias através de grupos doadores (D) e receptores (A).

Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste na síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de novos precursores utilizando ligantes que possuam pontes do tipo oxamato. Com os precursores sintetizados visa-se a obtenção de magnetos moleculares de baixa dimensionalidade de rede (sistemas unidimensionais), e o estudo de suas propriedades magnéticas.

I.3- Referências

- [1] M. Knobel, *Ciência Hoje*, **2000**, *27*, 32-38.
- [2] A. Still, *Soul of Lodestone – The Background of Magnetical Science*, Murray Hill Books, Inc., 1946.
- [3] a) A. C. F. M. Costa, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, *Cerâmica* **2003**, *49*, 168-173; b) S. M. Gheno, R. R. Corrêa, P. I. P. Filho, *Cerâmica* **2005**, *51*, 139-143
- [4] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Verlag Chemie: Nova York, 1993.
- [5] a) P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 327. b) R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholence, *Nature* **1993**, *363*, 147; c) P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 327, 1991.
- [6] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 1456.
- [7] T. Lis, *Acta Crystallogr. B.* **1980**, *36*, 2042.

- [8] M. Verdaguer, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 1115-1128.
- [9] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Peter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704.
- [10] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Laloti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1860.
- [11] a) Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7428; b) O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 782; c) Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3143.
- [12] R.J. Cremllyn, *J. Chem. Eng. Data* **1974**, *19*, 288-294.
- [13] O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647-656
- [14] a) A. Ito, M. Suenaga, K. Ôno, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 3597; b) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141; c) E. Coronado, J. R. Gálan-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. M. Martínez-Agudo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 113.
- [15] H. S. Pires, E. F. Pedroso, Y. Journaux, C.L.M. Pereira; *Resumos da 29ª Reunião Regional Anual da Sociedade Brasileira de Química*, São João Del Rei, Brasil, 2006.
- [16] A. Caneschi, D. Gatteschi; R. Sessoli; P. Rey. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais utilizadas na obtenção, caracterização e estudo das propriedades magnéticas dos compostos sintetizados. Embora não tenha sido possível a obtenção de monocristais, as técnicas de cristalização serão expostas para fins de conhecimento devido ao seu uso durante o desenvolvimento deste trabalho.

II.1- Técnicas de cristalização

A obtenção de monocristais de magnetos moleculares, quaisquer que sejam suas dimensões, é almejada por todos os cientistas que trabalham na área. É uma tarefa bastante árdua, e o sucesso do procedimento muitas das vezes combina a perspicácia do experimentador com o tipo de sistema molecular manipulado.

Vários fatores determinantes devem ser levados em consideração como a temperatura, solvente, ou mistura destes, pressão ambiente e a concentração.

Se estas variáveis dentre outras forem corretamente combinadas, o processo de cristalização oriundo de diversas tentativas apresenta uma velocidade tal que permita a formação de cristais bem formados e de tamanho adequados para a realização de experimentos de difração de raios X de monocristal visando à elucidação da estrutura cristalina.

II.1.1- Evaporação lenta

Esta técnica consiste na dissolução dos reagentes em um solvente, ou em uma mistura, que sejam suficientemente voláteis, de modo que a evaporação ocorra lentamente e apareçam os primeiros germes de cristalização (Figura II.1).

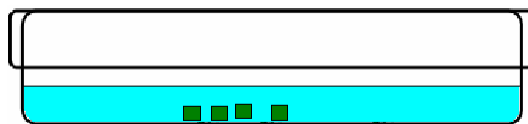


Figura II.1 – Placa de Petri utilizada em um experimento de evaporação.

Se o solvente ou a mistura deles for demasiadamente volátil, o cristal pode não ser formar, ou podem ser formados cristais mal formados, quebradiços, ou com diferentes direções cristalográficas a partir de um mesmo germe. A evaporação com

velocidade adequada propicia a formação de grande número de germes^[1], a partir dos quais poderão originar estruturas cristalinas mais bem formadas.

É fundamental observar a escolha do recipiente, assim como a altura destes, a área superficial e a forma como estes recipientes são cobertos. Pode-se cobrir com outra placa de petri (tampa), ou deixar semi-aberto. Ainda pode ser utilizado um filme de polietileno (parafilm®) com alguns furos para controlar a velocidade de evaporação.

Caso seja possível a obtenção de monocristais, estes podem ser coletados e adicionados a um novo sistema de cristalização favorecendo a formação de cristais de maiores tamanhos e que se formam a partir deste germe.

Após um processo sintético, parte da solução contendo algum produto de interesse (água mãe) pode ser acondicionada a uma placa de petri para obtenção de cristais numa tentativa súbita. É importante comentar que não se deve permitir que todo solvente evapore, para que não ocorra contaminação dos germes de cristalização com os subprodutos de reação.

II.1.2- Difusão lenta

O princípio da técnica de difusão lenta consiste na solubilização dos reagentes que ocorrem em compartimentos diferentes do mesmo recipiente. Os reagentes gradualmente se difundem no solvente que se encontra nas laterais dos tubos verticais e no tubo horizontal ocorre o encontro destes, onde se realiza a cristalização.

Utiliza-se um tubo de vidro em H (Figura II.2) no qual o solvente é adicionado lentamente deixando escorrer pelas paredes dos tubos verticais. Os tubos são fechados com Parafilm® para evitar a contaminação do sistema.

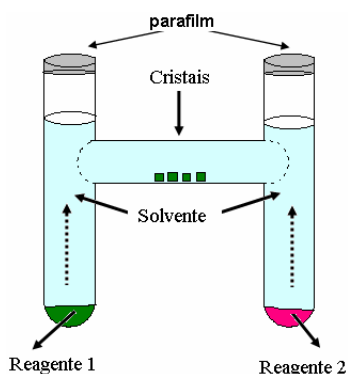


Figura II.2 – Esquema de uma difusão lenta em tubo em H.

Os parâmetros a serem observados continuam sendo a temperatura, concentração dos reagentes e o tipo de solvente, as dimensões do tubo e a altura da parte vertical que influencia diretamente na velocidade e no caminho da difusão.

Geralmente o que se observa é que num processo mais lento de difusão, os cristais obtidos serão de melhor qualidade.

II.2- Técnicas utilizadas para a síntese dos compostos

Serão expostas nos itens seguintes duas técnicas bastante utilizadas no processo de obtenção de alguns compostos que fazem uso de um sistema de refluxo e que dependem de um sistema de destilação para secagem do solvente utilizado durante o processo de refluxo.

II.2.1- Sistema de refluxo

O sistema de refluxo é utilizado em processos químicos para que se evite a perda de solvente por evaporação devido ao aquecimento. Em processos que exigem aquecimento prolongado este tipo de ferramenta é imprescindível, seja o solvente volátil ou não.

Os ligantes deste trabalho foram obtidos em um sistema sob refluxo. A peça vítrea fundamental é um condensador de bolas com saída esmerilhada. A montagem do equipamento deve ser conforme o esquema da figura II.3.

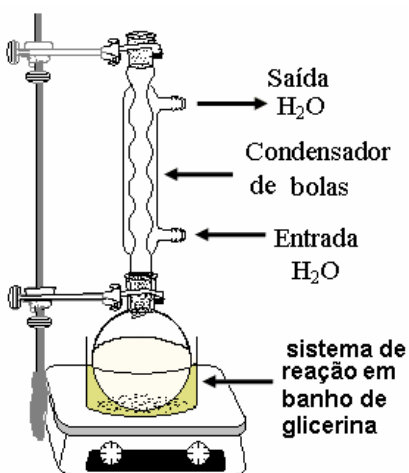


Figura II.3 – Esquema de um sistema de refluxo.

O condensador de bolas possui maior área superficial para resfriamento do solvente refluxante sendo utilizado em casos que envolvam solventes suficientemente voláteis.

II.2.2- Sistema de destilação

Devido à presença de água, o solvente THF utilizado nas sínteses foi submetido à coluna de destilação, após a eliminação de peróxido de hidrogênio utilizando cloreto de cobre (I).

Para eliminar o peróxido que possa estar presente no solvente, o manual de reagentes e solventes^[2] recomenda o uso de uma proporção de 4 g de CuCl para 1000 g de THF ($d=0,88\text{g cm}^{-3}$). O sal apresenta uma coloração esverdeada pela presença de pequena quantidade de cobre(II) na forma de óxido com grande absorvidade molar. O solvente sob tratamento deve percolar um funil de buchner contendo o sal de cobre, e em seguida ao balão contendo 600 mL do solvente é adicionado 0,67 g de sódio metálico cuidadosamente, com o objetivo de se eliminar a água presente no solvente. Após a adição de sódio metálico, o balão é conduzido à torre de destilação (Figura II.4).

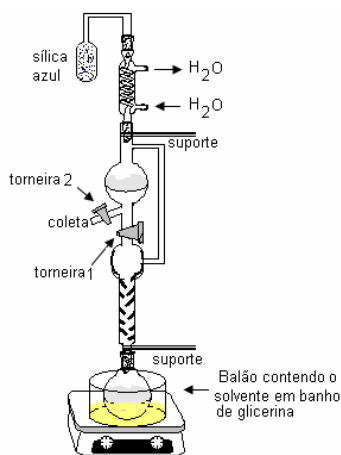


Figura II.4 – Esquema de uma torre de destilação para secagem de solventes.

Antes de iniciar o refluxo, a vidraria da torre de destilação deve ser lavada com o próprio solvente a ser tratado. Com o sistema de refluxo devidamente montado, fecha-se as torneiras 1 e 2. No balão superior e acima da torneira 1 irá acumular um pequeno volume do solvente que é chamado de cabeça de destilação,

o qual contém até 10 mL de solvente. Este volume é usado para lavar a vidraria sendo coletado em um béquer posicionado sob a torneira 2 estando aberta.

Realizado este procedimento, a torneira 2 é fechada, abre-se a torneira 1 permitindo o livre refluxo do solvente no equipamento durante 4 a cinco horas.

Ao fim do refluxo, a torneira 1 deve ser fechada para acumular um novo volume de 10 mL de cabeça de destilação, o qual é coletado para posterior descarte através da torneira 2.

Para coletar o solvente, a torneira 1 é mantida fechada e coleta-se periodicamente o destilado contido no balão superior. O solvente recolhido pela torneira 2 deve ser armazenado em frasco âmbar contendo peneira molecular para capturar água, e vedado adequadamente com parafilm®.

O sódio metálico residual contido no balão de destilação deve ser tratado com etanol. A solução resultante é diluída com bastante água, sendo posteriormente descartada.

II.3- Técnicas de Caracterização

II.3.1- Análise elementar

A análise elementar de CHN foi feita em um aparelho Perkin Elmer 2400, do Departamento de Química da UFMG e utilizando-se o mesmo equipamento mencionado pertencente à Central Analítica da USP. A determinação dos teores de cobre e cobalto foram feitas por espectrometria de absorção atômica utilizando-se o equipamento Hitachi Z-8200, pertencente ao Departamento de Química da UFMG.

II.3.2- Espectrometrias de absorção na região do infravermelho e ultravioleta-visível

Os espectros vibracionais na região do IV foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se um espectrômetro Bomem FTIR MB-102 com 64 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução. As matrizes foram preparadas pela dispersão dos sólidos em KBr.

Os espectros de transição por absorção de radiação na faixa do ultravioleta e visível foram obtidos através de um espectrômetro Shimadzu UVPC 1601 duplo feixe, e velocidade de varredura e fenda espectral automáticas, com resolução espectral de 2 nm. Utilizou-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Estes equipamentos pertencem ao Departamento de Química da UFJF.

II.3.3 - Ressonância magnética nuclear para próton RMN-¹H e carbono RMN-¹³C

Os espectros de RMN-¹H e ¹³C dos ligantes foram realizados utilizando-se o espectrômetro Bruker Avance DRX300, operando com frequências de medida igual a 300,13 MHz para detecção de prótons ¹H e 75,43 MHz para detecção de carbono ¹³C.

O equipamento pertence ao Laboratório de Ressonância Magnética do Departamento de Química da UFJF.

II.3.4 - Análises térmicas

As curvas TG foram feitas no aparelho Shimadzu TGA-50H pertencente ao Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química da UFMG e também um equipamento Shimadzu TG/DTA 60, pertencente ao Laboratório de Catálise Ambiental do Departamento de Química da UFMG. As condições utilizadas foram: atmosfera de nitrogênio ou ar, com razão de fluxo de 200 mL/min, taxa de aquecimento 10°C/min e cela de alumina.

II.3.5 – Faixa de fusão e/ou decomposição (PF) e testes de solubilidade

As faixas de fusão e/ou decomposição foram obtidas em aparelho digital MQAPF-301, Microquímica, no Departamento de Química da UFJF.

A solubilidade dos compostos em diversos solventes com grau de pureza PA foi acompanhada em microscópio Ken-A-Visiam 5615 Raytow, e em alguns casos estimulada por ultrassom, e aquecimento à 60°C no caso de compostos insolúveis.

II.3.6 – Difração de raios-X de pó

As medidas de difração de raios-X de pó foram feitas utilizando-se o aparelho Rigaku Geigerflex do departamento de Física da UFMG. Realizou-se a varredura (2θ) de 4° a 40° , com tempo de amostragem de 1s, velocidade do goniômetro (2θ) de 4 graus/minuto e fonte de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

II.4- Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas em equipamentos que utilizam dois tipos de campos magnéticos: com corrente direta ou campo estático (dc) e corrente alternada ou campo dinâmico (ac). Para a realização das medidas em campo estático foi utilizado um magnetômetro *Quantum Design* MPMS-XL7 equipado com um sensor S.Q.U.I.D (*Superconducting Quantum Interference Device*). As medidas em campo alternado foram realizadas no suscetômetro ac *Quantum Design* PPMS. Estes equipamentos pertencem ao Laboratório de Baixas Temperaturas do Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Algumas medidas foram realizadas no suscetômetro-ac/magnetômetro-dc Lakeshore, modelo ACS 7045, pertencente ao Laboratório de Baixas Temperaturas, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Para o estudo das amostras em campo estático foram utilizados os seguintes parâmetros: temperatura na faixa de 2 a 300 K e campo magnético de 1000 Oe. Já em campo alternado foram utilizadas as frequências de 10 Hz a 10 KHz com amplitudes que variam de 4 e 8 Oe.

Todas as medidas foram realizadas com a massa das amostras variando entre 20 e 50 mg, utilizando-se uma cápsula farmacêutica como porta-amostra. Para a análise dos resultados, o diamagnetismo da cápsula e da amostra foram descontados utilizando-se as Tabelas de Pascal, e os dados foram interpretados usando-se as massas molares obtidas a partir das análises químicas.

II.4.1- Medidas magnéticas em campo estático (dc)

Uma das medidas obtidas em campo estático envolve a dependência da magnetização do composto com a temperatura, baseado num experimento FCM (*Field Cooled Magnetization*)^[3], através do qual se resfria a amostra sob campo H. O

aparelho mede um valor absoluto de magnetização em emu (*eletromagnetic unit*) ou cm^3 , onde Mcm^3 que significa magnetização por volume de amostra. O primeiro tratamento que se faz é o cálculo para obtenção da magnetização por unidade molar (Equação II.1).

$$\underline{\text{Mcm}^3 \cdot \text{Oe} \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{\text{Mcm}^3 \cdot \text{Oe} \cdot \text{MMg} \cdot \text{mol}^{-1}}{m_g}}$$

Equação II.1

onde $\text{Mcm}^3 \text{ Oe mol}^{-1}$ é a magnetização molar, Mcm^3 é a magnetização absoluta medida pelo aparelho, MM é a massa molar e m_g é a massa em gramas da amostra medida.

A grandeza designada suscetibilidade magnética χ é a resposta do material frente a um campo magnético H aplicado. Ela consiste na razão entre magnetização molar e o campo aplicado, ou seja, $\chi = M/H$.

A suscetibilidade molar é resultante de uma contribuição paramagnética e de outra diamagnética, conforme a equação II.2.

$$\chi_{molar} = \chi_{para} + \chi_{dia}$$

Equação II.2

onde χ_{molar} é o valor medido, χ_{para} é a contribuição paramagnética e χ_{dia} é a contribuição diamagnética.

O cálculo da contribuição diamagnética molar é realizado a partir da utilização de tabelas denominadas "Tabelas de Pascal"^[4]. Como a contribuição diamagnética tende a excluir as linhas de campo do interior da amostra seus valores são sempre negativos.

Desta forma, a partir da análise da equação II.2 vê-se que a suscetibilidade paramagnética molar χ_M é o valor medido acrescido do módulo da contribuição diamagnética.

Utilizando a equação da suscetibilidade paramagnética molar pode-se traçar uma curva do produto $\chi_M \cdot T$ versus temperatura, descrita pela equação II.3, que demonstra o comportamento da suscetibilidade paramagnética molar versus a temperatura. A unidade cgs de $\chi_M T$ é igual a $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

$$\chi_M \cdot T = \left[\left[\frac{M \cdot MM}{H \cdot m_g} \right] - \chi_{\text{dia}} \right] \cdot T$$

Equação II.3

onde M é o valor da magnetização medida, MM é a massa molar do composto, H é o campo magnético utilizado, m_g é a massa da amostra em gramas, χ_{dia} é a contribuição diamagnética e T é a temperatura.

Estudo de alguns parâmetros e equações para interpretação geral dos dados

Na ausência de interação magnética, ou correlação de spins a curta distância entre as espécies portadoras de spins constituintes da cadeia, o valor do produto $\chi_M \cdot T$ à temperatura do ambiente pode ser calculado como $n(\chi_M T)_{\text{Co}} + m(\chi_M T)_{\text{Cu}}$, isto é, a soma entre o valor esperado para um número n de íons Co(II) em ambiente octaédrico e de um número m íons de Cu(II) em ambiente quadrático plano. Como os produtos considerados são cadeias, temos um par CoCu, e os valores de $m=n=1$.

O valor de $(\chi_M T)_{\text{Cu}}$ pode ser calculado utilizando a fórmula de *spin only*^[5] (Equação II.4)

$$\chi_M \cdot T = \frac{g^2 S(S+1)}{8} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$$

Equação II.4

onde g= fator de Landé e S= spin total.

Realizando o cálculo de $\chi_M \cdot T$ para o Cu(II), considerando $g=2$ e $S=1/2$, o valor encontrado é de aproximadamente $0,38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Esta equação é uma aproximação para íons metálicos livres de influências de campo cristalino ou acoplamento spin-órbita. O momento magnético deste íon é devido apenas ao spin eletrônico.

Se esta mesma equação for usada para Co(II), considerando $g=2$ e spin resultante de três elétrons desemparelhados gerando $S=3/2$, o valor encontrado é $1,88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Comparando este valor com os experimentais encontrados na

literatura^[6] para compostos contendo Co(II), observa-se a existência de discrepância, pois o $\chi_M T$ para o cobalto varia de 4,3 a 5,2 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 300 K.

Isto ocorre porque o íon Co(II) possui o momento magnético dependente de duas contribuições: do spin eletrônico e devido ao momento angular orbital, o qual não é perdido na presença de campo eletrostático.

Uma das origens dessa contribuição orbital é o fato de o cobalto (d^7 , campo fraco) apresentar orbitais, do nível t_{2g} , semi-preenchidos que podem se interconverter, e sendo passíveis de ocupação eletrônica, o que confere o acoplamento do momento angular orbital com o de spin (acoplamento spin-órbita)^[7].

Esta contribuição para o cobre é perdida quando este se encontra em um campo eletrostático ou seja, coordenado a ligantes.

Portanto a equação adequada para obter o produto $\chi_M T$ para o Co(II) deve envolver a contribuição orbital conforme a equação II.5.

$$\chi_M \cdot T = \frac{[L(L+1) + g^2 S(S+1)]}{8} \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$$

Equação II.5

onde L= número quântico magnético para os spins isolados, g= fator de Landé e S= spin total.

Considerando L igual a 3, g igual a 2 e o spin resultante igual a 3/2, o valor estimado para o produto $\chi_M \cdot T$ do Co(II) obtido pela equação II.5 é aproximadamente 3,38 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. O resultado é mais coerente com os experimentais e a soma dos produtos $(\chi_M T)_{\text{Co}+} + (\chi_M T)_{\text{Cu}}$, é igual a 3,8 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Alguns autores^[8] que estudaram compostos unidimensionais estimam o valor médio do produto $(\chi_M T)_{\text{Co}}$ como 2,5 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para sistemas semelhantes aos descritos neste trabalho. Isto conduz a soma dos produtos $(\chi_M T)_{\text{Co}+} + (\chi_M T)_{\text{Cu}}$ ao valor de 2,9 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Em princípio, o valor teórico de $(\chi_M T)_{\text{CoCu}}$ varia de 2,9 a 3,8 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$.

Magnetização em função do campo

Os sólidos compostos de um grande número de momentos magnéticos tende a agrupá-los em conjuntos denominados “domínios de Weiss”^[9] com direção

aleatória dos spins. A Figura II.5 esquematiza um material compostos por domínios antes e depois de magnetizado.

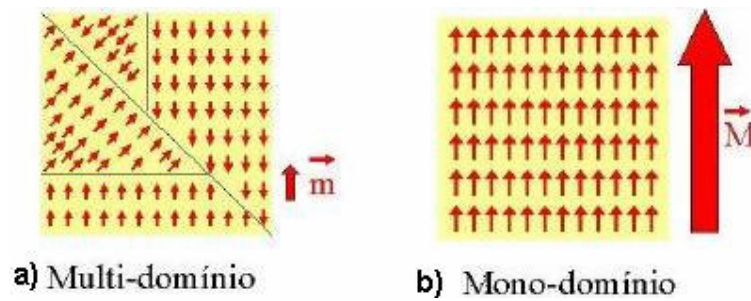


Figura II.5- Esquema de um sistema: a) multi-domínio antes do deslocamento da barreira de Bloch (desmagnetizado); b) monodomínio após deslocamento da barreira de Bloch (magnetizado); m e M representam as magnitudes do vetor momento magnético.

A separação entre os domínios é realizada pela barreira de Bloch (Figura II.5a), e quando um material é magnetizado por campo magnético externo, estas barreiras se deslocam com o intuito de obter um sistema magnetizado monodomínio, com momento magnético M elevado e orientado paralelamente ao campo externo, conforme a Figura II.5b.

Estudos de magnetização em função do campo magnético externo aplicado, envolvendo a orientação destes domínios, conduzem à obtenção de curvas onde se permitem fazer um estudo dos efeitos de memória destes materiais. No caso de cadeias os spins totais de cada uma delas se orientam com o campo indutor, dependendo da intensidade deste.

A magnetização de saturação ou magnetização máxima suportada pelo material é possível de ser calculada teoricamente para várias espécies portadoras de spin. No caso de uma cadeia contendo cobalto, a magnetização corresponde à situação onde todos os spins dos íons Co estão orientados perfeitamente na direção do campo, e os spins do Cu estão orientados em direção oposta. Veja Equação II.6.

$$M_s = g S N\beta$$

Equação II.6

onde g é o Fator de Landé, S é o spin da espécie, N é o número de Avogadro e β é um magnéton de Bohr.

Para um íon cobre com $S=1/2$ e $g=2$ (isotrópico), o valor da magnetização será $1 N\beta$. Para o íon cobalto a baixas temperaturas como as utilizadas em

experimentos do tipo, o fator de Landé é anisotrópico e assume-se que $S=1/2$, como estado fundamental (baixo spin) gerando M_{sCo} igual a 3,7. Considerando um par CoCu com acoplamento antiferromagnético, o valor de M_s será $M_{sCo}-M_{sCu}$ se encontra dentro da faixa de 1 a $2,7 N\beta$.

II.4.2- Medidas magnéticas em campo alternado (ac)

Já foi mencionado no item II.4.1 que a suscetibilidade magnética χ é um dos tipos de resposta do material frente ao campo H aplicado e que consiste na razão entre magnetização molar e o campo aplicado, ou seja, $\chi = M/H$.

É possível a obtenção de curvas da suscetibilidade molar em função da temperatura sob a ação de um campo magnético oscilante. Estas curvas são utilizadas para se estudar os efeitos de dinâmica dos spins do material. Uma outra informação diz acerca da presença de dissipação de energia entre os spins e a rede cristalina, além de fenômenos dependentes do tempo.

Para obter a suscetibilidade molar alguma correção deve ser feita como efetuar a razão da suscetibilidade pelo valor da amplitude do campo alternado e dividindo pelo número de mols, expressa na Equação II.7

$$\chi_M = \frac{\chi MM}{H m}$$

Equação II.7

onde χ_M é a suscetibilidade por mol, χ é a suscetibilidade lida no aparelho, MM é a massa molar do composto, H é a amplitude do campo alternado e m é a massa da amostra.

A partir desta suscetibilidade molar obtêm-se suas componentes designadas como suscetibilidade real ou em fase (χ'), que acompanha a oscilação do campo alternado em fase, e a suscetibilidade imaginária ou fora de fase (χ'') que apresenta um atraso com relação ao campo aplicado.

A componente real corresponde à presença de uma fase paramagnética na amostra, os spins presentes acompanham as oscilações do campo.

A componente imaginária, a qual indica a ocorrência de um processo dissipativo na amostra, é sensível à temperatura, à frequência do campo oscilante e

ao ordenamento magnético. Baixa temperatura e ordenamento magnético promovem um bloqueio dos spins, e altas frequências de campo alternado impedem a magnetização em fase com o campo magnético aplicado, originando um valor diferente de zero para a suscetibilidade imaginária.

II.5- Sistema de unidades utilizado

Os trabalhos publicados na área de magnetismo molecular em geral adotam o sistema cgs-emu^[4]. Para fins de comparação, optou-se por adotar o mesmo sistema de unidades neste trabalho (Tabela II.1).

Tabela II.1- Unidades utilizadas segundo o sistema cgs-emu.

Grandeza	Unidade cgs-emu
Campo Magnético (H)	Oe
Constante de Acoplamento (J)	cm ⁻¹
Magnetização Molar (M)	Oe cm ³ mol ⁻¹
Suscetibilidade Molar (χ_M)	cm ³ mol ⁻¹
$\chi_M T$	cm ³ K mol ⁻¹

II.6- Referências

- [1] I. Tarján, M. Mátrai, *Laboratory Manual on Crystal Growth*, Akadémiai Kiadó: Budapest, 1972.
- [2] R. M. V. Assumpção, T. Morita, *Manual de Soluções, Reagente e Solventes – Padronização, preparação e purificação*, Edgard Blücher LTDA: São Paulo, 1968.
- [3] M. Hitzfeld, P. Ziemman, W. Buckel, H. Claus, *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 5023.
- [4] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Verlag Chemie: Nova York, 1993.
- [5] A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press: Londres e Nova York, 1986, p.34.
- [6] a) S. Turner, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6428; b) J. Larionova, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, A. G. Froystein, J. Sletten, C. Sourisseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6374; c) O. Kahn, J. Larionova, Y. Yakhmi, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3343.
- [7] C. L. M. Pereira, *Tese de Doutorado*. Departamento de Química-UFMG, 2003.
- [8] L. C. Meira-Belo, U. A. Leitão, C. L. M. Pereira, A. C. Doriguetto, N. G. Fernandes, H. O. Stumpf, *J. Magn Mat.* **2001**, 226, 2018.
- [9] S.M. Rezende, *A Física dos Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Ed. Universitária da UFPE: Recife, 1996.

CAPÍTULO III
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS
LIGANTES

III.1- Introdução

Para a obtenção de magnetos moleculares, uma estratégia dentre as mais eficientes e utilizada pelo nosso grupo consiste na obtenção de ligantes que podem funcionar como pontes^[1] com capacidade de coordenar de modo bis-bidentado dois íons metálicos paramagnéticos. Estas pontes também permitem que a interação magnética entre as espécies portadoras de spin (íons metálicos) se propague através delas. Interações como forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio também podem ser estabelecidas devido a presença de várias funções químicas contidas nestes compostos, fato também que pode conduzir a um controle na organização das moléculas dentro do material.

Neste trabalho serão apresentados ligantes contendo pontes do tipo oxamato^[2], as quais têm sido investigadas pois através da química de coordenação podem originar magnetos moleculares.

Na Figura III.1 pode ser visualizado, de maneira esquemática, um ligante orgânico contendo uma ponte do tipo oxamato^[3]. É importante salientar que, no caso deste trabalho, R representa um anel piridínico.

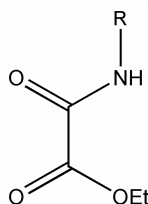


Figura III.1- Esquema estrutural de uma ponte do tipo oxamato onde R representa um anel piridínico.

Estes ligantes podem ser obtidos a partir de uma reação de substituição seguida de eliminação^[4] entre uma amina aromática correspondente e um cloreto de ácido, sendo isolados na forma de um etiléster.

Neste capítulo serão descritas as sínteses e caracterizações de todos os ligantes utilizados para a realização deste trabalho. Estes foram caracterizados por análise elementar, faixa de fusão (PF), espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C.

III.2- Síntese e caracterização dos ligantes

III.2.1- Síntese do ligante *N*-(2-piridil)oxamato de etila

O ligante *N*-(2-piridil)oxamato de etila^[3,5a-c] (**OPy**) é obtido segundo o esquema representado na Figura III.2, da seguinte forma:

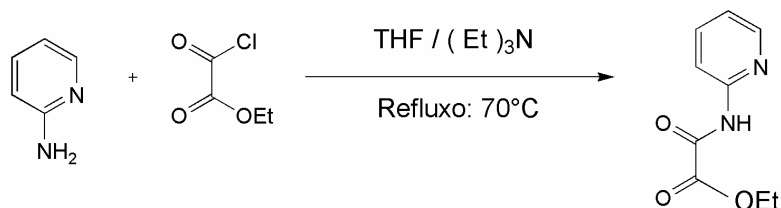


Figura III.2- Esquema de obtenção do ligante *N*-(2-piridil)oxamato de etila.

Em um balão de 1000 mL contendo 400 mL de tetrahydrofurano (THF) previamente destilado^[6], adiciona-se 3 g (31,9 mmol) de 2-aminopiridina. Resfria-se o sistema à aproximadamente 0°C sob constante agitação. Em seguida são adicionados 4,46 mL (31,9 mmol) de trietilamina 99% e 3,6 mL (31,9 mmol) de uma solução de cloreto de etiloxalila 98% gota a gota, sob constante agitação. O sistema é refluxado durante 3h a 70°C. Após o término do refluxo, a mistura resultante é resfriada, filtrada em papel pregueado e levada ao rotoevaporador para redução de seu volume até a formação de um óleo de cor avermelhada. A este óleo são adicionados 5 mL de água gelada, ocorrendo a precipitação do ligante. O sólido amarelo obtido é lavado abundantemente com água fria sendo posteriormente filtrado e lavado, até a obtenção de um sobrenadante incolor. O produto é seco sob vácuo. Rendimento: 76% (4,5 g, 23,2 mmol). Faixa de fusão= 66,0-67,5°C.

Os resultados da análise elementar são listados na Tabela III.1.

Tabela III.1- Análise elementar para o ligante OPy.

	% Experimental	% Calculado	Fórmula determinada	MM / g mol ⁻¹
C	53,02	55,57	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₃	194,19
H	4,71	5,19		
N	14,3	14,43		

III.2.2- Síntese do ligante *N*-(3-piridil)oxamato de etila

O ligante *N*-(3-piridil)oxamato de etila^[3,5a-c,e] (**MPy**) é obtido segundo o esquema representado na Figura III.3, da seguinte forma:

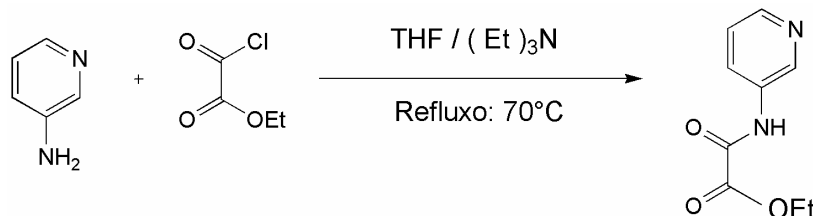


Figura III.3- Esquema de obtenção do ligante *N*-(3-piridil)oxamato de etila.

Em um balão de 1000 mL contendo 400 mL de tetrahydrofurano (THF) previamente destilado, adiciona-se 3 g (31,9 mmol) de 3-aminopiridina. O sistema é resfriado a aproximadamente 0°C sob constante agitação. Em seguida são adicionados 4,46 mL (31,9 mmol) de trietilamina 99% e 3,6 mL (31,9 mmol) de uma solução de cloreto de etiloxalila 98% gota a gota, sob constante agitação. O sistema é refluxado durante 2h30min a 70°C. Após o término do refluxo, a mistura resultante é resfriada, filtrada em papel pregueado e levada ao rotoevaporador para redução de seu volume até a formação de um óleo de cor amarela. A este óleo são adicionados 5 mL de água gelada, ocorrendo a precipitação do ligante. O sólido branco cristalino obtido é lavado abundantemente com água fria, sendo posteriormente filtrado e lavado até a obtenção de um sobrenadante incolor. O produto é seco sob vácuo. Rendimento: 69% (4,19 g, 21,6 mmol). Faixa de fusão= 98,2-98,8°C.

Os resultados da análise elementar para o ligante MPy estão listados na Tabela III.2.

Tabela III.2- Análise elementar para o ligante MPy.

	% Experimental	% Calculado	Fórmula determinada	MM / g mol ⁻¹
C	55,56	55,57	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₃	194,19
H	6,00	5,19		
N	13,46	14,43		

III.2.3- Síntese do ligante *N*-(4-piridil)oxamato de etila

O ligante *N*-(4-piridil)oxamato de etila^[3,5a-c] (**PPy**) é obtido segundo o esquema representado na Figura III.4.

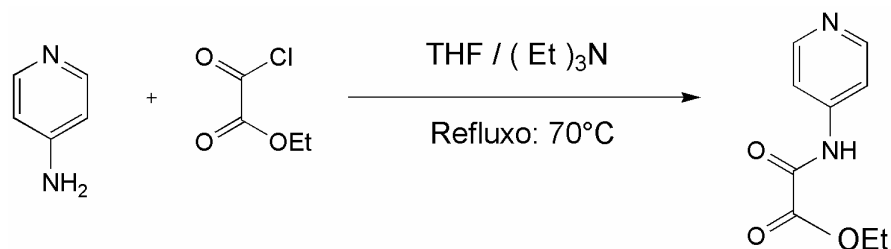


Figura III.4- Esquema de obtenção do ligante *N*-(4-piridil)oxamato de etila.

Em um balão de 1000mL contendo 400 mL de THF previamente destilado, adiciona-se 3 g (31,9 mmol) de 4-aminopiridina. Resfria-se o sistema à aproximadamente 0°C sob constante agitação. Em seguida são adicionados 4,46 mL (31,9 mmol) de trietilamina 99% e 3,6 mL (31,9 mmol) de uma solução de cloreto de etiloxalila 98% gota a gota, sob constante agitação. O sistema é refluxado durante 2h30min a 70°C. Após o término do refluxo, a mistura resultante é resfriada, filtrada em papel pregueado e levada ao rotoevaporador para redução de seu volume até a formação de um óleo amarelo claro. Adiciona-se a este óleo 5 mL de água gelada, ocorrendo a precipitação do ligante. O sistema pode ser mantido sob resfriamento em geladeira para que aumente a precipitação. O sólido branco obtido é lavado abundantemente com água, sendo posteriormente filtrado e lavado até a obtenção de um sobrenadante incolor. O produto é seco sob vácuo. Rendimento: 64% (3,97 g, 20,4 mmol). Faixa de fusão= 110,2-110,7°C.

Os resultados de análise elementar para o ligante PPy estão listados na Tabela III.3.

Tabela III.3- Análise elementar para o ligante PPy.

	% Experimental	% Calculado	Fórmula determinada	MM / g mol ⁻¹
C	53,15	55,57	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₃	194,19
H	4,75	5,19		
N	13,78	14,43		

III.2.4- Caracterização dos ligantes

Além da caracterização por análise elementar e faixa de fusão (PF), os ligantes foram caracterizados por espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .

Para a realização dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C de todos os ligantes foi utilizado o DMSO- d_6 como solvente. Todos os espectros de RMN de ^1H apresentaram o pico referente ao DMSO- d_6 com $\delta = 2,5$ ppm, e em aproximadamente 3,38 ppm um pico intenso refere-se à água presente no DMSO- d_6 ^[7]. Com relação aos espectros de RMN de ^{13}C , em todos os espectros observa-se um septeto com $\delta = 39,5$ ppm, devido ao sinal de ressonância dos carbonos do solvente DMSO- d_6 .

Caracterização dos ligantes OPy, MPy e PPy

O espectro de RMN- ^1H do ligante OPy mostra quatro hidrogênios aromáticos em 7,20, 7,85, 8,00 e 8,39 com integração igual a um (Figura III.5). Aos hidrogênios alifáticos podem ser atribuídos os picos em 1,29 (triplete, CH_3) e 4,29 (quarteto, CH_2) (Tabela III.4).

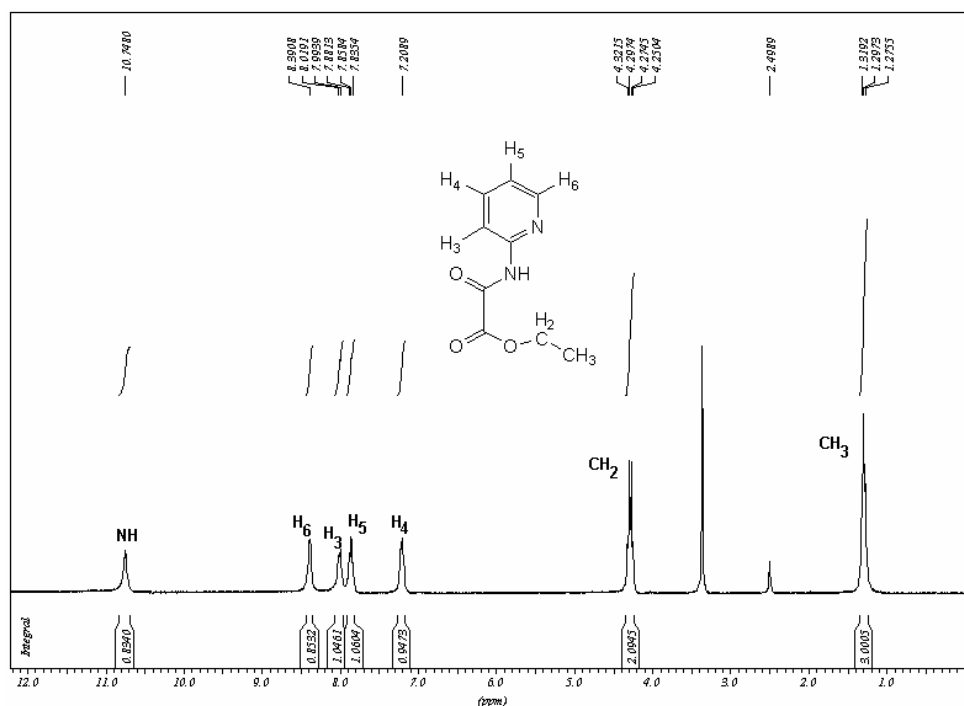


Figura III.5- Espectro de ressonância magnética de próton para o ligante OPy.

Tabela III.4- Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹H para o ligante OPy.

δ / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Grupamento
1,29	triplete	$J_{CH_3CH_2} = 6,57$	CH ₃
4,28	quarteto	$J_{CH_2CH_3} = 6,87$	CH ₂
7,20	triplete	$^*J_{H_4H_5}$ e $H_4H_3 = 5,25$	H ₄ - ϕ
7,85	triplete	$J_{H_5H_6}$ e $H_5H_4 = 6,88$	H ₅ - ϕ
8,00	duplete	$J_{H_3H_4} = 7,56$	H ₃ - ϕ
8,39	*simpleto		H ₆ - ϕ
10,74	simpleto		N-H

Obs: *o sinal aparece alargado no espectro.

Os valores de $J_{CH_3CH_2} = 6,57$ e $J_{CH_2CH_3} = 6,87$ são próximos, o que demonstra acoplamento entre os hidrogênios alifáticos do grupamento CH₃ e CH₂, estando estes valores dentro da faixa observada para compostos similares, entre 6 e 8 Hz.

Observou-se que valores da constante $J_{a,b}$ entre 1 e 3 Hz não promovem um desdobramento de fácil percepção nos sinais de ressonância. Por outro lado, acoplamentos a partir de 4,3 Hz, aproximadamente, desdobram os picos aumentando a multiplicidade. Assim o próton H₅ que acopla com H₆ e com H₄ ($J_{H_5H_6}$ e $H_5H_4 = 6,88$) e se apresenta como um triplete devido as constantes muito próximas. O próton aromático H₆ é o mais desblindado por estar na posição *orto* à piridina ($\delta = 8,5$ ppm). O núcleo H₆ acopla com H₅ com $J_{H_6H_5}$ considerável segundo a teoria (5,25 Hz) porém de difícil identificação a ponto de não ser detectado desdobramento no espectro. O próton H₄ é o mais blindado por se encontrar afastado de grupos retiradores de densidade eletrônica.

O espectro de RMN-¹³C do ligante OPy mostra a presença de um pico em 150,29 ppm que pode ser atribuído ao carbono C₂, sendo este mais desprotegido por estar ligado diretamente à ponte oxamato e também por estar vizinho ao nitrogênio piridínico (Figura III.6).

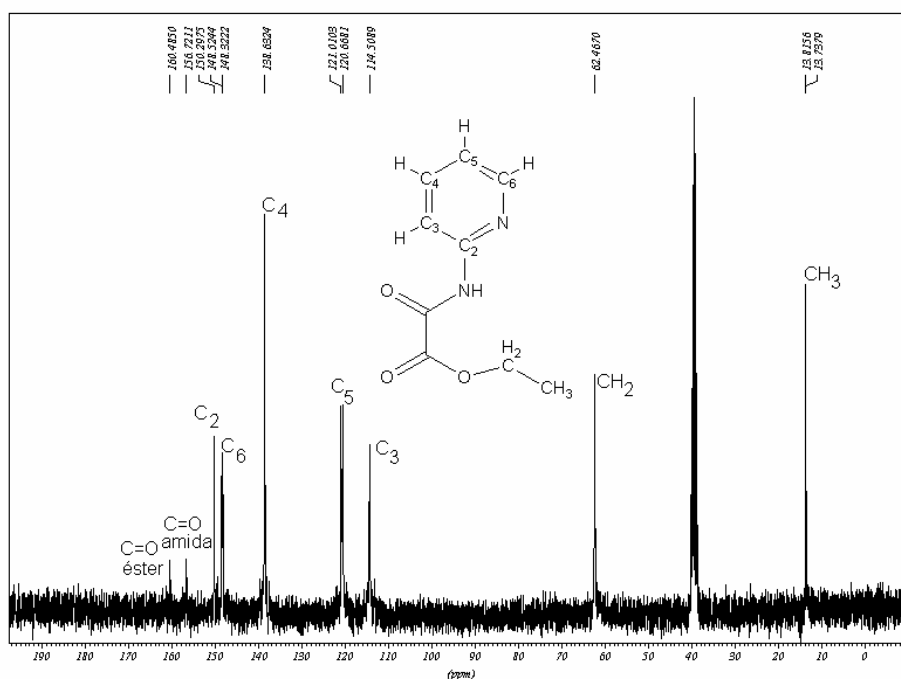


Figura III.6- Espectro de ressonância magnética de carbono para o ligante OPy.

O deslocamento químico do carbono de C=O de éster é mais pronunciado com relação ao carbono de C=O de amida segundo a literatura^[7] devido ao efeito retirador de elétrons pelos dois oxigênios vizinhos.

O carbono C₃ é mais protegido pois a piridina e a ponte oxamato somam efeitos de blindagem na posição deste núcleo. O restante das atribuições podem ser observadas na Tabela III.5.

Tabela III.5- Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o ligante OPy.

δ / ppm	Grupamento
13,77	CH ₃
62,46	CH ₂
114,50	C ₃ - ϕ
120,83	C ₅ - ϕ
138,63	C ₄ - ϕ
148,42	C ₆ - ϕ
150,29	C ₂ - ϕ
156,72	C=O _(amida)
160,48	C=O _(éster)

O espectro de RMN-¹H do ligante MPy apresentou picos referentes aos quatro hidrogênios aromáticos em 7,39, 8,15, 8,34, e 8,91 ppm. Todos têm valor de integração igual a um. Além disto, aparecem em 4,30 e 1,31 os sinais correspondentes aos grupamentos CH₂ e CH₃, e em 11,02 ppm é observado um simpleto referente ao sinal do NH. O espectro de RMN-¹H do ligante MPy pode ser visualizado no Anexo A (Figura A.1).

Na Tabela III.6 consta um resumo das correlações entre os picos, multiplicidades, acoplamentos entre os prótons J_{ab} (Hz) e prováveis atribuições do espectro de RMN-¹H do ligante MPy.

Tabela III.6- Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹H para o ligante MPy.

δ / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Grupamento
1,31	tripleto	$J_{CH_3CH_2} = 7,05$	CH ₃
4,31	quarteto	$J_{CH_2CH_3} = 7,11$	CH ₂
7,39	duplo-dupleto	$J_{H_5H_4} = 4,59$ e $J_{H_5H_6} = 4,0$	H ₅ - ϕ
8,15	duplete	$J_{H_4H_5} = 6,87$; $J_{H_4H_6} = 1,32$; $J_{H_4H_2} = 2,31$	H ₄ - ϕ
8,34	duplete	$J_{H_6H_5} = 4,59$	H ₆ - ϕ
8,91	duplete	$J_{H_2H_4} = 2,31$	H ₂ - ϕ
11,02	simpleto		N-H

Dentre os aromáticos, o próton H₂ (8,9 ppm) é o mais desblindado por intermediar as funções piridina e ponte oxamato, que exercem em conjunto um efeito de desblindagem sobre a posição deste núcleo. O seu sinal tem multiplicidade igual a dois segundo o espectro, mas não é observável no pico assinalado que se apresenta pouco alargado. O núcleo H₂ acopla com H₆ ($J_{H_2H_6} = 2,31$ Hz) porém não desdobra o sinal, e H₄ com constantes $J_{H_2H_4} = 2,31$ Hz que se encontra dentro da faixa literária de 1 a 3 Hz^[7]. O próton H₅ é o mais blindado dos aromáticos (7,39 ppm) devido ao afastamento das funções retiradoras de elétrons que desprotegem menos a posição deste núcleo. A multiplicidade do pico é de um duplo-dupleto já que o sinal apresenta duas constantes de acoplamento sendo elas $J_{H_5H_4} = 4,59$ e $J_{H_5H_6} = 4,0$ Hz. O próton H₄ (8,15 ppm) acopla com H₅ ($J_{H_4H_5} = 6,87$) se desdobrando num duplete. Possivelmente existe acoplamento de uma componente deste duplete com H₆ ($J_{H_4H_6} = 1,32$ Hz) e com H₂ ($J_{H_4H_2} = 2,31$ Hz), que devido à sua magnitude pouco contribuem para um novo desdobramento do duplete.

O espectro de RMN-¹³C do ligante mostra sinais na região de aromáticos em 123,63, 127,62, 134,29, 142,17 e 145,58 ppm. Os sinais em 13,83 e 62,60 correspondem aos carbonos de alifáticos CH₃ e CH₂ respectivamente (cf. Figura A.2 do Anexo A). Uma justificativa de assinalamento do C₆ em 145,58 mais desblindado que o carbono C₂ (142,17 ppm) se deve à elevação da blindagem por um aumento da densidade eletrônica da ligação C₂-H sobre C₂ causado pelas funções piridina e ponte oxamato na posição *orto* a este núcleo. Considerando a soma destes efeitos, o carbono C₆ é mais desprotegido.

Na Tabela III.7 se encontra um resumo das correlações entre os picos e prováveis atribuições do espectro de RMN-¹³C para o ligante MPy.

Tabela III.7- Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o ligante MPy.

δ / ppm	Grupamento
13,83	CH ₃
62,60	CH ₂
123,63	C ₄ - ϕ
127,62	C ₅ - ϕ
134,29	C ₃ - ϕ
142,17	C ₂ - ϕ
145,58	C ₆ - ϕ
155,85	C=O _(amida)
160,22	C=O _(éster)

No espectro de RMN-¹H do ligante PPy (cf. Figura A.3 do Anexo A) surgem dois sinais de ressonância em 7,74 ppm e em 8,49 ppm, ambos têm valor de integração igual a dois. Os grupamentos CH₃ e CH₂ acoplam-se em campo mais blindado com constante de acoplamento $J_{a,b}$ média igual a 7,11 Hz. Os sinais para cada grupamento é um tripleto em 1,31 ppm e um quarteto em 4,31 ppm respectivamente.

A Tabela III.8 resume as correlações entre os picos, multiplicidades, acoplamentos entre prótons J_{ab} (Hz) e prováveis atribuições do espectro de RMN-¹H do ligante PPy.

Tabela III.8- Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹H para o ligante PPy.

δ / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Grupamento
1,31	triplete	$J_{\text{CH}_3\text{CH}_2} = 7,21$	CH ₃
4,31	quarteto	$J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 7,10$	CH ₂
7,74	duplete	$J_{\text{H}_{3,5} \text{H}_{2,6}} = 4,92$	H _{3,5} - ϕ
8,49	duplete	$J_{\text{H}_{2,6}\text{H}_{3,5}} = 6,2$	H _{2,6} - ϕ
11,14	simpleto		N-H

O ligante apresenta dois grupos homotópicos, cada um contendo dois prótons aromáticos, o que gera dois sinais em 7,74 ppm (H_{3,5}) e 8,49 ppm (H_{2,5}). Considerando a soma da desblindagem causada pelas funções piridina e ponte oxamato em posição *para* entre elas, os prótons H_{3,5} sofrem menos desblindagem e aparecem em campo mais alto que os prótons H_{2,5}. O sinal é um duplete, com constante de acoplamento $J_{\text{H}_{3,5} \text{H}_{2,6}} = 4,92$ Hz. O duplete em 8,49 ppm se deve ao acoplamento de H_{2,6} com H_{3,5} ($J_{\text{H}_{2,6}\text{H}_{3,5}} = 6,2$ Hz).

O espectro de RMN-¹³C do ligante PPy mostra sinais referentes aos carbonos na região para aromáticos em 114,48, 144,43 e 150,47 ppm (Figura A.4 do Anexo A). Na Tabela III.9 se encontra um resumo das correlações entre os picos e prováveis atribuições do espectro de RMN-¹³C para o ligante PPy.

Tabela III.9- Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o ligante PPy.

δ / ppm	Grupamento
13,82	CH ₃
62,71	CH ₂
114,48	C _{3,5} - ϕ
144,43	C ₄ - ϕ
150,47	C _{2,6} - ϕ
156,30	C=O _(amida)
159,91	C=O _(éster)

Os ligantes OPy, MPy e PPy foram caracterizados por espectrometria de absorção na região do infravermelho. A estrutura dos ligantes pode ser confirmada em parte pela presença das principais bandas^[7] de estiramento, como a de NH de amida, bandas com fraca intensidade de estiramento C-H alifáticos presentes neste composto, além de bandas de estiramento de ligação C=O, que para ésteres surgem em região de mais alta frequência (1710 a 17150 cm^{-1}) se comparada com C=O para amidas (1630 a 1700 cm^{-1}). A integridade do anel pode ainda ser confirmada através da presença de bandas na região de 1441 cm^{-1} e na faixa de 1594 a 1606 cm^{-1} atribuídas ao modo vibracional de estiramento da ligação C=N piridínico e estiramentos de C=C.

A Figura III.7 apresenta o espectro na região do IV para os ligantes e na Tabela III.10 estão listadas as principais bandas observadas e as tentativas de atribuição.

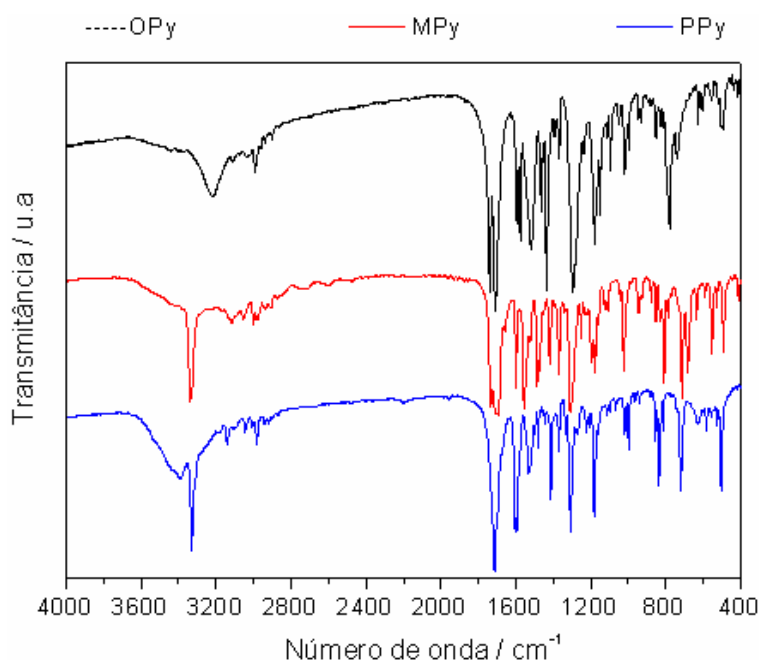


Figura III.7- Espectro qualitativo de absorção na região do IV para os ligantes OPy, MPy e PPy.

A banda de estiramento de N-H para o ligante OPy surge em menor frequência (3219 cm^{-1}) que os demais compostos possivelmente devido a interação do hidrogênio da amida com o nitrogênio piridínico na posição *orto*. A presença da amida pode ainda ser confirmada pela atribuição de uma deformação angular N-H,

que absorve na faixa de 1516 a 1556 cm^{-1} para os ligantes (cf. Tabela III.10).

Tabela III.10- Tentativas de atribuição das principais frequências de absorção na região do IV dos ligantes **OPy**, **MPy** e **PPy**.

Bandas / cm^{-1}			Tentativas de atribuição
OPy	MPy	PPy	
3219 _m	3336 _F	3329 _F	v N-H de amida
3094, 3031 _{fr}	3119, 3040 _{fr}	3047-3143 _{fr}	v C-H aromático
2993- 2934 _{fr}	2999, 2934 _{fr}	2990, 2970 _{fr}	v _{ass} CH ₃ , CH ₂ alifático
2968, 2897 _{fr}	2981, 2908 _{fr}	2920 _{fr}	v _s CH ₃ , CH ₂ alifático
1739 _F	1733 _F	1721 _F	v C=O de éster
1707 _F	1694 _F	1700 _F	v C=O amida
1594 _m , 1441 _m	1598 _F	1606 _F	v C=C/ C=N do anel
1516 _m	1556 _F	1532 _m	δ N-H de amida
	1418 _m	1412 _m	δ CH ₂ alifático
1367 _{fr}	1377	1411 _{fr}	δ CH ₃ alifático
1296 _F	1304 _F	1307 _F	v C-O éster
775 _m	719 _m	717 _m	δ N-H fora do plano
739	712 _F		δ C-H fora do plano

onde F= forte, m= média, fr= fraca, v= estiramento, δ = deformação, s= simétrico, ass= assimétrico.

III.3- Discussão dos resultados

Os ligantes OPy, MPy e PPy são isômeros de posição no que se refere ao nitrogênio piridínico e foram sintetizados de maneira similar à descrita na literatura para compostos análogos^[8].

A obtenção dos ligantes a partir da precipitação de OPy, MPy e PPy pode ser mais demorada que o previsto e exigir o resfriamento do sistema. Os rendimentos de reação foram 76, 69 e 64% para os compostos OPy, MPy e PPy, respectivamente. Observou-se que, dentre estes compostos, quanto mais o nitrogênio piridínico se aproxima do grupamento $-\text{NH}_2$, aumentando o rendimento de reação. Uma hipótese para explicar o rendimento mais elevado do ligante OPy se comparado aos demais consiste no fato de que o nitrogênio piridínico labiliza a ligação N-H do grupamento

amina que se encontra na posição *orto* no anel aromático. Para formação do grupamento amida, um dos prótons deste grupamento NH₂ é eliminado com maior rapidez, favorecendo formação da amida aromática.

Os ligantes OPy, MPy e PPy apresentam solubilidades idênticas em solventes orgânicos e inorgânicos, conforme a Tabela A.1 do Anexo A.

Os resultados experimentais obtidos através da análise elementar para todos os ligantes concordam com os valores calculados, indicando que provavelmente estes foram obtidos, de acordo com a estrutura proposta. A faixa de fusão para todos os ligantes sintetizados é relativamente estreita, indicando que os mesmos se encontram puros. Através da caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C é possível confirmar as fórmulas propostas.

Comparando-se os resultados obtidos através da espectroscopia de RMN-¹H, verifica-se que o próton da amida do ligante OPy se encontra mais blindado (10,74 ppm) com relação aos mesmos prótons dos ligantes MPy (11,02 ppm) e PPy (11,14 ppm). Possivelmente ocorre um efeito de blindagem promovido pelo N piridínico que satura a vizinhança deste próton com elétrons de ligação dos átomos adjacentes, fazendo com que aumente sua blindagem magnética. O efeito é atenuado à medida que a posição do nitrogênio piridínico se afasta da ponte oxamato, pois o efeito retirador de elétrons diminui nestas condições.

Com relação aos espectros de RMN-¹³C de OPy, MPy e PPy, os carbonos de CH₂ e CH₃ são os menos afetados pela blindagem e desblindagem da piridina. Segundo os espectros obtidos, o ponto de substituição da ponte oxamato em C₂ (150,29 ppm) de OPy indica que este é o carbono mais desblindado dentre os ligantes isômeros.

Comparando-se os valores da constante de acoplamento para CH₂ e CH₃ para os ligantes sintetizados, verifica-se que para OPy esta é a mais evidentemente afetada pelas posições das funções químicas em OPy. O efeito retirador da piridina na posição *orto* com relação à ponte oxamato é mais pronunciado e pode afetar as ligações C-H de CH₂ e CH₃, e conseqüentemente pode diminuir a magnitude do acoplamento entre estes grupamentos. Para os ligantes MPy e PPy observa-se o inverso, ou seja, um ligeiro aumento na constante de acoplamento entre os hidrogênios alifáticos entre os grupamentos CH₂ e CH₃.

Com relação aos espectros de absorção na região do IV de OPy, MPy e PPy, algumas bandas apresentam freqüências de absorção bem próximas, como as

bandas de estiramento de C=O de éster. A Tabela III.11 lista as principais bandas observadas para estes ligantes.

Tabela III.11- Atribuições de algumas das principais bandas IV para os ligantes OPy, MPy e PPy.

Atribuição	Bandas cm ⁻¹		
	OPy	MPy	PPy
v N-H de amida	3219 _m	3336 _F	3329 _F
v C=O de éster	1739 _F	1733 _F	1721 _F
v C=O amida	1707 _F	1694 _F	1700 _F
v C=C/C=N do anel	1594 _m	1598 _F	1606 _F
δ N-H fora do plano	775 _m	719 _m	717 _m

onde F= forte, m= média, δ= deformação angular, v= estiramento.

O grupamento N-H de OPy aparece em região ligeiramente diferente de MPy e PPy. O estiramento da ligação N-H de amida quando efetua ligação de hidrogênio absorve em frequência pouco menor e a banda é mais alargada^[7]. Provavelmente o nitrogênio piridínico em posição *orto* com relação à ponte oxamato interage com o hidrogênio de NH, diminuindo sua constante de força e conseqüentemente a frequência de absorção para a vibração.

Os estiramentos de C=C/C=N do anel aparecem em frequências de absorção aproximadas para todos os ligantes isômeros, sendo um indício da manutenção da integridade de seus anéis aromáticos.

III.4- Conclusões

Neste capítulo foram descritas as sínteses dos ligantes isômeros OPy, MPy, PPy, que apesar de serem citados na literatura^[3,5], não foram obtidos da mesma maneira como a proposta neste trabalho.

Todos ligantes foram caracterizados por espectrometria de absorção na região do IV, espectroscopia RMN-¹H e ¹³C, além de solubilidade e ponto de fusão. Os resultados indicaram que foi possível a obtenção dos compostos de acordo com as estruturas propostas.

Com relação ao processo de síntese dos ligantes OPy, MPy, PPy, um dos ajustes no processo se deu ao descobrir que o tetrahidrofurano apresentava grande umidade, talvez pelas condições climáticas da cidade de Juiz de Fora, o que contribuía para diminuir consideravelmente o rendimento das reações, já que a síntese destes ligantes deve ser realizada em solvente aprótico. Portanto, o solvente a ser utilizado deve ser testado previamente quanto à presença de água e, se necessário, ser destilado.

Os compostos de partida, como as aminas, também podem comprometer seriamente o processo de síntese, pois se estiverem úmidas levam a uma diminuição considerável no rendimento das reações. Quando necessário, as aminas foram secadas previamente sob vácuo e acondicionadas em dessecador antes do uso. Este procedimento contribuiu para um aumento do rendimento das reações de síntese dos ligantes.

III.5- Referências

- [1] a) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629-1658; b) S. Kitagawa, S. Noro em *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 7, pag. 231, Elsevier, 2003.
- [2] R. Ruiz-Garcia, Y. Journaux et al. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 1069-1117.
- [3] R.J. Cremlyn, *J. Chem. Eng. Data* **1974**, *19*, 288-294.
- [4] N. L. Allinger, M.P Cava, D. C. Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C.L. Stevens, *Química Orgânica*, LTC: São Paulo, 1976.
- [5] a) R. J. Cremlyn, *J. Chem. Eng. Data* **1974**, *19*, 268; b) F. J. Martínez-Martínez, I. I. Padilla-Martínez, M. A. Brito, E. D. Geniz, R. C. Rojas, J. B. R. Saavedra, H. Höpfl, M. Tlahuextli, R. Contreras, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1998**, *2*, 201; c) J. H Sellstedt, C. J. Guinosso, A. J. Begany, S.C. Bell, M. Rosenthale, *J. Med. Chem.* **1975**, *18(9)*, 926-933; d) U. Bahr, H. Wieden, H. A. Rinkler, G. Nischk, *Makromol. Chem.* **1972**, *161*, 1-47; e) H. S. Pires, E. F. Pedroso, Y. Journaux, C.L.M. Pereira; *Resumos da 29ª Reunião Regional Anual da Sociedade Brasileira de Química*, São João Del Rei, Brasil, 2006.
- [6] R. M. V. Assumpção, T. Morita, *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes – Padronização, preparação e purificação*, Edgard Blücher LTDA: São Paulo, 1968.
- [7] R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, LTC: Rio de Janeiro, 2000.
- [8] O. Kahn, *Acc. Chem.* **2000**, *33*, 647-656.

CAPÍTULO IV
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS
PRECURSORES

IV.1- Introdução

Um dos passos para a obtenção de magnetos moleculares^[1] consiste na síntese de compostos de coordenação denominados como precursores ou blocos construtores^[2], através do uso de ligantes orgânicos que se comportem como pontes^[3] e apresentem múltipla possibilidade de coordenação.

Os ligantes orgânicos estudados no capítulo III são utilizados na síntese de precursores do tipo $\text{cat}_2[\text{M}(\text{Ligante})_2]$, onde cat se refere ao íon inorgânico Na^+ ou ao íon orgânico Me_4N^+ , M se refere a íons Cu^{2+} e Ligante do tipo oxamato.

O interesse maior em sintetizar estes compostos com diferentes contra-íons consiste na obtenção de blocos construtores que sejam solúveis em solventes orgânicos e inorgânicos, em especial água. Assim variando-se o tipo de solvente e a concentração dos reagentes é possível obter sistemas magnéticos com diversas dimensionalidades de rede^[2].

IV.2- Síntese e caracterização dos precursores contendo o cátion Me_4N^+

Os precursores ou blocos construtores contendo o contra-íon tetrametilamônio (Me_4N^+) são obtidos de maneira geral promovendo-se a hidrólise de éster^[4] de um ligante do tipo oxamato em meio alcalino contendo hidróxido de tetrametilamônio, seguida da adição de perclorato de cobre previamente dissolvido em água. A escolha do sal de cobre é realizada considerando as propriedades físicas do produto simultaneamente às características dos subprodutos da reação, visando um processo de purificação mais eficiente.

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

O precursor bis-[*N*-(2-piridil)oxamato]cuprato(II) de tetrametilamônio é designado como MeCuOPy . O sólido é deliqüescente e devido a este fato deve ser acondicionado em dessecador. Sua obtenção ocorre segundo o esquema representado na Figura IV.1.

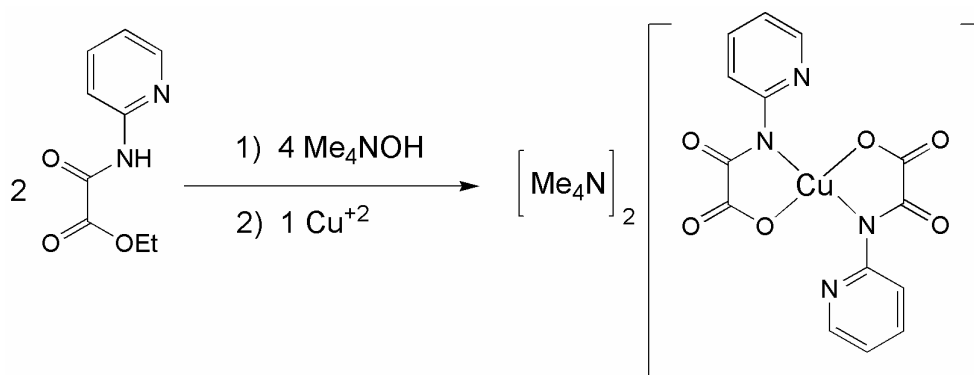


Figura IV.1- Esquema de obtenção do precursor bis[*N*-(2-piridil)oxamato]cuprato(II) de tetrametilamônio.

A uma solução contendo 1,0 g (5,15 mmol) do ligante OPy em 30 mL metanol, são adicionados 5,42 mL (12,87 mmol) de solução de hidróxido de tetrametilamônio 25% m/m em metanol. Deixa-se o sistema sob agitação durante 1 hora a frio. Em seguida adiciona-se gota a gota uma solução contendo 0,95 g (2,57 mmol) de Cu(ClO₄)₂·6H₂O previamente dissolvido em 30 mL de H₂O. Observa-se a formação de cristais brancos em meio a uma solução verde oliva. Deixa-se agitar por aproximadamente 1 hora para a formação do complexo. Filtra-se a solução obtida em papel plegado sendo seu volume reduzido em rotoevaporador até a secura originando uma mistura de sólidos com cores diferentes (verde escuro, marrom e branco). Após se adicionar metanol, filtra-se em papel plegado para eliminar o pó marrom e o perclorato de tetrametilamônio. O processo de redução de volume, solubilização em metanol e filtração se segue até que não haja perclorato de tetrametilamônio residual na solução (sólido branco). Em seguida, a solução tem seu volume reduzido até quase à secura, originando um óleo de coloração verde oliva que precipita lentamente com a adição de pequenas porções de acetonitrila. Filtra-se o precipitado verde acinzentado obtido em funil de placa porosa, lava-se com pequenas porções de éter e acetona, e seca-se sob vácuo. Rendimento: 60% (1,076 g, 1,53 mmol). Temperatura de decomposição= 225,9°C.

Os resultados da análise elementar são listados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1- Análise elementar para o composto MeCuOPy.

	% Experimental	% Calculado	Fórmulas determinadas	MM / g mol⁻¹
C	41,66	37,63	C ₂₂ H ₅₀ N ₆ O ₁₅ Cu	
H	7,67	7,18		702,21
N	12,14	11,97	[Me ₄ N] ₂ [Cu(OPy) ₂].9H ₂ O	
Cu	8,83	9,05	MeCuOPy	

IV.2.2- Síntese do precursor [Me₄N]₂[Cu(MPy)₂]

O precursor bis[*N*-(3-piridil)oxamato]cuprato(II) de tetrametilamônio é também designado como MeCuMPy. O sólido é lentamente higroscópico e é obtido segundo o esquema representado na Figura IV.2.

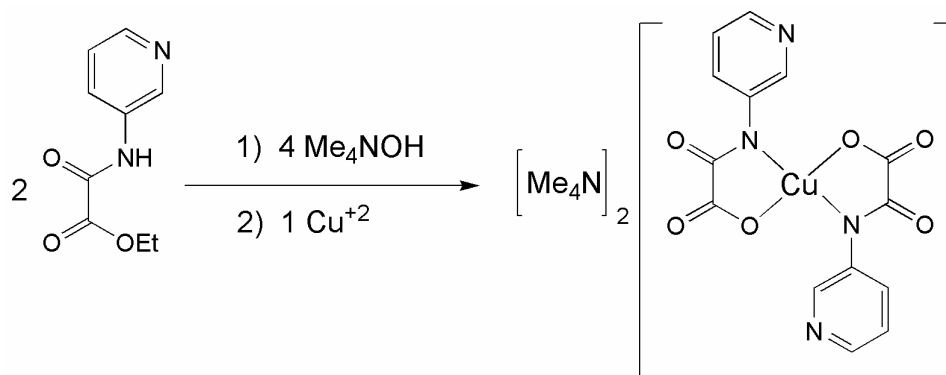


Figura IV.2- Esquema de obtenção do precursor bis-[*N*-(3-piridil)oxamato]cuprato(II) de tetrametilamônio.

A uma solução contendo 1,0 g (5,15 mmol) do ligante MPy em 30 mL metanol, são adicionados 5,42 mL (12,87 mmol) de uma solução de hidróxido de tetrametilamônio 25% m/m em metanol. Deixa-se o sistema sob agitação durante 30 minutos a 50°C. Em seguida, resfria-se a mistura obtida e adiciona-se gota a gota uma solução contendo 0,95 g (2,57 mmol) de Cu(ClO₄)₂.6H₂O previamente dissolvido em 30 mL de H₂O. A solução azul resultante é aquecida a 50 °C e mantida desta forma durante 30 minutos. Em seguida, a frio, filtra-se em papel plegado para eliminar o perclorato de tetrametilamônio e o polímero de cobre que por ventura tenha sido formado. Reduz-se volume do filtrado em rotoevaporador até a completa secura, originando um sólido azul claro e perclorato de tetrametil amônio. Inicia-se um ciclo de solubilização em metanol, filtração e redução de volume até

que não haja perclorato de tetrametilamônio residual na solução. Em seguida, a solução tem seu volume reduzido até quase a secura, originando um sólido azul o qual é completamente precipitado com a adição de pequenas porções de acetonitrila. Filtra-se o precipitado em funil de placa porosa, lavando-se com pequenas porções de éter e acetona. Seca-se sob vácuo. Rendimento: 53% (0,79 g, 1,37 mmol). Temperatura de decomposição= 246,5°C.

Os resultados da análise elementar são listados na Tabela IV.2 .

Tabela IV.2- Análise elementar para o precursor MeCuMPy.

	% Experimental	% Calculado	Fórmulas determinadas	MM / g mol⁻¹
C	45,97	45,87	C ₂₂ H ₃₆ N ₆ O ₈ Cu	
H	5,95	6,30		576,1
N	13,75	14,59	[Me ₄ N] ₂ [Cu(MPy) ₂].2H ₂ O	
Cu	11,32	11,03	MeCuMPy	

IV.2.3- Síntese do precursor [Me₄N]₂[Cu(PPy)₂]

O precursor bis-[N-(4-piridil)oxamato]cuprato(II) de tetrametilamônio é designado como MeCuPPy. O sólido é bastante higroscópico e é obtido segundo o esquema representado na Figura IV.3.

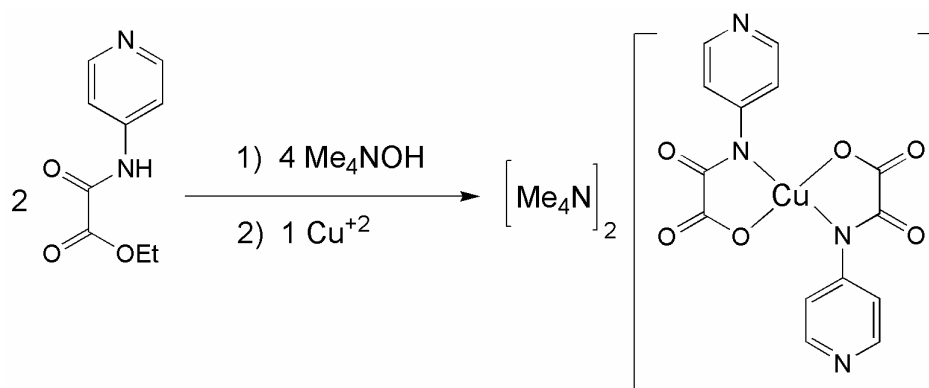


Figura IV.3- Esquema de obtenção do precursor bis-[N-(4-piridil)oxamato]cuprato(II) de tetrametilamônio.

A uma solução contendo 1,0 g (5,15 mmol) do ligante PPy em 30 mL metanol, são adicionados 5,42 mL (12,87 mmol) de uma solução de hidróxido de

tetrametilamônio 25% m/m em metanol. Deixa-se o sistema sob agitação durante 30 minutos a 50 °C. Em seguida, resfria-se o meio à temperatura do ambiente e adiciona-se gota a gota uma solução contendo 0,95 g (2,57 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvido em 30 mL de H_2O . A solução azul resultante é aquecida a 40 °C, sendo mantida desta forma por 20 minutos. Filtra-se a solução azul intensa em papel preguiado para eliminar o perclorato de tetrametilamônio e o polímero de cobre formado. Reduz-se o volume do filtrado em rotoevaporador até a obtenção de um óleo azul marinho, que contém perclorato de tetrametilamônio. Inicia-se um ciclo de solubilização em metanol, filtração e redução de volume até que não haja mais perclorato de tetrametilamônio residual na solução. Em seguida, a solução tem seu volume reduzido até quase à secura, originando novamente um óleo azul que precipita com a adição de pequenas porções de acetonitrila. Filtra-se o precipitado violeta obtido em funil de placa porosa, lavando-se com pequenas porções de éter e acetona. Seca-se sob vácuo. Rendimento: 71% (1,12 g, 1,88 mmol). Faixa de decomposição= 217,8 a 223,6 °C.

Os resultados da análise elementar são listados na Tabela IV.3.

Tabela IV.3- Análise elementar para o precursor MeCuPPy.

	<i>% Experimental</i>	<i>% Calculado</i>	<i>Fórmulas determinadas</i>	<i>MM / g mol⁻¹</i>
C	43,47	43,17	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Cu}$	
H	6,51	6,59		612,13
N	12,83	13,73	$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{PPy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Cu	10,28	10,38	MeCuPPy	

IV.2.4- Caracterização dos precursores contendo o cátion Me_4N^+

Além da caracterização por análise elementar e faixa ou temperatura de decomposição, os precursores monometálicos foram caracterizados por análise térmica, espectrometria de absorção na região do infravermelho e ultravioleta visível.

Para a realização dos espectros de absorção na região do UV-Vis foi utilizada água como solvente em soluções preparadas contendo duas concentrações distintas. A solução de concentração da ordem de 10^{-2} mol/L foi utilizada para observação de transições d-d na região de 400-900 nm, e em concentração da

ordem de 10^{-5} mol/L foi utilizada para observação de transições de sistemas conjugados ou aromáticos na região de 200-900 nm.

Caracterização de MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy

As curvas TG e DTA para os precursores foram obtidas sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo mostradas a seguir.

Através da curva TG para o precursor MeCuOPy (cf. Figura IV.4), observa-se que a amostra apresenta a primeira perda de massa entre 27-105,9°C, correspondente a aproximadamente 15 % da massa do complexo e que pode estar relacionada à perda de aproximadamente 4,7 moléculas de água, sendo também observada na curva DTA segundo um evento endotérmico em aproximadamente 31°C (Figura IV.4). Este valor de moléculas de solvente é inferior ao encontrado segundo os dados de análise elementar, que demonstra a presença de 9 moléculas de H₂O. Estas cinco moléculas de água provavelmente são de solvatação, enquanto as outras quatro moléculas estão presas à rede cristalina, sendo eliminadas na decomposição do composto durante a segunda perda de massa, que ocorre de 165 a 352,8°C. A curva DTA nesta faixa de temperatura alterna eventos endotérmicos e exotérmicos. A perda de 4 moléculas de água pode ocorrer juntamente com a decomposição do complexo, segundo o evento exotérmico observado na curva DTA em 230°C. A massa de CuO residual esperada corresponde a 11,32% do valor da massa do complexo, e o valor encontrado foi de 13,8% a 750°C, valor este ligeiramente acima do esperado.

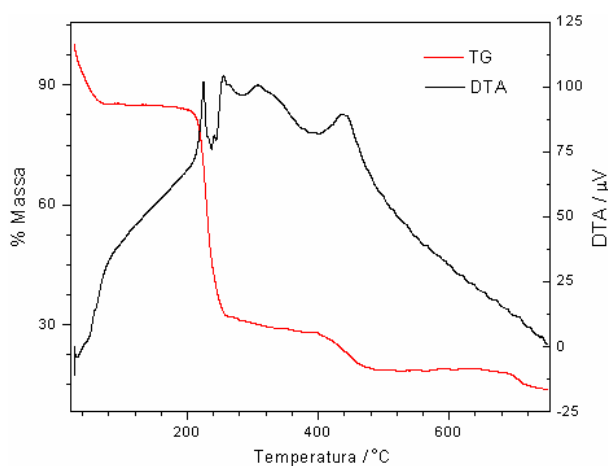


Figura IV.4- Curvas TG e DTA para o precursor MeCuOPy.9H₂O.

A curva TG para o precursor MeCuMPy (cf. Figura IV.5) mostra a primeira perda de massa entre 28-176 °C, correspondente a aproximadamente 4,25% da massa do complexo e que pode estar relacionado à perda de aproximadamente 1,32 moléculas de água, valor um pouco menor se comparado ao proposto segundo a análise elementar. A segunda perda de massa ocorre a partir de 202,9 até 302,0°C correspondente a 57%, e a terceira perda ocorre de 304,3 a 484 °C, correspondente a 22,5% da massa desidratada do composto. Observando a curva DTA nas temperaturas de maior perda de massa em 256,8 e 324,3°C verifica-se a presença de dois eventos exotérmicos que podem estar relacionados com a decomposição do composto.

A percentagem de massa residual esperada para 1 mol de CuO é igual a 13,7%, e o valor encontrado foi 13,9% a 750 °C, estando de acordo com o esperado.

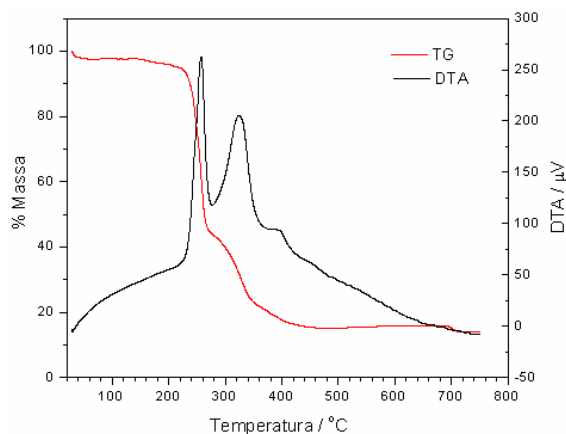


Figura IV.5- Curvas TG e DTA para o precursor MeCuMPy.2H₂O.

Através da curva TG para o precursor MeCuPPy (Figura IV.6), observa-se que a amostra apresenta a primeira perda de massa entre 25-95 °C, correspondente a aproximadamente 12,5% da massa do complexo e que pode estar relacionada à perda de aproximadamente 4,2 moléculas de água, podendo também ser observada num evento endotérmico mostrado na curva DTA em 51 e 72 °C. Este valor está de acordo com o esperado segundo a análise elementar. A partir de 95 °C observa-se a termodecomposição do complexo. A massa de CuO residual esperada corresponde a aproximadamente 13% e o valor encontrado foi de 8,3% aproximadamente, valor este abaixo do esperado.

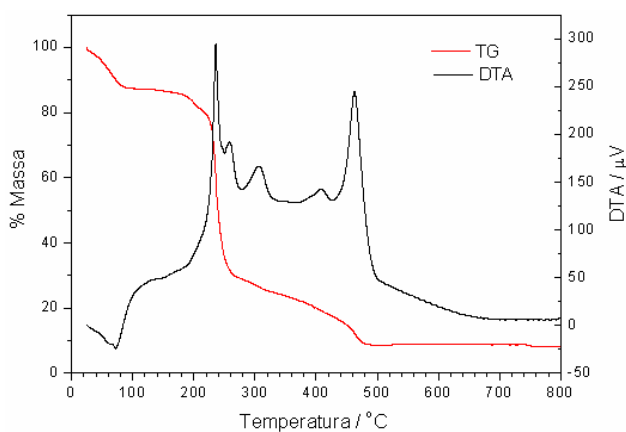


Figura IV.6- Curvas TG e DTA para o precursor MeCuPPy.4H₂O.

A presença de cobre na composição dos precursores também pode ser verificada através da espectrometria na região do visível. O espectro na região do visível para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy foi obtido em solução aquosa nas concentrações de $1,0 \times 10^{-2}$, $1,03 \times 10^{-2}$ e $0,91 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, respectivamente. As bandas largas nesta região, devido à transições d-d dos íons cobre, são proibidas pela regra de seleção de Laporte (regra do orbital), e devido a isso são de baixa intensidade^[5]. Segundo a regra de seleção, para que a transição seja permitida, o valor de ΔL deve ser ± 1 (L= número quântico secundário).

A absorvidade molar^[6] (ϵ) destas transições são muito menores que 10^3 L cm⁻¹ mol⁻¹. Por serem transições proibidas, para se observá-las é necessário se preparar uma solução concentrada do composto em estudo, conforme foi realizado. Os espectros de absorção na região de 400 a 900 nm para os precursores são apresentados na Figura IV.7.

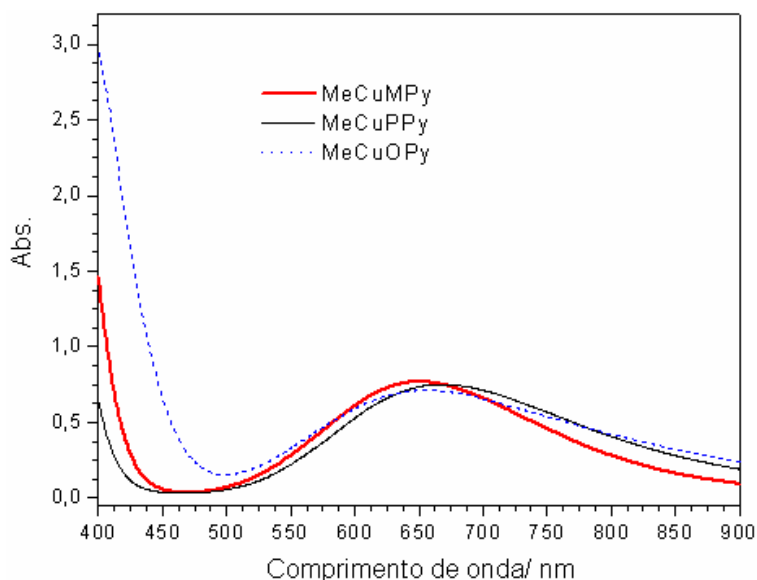


Figura IV.7- Espectros de absorção na região de 400 a 900 nm para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy.

Na Figura IV.7, observa-se que a banda de transição d-d para MeCuOPy têm absorvância igual a 0,7131 a 655,5 nm (máxima)¹ O valor da absorvância molar (ϵ) da transição observada no espectro tem valor igual a 71,31 L cm⁻¹mol⁻¹.

Para o composto MeCuMPy, a banda no espectro visível tem $\lambda_{\text{máx}}$ igual a 651,5 nm e absorvância igual a 0,77 para este comprimento de onda. A absorvância molar ϵ encontrada para esta transição é de 75,0 L cm⁻¹ mol⁻¹.

Quanto ao MeCuPPy, a banda de transição tem $\lambda_{\text{máx}} = 667,8$ nm e absorvância igual a 0,75. O valor da absorvância molar desta transição é igual a 82,3 L cm⁻¹mol⁻¹.

As três transições observadas no espectro da Figura IV.7 apresentam $\epsilon < 10^3$ L cm⁻¹ mol⁻¹. Segundo estes parâmetros, as transições observadas podem ser designadas como sendo d-d, confirmando a presença de cobre no composto.

A Tabela IV.4 resume os dados de espectrometria na região do visível para os precursores citados.

¹ A absorvância molar (ϵ) é calculada pela Lei de Lambert-Beer^[9] conforme equação: $\epsilon = A/bc$ onde A é absorvância, b é o caminho ótico (1cm) e c é a concentração em mol L⁻¹.

Tabela IV.4 – Dados de espectrometria de absorção na região de 400 a 900 nm para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy.

Precursores	C / mol.l⁻¹	A	λ_{máx} / nm	ε / L cm⁻¹ mol⁻¹
MeCuOPy	1,0x10 ⁻²	0,71	655,5	71,3
MeCuMPy	1,03x10 ⁻²	0,77	651,5	75,0
MeCuPPy	0,91x10 ⁻²	0,75	667,8	82,3

onde C= concentração em mols por litro, A=absorvância, λ_{máx}=comprimento de onda de máxima absorção em nanômetros e ε= absortividade molar.

Os espectros na região do UV-Visível permitem certificar da presença de sistemas conjugados, indicando a integridade da porção aromática.

Dentre as bandas de absorção esperadas no espectro, inclui-se a chamada de banda R, referente a transições de elétrons não ligantes para orbitais π antiligante (n-π*) na região de maior comprimento de onda (~350 nm), comuns em sistemas conjugados alifáticos. A absortividade molar destas bandas é inferior a 100 L cm⁻¹ mol⁻¹. O segundo tipo de banda de absorção, designada como banda K (200-255 nm) envolve transição de elétrons de orbitais π para π* antiligante (π-π*) e têm maior absortividade molar com ε > 10⁴. O terceiro tipo de transição esperada é a banda B (Benzenóide) para aromáticos, que surge na faixa de 230 a 280 nm, com ε máximo entre 450 e 12000 L cm⁻¹ mol⁻¹. Esta banda pode ser múltipla ou não.

Os espectros de absorção apresentados na Figura IV.8 foram obtidos em solução aquosa nas concentrações iguais a 5,0x10⁻⁵, 5,16x10⁻⁵ e 2,27x10⁻⁵ mol L⁻¹ para os compostos MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy respectivamente.

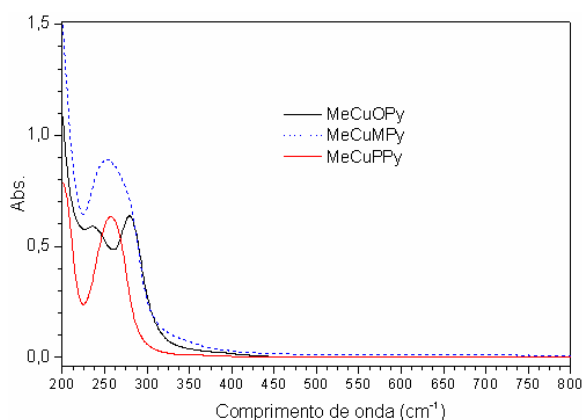


Figura IV.8- Espectros de absorção na região de 200-800 nm para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy.

Para o precursor MeCuOPy, através do espectro na Figura IV.8 observa-se uma banda B (Benzenóide) com $\lambda_{\text{máx}}$ igual a 279,5 nm e absorvância igual a 0,64 e outra banda K(π - π^*) com $\lambda_{\text{máx}}$ igual a 236 nm e absorvância igual a 0,59. O cálculo da absorvidade molar (ϵ) é igual a $12,8 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, considerando a banda de maior absorvância.

A banda observada para MeCuMPy apresenta $\lambda_{\text{máx}}$ igual a 252,5 nm e absorvância igual a 0,89. O valor da absorvidade molar (ϵ) é igual a $17,25 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ sendo atribuída a uma transição eletrônica do tipo K (π - π^*) para sistemas conjugados aromáticos.

O precursor MeCuPPy apresenta uma banda com $\lambda_{\text{máx}}$ igual a 257,0 nm e absorvância igual a 0,635. O valor da absorvidade molar calculado é igual a $27,9 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, podendo assim ser atribuída a uma transição eletrônica do tipo K (π - π^*) para sistemas conjugados aromáticos.

O valor da absorvidade encontrado para os três precursores são elevados e corresponde com a literatura^[6] que estipula valores de ϵ acima de $10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ para transições do tipo B (Benzenóide) ou K(π - π^*), confirmando a integridade da porção aromática no composto. A Tabela B.2 do Anexo B resume os dados de espectrometria na região do UV-Vis para os precursores citados.

Os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy foram caracterizados por espectrometria de absorção na região do infravermelho. A Figura IV.9 mostra o espectro qualitativo para estes compostos.

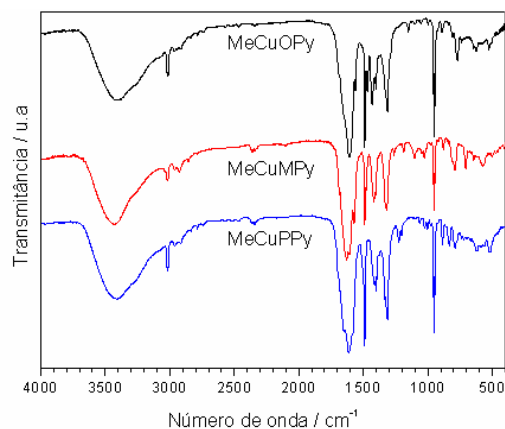


Figura IV.9- Espectro qualitativo de absorção na região do IV para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy.

Devido à presença de água na fórmula dos precursores, ocorrem bandas de absorção por estiramento da ligação O-H em todos os espectros. Estas bandas de

forte intensidade se encontram em 3420, 3437 e 3410 cm^{-1} para MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy respectivamente. O estiramento da ligação C-H de anel aromático apresenta em comum para os precursores uma banda próxima de 3020 cm^{-1} e os estiramentos de C-H alifático do cátion tetrametilamônio absorvem de 2964 a 2837 cm^{-1} , conforme visto para estes compostos, como banda de fraca intensidade.

A ligação C=O (O=C-O) absorve em freqüências mais elevadas (1655 cm^{-1}) para MeCuPPy indicando que a constante de força de ligação deste grupo pode ser menos afetada pela coordenação com o cobre, se comparado aos demais precursores. A integridade da porção aromática destes compostos é confirmada pela presença de bandas de estiramentos associadas aos modos vibracionais de C=C/ C=N do anel em 1491 e na faixa de 1428 a 1417 cm^{-1} . É característica para estes precursores a presença da banda forte e aguda que absorve em 949 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação C-N de tetrametilamônio. Na região de menor freqüência, atribui-se as bandas fracas em 530, 573 e 567 cm^{-1} aos estiramentos de Cu-O para MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy. As principais tentativas de associações de bandas^[7] no IV são apresentadas na Tabela IV.5.

Tabela IV.5- Tentativa de atribuição das principais bandas IV para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy.

<i>MeCuOPy</i>	<i>Bandas /cm⁻¹</i>		<i>Tentativas de atribuição</i>
	<i>MeCuMPy</i>	<i>MeCuPPy</i>	
3420 _F	3437 _F	3410 _F	v O-H de água
3018 _m	3023 _{fr}	3020 _{fr}	v C-H aromático
2964, 2912, 2837 _{fr}	2962, 2928, 2853 _{fr}	2962, 2916, 2837 _{fr}	v C-H alifático
	1628 _F	1655 _F	v C=O éster
1608 _F	1627 _F	1612 _F	v C=O amida
1491 _F , 1428 _m	1491 _F , 1418 _m	1491 _F , 1417 _m	v C=C/ C=N do anel
1313 _m	1319 _m	1321 _F	v C-N
949 _F	949 _F	949 _F	v C-N de Me ₄ N
773 _m	771 _{fr}	789 _{fr}	δ C-H fora do plano
530 _{fr}	573 _{fr}	567 _{fr}	v Cu-O

onde F= forte, m= média, fr= fraca, v= estiramento, δ= deformação, s= simétrico, ass= assimétrico.

IV.3- Síntese e caracterização de um precursor contendo o cátion Na⁺

O precursor ou bloco construtor contendo o contra-íon Na⁺ é obtido de maneira geral promovendo-se a hidrólise básica do éster^[4] e amida com NaOH. Em seguida realiza-se a adição de nitrato de cobre Cu(NO₃)₂·3H₂O previamente dissolvido em água.

IV.3.1- Síntese do precursor Na₂[Cu(MPy)₂]

O precursor bis-[*N*-(3-piridil)oxamato]cuprato(II) de sódio designado como NaCuMPy é obtido conforme o esquema representado na Figura IV.10 da seguinte forma:

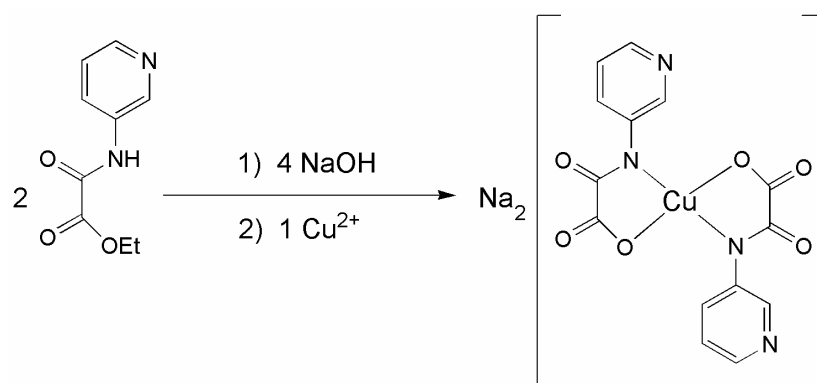


Figura IV.10- Esquema de obtenção do precursor bis-[*N*-(3-piridil)oxamato]cuprato(II) de sódio.

A uma suspensão contendo 1,0 g (5,1 mmol) do ligante MPy em 50mL de água, adiciona-se 0,52 g (12,8 mmol) de NaOH previamente dissolvidos em 10mL de água. O sistema é aquecido a 70°C durante 1 hora até que se observe a hidrólise completa do ligante. A mistura se apresenta levemente amarelada. Resfria-se até a temperatura do ambiente e adiciona-se uma solução contendo 0,62 g (2,25 mmol) de Cu(NO₃)₂·3H₂O dissolvidos em 12 mL de água. Obtém-se uma solução azul escura límpida que, após agitação durante 1h a temperatura ambiente, é filtrada em papel pregueado para eliminar o polímero Cu-Cu de cor verde. O volume da solução é reduzido até cerca de metade do volume inicial. Filtra-se novamente em papel pregueado para a eliminação de um sólido amarelo-marrom. O volume é novamente reduzido em rotoevaporador até o aparecimento de um sólido verde. Adiciona-se metanol para a precipitação completa do produto e filtra-se em placa porosa,

lavando-se com metanol. O produto é secado sob vácuo e armazenado em dessecador. Rendimento: 67% (0,92 g, 1,80 mmol). Temperatura de decomposição= 275,3 °C.

Os resultados da análise elementar estão listados na Tabela IV.6.

Tabela IV.6- Análise elementar para o precursor NaCuMPy.

	<i>% Experimental</i>	<i>% Calculado</i>	<i>Fórmulas determinadas</i>	<i>MM / g mol⁻¹</i>
C	32,69	32,99	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₁₀ Na ₂ Cu	
H	2,12	3,16		509,84
N	10,64	10,99	Na ₂ [Cu(MPy) ₂].4H ₂ O	
Cu	11,09	12,46	NaCuMPy	

Caracterização do composto NaCuMPy

As curvas TG e DSC para o composto NaCuMPy apresentadas a seguir foram obtidas em atmosfera de N₂ e com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A curva TG para o composto NaCuMPy (cf. Figura IV.11a) mostra a primeira perda de massa entre 25-215°C, correspondente a aproximadamente 12,23% da massa do complexo, podendo estar relacionada à perda de aproximadamente 3,5 moléculas de água, o que concorda com os dados da análise elementar. A massa molar residual esperada, considerando um mol do composto deveria ser igual a 141,5 g/mol (27,75%) de uma mistura contendo 1 mol de óxido de sódio (Na₂O) e 1 mol de óxido de cobre (CuO). O valor obtido foi 217,29 g/mol (42,61%), que corresponde a aproximadamente 1,5 mol da mistura do resíduo. Como foi utilizada atmosfera de gás N₂, a oxidação do composto pode não ter sido completa formando resíduo com massa molar mais elevada do que o esperado ou devido a formação de material orgânico carbonizado.

A curva DSC para o composto NaCuMPy (Figura IV.11b) mostra um evento endotérmico em 178,0°C, que pode estar relacionado com a saída das moléculas de água, e outro evento exotérmico em 275,14°C, relacionado à decomposição do complexo, observado também na medida de ponto de fusão.

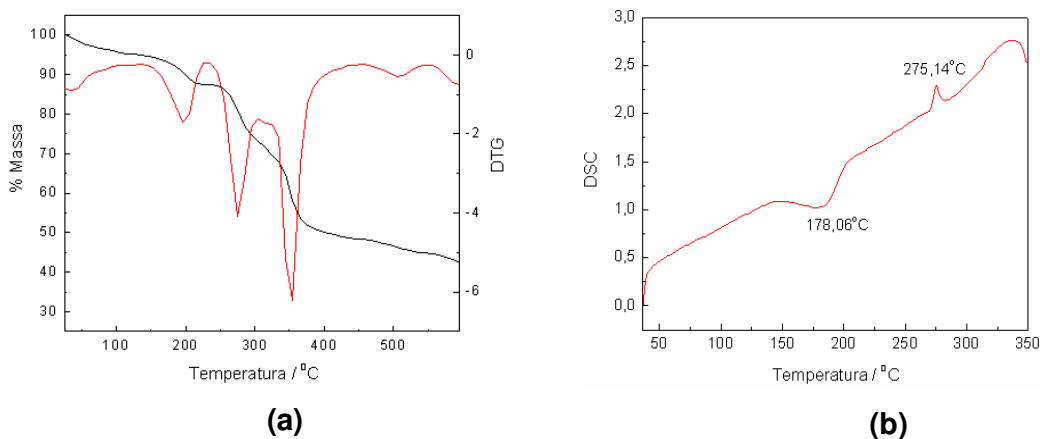


Figura IV.11- (a) Curvas TG e DTG para o precursor $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{MPy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) Curva DSC para o precursor $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{MPy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

A Figura IV.12 apresenta o espectro de absorção na região de 400 a 900 nm para o precursor NaCuMPy utilizando solução aquosa na concentração $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para a observação das transições do tipo d-d.

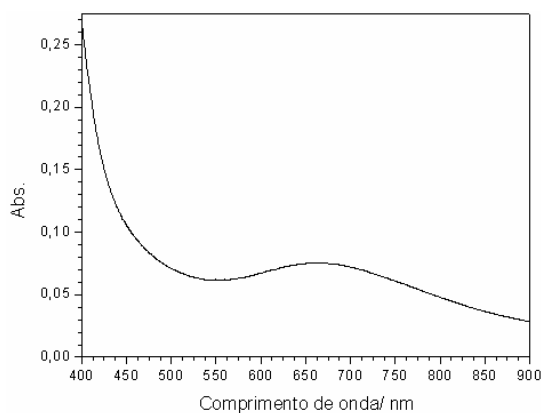


Figura IV.12- Espectro de absorção na região de 400-900 nm para NaCuMPy .

A banda de absorção do precursor NaCuMPy observada na Figura IV.12 apresenta comprimento de onda $\lambda_{\text{máx}}$ igual a 663,5 nm e absorvância igual a 0,075. A absorvidade molar não pôde se calculada pois a faixa de absorvância da banda deveria estar compreendida entre 0,2 e 0,8, evitando o desvio da Lei de Beer e a aquisição de um valor errôneo de absorvidade molar. A presença desta banda de transição na região do visível é um indício da presença do metal de transição na composição do composto.

O espectro de absorção na região do UV-Visível (200 a 900 nm) foi realizado utilizando-se uma solução de concentração igual a $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura B.1 do

Anexo B). A banda de absorção apresenta comprimento de onda máximo $\lambda_{\text{máx}}=252,25$ nm e absorvância igual a 0,75. O valor da absorvidade molar calculada é igual a $15,0 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Segundo a magnitude da absorvidade molar com ϵ acima de 10^4 L cm^{-1} e comprimento de onda máximo que designa a região, as bandas de absorção para ambos precursores podem ser atribuídas a transições eletrônica do tipo K ($\pi-\pi^*$) para sistemas conjugados aromáticos, indicando a integridade do anel aromático nestes compostos. A Tabela B.3 do Anexo B resume as correlações entre a banda de absorção, comprimento de onda e absorvância do precursor citado.

O precursor NaCuMPy foi caracterizado por espectrometria de absorção na região do infravermelho (cf. Figura IV.13).

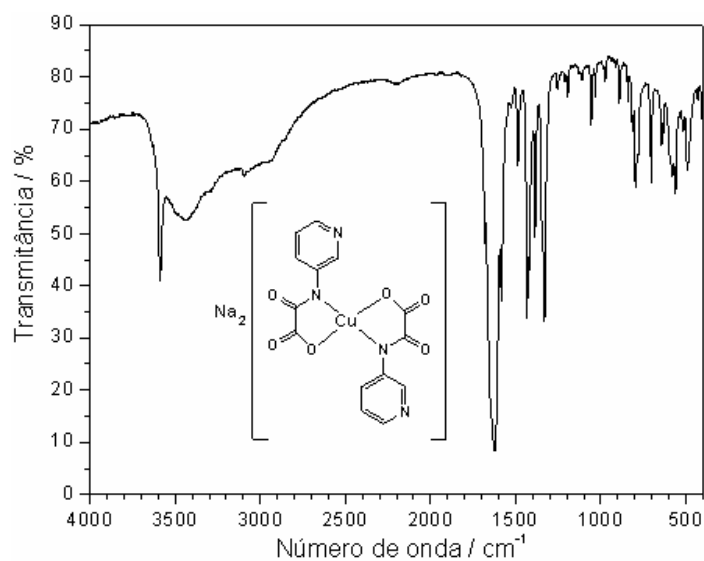


Figura IV.13- Espectro de absorção na região do IV para NaCuMPy.

Através do espectro de IV observa-se que o precursor NaCuMPy apresenta em 3589 cm^{-1} uma banda aguda e de média intensidade devido ao estiramento da ligação O-H (livre) de hidratação e em 3447 uma banda alargada e de fraca intensidade devido ao estiramento da ligação O-H realizando ligação de hidrogênio (Tabela IV.7).

Tabela IV.7- Atribuições das principais bandas IV para NaCuMPy.

Bandas / cm⁻¹	Tentativas de atribuição
3589 _m	v O-H
3447 _{fr}	v O-H em ligação de hidrogênio
3093 _{fr}	v C-H aromático
1628 _F	v C=O amida e éster
1583 _m	v C=C do anel
1431 _F	v C=N do anel
1330 _m	v C-N
559 _{fr}	v Cu-O
486 _f	deformação de anel aromático

onde F= forte, m= média, fr= fraca v= estiramento e δ = deformação angular.

Em aproximadamente 3093 cm⁻¹ surge uma banda de fraca intensidade, que é atribuída ao estiramento da ligação C-H de anel aromático para este composto.

As carbonilas de éster (O=C-O) e amida (N-C=O) estão absorvendo de forma superposta em torno de 1628 pois pode ocorrer uma diminuição da ordem e força das ligações destes grupos, conduzindo a uma absorção vibracional em região idêntica para as carbonilas em uma menor frequência.

O ligante MPy apresenta as bandas de absorção de C=O de éster e amida distintas nas frequências mais elevadas (1733 e 1694 cm⁻¹) respectivamente, se comparadas com o precursor NaCuMPy. O deslocamento destas bandas para a região de menor frequência evidencia a formação dos complexos^[8].

A banda de absorção atribuída à ligação C-N da ponte oxamato para NaCuMPy se encontra em 1330 cm⁻¹, deslocada para a região de maior frequência com relação aos valores encontrados para os precursores contendo cátion tetrametilamônio e que estão entre 1313 e 1321 cm⁻¹ aproximadamente. A banda fraca em 559 cm⁻¹ é quase encoberta, podendo ser atribuída ao estiramento da ligação Cu-O.

IV.4- Discussão relativa à síntese e caracterização dos precursores

Os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy, embora contenham ligantes isômeros, apresentam algumas diferenças em suas propriedades físicas e químicas.

As transições d-d para estes compostos aparecem em regiões semelhantes no espectro pois o ambiente de coordenação do cobre não é fortemente alterado. Os espectros na região do ultravioleta conduzem a constatação da presença de sistema conjugado nestes precursores, indicando a integridade da porção aromática. A região de aromáticos para absorção compreende em torno de 200 a 280 nm, sendo que os três compostos apresentam transições de forte intensidade nesta região (Tabela IV.4).

Para saber se a posição das bandas de absorção destes precursores na região para aromáticos é específica do ligante ou se há influência devido à coordenação com o cobre complexo, deveria se fazer um espectro dos ligantes OPy, MPy e PPy em água. O ligante MPy é solúvel apenas sob aquecimento prolongado, já o ligante PPy se apresenta insolúvel mesmo a quente.

Os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy, apresentam solubilidades semelhantes (Tabela B1 do Anexo B), enquanto NaCuPPy é solúvel apenas em água. Isto está de acordo com o esperado, já que compostos contendo cátions orgânicos apresentam maior solubilidade em solventes orgânicos do que precursores contendo cátions inorgânicos.

Os precursores MeCuMPy e NaCuMPy que apresentam o mesmo ligante MPy em sua estrutura, possuem segundo o espectro na região do IV, bandas de absorção por estiramento da ligação O-H de água. A banda para MeCuMPy arredondada e de forte intensidade se encontra em 3437 cm^{-1} como estiramento deste grupamento para água realizando algum tipo de interação, como por exemplo ligação de hidrogênio. A banda larga na base pode encobrir uma outra de O-H livre. O precursor NaCuMPy apresenta claramente dois tipos de bandas O-H. A que se encontra em 3589 cm^{-1} é mais estreita e de média intensidade, atribuída ao estiramento de O-H de água sem realização de ligação de hidrogênio (OH livre). Já a segunda banda se encontra em 3447 cm^{-1} podendo ser atribuída ao estiramento deste mesmo grupamento em água realizando alguma interação.

A frequência do estiramento de C-H de anel aromático para NaCuMPy é mais elevada (banda fraca em 3093 cm^{-1}) se comparada com MeCuMPy (banda 3023

cm⁻¹). Embora o ligante seja idêntico para estes compostos, a sua coordenação com o cobre pode ser afetada de alguma forma pelos diferentes contra-íons fazendo aumentar a ordem da ligação C-H de NaCuMPy e conseqüentemente a frequência de absorção. Observa-se que o estiramento da ligação Cu-O (559 cm⁻¹) de NaCuMPy apresenta menor freqüência que para MeCuMPy (573 cm⁻¹). A coordenação mais efetiva do cobre em MeCuMPy aumenta a frequência do estiramento Cu-O além de poder afetar a ligação C-H do anel, diminuindo a ordem de ligação e conseqüentemente a freqüência de estiramento.

Uma das evidências da formação dos precursores MeCuMPy e NaCuMPy consistem em observar que o ligante MPy apresenta bandas de absorção de C=O de éster (O=C-O) e amida (N-C=O) em 1733 e 1694 cm⁻¹ respectivamente. Estes grupamentos sofrem uma diminuição na freqüência de estiramento nos precursores mencionados, cujas bandas amida e éster aparecem superpostas para ambos compostos em 1628 cm⁻¹.

Os estiramentos de C-H alifático que estão presentes no espectro IV para MeCuMPy, são devido ao cátion Me₄N⁺ (2962-2853 cm⁻¹) cuja presença é confirmada pelo estiramento em 949 cm⁻¹ devido à ligação C-N deste mesmo cátion. O composto NaCuMPy não apresenta estiramentos de ligação de C-H alifático.

IV.5- Conclusão

Neste capítulo foram descritas as sínteses e caracterizações de quatro precursores inéditos contendo pontes do tipo oxamato. Os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectrometria na região do infravermelho e espectrometria na região do UV-Vis, análise térmica (curvas TG e DTA).

As fórmulas moleculares foram propostas a partir dos dados de análise elementar e também através das curvas TG. As prováveis fórmulas dos compostos obtidos, considerando-se também suas respectivas águas de hidratação são: [Me₄N]₂[Cu(OPy)₂].9H₂O, [Me₄N]₂[Cu(MPy)₂].2H₂O, [Me₄N]₂[Cu(PPy)₂].4H₂O e Na₂[Cu(MPy)₂].4H₂O.

Dentre estes compostos contendo o contra-íon tetrametilamônio (Me₄N)⁺, o precursor MeCuOPy é o mais higroscópico, chegando a ser deliquescente. Seu isolamento durante a síntese se torna, por este motivo, difícil. Já o precursor MeCuMPy se apresenta como o menos higroscópico. Todos estes compostos devem ser recuperados sem que o solvente de lavagem como acetonitrila, éter

dietílico ou acetona tenha sido extraído completamente no processo de filtração sob vácuo.

O precursor NaCuMPy apresenta solubilidade diferente do composto MeCuMPy, e pelo fato de não ser higroscópico sua recuperação é bastante facilitada.

Com relação à caracterização dos compostos, o espectro de infravermelho é uma importante ferramenta utilizada para se concluir sobre a obtenção destes precursores, os quais apresentam algumas frequências de absorção similares. Já os espectros na região do UV-Vis são úteis para se caracterizar a presença dos átomos de cobre e dos grupos ao seu redor.

IV.6- Referências

- [1] H. S. Pires, E. F. Pedroso, Y. Journaux, C.L.M. Pereira; *Resumos da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, São João Del Rei, Brasil, 2006.
- [2] O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647-656.
- [3] Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3143.
- [4] N. L. Allinger, M.P Cava, D. C. Jongh, C. R. Johson, N. A. Lebel, C.L. Stevens, *Química Orgânica*, LTC: São Paulo, 1976.
- [5] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry- Principles of Structure and Reactivity*, 4a edição, Harper Collins College Publishers, USA, 1993.
- [6] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Guanabara, KOOGAN S.A.: Rio de Janeiro, 1994.
- [7] R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, LTC: Rio de Janeiro, 2000.
- [8] R. Ruiz, C. Surville-Barland, A. Aukauloo, E. Anxolabehere-Mallart, Y. Journaux, J. Cano, M.C. Muñoz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 745.

CAPÍTULO V
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO
DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS
CADEIAS

V.1- Introdução

Para obtenção de sistemas magnéticos de base molecular utilizou-se a estratégia conhecida como “*bottom up*”, através da qual se promove uma reação entre os precursores ou blocos construtores^[1], descritos no capítulo IV, com um sal de cobalto, obtendo um novo composto de coordenação designado também como magneto molecular^[2].

Os precursores anteriormente mencionados podem ser considerados como “ligantes bis-bidentados” que se comportam como ponte de ligação entre íons paramagnéticos (Co-Cu). Estes podem se coordenar covalentemente através de dois oxigênios periféricos^[3] pertencentes às pontes do tipo oxamato.

Segundo a literatura,^[4] é comum encontrar em compostos similares átomos de manganês e cobalto ocupando um ambiente octaédrico. As distâncias médias da ligação entre Mn e átomos de oxigênios periféricos^[4] é de 2,15 e entre outros dois oxigênios do mesmo tipo, 2,22 Å, perfazendo assim quatro ligações equatoriais. As outras duas ligações (axiais) se referem aos oxigênios de moléculas de água em posições trans cujas distâncias Mn-O têm o valor médio igual a 2,192 Å.

O cobalto apresenta duas distâncias Co-O periféricos^[5] com valor médio de 2,083 e as outras duas igual a 2,12 Å, totalizando quatro ligações. As duas distâncias Co-O de água apresentam valor médio igual a 2,07 Å.

A Figura V.1 representa de maneira esquemática um composto obtido a partir da reação entre um precursor e um átomo de cobalto, gerando uma cadeia, onde os oxigênios periféricos das pontes oxamato estão coordenados ao segundo íon paramagnético.

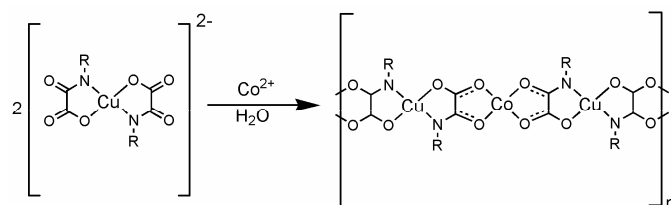


Figura V.1- Coordenação de um íon cobalto(II) através dos oxigênios periféricos de um precursor contendo pontes do tipo oxamato. O grupo R pode ser um grupo alifático ou aromático.

Desta forma pode-se originar um composto heterobinuclear (CoCu) que apresenta uma não compensação dos momentos magnéticos, o que pode conduzir

à obtenção de um magneto molecular, já que Co e Cu possuem diferentes estados de spin. Neste capítulo serão apresentadas as sínteses, caracterizações e estudo das propriedades magnéticas de três cadeias contendo ligantes do tipo oxamato.

V.2- Síntese e caracterização da cadeia $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CoCuOPy)

O esquema de obtenção da cadeia $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, designada como CoCuOPy , é representada na Figura V.2.

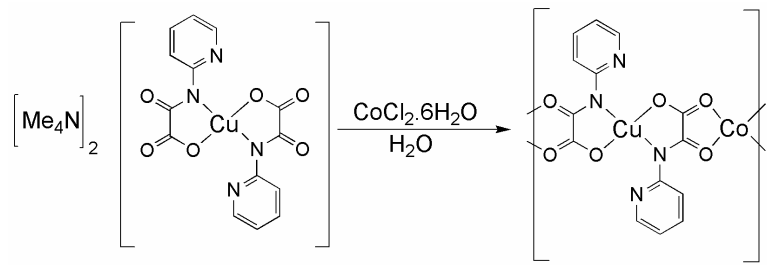


Figura V.2- Esquema de obtenção da cadeia CoCuOPy .

A uma solução verde oliva contendo 0,3 g (0,43 mmol) do precursor $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{OPy})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 14 mL de H_2O , acrescenta-se sob agitação constante uma outra solução contendo 0,099 g (0,43 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvido em 5,0 mL de água. A mistura é agitada por 30 minutos, sendo logo após retirada da agitação permanecendo desta forma em repouso por 24 horas. Filtra-se em placa porosa a mistura obtida, lavando-se abundantemente o sólido com água destilada até que o filtrado seja incolor. Seca-se o sólido ao máximo no próprio filtro e em seguida no dessecador, sem impor vácuo ao sistema. Coletar o sólido verde escuro com espátula plástica e conservar em geladeira. Rendimento: 46% (0,12 g; 0,22 mmol). A temperatura de decomposição do composto é de 225 °C.

Os resultados da análise elementar estão listados na Tabela V.1.

Tabela V.1- Análise elementar para a cadeia CoCuOPy .

	% Experimental	% Calculado	Fórmulas determinadas	MM / g mol ⁻¹
C	29,56	32,16		
H	3,40	3,08	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{CuCo}$	522,78
N	9,98	10,72		
Cu	11,90	12,16	$\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Co	10,95	11,27	CoCuOPy	

A hidratação do composto é estipulada segundo os dados da análise térmica e dos resultados de análise elementar. As curvas TG e DTA obtidas em atmosfera de ar são representadas na Figura V.3.

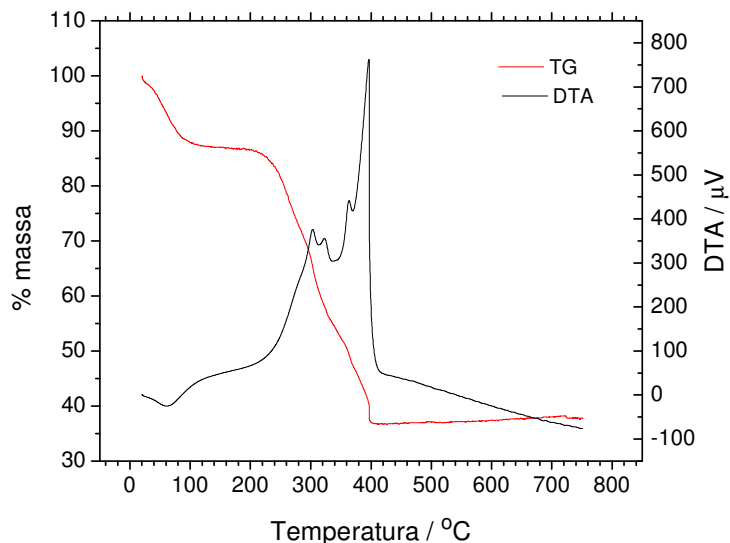


Figura V.3- Curvas TG e DTA para a cadeia $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas em atmosfera de ar.

O composto apresenta uma perda de massa entre 21 a 158,0 °C que correspondente à 13,10% de sua massa inicial, o que equivale a aproximadamente 4 moléculas de H_2O . Na faixa de 194,8 a 411,3 °C observa-se uma maior perda correspondente a 49,7% de sua massa, podendo esta ser atribuída à decomposição do composto. O valor da massa residual encontrada corresponde a 37,8% da massa do composto e equivale a $197,6 \text{ g mol}^{-1}$ de uma mistura dos óxidos de cobre (CuO) e cobalto (CoO). O valor da massa residual esperada corresponde a 29,4%, o que equivale a $153,8 \text{ g mol}^{-1}$. Estas discrepâncias podem ser explicadas devido à presença de material carbonizado, o que culminou no aumento da massa do resíduo.

A curva DTA mostra a presença de um pico endotérmico em 62 °C que pode estar associado à perda de massa relativa a saída das 4 moléculas de água. Os vários picos exotérmicos observados entre 300 e 400 °C são relativos aos processos de decomposição da amostra.

V.3- Síntese e caracterização da cadeia $\text{CoCu}(\text{MPy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CoCuMPy)

A cadeia $\text{CoCu}(\text{MPy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CoCuMPy) é obtida conforme o esquema apresentado na Figura V.4.

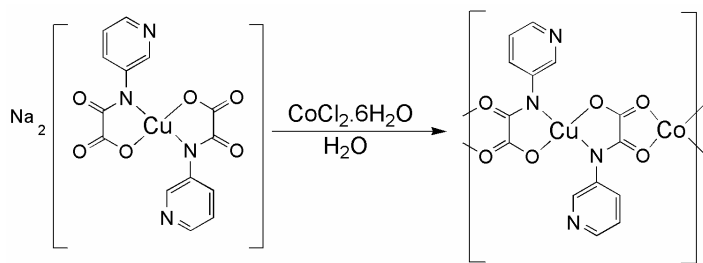


Figura V.4- Esquema de obtenção da cadeia CoCuMPy .

A uma solução azul contendo 0,35 g (0,69 mmol) do precursor $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{MPy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 17 mL de H_2O , acrescenta-se, sob agitação constante, uma solução contendo 0,14 g (0,69 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvido em 3 mL de água. A emulsão cinza-azulada obtida é agitada por 30 minutos, sendo logo após retirada da agitação, permanecendo em repouso por 3 horas. Filtra-se em placa porosa a mistura obtida lavando-se abundantemente com água destilada até que o filtrado seja incolor. Seca-se o sólido ao máximo no próprio filtro e em seguida no dessecador, sem impor vácuo ao sistema. Coletar o sólido cinza claro com espátula plástica e conservar em geladeira. Rendimento: 90% (0,31 g; 0,61 mmol). A temperatura de decomposição do composto é de 276 °C.

Os resultados da análise elementar estão listados na Tabela V.2.

Tabela V.2- Análise elementar para a cadeia CoCuMPy .

	% Experimental	% Calculado	Fórmulas determinadas	MM / g mol ⁻¹
C	27,03	30,09		
H	3,05	3,61	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{CoCu}$	558,81
N	8,47	10,03		
Cu	12,32	11,37	$\text{CoCu}(\text{MPy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Co	11,57	10,55	CoCuMPy	

Através da curva TG, realizada em atmosfera de N₂, é possível confirmar o número de moléculas de água proposto através do resultado de análise elementar para a cadeia CoCu(MPy)₂.6H₂O. As curvas TG e DTG são representadas na Figura V.5.

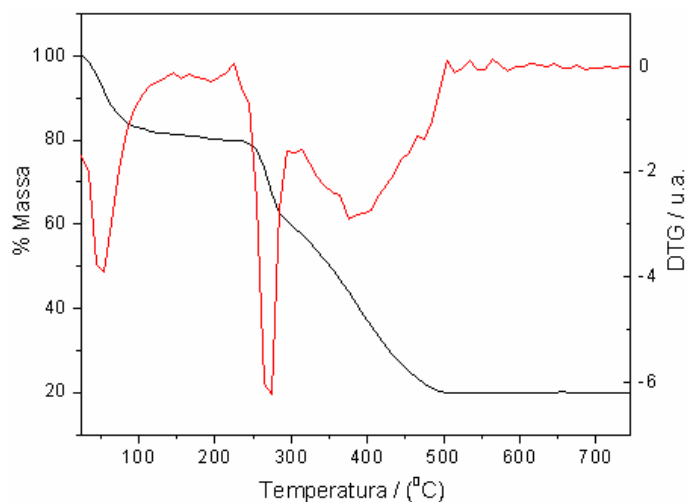


Figura V.5- Curvas TG e DTG para a cadeia CoCu(MPy)₂.6H₂O obtidas em atmosfera de N₂.

Na curva TG, observa-se que a primeira perda de massa ocorre entre 25-165°C, sendo correspondente à cerca de 18,91% da massa do composto, e que pode estar relacionada com a perda de aproximadamente 6 moléculas de água. Estes dados concordam com o obtido através da análise elementar. Em seguida, o composto sofre decomposição, perdendo aproximadamente 20% da massa, o que corresponde a 111,76 g mol⁻¹, valor abaixo do esperado (27%; 154,48 g mol⁻¹) para uma mistura contendo 1 mol de óxido de cobalto (CoO) e 1 mol de óxido de cobre (CuO). Provavelmente a composição do resíduo é diferente da proposta e de menor massa do que a esperada.

V.4- Síntese e caracterização da cadeia CoCu(PPy)₂.7H₂O (CoCuPPy)

A cadeia CoCuPPy é obtida conforme o esquema apresentado na Figura V.6.

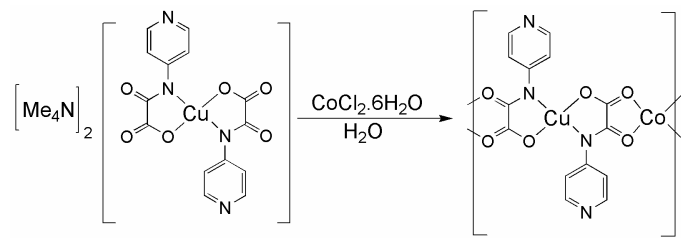


Figura V.6- Esquema de obtenção da cadeia CoCuPPy.

A uma solução azul contendo 0,36 g (0,59 mmol) do precursor [Me₄N]₂[Cu(PPy)₂].4H₂O em 17 mL de H₂O, acrescenta-se sob agitação constante uma solução contendo 0,14 g (0,59 mmol) de CoCl₂.6H₂O previamente dissolvido em 3 mL de água. A mistura azul cinzenta obtida é agitada por 30 minutos, e em seguida é mantida em repouso por 3 dias. Filtra-se em placa porosa a mistura obtida, lavando-se abundantemente o sólido com água destilada até que o filtrado seja incolor. Seca-se o produto ao máximo no próprio filtro e em seguida no dessecador, sem impor vácuo ao sistema. Coleta-se o sólido cinzento com espátula plástica e conserva-se em geladeira. Rendimento: 54% (0,187 g; 0,32 mmol). O composto se decompõe em 268,3 °C.

O resultado da análise elementar está listado na Tabela V.3.

Tabela V.3- Análise elementar e ponto de decomposição para a cadeia CoCuPPy.

	% Experimental	% Calculado	Fórmulas determinadas	MM / g mol ⁻¹
C	29,26	29,15		
H	2,15	3,84	C ₁₄ H ₂₂ N ₄ O ₁₃ CuCo	576,82
N	8,94	9,71		
Cu	9,95	11,02	CoCu(PPy) ₂ .7H ₂ O	
Co	10,02	10,22	CoCuPPy	

Através da análise térmica (TG) realizada em atmosfera de ar observa-se uma perda de massa entre 25-108,8 °C, correspondente a aproximadamente 7,1%, o que pode ser associado à perda de 2,3 moléculas de água (Figura V.7). As curvas TG e DTA para o composto são representadas na Figura V.7.

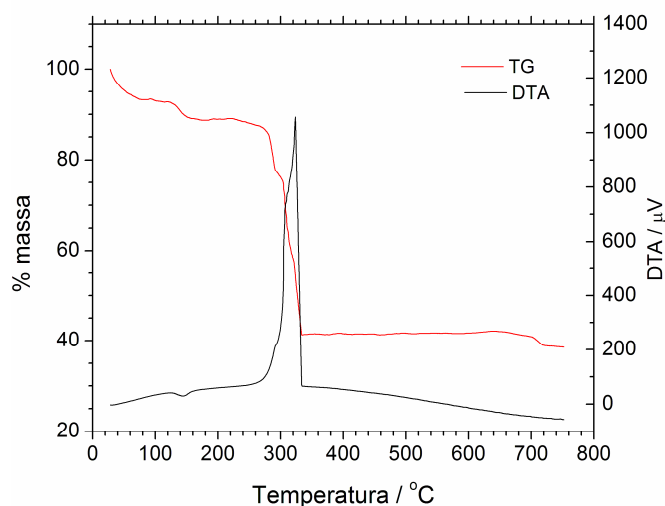


Figura V.7- Curvas TG e DTA para a cadeia $\text{CoCu(PPy)}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtida em atmosfera de ar .

Nesta curva também se observa uma segunda perda de massa entre 111 e 192 °C correspondente à cerca de 4,1 %, o que pode estar relacionada com a perda de aproximadamente 1,3 molécula de água, o que totalizará aproximadamente 4 moléculas do solvente. A massa molar residual calculada para a decomposição de um mol do composto deveria ser igual a 154,5 g/mol, relativo a uma mistura contendo 1 mol de óxido de cobalto (CoO) e 1 mol de óxido de cobre (CuO), o que corresponde a 26,7% da massa. O valor encontrado foi 222,7 g/mol, equivalendo 38,6% do resíduo. A maior quantidade de resíduo observada pode estar relacionada com a obtenção de parte do material na forma de matéria orgânica carbonizada.

A curva DTA mostra um evento endotérmico em 145°C, o que pode estar associado à perda das moléculas de solvente. Em 323°C observa-se um evento exotérmico associado à perda de massa na curva TG, o que pode estar relacionado com a decomposição do composto.

Caracterização dos compostos por espectroscopia de absorção na região do IV

Os três compostos apresentados neste capítulo foram também caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Como se espera que os mesmos apresentem uma estrutura similar, os espectros devem apresentar as bandas características de algumas ligações em frequências muito próximas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy apresentam bandas entre 3384 a 3410 cm^{-1} que são características de estiramento O-H de moléculas de água (Figura V.8)^[6]. Bandas de estiramento C=O aparecem com frequências de 1691, 1604 e 1616 cm^{-1} para os compostos CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy, respectivamente. Estas bandas apresentam grande intensidade e devido a isso são facilmente observáveis.

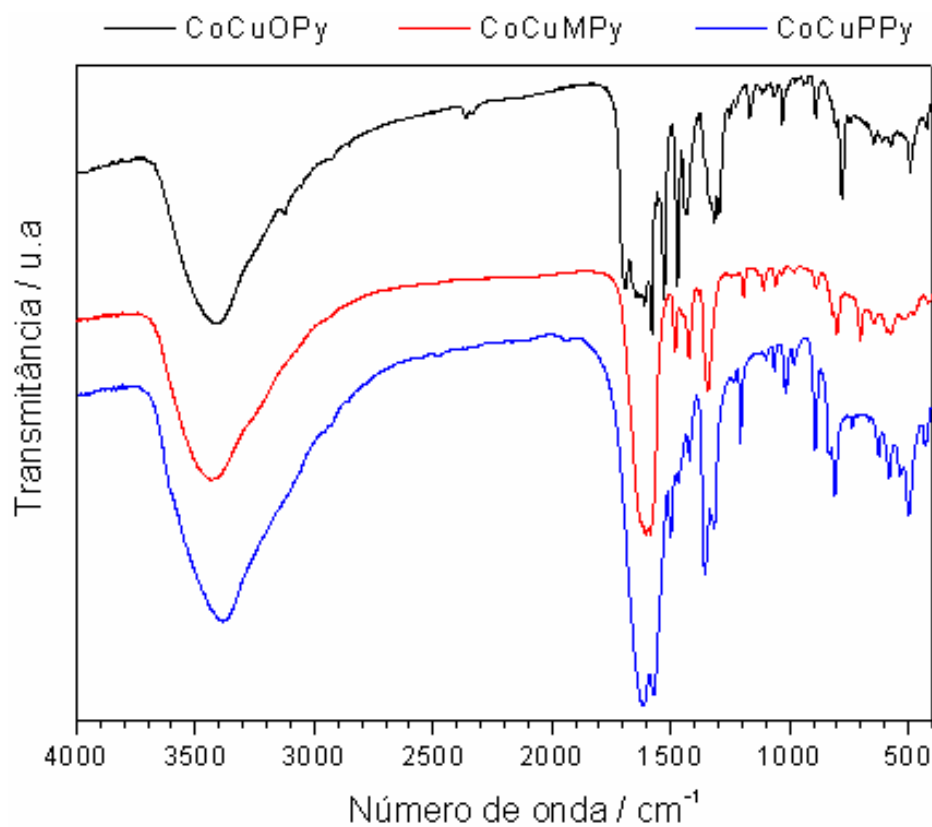


Figura V.8- Espectro de absorção na região do IV para as cadeias CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy.

As bandas em 1315, 1344 e 1355 cm^{-1} para os compostos CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy, respectivamente, são características de estiramentos de ligações C-N. As ligações metal ligante são caracterizadas pelos estiramentos Cu-O em 571, 573 e 581 cm^{-1} para os compostos CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy, respectivamente. Estas bandas apresentam entre média e baixa intensidade. Bandas de estiramento Cu-N e Co-O ocorrem abaixo de 500 cm^{-1} apresentando intensidade bastante baixa. O resumo contendo as principais atribuições das bandas pode ser observado na Tabela V.4.

Tabela V.4- Atribuições das principais bandas IV para as cadeias CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy.

Atribuição	Bandas cm^{-1}		
	CoCuOPy	CoCuMPy	CoCuPPy
v O-H	3410 _F	3429 _F	3384 _F
v C-H aromático	3122 _{fr}		
v C=O e (O-C=O) ⁻	1691 _F , 1580 _F	1604 _F , 1585 _F	1616 _F , 1572 _F
v C=C de anel	1610 _F	1481 _{fr}	1500 _{fr}
v C=N de anel	1435 _m	1423 _{fr}	1419 _{fr}
v C-N	1315 _m	1344 _m	1355 _m
v C-O de éster			1207 _{fr}
δ C-H no plano	1167 _{fr} , 1030 _{fr} , 889 _{fr}	1107 _{fr} , 1057 _{fr} , 982 _{fr}	1018 _{fr} , 981 _{fr}
δ C=C angular fora do plano	779 _m	800 _{fr} , 702 _{fr}	810 _{fr}
v Cu-O	571 _{fr}	573 _{fr}	581 _{fr}

onde F= forte, m= média, fr= fraca, δ= deformação angular, v= estiramento.

V.5- Estudo das propriedades magnéticas das cadeias CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy

Nesta seção será descrito o comportamento magnético exibido pelas cadeias CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy. Serão apresentadas as medidas realizadas sob campo estático (dc) e alternado (ac) para os compostos citados.

V.5.1- Propriedades magnéticas da cadeia CoCuOPy

A medida da magnetização molar em função da temperatura para o composto CoCuOPy mostra que com a diminuição da temperatura a magnetização aumenta gradualmente até por volta de 25 K (Figura V.9). Abaixo desta temperatura, o valor da magnetização diverge. Esta curva foi obtida resfriando a amostra de 300 até 2 K, sob a taxa de 2 K/min e sob campo aplicado (H) de 1000 Oe.

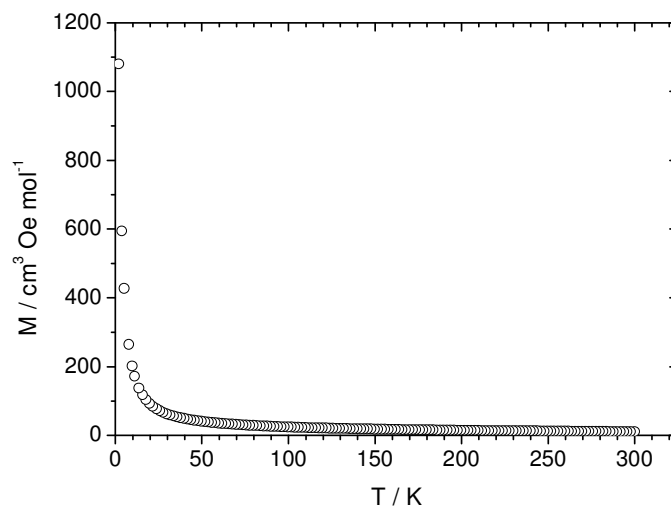


Figura V.9- Curva da magnetização molar em função da temperatura para o composto $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $H = 1000 \text{ Oe}$.

A análise desta curva é muito complexa e não mostra claramente como os spins estão interagindo. A forma apresentada pela curva sugere o paramagnetismo da amostra^[7]. Para entender melhor a natureza da interação magnética se faz uma curva do produto da susceptibilidade molar pela temperatura ($\chi_M T$) em função da temperatura (Figura V.10).

Observando a curva de $\chi_M T$ versus T , nota-se que a 300 K o valor do produto $\chi_M T$ à temperatura de 300 K é $3,31 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ e se encontra dentro da faixa teórica esperada para íons $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ isolados ($2,9$ a $3,8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$)^[8]. Isto dentro de uma aproximação *spin only* para $\text{Cu}(\text{II})$ e considerando uma contribuição orbital e do spin para $\text{Co}(\text{II})$ para suscetibilidade.

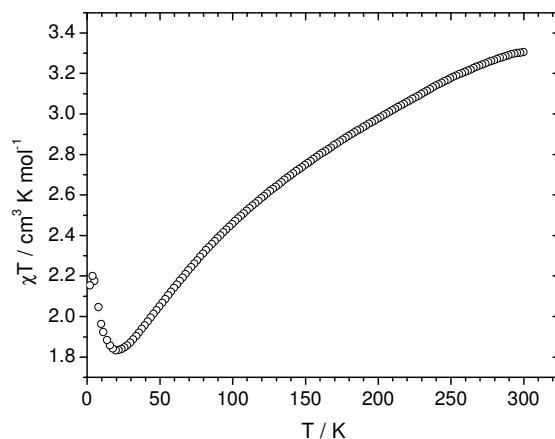


Figura V.10- Curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura para o composto $\text{CoCu}(\text{OPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $H = 1000 \text{ Oe}$.

A partir da análise da curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura pode-se observar uma forte diminuição do produto $\chi_M T$ na faixa de 300 a 20 K, até atingir um mínimo em 21 K ($1,83 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) o que demonstra a presença de um forte acoplamento antiferromagnético, o qual ocorre pela interação entre os íons Cu-Co a curta distância. Abaixo de 21 K observa-se um ligeiro aumento do produto $\chi_M T$, o que pode estar associado a interações ferromagnéticas entre os pares cadeias, de forma que os spins $S=3/2$ dos íons Co^{2+} tendem a se orientar na mesma direção.

A curva de magnetização em função do campo aplicada para a cadeia CoCuOPy também foi realizada, conforme mostrado na Figura V.11. Esta curva é obtida a $T=2 \text{ K}$ aplicando-se sobre a amostra um campo magnético cujo valor varia de zero até um valor máximo de aproximadamente 60 kOe. A partir deste máximo a intensidade do campo é diminuída, alcançando valor nulo. Em seguida o campo inverte seu sentido e intensifica no sentido oposto até alcançar -60 kOe. Para completar o que chamamos de ciclo de histerese, a intensidade do campo é diminuída até que se alcance um valor nulo.

Analisando esta curva, observa-se que a magnetização aumenta conforme o campo magnético formando uma curva de formato sigmóide. Observa-se que em valores de campos intensos não ocorre a saturação. A 60 kOe a magnetização é de $1,85 \text{ N}\beta$, valor este dentro da faixa teórica esperada para um par de íons Cu(II) e Co(II) acoplados antiferromagneticamente (1 a $2,7 \text{ N}\beta$)^[9]. Não se observa valores de magnetização remanente, isto é, quando o campo é retirado ($H=0$) não se observa um valor de magnetização diferente de zero (a amostra está desmagnetizada).

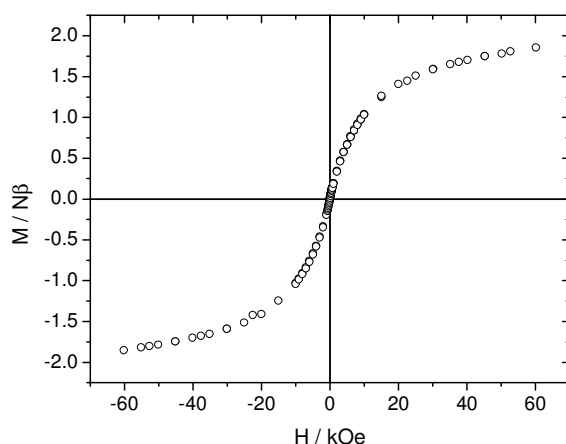


Figura V.11- Curva de histerese magnética para a cadeia $\text{CoCu(OPy)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $T=2 \text{ K}$.

A cadeia $\text{CoCu(OPy)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ não apresenta efeitos de memória magnética, pois a sua curva de magnetização não apresenta a abertura no ciclo de histerese.

Esta abertura indicaria a ocorrência de um atraso no processo de magnetização e desmagnetização induzida da amostra.

Com o intuito de se verificar a dependência da suscetibilidade com a temperatura em função da frequência do campo alternado foram realizadas medidas de suscetibilidade alternada com a amostra $\text{CoCu(OPy)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura V.12). Analisando a curva de suscetibilidade, observa-se que com o resfriamento da amostra a suscetibilidade real, χ' aumenta de forma semelhante à curva de magnetização em função da temperatura. A suscetibilidade imaginária, χ'' , é igual a zero na faixa de 30 à aproximadamente 6 K, quando a suscetibilidade imaginária passa a ter valores ligeiramente diferentes de zero (Figura V.12). Como a suscetibilidade magnética imaginária é diferente de zero abaixo de 6 K pode-se supor que abaixo desta temperatura se inicia um processo de interação ferrimagnética onde o comprimento de correlação aumenta consideravelmente. Observa-se também uma mínima dependência da suscetibilidade com a frequência até a temperatura medida, o que poderia ser mais bem evidenciado em situações de frequências mais elevadas.

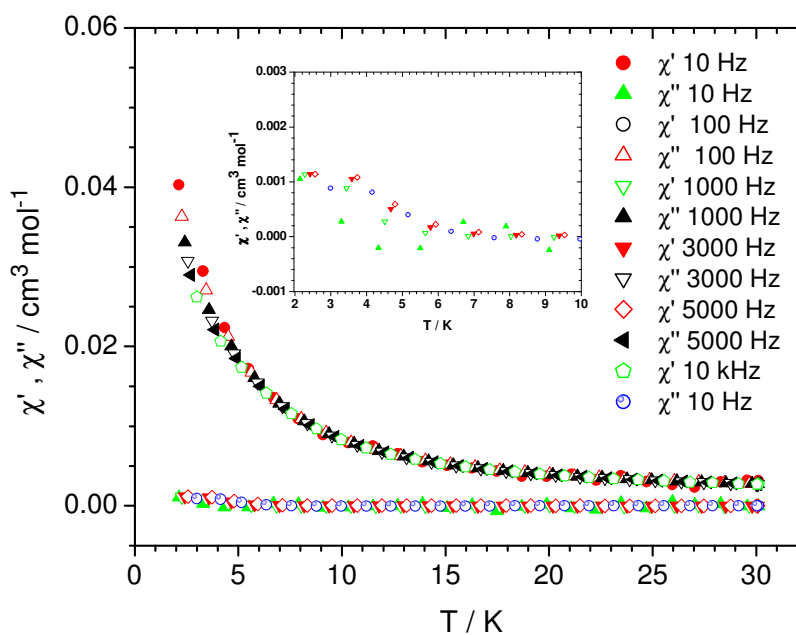


Figura V.12- Curva de suscetibilidade molar em função da temperatura para vários valores de frequência de campo alternado para o composto $\text{CoCu(OPy)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $H_{ac} = 4 \text{ Oe}$.

V.5.2- Propriedades magnéticas da cadeia CoCuMPy

A Figura V.13 apresenta a curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura para o composto CoCuMPy. A análise desta curva mostra que com a diminuição da temperatura o produto $\chi_M T$ diminui, o que demonstra que ocorre um acoplamento antiferromagnético dos spins $S=1/2$ do cobre(II) e $S=3/2$ do cobalto(II).

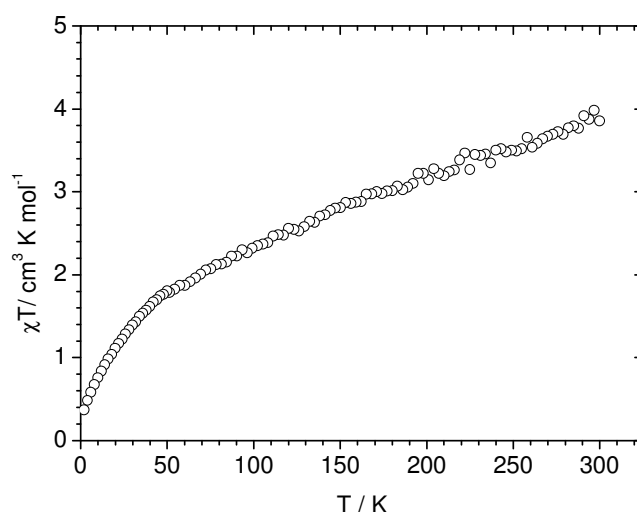


Figura V.13- Curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura para o composto $\text{CoCu}(\text{MPy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $H = 1000 \text{ Oe}$.

O valor de $\chi_M T$ à temperatura de 300 K é $3,85 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ e se encontra um pouco acima do limite da faixa teórica esperada para íons $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ isoladamente.

Com o resfriamento da amostra, o produto $\chi_M T$ diminui, pois há uma diminuição do saldo efetivo do spin que havia a 300 K. Com a diminuição da temperatura aumenta a correlação dos pares CoCu adjacentes e promovendo um alinhamento anti-paralelo dos spins, transmitido através da ponte oxamato. Portanto, a baixa temperatura, cada cadeia se comporta como um ferrimagneto, de forma semelhante a cadeia anteriormente estudada CoCuOPy.

A curva decresce praticamente de forma linear até aproximadamente 70 K, declinando de forma mais acentuada abaixo desta temperatura. O motivo pelo qual isto ocorre se deve possivelmente a uma interação antiferromagnética entre cadeias adjacentes, promovendo a queda brusca da magnetização e conseqüentemente do produto $(\chi_M T)_{\text{CoCu}}$.

A curva de magnetização da cadeia CoCuMPy fazendo-se variar a intensidade do campo magnético foi também estudada, conforme mostrado na Figura V.14.

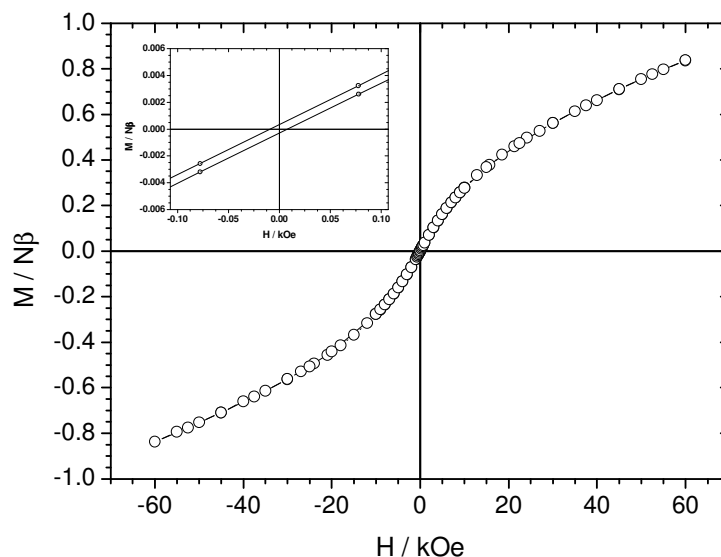


Figura V.14- Curva de histerese magnética para a cadeia CoCu(MPy)₂.6H₂O. T= 1,8 K.

A partir da análise da curva de histerese, é possível verificar que a cadeia não alcança a magnetização de saturação, visto que a curva não alcança um patamar de estabilidade frente ao acréscimo da intensidade do campo H aplicado. A magnetização alcançada é 0,84 Nβ a 60 kOe, abaixo da faixa teórica estipulada (1 a 2,7 Nβ)^[9]. Uma hipótese para explicar este fato é que o material encontra-se sob a forma policristalina, e portanto a orientação das cadeias dentro do volume do material é aleatória. Além disso, o cobalto é anisotrópico e apresenta direções preferenciais de magnetização.

A segunda informação extraída é que a cadeia não apresenta efeitos notáveis de memória magnética, pois a sua curva de magnetização não apresenta claramente a abertura no ciclo de histerese (detalhe da Figura V.14). Esta abertura indica a ocorrência de um pequeno atraso no processo de magnetização e desmagnetização induzida da amostra.

A curva de susceptibilidade molar sob diversas frequências de campo em função da temperatura pode ser visualizada na Figura C.4 do Anexo C. A susceptibilidade real ou em fase (χ') apresenta o mesmo comportamento sob diversas frequências de campo, ou seja, as curvas apresentam o mesmo valor de susceptibilidade com o campo oscilante. Isto se deve ao fato dos spins do material

acompanharem livremente o campo magnético independentemente da frequência de oscilação deste, demonstrando um comportamento paramagnético. Por isto também não existe nenhum fenômeno dependente do tempo. Já χ'' possui valores praticamente nulos em todas as temperaturas medidas, indicando que a amostra não apresenta momento magnético permanente até 2 K. Isso comprova que o composto CoCuMPy não apresenta interações magnéticas significativas que podem levar a interações com comprimento de correlação considerável nesta temperatura.

V.5.3- Propriedades magnéticas da cadeia CoCuPPy

A curva de $\chi_M T$ em função da temperatura obtida para a cadeia CoCuPPy está representada na Figura V.15.

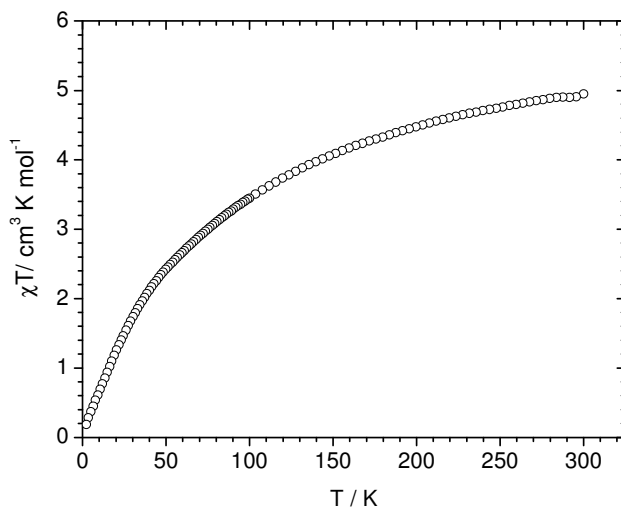


Figura V.15- Curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura para o composto CoCu(PPy)₂·4H₂O. H= 1000 Oe.

Observando-se a curva mostrada na Figura V.15, nota-se que o valor de $(\chi_M T)_{\text{CoCu}}$ obtido à temperatura do ambiente (300 K) é 4,95 $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, encontrando-se acima da faixa teórica esperada para íons Cu(II) e Co(II) isolados segundo a aproximação *spin only*.

O comportamento magnético da curva de $\chi_M T$ versus T é semelhante ao da cadeia CoCuMPy e a interpretação é similar. A curva decresce mais lentamente se comparado com a cadeia CoCuMPy e de forma não linear, declinando mais rapidamente abaixo de 48 K indo até 2 K. Ocorre possivelmente uma interação antiferromagnética entre os spins totais de cada par Co-Cu na cadeia, promovendo a queda brusca da magnetização, e conseqüentemente, do produto $(\chi_M T)_{CoCu}$.

A curva de histerese magnética para a cadeia CoCuPPy (Figura V.16) indica que a cadeia não alcança a magnetização de saturação, mesmo para campos de 60 kOe. A magnetização alcançada é $1,0 N\beta$, a 60 kOe, valor abaixo da faixa teórica estipulada.

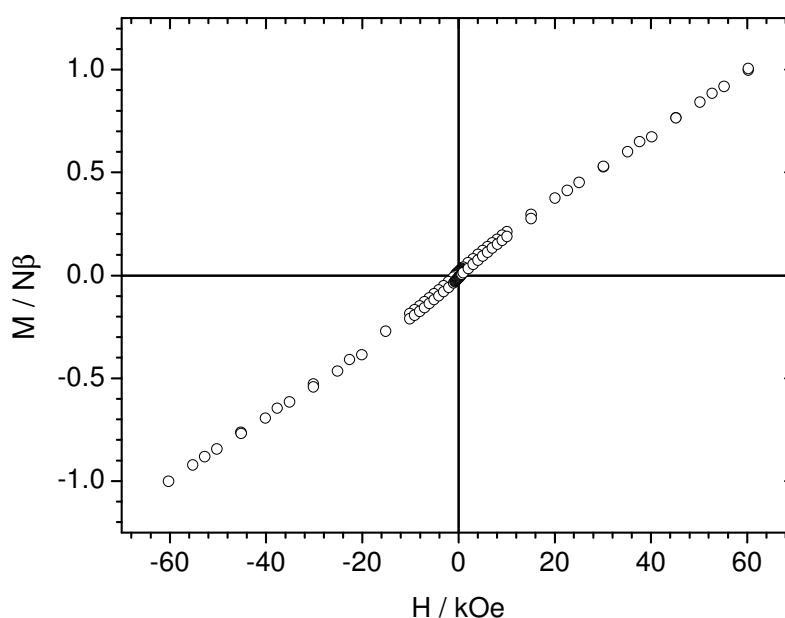


Figura V.16- Curva de histerese magnética para a cadeia CoCu(PPy)₂.7H₂O. T= 2K.

Observando-se a Figura V.16, nota-se que a cadeia apresenta um pequeno efeito de memória magnética, caracterizado pela abertura na curva de histerese dentro da faixa de -5 a 5 kOe. Esta abertura indica a ocorrência de um atraso no processo de magnetização e desmagnetização induzida da amostra, que sustenta parte da magnetização adquirida. A Figura V.17 mostra ampliação da região de -5 a 5 kOe para melhor visualização da histerese.

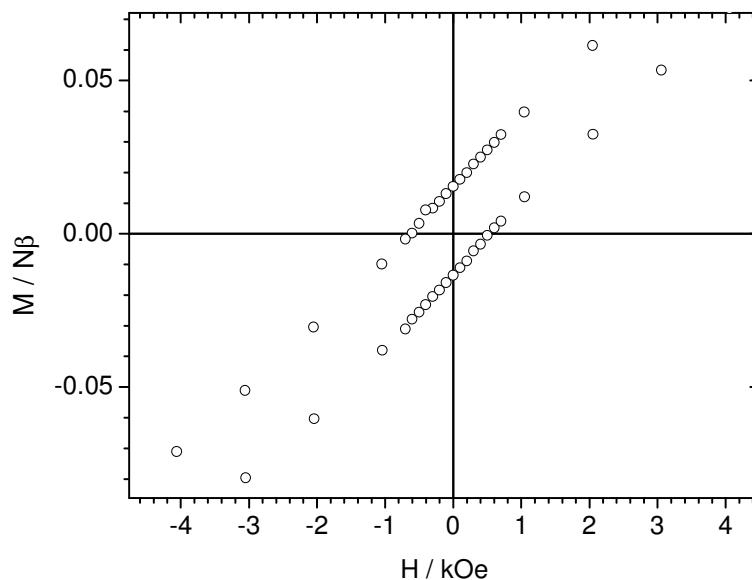


Figura V.17- Ampliação da região de -5 a 5 kOe da curva de histerese magnética para a cadeia $\text{CoCu}(\text{PPy})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. $T = 2 \text{ K}$.

A amostra apresenta campo coercitivo igual a 600 Oe, valor que pode ser considerado significativo se comparado com a magnitude de coercitividade de uma fita cassete contendo dióxido de cromo (300 Oe) ^[10].

V.6- Discussão dos resultados

Síntese e caracterização

A síntese das cadeias foi realizada de maneira similar à descrita na literatura para compostos similares^[11]. Os resultados obtidos através da caracterização por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e os dados de magnetoquímica sugerem a obtenção de sistemas unidimensionais do tipo $\text{CoCu}(\text{ligante})$.

A obtenção de monocristais das cadeias estudadas contendo $\text{Co}(\text{II})$ é uma tarefa muito difícil. Existem poucos exemplos de descrições de estruturas de magnetos moleculares contendo Co^{2+} e Cu^{2+} e pontes do tipo oxamato^[3,5,12]. Vários testes foram realizados visando à obtenção de monocristais das cadeias estudadas, porém como a síntese foi realizada em água a reação é muito rápida, mesmo em

soluções aquosas muito diluídas. Também foram realizados testes de difusão lenta utilizando tubos em H, e mesmo assim os cristais não foram obtidos.

Uma solução que poderia contornar este problema seria tentar obter os monocristais em dimetilsulfóxido (DMSO), utilizando temperatura controlada, conforme exemplo descrito na literatura^[3]. Também poderia se tentar melhorar o processo de obtenção das cadeias em água, realizando experimentos para se sintetizar as cadeias mais lentamente de modo a obter produtos mais cristalinos. Foram realizados experimentos de difração de raios X de pó das cadeias (conforme Figuras C.6, C.7 e C.8 do Anexo C) que indicaram que as mesmas não são isoestruturais. Além disto, CoCuMPy apresenta um grande caráter de composto amorfo, já que não se observou picos no difratograma.

Com relação à caracterização das amostras por espectroscopia de absorção na região do infravermelho todas as cadeias mencionadas apresentam-se hidratadas e o espectro na região do IV mostra bandas de absorção devido ao estiramento da ligação O-H em 3410, 3429 e 3384 cm^{-1} .

Os espectros IV de CoCuMPy e CoCuPPy mostram uma diminuição da frequência de absorção das bandas de estiramento C=O e CO_2^- (O-C=O^-) com relação aos precursores utilizados na síntese das cadeias. Isto pode ser um indício da complexação com cobalto, pois ele diminui a ordem da ligação C=O de éster e amida^[13]. Isto não foi observado com relação à cadeia CoCuOPy pois a frequência do estiramento C=O é maior (1691 cm^{-1}) se comparado ao precursor (1608 cm^{-1}). Na Tabela V.4 verifica-se que as frequências do estiramento CO_2^- (O-C=O^-) entre as cadeias são relativamente próximas.

Com relação à solubilidade, as cadeias se apresentaram insolúveis na maioria dos solventes orgânicos e inorgânicos testados, decompondo-se em solução de ácidos inorgânicos diluídos (cf. Tabelas C.1 e C.2 do Anexo C).

Propriedades magnéticas

As medidas magnéticas também auxiliam na caracterização dos compostos. A curva do produto $\chi_M T$ versus T é muito sensível e serve para determinar com precisão o número de espécies portadoras de spin, bastando comparar o valor obtido experimentalmente com o valor teórico esperado.

Na ausência de interação magnética, o valor teórico do produto $\chi_M T$ à temperatura do ambiente pode ser calculado como $(\chi_M T)_{\text{Co}} + (\chi_M T)_{\text{Cu}}$, isto é, a soma

entre o valor esperado para Co(II) em sítio octaédrico e Cu(II) em quadrático plano. O valor de $(\chi_{MT})_{Cu}$ pode ser calculado utilizando a fórmula de *spin only*^[14] (Equação II.4), anteriormente citada:

$$\chi_{MT} = \frac{g^2 S(S+1)}{8} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1} \quad \text{(Eq. II.4)}$$

onde g = fator de Landé e S = spin total.

Realizando o cálculo de χ_{MT} para o Cu(II), considerando g = 2 e S = 1/2, o valor encontrado é de aproximadamente 0,38 cm³ K mol⁻¹. Se a Equação V.1 for utilizada para calcular o valor do produto χ_{MT} do íon Co²⁺, considerando g = 2 e S = 3/2 (pois Co²⁺ possui 3 elétrons desemparelhados), o valor encontrado é 1,88 cm³ K mol⁻¹. Este valor, quando comparado aos experimentais obtidos para diversos compostos citados na literatura^[15] contendo Co²⁺ são bem discrepantes podendo alcançar 5,2 cm³ K mol⁻¹ a 300 K. A experiência mostra que a aproximação “spin only” não pode ser usada para calcular a contribuição devida à suscetibilidade de Co²⁺ a altas temperaturas, já que o cobalto pode possuir uma contribuição orbitalar significativa^[16].

A expressão correta para o cálculo de χ_{MT} do cobalto, levando em consideração o acoplamento spin-órbita, pode ser escrita como:

$$\chi_{MT} = \frac{[L(L+1) + g^2 S(S+1)]}{8} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1} \quad \text{(Eq. II.5)}$$

A partir da Equação V.2 e considerando g = 2, S = 3/2 e L = 3, o valor obtido do produto $(\chi_{MT})_{Co}$ é aproximadamente 3,38 cm³ K mol⁻¹, mais coerente com os valores experimentais.

Para uma cadeia contendo um íon Cu(II) e um íon Co(II), podemos estimar o valor do produto $(\chi_{MT})_{CuCo}$ como 3,38 + 0,38 \cong 3,8 cm³ K mol⁻¹. Alguns autores^[14] que estudaram sistemas semelhantes aos descritos neste trabalho estimaram o valor médio do produto $(\chi_{MT})_{Co}$ como 2,5 cm³ K mol⁻¹, o que conduz a 2,5 + 0,38 \cong 2,9 cm³ K mol⁻¹.

Os valores encontrados para o produto $(\chi_{MT})_{CuCo}$ obtido a 300 K para as cadeias sintetizadas podem ser visualizados na Tabela V.5. Nesta tabela também se

encontram de maneira esquemática os outros dados obtidos através da análise das curvas de magnetismo.

Tabela V.5- Dados de magnetismo para as cadeias CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy.

	CoCuOPy	CoCuMPy	CoCuPPy
$\chi_M T_{\text{ambiente}} / \text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$	3,31	3,85	4,95
$\chi_M T_{\text{mínimo}} / \text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$	1,83	Não possui	Não possui
$T_{\text{mínimo}} / \text{K}$	21	-----	-----
$M_s \text{ a } 60 \text{ kOe} / N\beta$	1,86	0,84	1,00
Efeito de memória / Oe	Não possui	8,9	600 (T= 2 K)

Analisando os dados da Tabela V.5, observa-se que o valor do produto $\chi_M T$ a temperatura do ambiente é diferente para as três cadeias sintetizadas, sendo que aumenta na seguinte ordem: CoCuOPy < CoCuMPy < CoCuPPy. O valor de $\chi_M T$ a 300 K está dentro da faixa esperada para CoCuOPy e CoCuMPy, porém CoCuPPy está bem fora da faixa anteriormente estabelecida. É provável que esta faixa pode sofrer alterações, já que o fator g de Landé para o cobalto(II) em sítio octaédrico pode variar de 4 a 7,4^[7], enquanto o valor de spin pode ser igual a 1/2 a baixas temperaturas. Assim, considerando a Equação II.5 e o valor de g máximo igual a 7,2 (para S=1/2), o valor de $(\chi_M T)_{\text{Co}}$ pode chegar a 8,44 $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Se for considerado este fato, o valor de $\chi_M T_{300\text{K}}$ para CoCuPPy é aceitável.

Para se determinar corretamente o valor de g de Landé as curvas obtidas deveriam ser ajustadas teoricamente utilizando-se modelos apropriados que descrevam o comportamento observado.

Continuando a análise da curva do produto $\chi_M T$ versus T, observa-se que a única cadeia a apresentar um valor de $\chi_M T$ mínimo é a cadeia CoCuOPy. As outras cadeias não apresentaram um valor de mínimo, o que caracteriza uma interação antiferromagnética forte entre cadeias. A provável explicação deste efeito reside na estrutura química dos ligantes e sua possibilidade de formação de pontes entre as cadeias. Ao se ampliar as possibilidades de formação de “caminhos” para as interações magnéticas entre cadeias se ampliou também a possibilidade de interações antiferromagnéticas, ao qual são indesejadas.

Analisando detalhadamente as curvas do produto $\chi_M T$ versus T , nota-se que ocorre uma diminuição da susceptibilidade à medida que se diminui a temperatura de 300 a 2K. A explicação para este fato consiste na interação entre os spins de Cu(II) e Co(II) que, inicialmente isolados, começam a interagir antiferromagneticamente à baixas temperaturas, ocasionando uma diminuição da susceptibilidade. À baixas temperaturas, as cadeias podem interagir antiferromagneticamente umas com as outras, e o decréscimo da susceptibilidade se torna mais pronunciado. Isto pode ser compreendido mais facilmente ao se observar como pode estar o arranjo dos spins entre duas cadeias, conforme mostrado na Figura V.18.

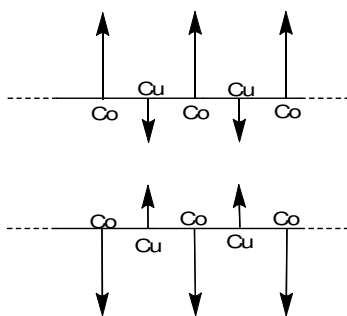


Figura V.18- Representação esquemática da estrutura dos spins de duas cadeias interagindo antiferromagneticamente.

Ainda analisando a curva do produto $\chi_M T$ versus T , nota-se que CoCuOPy apresenta um valor de mínimo em 21 K ($1,83 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) e diminuindo-se ainda mais a temperatura a susceptibilidade começa a aumentar, podendo indicar a existência de interações ferromagnéticas entre as cadeias. A passagem por este valor de mínimo assinala o comportamento ferrimagnético da cadeia. Já as cadeias CoCuMPy e CoCuPPy não apresentaram este valor de mínimo, e a susceptibilidade só decresce. Isto ocorre provavelmente devido às estruturas químicas, já que CoCuMPy e CoCuPPy possuem nitrogênio piridínico nas posições *meta* e *para*, respectivamente. Portanto, acredita-se que o nitrogênio piridínico nestas posições possa estar interagindo com os átomos de cobre das cadeias adjacentes, posicionando-as antiferromagneticamente umas com relação às outras, nas três direções do espaço. Portanto, CoCuOPy não apresenta interações de *superexchange* através do nitrogênio do anel piridínico, enquanto as mesmas podem ocorrer em CoCuMPy e CoCuPPy. Como estas interações são fortes, o mínimo não é observado.

Com relação às curvas de magnetização em função do campo aplicado, todas as cadeias apresentaram a não-saturação da magnetização a 60 kOe. Os valores obtidos (veja Tab. V.5) para CoCuOPy e CoCuPPy concordam com o esperado, e se encontram dentro da faixa teórica estipulada (1 a $2,7 N\beta$)^[9] para dois íons Co(II) e Cu(II). Já CoCuMPy apresenta um valor ligeiramente inferior a $1 N\beta$. Estes resultados estão de acordo com o esperado, já que geralmente compostos contendo íons Co(II) não alcançam a magnetização de saturação para campos de 60 kOe. Isto ocorre provavelmente devido à alta anisotropia dos íons cobalto(II).

Para CoCuMPy e CoCuPPy foi observado campo coercitivo de valor igual a 8,9 e 600 Oe respectivamente, enquanto a cadeia CoCuOPy não apresentou abertura do ciclo de histerese. Apesar da curva de magnetização em função da temperatura para CoCuPPy (cf. Figura C.5 do Anexo C) não apresentar uma temperatura de Curie (T_c), não se pode afirmar que não existam interações ferromagnéticas a baixas temperaturas. Para elucidar melhor este comportamento, medidas complementares (em campo estático e dinâmico) devem ser realizadas a baixas temperaturas.

V.7- Conclusão

Neste capítulo foram descritas as sínteses, caracterizações e estudo das propriedades magnéticas de três cadeias inéditas contendo CoCu. De acordo com as análises elementares e curvas TG foi possível estabelecer as prováveis fórmulas estruturais destas cadeias, que são: $\text{CoCu(OPy)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCu(MPy)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoCu(PPy)}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. O estudo magnético permitiu comparar as propriedades das cadeias CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy, que, apesar de possuírem ligantes isômeros apresentaram algumas propriedades diferentes. Por exemplo, a observação de histerese magnética em CoCuPPy, que apresentou maior valor de campo coercitivo igual a 600 Oe se comparado com o composto CoCuOPy (8,9 Oe). O mesmo não foi observado para CoCuOPy. Outra diferença observada se refere ao mínimo na curva de $\chi_M T$ em função de T, pois CoCuOPy apresenta um mínimo que não foi observado para as demais cadeias.

Para esclarecer melhor estes comportamentos, monocristais destas cadeias com qualidade apropriada para a realização de experimentos de difração de raios X devem ser obtidos. Assim poderá se afirmar com mais precisão se o número de moléculas de solvente ou o empacotamento cristalino das cadeias é o responsável pela diferença observada nas propriedades.

V.8- Referências

- [1] O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647-656.
- [2] M. Verdaguer, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1115-1128.
- [3] C. L. M. Pereira, A. C. Doriguetto, C. Konzen, L.C. Meira-Belo, U. A. Leitão, N.G. Fernandes, Y. P. Mascarenhas, J. A. Ellena, A. L. Brandl, M. Knobel, H. O. Stumpf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *24*, 5018-5025.
- [4] Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3143.
- [5] E. Pardo, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, M.A. Novak, F.S. Salgado, C. Ruiz, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2054-2066.
- [6] R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc: EUA, 1998.
- [7] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag: Berlin, 1986.
- [8] C. L. M. Pereira, *Tese de Doutorado*. Departamento de Química-UFMG, 2003.
- [9] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH: Nova York, 1993.
- [10] S. M. Rezende, *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Ed. Universitária da UFPE: Recife, 1996.
- [11] S. Turner, O. Kahn, L. Robardel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6428.
- [12] a) E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F. Delgado, C. Ruiz-Perez, *Adv. Chem. Mat.* **2004**, *16*, 1597; b) C.L.M. Pereira, E.F. Pedroso, H.O. Stumpf, M.A. Novak, L. Ricard, R. Ruiz-Garcia, E. Rivière, Y. Journaux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 955.
- [13] R. Ruiz, C. Surville-Barland, A. Aukauloo, E. Anxolabehere-Mallart, Y. Journaux, J. Cano, M.C. Muñoz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 745.
- [14] A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press: Londres e Nova York, 1968, p. 34.
- [15] a) J. Larionova, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, A. G. Froystein, J. Sletten, C. Sourisseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6374; b) O. Kahn, J. Larionova, Y. Yakhmi, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3343.
- [16] a) F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, John Wiley & Sons: Londres, 1973, p.63; b) D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press: Londres, 1995, p. 251.

CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram obtidos diversos compostos, dentre eles os ligantes, que são compostos orgânicos contendo pontes do tipo oxamato, e precursores que são compostos de coordenação monometálicos. Utilizando a estratégia “*bottom up*” obteve-se novos compostos de coordenação de estruturas supostamente unidimensionais e de caráter ferrimagnético.

Os ligantes OPy, MPy e PPy obtidos são isômeros funcionais e por serem bifuncionais são sujeitos a interações diversas como ligação de hidrogênio. Este fato é importante para obtenção de sistemas moleculares com maior número de interações, o que pode conduzir a um maior grau de organização interna. Estes ligantes foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do IV, ressonância magnética nuclear de carbono (RMN-¹³C) e hidrogênio (RMN-¹H), análise elementar, ponto de fusão compreendido entre 96 e 112°C, e solubilidade em solventes orgânicos e inorgânicos.

Utilizou-se estes ligantes para obtenção de precursores contendo cátions tetrametilamônio MeCuOPy, MeCuMPy, MeCuPPy e um precursor contendo cátion sódio NaCuMPy. Estes compostos foram caracterizados por espectrometria de absorção na região do IV e UV-Visível, análise termogravimétrica (TG, DTA e DSC), ponto de decomposição caracterizado pelo escurecimento destes materiais a temperaturas observadas acima de 100°C e solubilidade em solventes orgânicos e inorgânicos.

Utilizando os precursores foram obtidos três sistemas ferrimagnéticos, sendo eles CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy. Estes compostos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do IV, análise termogravimétrica (TG, DTG e DSC), difração de raios-X de pó e ponto de decomposição. Estas cadeias são insolúveis em solventes orgânicos e inorgânicos e se decompõem em soluções ácidas diluídas (H₂SO₄, HNO₃, HCl, etc).

A caracterização magnética para as cadeias foi realizada em campo estático (dc) e alternado (ac).

As curvas do produto χT em função da temperatura para CoCuOPy apresentou um comportamento semelhante ao de um ferrimagneto, com ordenamento magnético à curta distância. As demais cadeias não apresentaram um mínimo nesta curva, o que é um indicativo que um ordenamento antiferromagnético intercadeias ou mesmo entre os spins dos pares CoCu numa mesma cadeia, fosse observado. Uma forte interação antiferromagnética intensa entre os pares CoCu na cadeia é uma das causas responsáveis pela diminuição drástica do χT à

temperaturas mais elevadas.

A cadeia CoCuPPy apresentou um pequeno efeito de memória a 2K, com campo coercitivo igual a 600 Oe enquanto a cadeia CoCuMPy apresentou campo coercitivo baixo (8,9 Oe) à mesma temperatura. A cadeia CoCuMPy não manifestou este efeito.

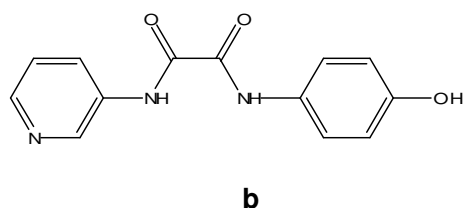
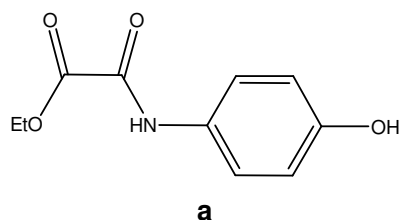
A obtenção de monocristais para resolução das estruturas por difração de raios-X não foi possível, embora diversas tentativas tenham sido realizadas, pois as cadeias precipitam rapidamente em água, o que não favorece a obtenção de monocristais.

Perspectivas

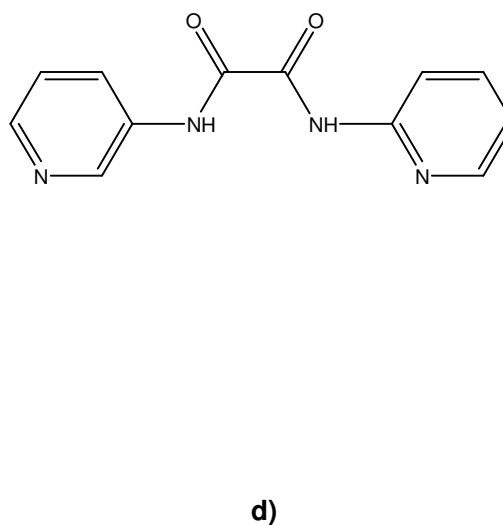
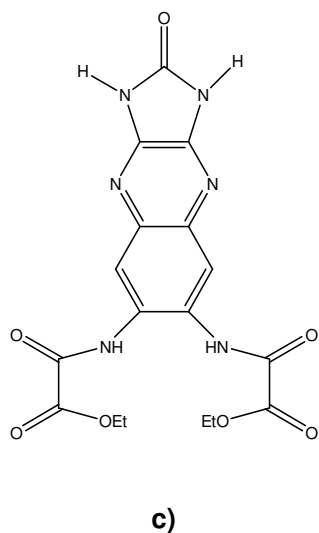
Como perspectiva, a obtenção de monocristais das cadeias é almejada. Uma solução para se contornar este problema seria a obtenção das cadeias em outro solvente, por exemplo, dimetilsulfóxido, já que a obtenção das mesmas em água é uma tarefa muito difícil. Assim poderia se comparar se as cadeias obtidas em diferentes solventes são isoestruturais, o que poderia ser feito através de experimentos de difração de raios X de pó. Isto pode contribuir para elucidar a diferença nos comportamentos magnéticos observados, além do ajuste teórico das curvas de χT em função de T para o cálculo das constantes de acoplamento entre os íons metálicos nas cadeias.

Também se almeja a obtenção de magnetos bidimensionais (sistemas planos) para estudo de suas propriedades, além da correlação das propriedades magnéticas com a estrutura. Para isto é necessário a síntese de precursores contendo cátions volumosos, como por exemplo tetrabutilamônio (Bu_4N^+).

A obtenção de magnetos utilizando ligantes como *N*-(4-hidroxifenil)oxamato de etila (**a**) e *N,N'*-(4-hidroxifenil)-(3-piridil)oxamido^[1] (**b**) se torna interessante uma vez que o composto **a** apresenta grupos doadores e o composto **b**, grupos doadores e receptores de prótons, sendo passíveis de interações intermoleculares que contribuem para a obtenção de um sistema molecular auto-organizado. O controle da síntese dos precursores contendo estes ligantes precisa ser alcançado.



Outro ligante interessante é um derivado do ácido parabânico 2,3-(imidazolidin-2-ona)quinoxalina-7,8 bis(oxamato de etila) (**c**) e também o ligante *N,N'*-bis(3-piridil)oxamido (**d**), representados nas figuras **c** e **d**.



Utilizando estes ligantes (**c** e **d**), diversas estruturas supramoleculares podem ser alcançadas. Foram feitas algumas tentativas de síntese para o ligante **c**, porém sem sucesso. Espera-se que estes compostos sejam possíveis de ser obtidos, o que poderá originar magnetos moleculares com propriedades originais e arquiteturas interessantes.

Referências

[1] H. S. Pires, E. F. Pedroso, Y. Journaux, C.L.M. Pereira; *Resumos da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, São João Del Rei, Brasil, 2006.

ANEXOS

Anexos A – Complementos do Capítulo III

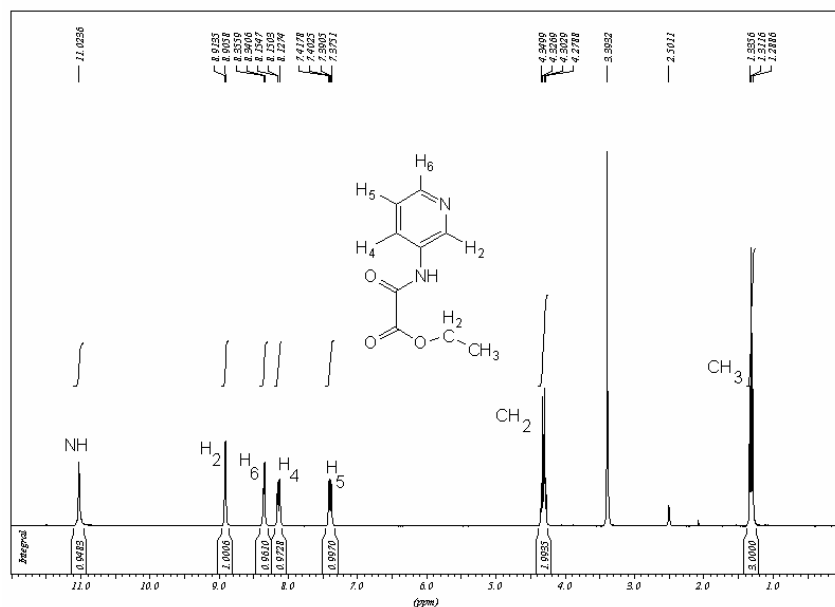


Figura A.1- Espectro de ressonância magnética de próton para o ligante MPy.

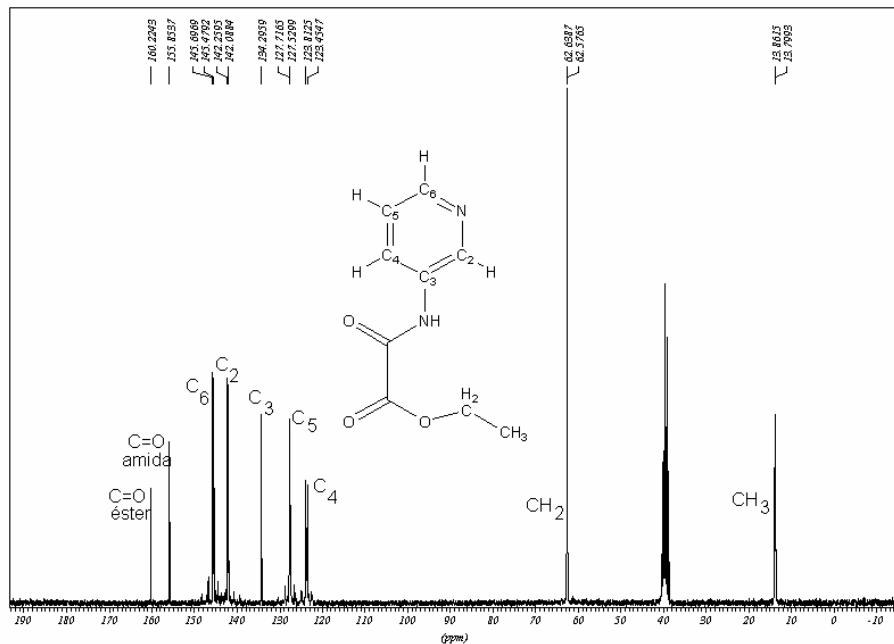


Figura A.2- Espectro de ressonância magnética de carbono para o ligante MPy.

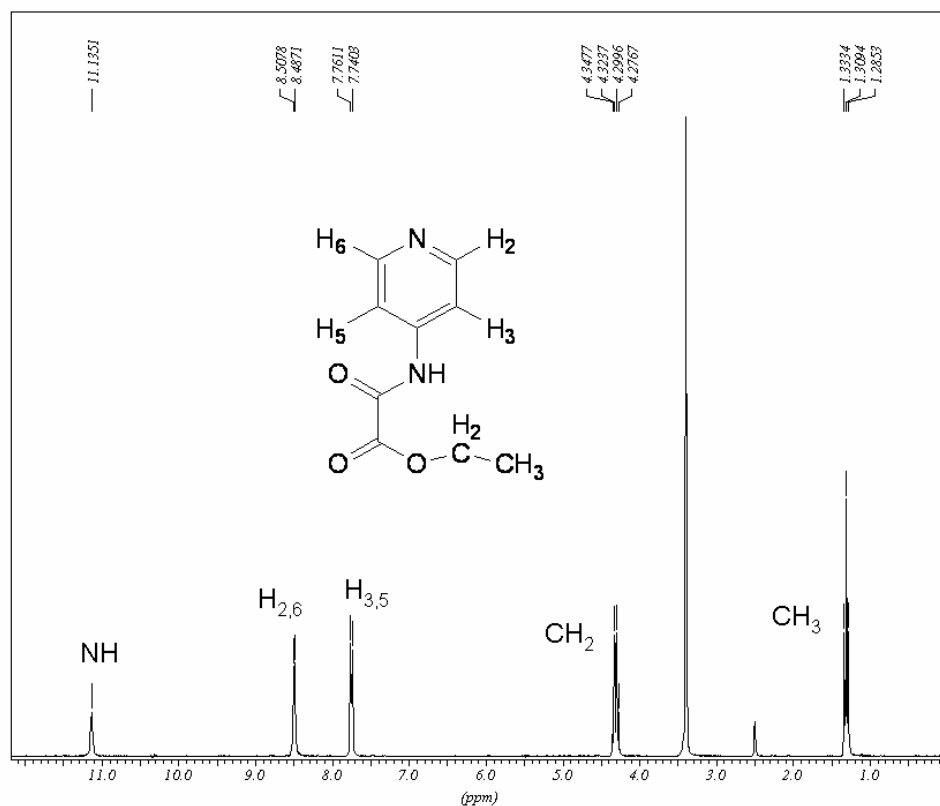


Figura A.3- Espectro de ressonância magnética de próton para o ligante PPy.

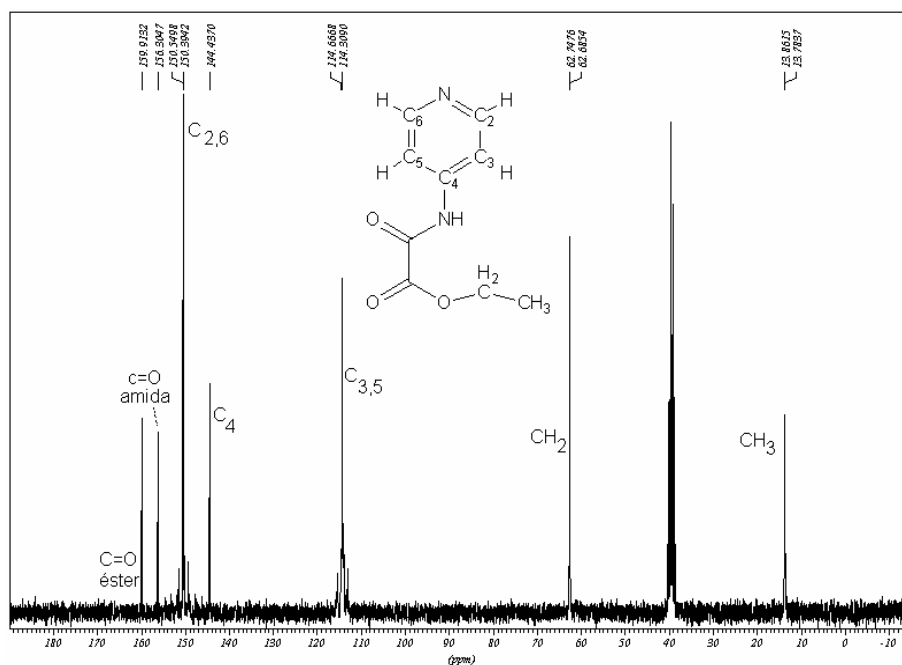


Figura A.4- Espectro de ressonância magnética de carbono para o ligante PPy.

Tabela A.1- Solubilidade dos ligantes OPy, MPy e PPy em alguns solventes.

Solvente	THF	H ₂ O	Acet	MetOH	EtOH	Éter	CH ₂ Cl ₂	1,2- C ₂ H ₄ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ CN	DMSO
Opy	S	SQ	S	PS	PS	LS	S	S	S	S	S
Mpy	S	SQ	PS	PS	S	PS	S		S	PS	S
Ppy	S	IN	PS	PS	S	PS	S		S	S	S

onde IN= insolúvel, S= solúvel, PS= parcialmente solúvel, SQ= solúvel a quente, LG= ligeiramente solúvel.

Anexos B – Complementos do Capítulo IV

Tabela B.1 - Solubilidade dos precursores MeCuOPy, MeCuMPy, MeCuPPy e NaCuPPy em alguns solventes.

Solvente	THF	H ₂ O	Acet	MetOH	EtOH	Éter	CH ₂ Cl ₂	1,2- C ₂ H ₄ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ CN	DMSO
MeCuOPy	IN	S	IN	S	SQ	IN	IN	IN	IN	IN	SQ
MeCuMPy	IN	S	IN	S	SQ	IN	IN	IN	IN	IN	SQ
MeCuPPy	IN	S	IN	S	S	IN	IN	IN	IN	IN	SQ
NaCuMPy	IN	S	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN

onde S= solúvel, IN= insolúvel e SQ= solúvel a quente (60 a 70 °C).

Tabela B.2 – Dados da espectrometria de absorção na região do UV-Visível para os precursores MeCuOPy, MeCuMPy e MeCuPPy.

Precursores	C / mol L ⁻¹	A _B	λ _{Bmáx} / nm	A _K	λ _{Kmáx} / nm	ε / L cm ⁻¹ mol ⁻¹
MeCuOPy	5,0x10 ⁻⁵	0,64	279,5	0,590	236,0	12,8x10 ³
MeCuMPy	5,16x10 ⁻⁵			0,890	252,5	17,25x10 ³
MeCuPPy	2,27x10 ⁻⁵			0,635	257,0	27,9x10 ³

onde C= concentração em mols por litro, A=absorbância, λ_{máx}=comprimento de onda de máxima absorção em nanômetros, K= banda K, B= banda B e ε= absortividade molar.

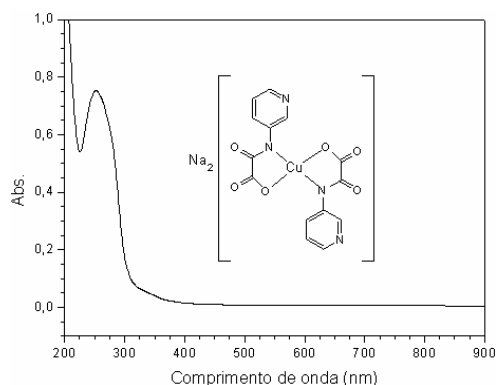


Figura B.1- Espectro de absorção na região de 200 a 900 nm para NaCuMPy.

Tabela B.3 – Dados da espectrometria de absorção na região do UV-Visível para o precursor NaCuMPy.

Precursores	C / mol.l ⁻¹	A	$\lambda_{\text{máx}}$ / nm	ϵ / L cm ⁻¹ mol ⁻¹
NaCuMPy	5×10^{-5}	0,75	252,25	$15,0 \times 10^3$

onde C= concentração, comprimento de onda de máxima absorção.

Anexos C- Complementos do Capítulo V

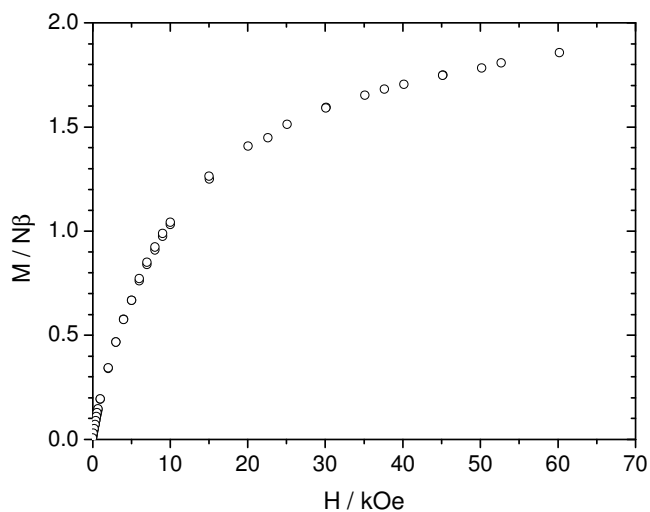


Figura C.1- Curva da primeira magnetização em função do campo para CoCuOPy a temperatura de 2K.

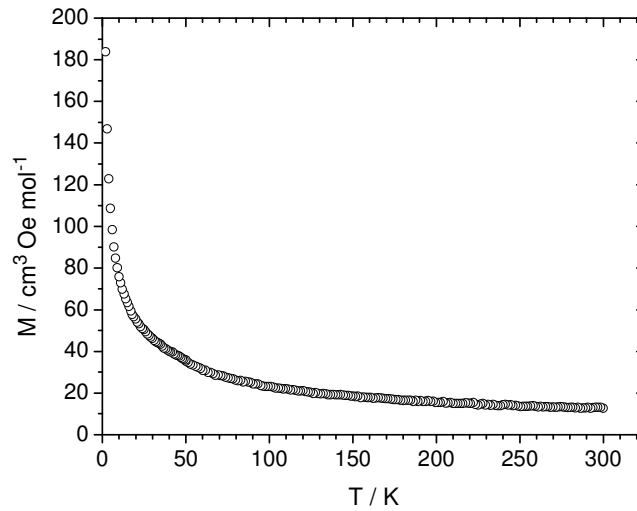


Figura C.2- Curva da magnetização em função da temperatura para CoCuMPy com campo aplicado de 1000 Oe.

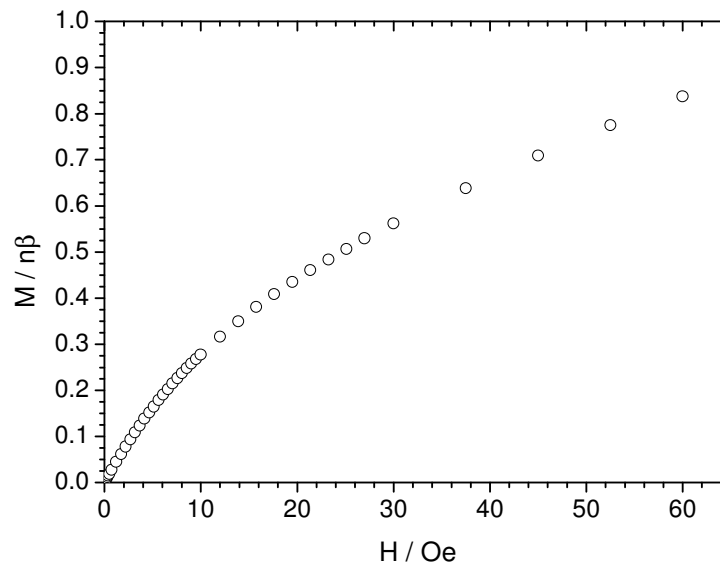


Figura C.3- Curva da primeira magnetização em função da do campo para CoCuMPy. $T = 2 \text{ K}$.

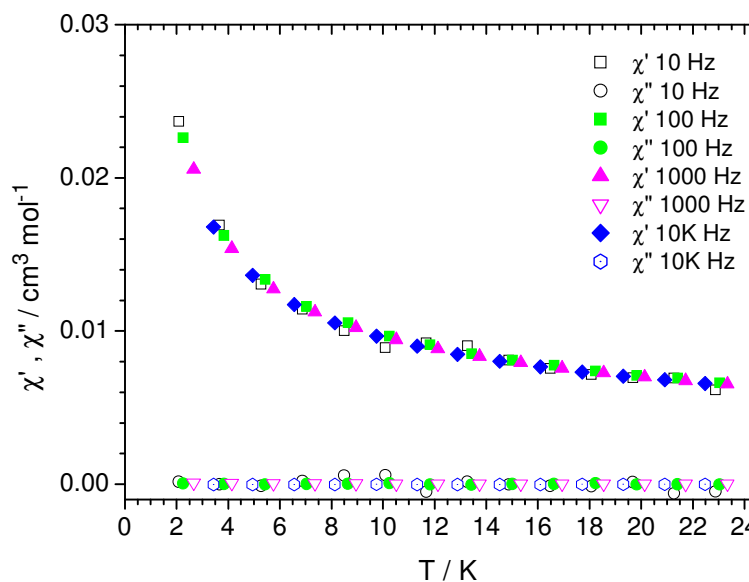


Figura C.4- Curvas de suscetibilidade real e imaginária sob diversas frequências de campo aplicado em função da temperatura para a cadeia $\text{CoCu}(\text{MPy})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $H_{ac} = 8$ Oe.

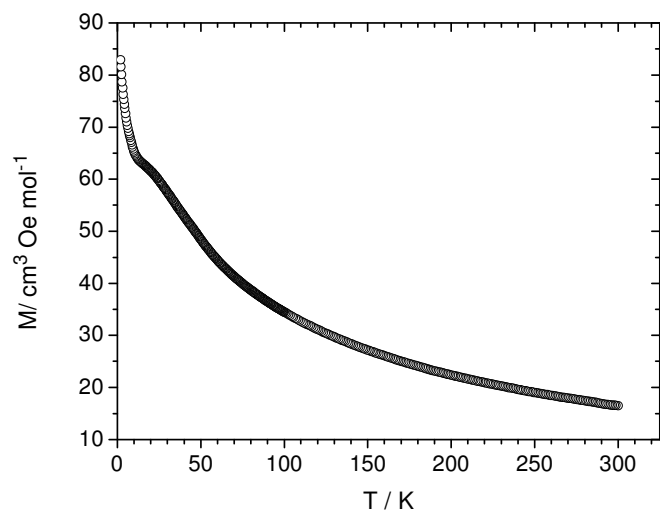


Figura C.5- Curva da magnetização em função da temperatura para CoCuPPy . $H = 1000$ Oe.

Tabela C.1- Solubilidade das cadeias CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy em alguns solventes.

Solvente	THF	H ₂ O	Acet	MetOH	EtOH	Éter	CH ₂ Cl ₂	1,2- C ₂ H ₄ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ CN	DMSO
CoCuOPy	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN
CoCuMPy	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN
CoCuPPy	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN

onde IN= insolúvel a frio ou a quente (60 a 70 °C).

Tabela C.2- Decomposição das cadeias CoCuOPy, CoCuMPy e CoCuPPy em algumas soluções ácidas diluídas.

Solução	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃
CoCuOPy	D	D	D
CoCuMPy	D	D	D
CoCuPPy	D	D	D

onde D= decompõe a temperatura do ambiente.

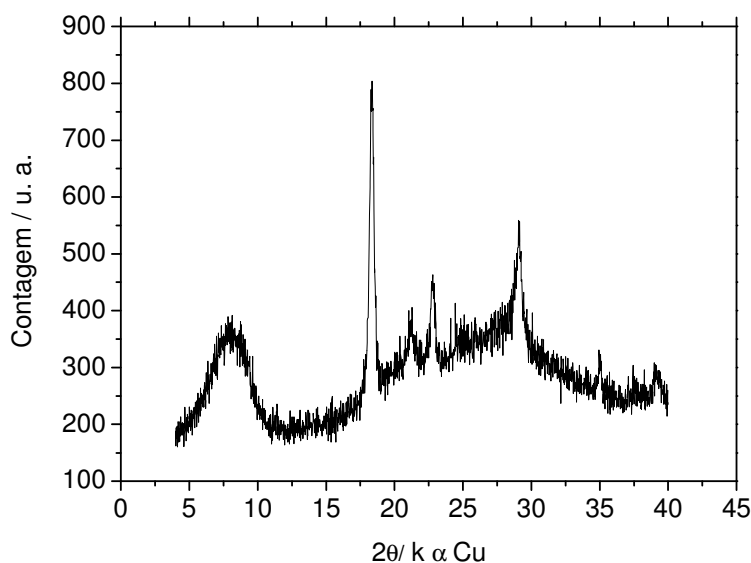


Figura C.6- Difratograma de raios X de pó para a cadeia CoCuOPy.

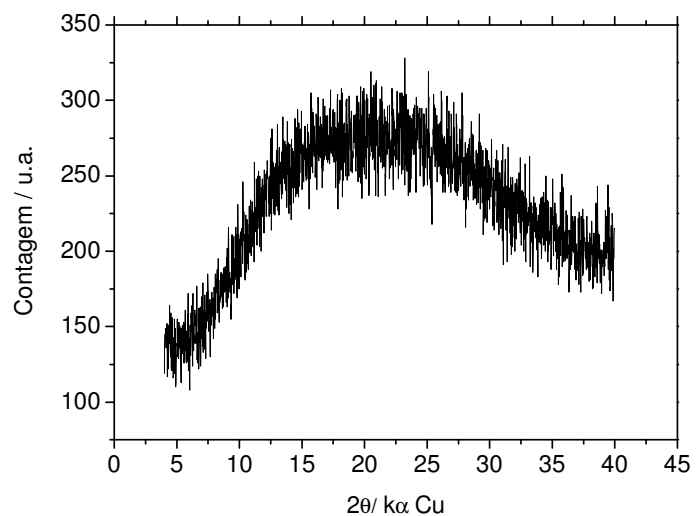


Figura C.7- Difratoograma de raios X de pó para a cadeia CoCuMPy.

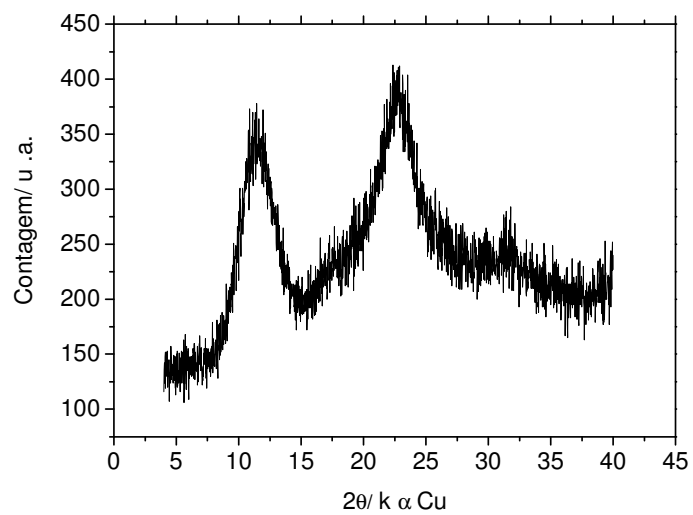


Figura C.8- Difratoograma de raios X de pó para a cadeia CoCuPPy.

Anexos D- Trabalhos publicados em anais de congressos

1 – “*Síntese e caracterização de ligantes bifuncionais contendo pontes do tipo oxamato e oxamido*”. H.S. Pires, E.F. Pedroso, Y. Journaux, C.L.M. Pereira. Anais do 20^a Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 03 a 05 de novembro de 2006, São João del-Rei, MG.

2 – “*Síntese e caracterização de precursores de magnetos moleculares contendo um ligante bifuncional do tipo oxamato*”. H.S. Pires, E.F. Pedroso, H.O Stumpf, C.L.M. Pereira; (Tema de seção coordenada). Anais da 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 31 de maio a 03 de junho de 2007, Águas de Lindóia, SP.

3 – “*Síntese e caracterização de magnetos moleculares contendo ligantes do tipo oxamato*”. H.S. Pires, M.M. Costa, G.F. Teixeira, E.F. Pedroso, H.O. Stumpf, M.I. Yoshida, M. Knobel, M.A. Novak, C.L.M. Pereira. Anais da Reunião Anual do Instituto de Nanociências / MCT, 22 a 23 de novembro de 2007, Juiz de Fora, MG.