

Síntese, caracterização e estudo das interações magnéticas Cu(II)-Radical em um novo composto magnético molecular.

Antonio S. Florencio (IC)^{1*}, Marguerite Kalisz (PG)^{2*}, Maria G. F. Vaz (PQ)¹, Carlos B. Pinheiro (PQ)¹
*antonio.florencio@gmail.com

¹ Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.

² Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Palavras Chave: Cu(II), compostos de coordenação, magnetismo molecular.

Introdução

Os magnetos moleculares podem ser obtidos através da complexação de ligantes polidentados ou radicais orgânicos com íons de metais de transição ou terras raras. O caráter molecular confere a estes compostos vantagens, como a capacidade de serem moduláveis quimicamente¹. Um sistema metal-radical permite obter compostos com dimensionalidades e propriedades magnéticas diversas, dependendo dos radicais e dos metais utilizados, assim como da natureza das ligações entre eles. Neste trabalho descrevemos a síntese do ligante **bopbaH₄Et₄** (bis-*o*-fenilenobis(oxamato), seu complexo de Cu(II), e um estudo da interação deste complexo com radicais tipo nitronil-nitróxido.

Resultados e Discussão

O ligante **bopbaH₄Et₄** foi sintetizado através da reação entre o cloreto de etiloxalila e 3,3'-diaminobenzidina em THF a 60 °C, com um rendimento de 80%. A complexação de **bopbaH₄Et₄** com íons Cu(II) deu-se em etanol, na presença de hidróxido de tetrabutilamônio, produzindo o complexo **(But₄N)₄[Cu₂(bopba)]²**. Foram obtidos monocristais a partir dos quais determinou-se a estrutura cristalina representada na Fig. 1.

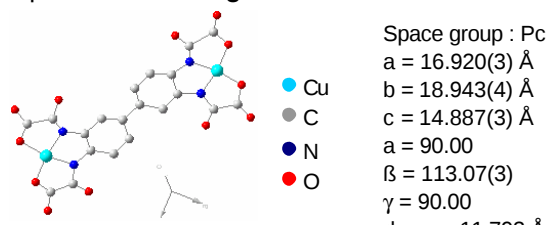
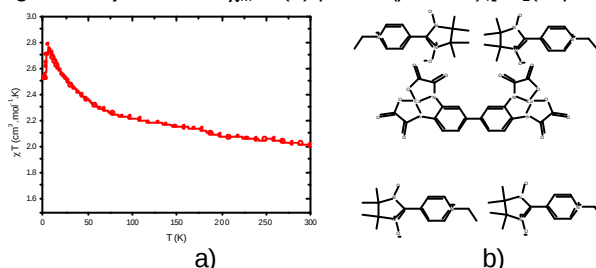


Figura 1. Estrutura do complexo **(But₄N)₄[Cu₂(bopba)]**. But₄N e H foram omitidos para clarificar a representação.

Através da substituição do contra-íon tetrabutilamônio pelo radical *p*-EtRad⁺, foi obtido o complexo **(*p*-EtRad)₄[Cu₂(bopba)]**. (*p*-rad: 2-(4-piridil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-óxido-3-óxido; *p*-EtRad⁺I⁻: iodeto do *p*-Rad com grupo etil ligado ao anel piridínico). Os compostos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de ¹H-RMN, IV e análise elementar. As medidas magnéticas de **(But₄N)₄[Cu₂(bopba)]** mostram um comportamento paramagnético característico de compostos com dois spins *S*=½

isolados. Em contraste, o complexo **(*p*-EtRad)₄[Cu₂(bopba)]** apresenta interações ferromagnéticas intramoleculares nas temperaturas acima de 6 K, e antiferromagnéticas intermoleculares abaixo de 6 K. A representação da curva $\chi_M T$ vs *T* (Fig. 2a) indica que, em alta temperatura, o valor do $\chi_M T$ é de 2 cm³.mol⁻¹.K, próximo ao valor esperado para seis spins *S*=½ isolados. Baseando-se na literatura³⁻⁴, esses resultados podem ser interpretados como a existência de dois radicais isolados e de interações ferromagnéticas entre cada cobre com os radicais mais próximos (Fig. 2b). Os radicais encontram-se em posição axial em relação aos cobs, o que leva a uma ortogonalidade dos orbitais 3d_{xy} do cobre e π* do radical. Isto explica a natureza ferromagnética das interações cobre-radical.

Figura 2 a) Curva do $\chi_M T$ =f(*T*) para o **(*p*-EtRad)₄[Cu₂(bopba)]**.



b) Representação esquemática das interações intermoleculares.

Conclusões

Neste trabalho foi otimizado o método de síntese do ligante **bopbaH₄Et₄**, e a partir deste, foi preparado um novo complexo magnético. Na maior parte dos casos, este tipo de composto apresenta interações antiferromagnéticas. Este complexo é de grande interesse devido a complexação dos radicais em posições axiais dos centros de cobs, resultando em interações ferromagnéticas.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, LNLS, Faperj. Mauricio Lanznaster

¹ Coronado E et al, *Nature*, 2000, 408, 449.

² M. Vaz et al, J. M. M. M., 2005, 294 e51–e55

³ Caneschi, A. et al., J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 2191-2192

⁴ Vaz, M. G. F., Exame de qualificação, Dep. Química – UFMG, 1996