

Estrutura Cristalina e Magnetismo de um Inédito Sistema Tetranuclear de Cobre

Gilmar P. de Souza^{1*} (PG), Antonio C. Doriguetto (PQ)², Miguel A. Novak³ (PQ), Yves Journaux⁴ (PQ), Humberto O. Stumpf¹ (PQ) stumpf@ufmg.br

¹Depto. de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil; ²Depto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, Brasil; ³Laboratório de Baixas Temperaturas, IF, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil; ⁴Université Pierre et Marie Curie, Paris, França.

Palavras Chave: magnetismo molecular, antiferromagnetismo, estrutura cristalina.

Introdução

O interesse pela obtenção de sistemas magnéticos moleculares zero e unidimensionais tornou-se crescente devido à observação de fenômenos físicos como, por exemplo, acoplamento spin-fônon, tunelamento quântico e relaxação lenta da magnetização. Estas propriedades abrem perspectivas para o armazenamento de informações em escala molecular, além de serem atraentes do ponto de vista acadêmico.^{1,2} Assim, visando obter materiais com tais características, foi sintetizado o composto zero-dimensional $\{\text{Cu}(\text{bipy})[\text{Cu}(\text{opba})]\}_2$ (**1**), onde opba= o-fenilenobis(oxamato) e bipy= 2,2'-bipiridina. A síntese, estrutura cristalina e propriedades magnéticas de **1** serão apresentadas neste trabalho.

Resultados e Discussão

A reação a partir de soluções aquosas equimolares (0,05 mol/L) de $\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Cu}(\text{opba})$ levou à formação de um sólido verde. Este foi lavado com água e, em seguida, dissolvido em 15 mL de DMSO a 70 °C. A solução resultante foi deixada em repouso e, após três meses verificou-se a presença de cristais marrons.

Os dados de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios X de monocrystal mostraram que o produto formado corresponde ao composto **1**. Este cristaliza-se em um sistema monoclinico de grupo espacial $\text{P}2_1/\text{a}$. A unidade assimétrica de **1** é constituída de dois fragmentos $\text{Cu}(\text{bipy})[\text{Cu}(\text{opba})]$ conectados através dos oxigênios carbonílicos O3 e O8 (figura 1). Os átomos Cu3 e Cu4 encontram-se em um ambiente piramidal quadrático ligeiramente distorcido (coordenação 4 + 1). A estrutura cristalina revela que as moléculas deste complexo estão aproximadamente a 4 Å de distância umas das outras.

A suscetibilidade magnética de **1** foi medida de 300 a 2 K. O valor esperado de $\chi_{\text{M}}T$ em temperatura ambiente para quatro íons Cu^{2+} desacoplados é de $1,50 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. No entanto, o valor encontrado foi de $0,87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Esta diferença pode ser atribuída

à presença de fortes interações antiferromagnéticas ocorrendo desde a temperatura ambiente.

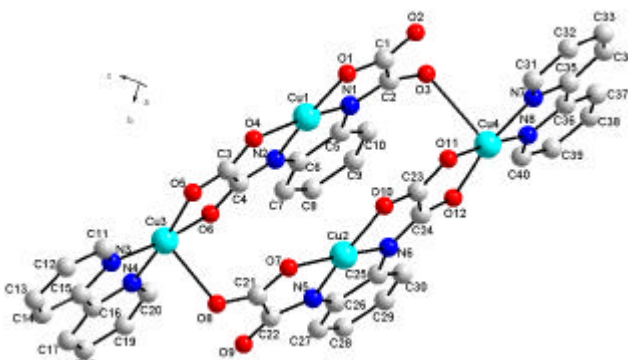


Figura 1. Estrutura cristalina do composto $\{\text{Cu}(\text{bipy})[\text{Cu}(\text{opba})]\}_2$.

Em temperaturas muito baixas (0,4 K), o composto **1** apresentou curvas de histerese características de magnetos moleculares zero-dimensionais (*Single Molecule Magnet - SMM*), mas com um momento magnético pequeno provavelmente devido a um antiferromagnetismo declinado.

Conclusões

Neste trabalho foi descrito um método reprodutível para a obtenção de monocristais do composto inédito **1**.

As medidas magnéticas preliminares deste composto mostraram a presença de tunelamento quântico. A estrutura cristalina revelou que as moléculas de **1** encontram-se relativamente isoladas. A fraca interação entre tais moléculas é um dos fatores que conduz a um comportamento de *SMM* em baixas temperaturas.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e CNRS.

¹ Novak, M. A.; Folly, W. S. D.; Sinnecker, J. P.; Soriano, S. J. *Mag. Mag. Mater.* **2005**, 294, 133.

² Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, 365, 141.