

## Síntese e estudo de um novo radical orgânico para aplicação em magnetismo molecular

**Thamyres S. Araujo (IC)\*, Thiago R. Reitor (IC)#, Samira G. Reis(PG), Gláucio B. Ferreira (PQ), Maria G. F. Vaz (PQ)**

Departamento de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista s/n, Campus do Valonguinho, Centro, Niterói, RJ.

\*thamyresasilva@hotmail.com #thiagoreitor@hotmail.com

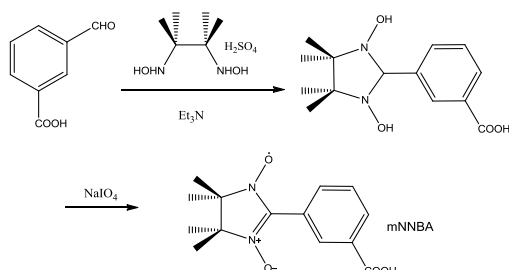
Palavras Chave: radicais orgânicos, compostos magnéticos moleculares, nitronil-nitróxido.

### Introdução

Derivados de radicais do tipo nitronil-nitróxido têm sido amplamente estudados em magnetismo molecular devido à estabilidade e à versatilidade de síntese. O interesse por estes é também justificado pela busca de compostos que apresentem sinergia entre propriedades magnéticas, ópticas entre outras. Essas características são interessantes para potenciais aplicações tecnológicas e como materiais multifuncionais. Nosso grupo tem trabalhado na síntese de diversos radicais orgânicos e obtido complexos com interessantes propriedades magnéticas a partir destes<sup>1,2</sup>. A síntese destes radicais nem sempre é trivial, neste trabalho, será mostrado como diferentes variáveis afetam a síntese deste radicais e será apresentado o composto inédito *m*-ácido benzóico-nitronil-nitróxido (mNNBA).

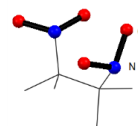
### Resultados e Discussão

A síntese do derivado nitronil-nitróxido foi realizada por oxidação do produto formado a partir da condensação do aldeído ao sulfato de bis-hidroxilamina, segundo a metodologia adaptada<sup>3</sup>.



**Figura 1.** Esquema geral da síntese do mNNBA.

No preparo do sal de bis-hidroxilamina, o cuidadoso controle das condições de síntese é fundamental. Quando as condições não são ideais, a formação de subprodutos ocorre, como o composto N,N'-(2,3-dimetilbutano-2,3-diil)bis(N hidroxihidroxilamina), que foi isolado e caracterizado por difração de raios X.



**Figura 2.** Estrutura molecular do composto N,N'-(2,3-dimetilbutano-2,3-diil)bis(N hidroxihidroxilamina).

A caracterização do radical mNNBA foi realizada por espectroscopia na região do IV, entre 4000 a 375cm<sup>-1</sup>. As atribuições dos modos vibracionais e transições eletrônicas foram realizadas a partir de uma estrutura previamente otimizada, utilizando o método DFT-B3LYP com base triple zeta, 6-311+G\*\*, presente no pacote Gaussian 09W.

**Tabela 1.** Dados espectroscópicos de IV

IV cm <sup>-1</sup>	Modos vibracionais
2921 cm <sup>-1</sup>	vC-H assimétrico (grupo CH <sub>3</sub> )
2847 cm <sup>-1</sup>	vC-H simétrico (grupo CH <sub>3</sub> )
1700 cm <sup>-1</sup>	vC=O
1600 cm <sup>-1</sup>	vO-C-O
1454 cm <sup>-1</sup>	vN-O
1361 cm <sup>-1</sup>	Def. ang. no plano H-C-H (grupo CH <sub>3</sub> )
757 cm <sup>-1</sup>	Def. ang. no fora do plano do grupo aromático H-C=C-H
676 cm <sup>-1</sup>	Def. ang. no plano C-C-C do grupo aromático

### Conclusões

O radical inédito mNNBA foi sintetizado e caracterizado por espectroscopia no IV. Medidas magnéticas estão em andamento e testes para obter monocristais, que possibilitem a correlação magneto-estrutural, estão sendo realizados. Mostrou-se também a importância do controle das condições de síntese deste tipo de radical.

### Agradecimentos

PGQ-UFF, CAPES, CNPQ, FAPERJ.

<sup>1</sup>Vaz, M. G. F., Akpınar, H., Guedes, G. P., Santos, S., Novak, M. A., Lahti, P. M. *New J. Chem.*, **2013**,37, 1927-1932

<sup>2</sup>Vaz, M.G.F. ; Allão, C. R., Akpınar, H., Schlueter, J. A., Lahti, P. M., Novak, M. A. *European Journal*, aceito para publicação.

<sup>3</sup>Ovcharenko, V. L.; Fokin, S. K.; Romanenko, K.; Korobkov, L. V. *Russ.Chem.Bull.* 1999, 48, 199