



## Preparo e caracterização de precursores de sistemas magnéticos com Cu (II), oxima fenólica e fenantrolina.

Pedro M. Santucci\*, Marcos A. Ribeiro, Wdeson P. Barros.

### Resumo

Esse projeto consiste no preparo de compostos de coordenação envolvendo Cu(II) e o ligante oxima do ácido 3-formil-4-hidroxibenzóico (fhbo) na presença e na ausência de ligantes terminais, como a fenantrolina (phen), que foram empregados a fim de auxiliar no controle na dimensionalidade dos sistemas. Os complexos obtidos foram caracterizados por técnicas de difração de Raios X (poli- e monocristais) e magnetometria. Estudos futuros possibilitarão estabelecer uma correlação magnetoestrutural sobre os compostos sintetizados.

### Palavras-chave:

Magnetismo molecular, complexos com Cu (II), oxima fenólica.

### Introdução

O uso de ligantes orgânicos multifuncionalizados, como a oxima fenólica, são interessantes pela ampla possibilidade de coordenação com metais de transição<sup>1</sup> que resultam em complexos com propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas de interesse para área de novos materiais. Por outro lado, com o aumento de possibilidades para coordenação aumenta também a dificuldade para obtenção de monocristais para determinação estrutural dos sistemas propostos. Dessa forma, o objetivo central do projeto foi otimizar as condições de síntese e cristalização do complexo Cu(fhbo) a fim de obter monocristais adequados para experimentos de difração de Raios X por monocristal (SCXRD), a fim de correlacionar a estrutura com as propriedades magnéticas.

### Resultados e Discussão

O ligante H<sub>3</sub>fhbo (Figura 1) foi sintetizado e caracterizado por espectroscopia de RMN (<sup>1</sup>H, 250 MHz, DMSO) com sinais do produto esperado em 8,37 ppm (s), 7,81 ppm (dd), 8,155 ppm (d), 6,97 ppm (d) e 11,46 ppm (s).

O complexo Cu(fhbo) apresentou grande reprodutibilidade tanto no aspecto macroscópico como nos perfis de caracterização por espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e difração de Raios X de policristais (PXRD) (Figuras 2 e 3).

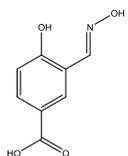


Figura 1. Ligante fhbo

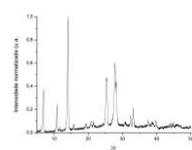


Figura 2. DRX do ligante

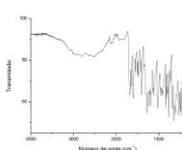


Figura 3. Espectro de IV do ligante

O perfil bem definido dos picos de difração possibilitará, juntamente com os dados das técnicas de CHN e IV, determinar a estrutura desse complexo pelo método de Rietveld<sup>2</sup>. Além disso, foram realizadas medidas do produto  $\chi_M T \times T$  desse composto (Figura 4).

Pelo gráfico, percebe-se que o Cu(fhbo) apresenta um comportamento antiferromagnético devido à diminuição do produto  $\chi_M T$  com o abaixamento da temperatura.

Os melhores monocristais foram obtidos com o controle do tempo de reação e cristalização e estão apresentados na Figura 5.

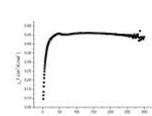


Figura 4. Gráfico  $\chi_T \times T$

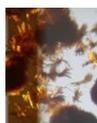


Figura 5. Cristais do Cu(fhbo)

Apesar de ser observada uma difração do cristal no equipamento, não foi possível coletar dados suficientes para obter ao menos os parâmetros de cela unitária.

O uso da fenantrolina como ligante terminal possibilitou a obtenção de um sistema discreto de fórmula C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os cristais obtidos foram caracterizados por SCXRD e a estrutura está representada na Figura 6.

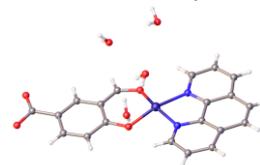


Figura 6. Estrutura obtida na presença de fenantrolina

Pela estrutura, observou-se que as condições de reação provocaram a formação do aldeído precursor da oxima fenólica, ácido 3-formil-4-hidroxibenzóico (fhba), provavelmente pela presença de água no meio e temperaturas elevadas (necessárias para garantir a coordenação do ligante ao metal).

### Conclusões

Será feito um estudo a partir do método de Rietveld para determinação da estrutura do Cu(fhbo) para que se estabeleça uma correlação magnetoestrutural. Além disso, o sistema será utilizado como base para o planejamento de sistemas magnéticos com outros metais de transição e sistemas heterometálicos.

Serão realizados estudos das propriedades magnéticas do complexo Cu(phen)(fhba) da Figura 6, além de explorar o sítio carboxílico livre para obter sistemas heterometálicos. Condições mais brandas deverão ser empregadas na síntese do Cu(phen)(fhbo) para evitar a alteração ou decomposição do ligante e, da mesma forma, garantir sua incorporação na estrutura.

Ensaio com outros ligantes de terminação, como a bipyridina podem demandar condições menos agressivas para coordenação do ligante ao metal.

### Agradecimentos



<sup>1</sup> C. -I. Yang, Z. -Z. Zhang, S. -B. Lin, Coord. Chem. Rev. 2015, 289-290, 289-314.

<sup>2</sup> A. Albinati, B. T. M. Willis, Int. Tables for Cryst. Vol C, 8.6, 710-712.