

# **Química Inorgânica II**

**Prof. Sofia Nikolaou**

## **TÓPICOS EM QUÍMICA DE COORDENAÇÃO**

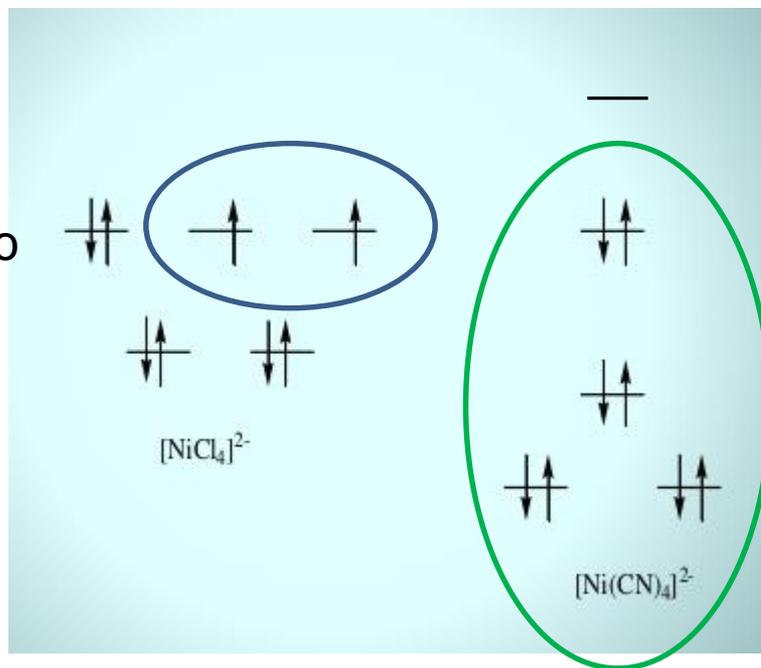
### **Propriedades magnéticas**

# Compostos diamagnéticos e paramagnéticos

Complexo paramagnético



Resultante magnética intrínseca NÃO é zero



Resultante magnética intrínseca é zero



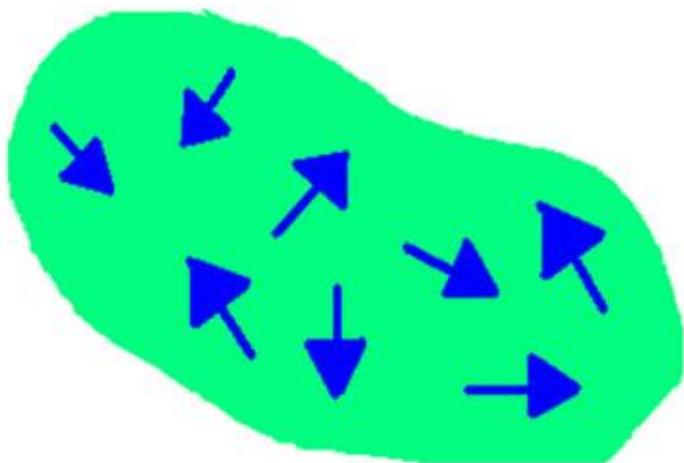
Complexo diamagnético

São propriedades que só se manifestam na presença de um campo magnético externo. Não existe magnetismo resultante intrínseco pois a agitação térmica e/ou movimento em solução randomiza os spins.

# Compostos diamagnéticos e paramagnéticos

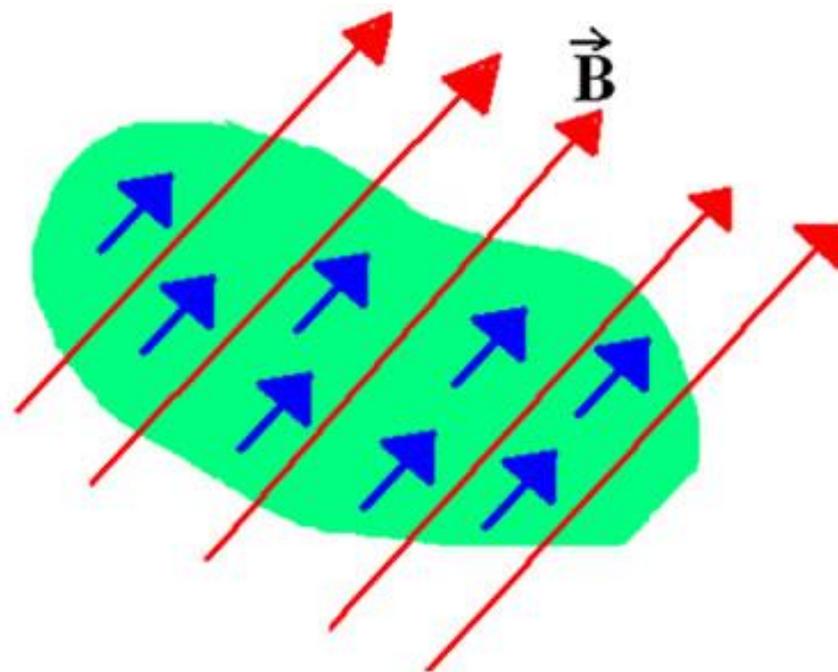
Fenômenos observados para o complexo individualmente. O que ocorre no "bulk" do material?

O que ocorre com complexos paramagnéticos?



Ausência de campo magnético externo aplicado

**RESULTANTE MAGNÉTICA É ZERO**



Presença de campo magnético externo aplicado

**RESULTANTE MAGNÉTICA NÃO É ZERO**

# Compostos diamagnéticos e paramagnéticos

Todo material tende a se comportar de modo a anular perturbações externas. Portanto...

## Compostos diamagnéticos

- são materiais nos quais PARES de spins estão emparelhados, originando um resultante magnética intrínseca NULA.
- portanto, interagem fracamente ( $10^{-6}$  cgs) com um campo magnético externo. No entanto, seus pares de elétrons circularão no sentido de “neutralizar” a perturbação causada pela aplicação do campo magnético externo, tendendo a **repelí-lo**

$$1 \text{ cgs} = 1\text{MB} \rightarrow 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg/Gauss}$$

MB → Magneto de Bohr: equacionamento clássico para o momento magnético de 1 elétron em uma órbita de Bohr

# Compostos diamagnéticos e paramagnéticos

## Compostos paramagnéticos

- são materiais nos quais os spins, por não estarem emparelhados em pares, PODEM ter resultante magnética não nula.
- No entanto, a energia térmica favorece a desorganização do material, levando a resultantes nulas.
- Por terem spins que não se cancelam mutuamente, interagem FORTEMENTE ( $10^{-4}$  cgs) com campos magnéticos externos, sendo então atraídos por eles.
- O efeito da aplicação do campo magnético externo é o ALINHAMENTO dos spins, gerando uma resultante magnética.

# Compostos diamagnéticos e paramagnéticos

Formalismo matemático (*aplicado de forma bem sucedida para metais do bloco d; fórmula escrita em termos do número quântico J funciona para os elementos do bloco f*)

O momento magnético de um material pode ser expresso da seguinte forma:

$$\mu_{SL} = \sqrt{g^2 S(S + 1) + L(L + 1)}$$

van Vleck  
(equacionamento  
quântico)



Onde: S = somatória dos  $m_s$

L = somatória dos  $m_l$

g = cte giromagnética ou parâmetro de Landé, que pode ser aproximada para 2 para um elétron livre.

\*lembrar que J → combinação de L e S quando há acoplamento spin-órbita; mais pronunciado em elementos pesados

# Compostos diamagnéticos e paramagnéticos

experimental

$$\mu_{SL} = \sqrt{g^2 S(S + 1) + L(L + 1)}$$

íon	Config.	S	L	$\mu_{SL}$	$\mu_{obs}$	$\mu_{SO}$
V <sup>4+</sup>	d <sup>1</sup>	1/2	2	3	1.7-1.8	1.73
V <sup>3+</sup>	d <sup>2</sup>	1	3	3.47	2.6-2.8	2.83
Cr <sup>3+</sup>	d <sup>3</sup>	3/2	3	5.20	3.8	3.87
Fe <sup>3+</sup>	d <sup>5</sup>	5/2	0	5.92	5.9	5.92

- Discrepância importante entre os valores calculados de  $\mu_{SL}$  e os experimentais.
- a compatibilidade é maior com os valores calculados a partir da fórmula "spin-only"

$$\mu_{SO} = \sqrt{g^2 S(S + 1)}$$

- útil para situações onde o parâmetro L (que diz respeito ao momento angular orbital) contribui pouco

calculado

# Compostos diamagnéticos e paramagnéticos

$$\mu_{SO} = \sqrt{g^2 S(S + 1)}$$

íon	Config.	S	L	$\mu_{SL}$	$\mu_{obs}$	$\mu_{SO}$
V <sup>4+</sup>	d <sup>1</sup>	1/2	2	3	1.7-1.8	1.73
V <sup>3+</sup>	d <sup>2</sup>	1	3	3.47	2.6-2.8	2.83
Cr <sup>3+</sup>	d <sup>3</sup>	3/2	3	5.20	3.8	3.87
Fe <sup>3+</sup>	d <sup>5</sup>	5/2	0	5.92	5.9	5.92

Quando L pode ser considerado L = 0?

L efetivamente é L = 0

- quando não há acoplamento spin-órbita forte
- quando o grau de covalência das ligações é grande (a mistura com orbitais s e p dos ligantes "remove" a característica L = 2 para os elétrons d. Nessa situação, esses elétrons ocupam orbitais com grande mistura, que perderam seu caráter d)

# Compostos diamagnéticos e paramagnéticos

$$\mu_{SO} = \sqrt{g^2 S(S + 1)}$$

$$\mu_{SO} = [4 \cdot S(S + 1)]^{1/2}$$

$$\mu_{SO} = 2 [S(S + 1)]^{1/2}$$

Como  $S = \sum s_i = n/2$

$$\mu_{SO} = [n(n + 2)]^{1/2}$$

Dado experimental  

Número de elétrons desemparelhados

# Compostos diamagnéticos e paramagnéticos

Medidas experimentais

Experimentalmente, mede-se uma grandeza chamada de suscetibilidade magnética ( $\chi$ )

$$\chi = N^2 m^2 / 3kT$$

$$N^2 m^2 / 3k = C \rightarrow \chi = C/T \quad \text{LEI DE CURIE}$$

A Lei de Curie nos informa sobre a variação do comportamento magnético de um material com a temperatura.

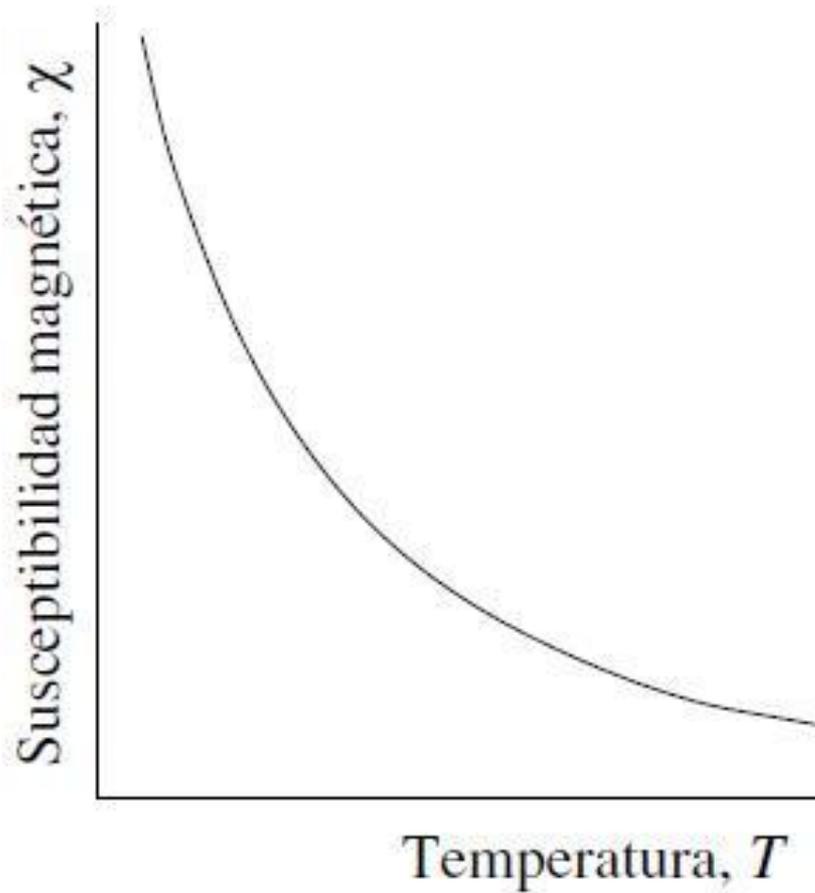
Se relaciona com o momento magnético através da relação:

$$\mu = 2,8 [\chi \cdot T]^{1/2} \text{ MB}$$

Grandeza medida experimentalmente

(MB =  $0.927 \times 10^{-20}$  erg/Gauss = Magneto de Bohr)

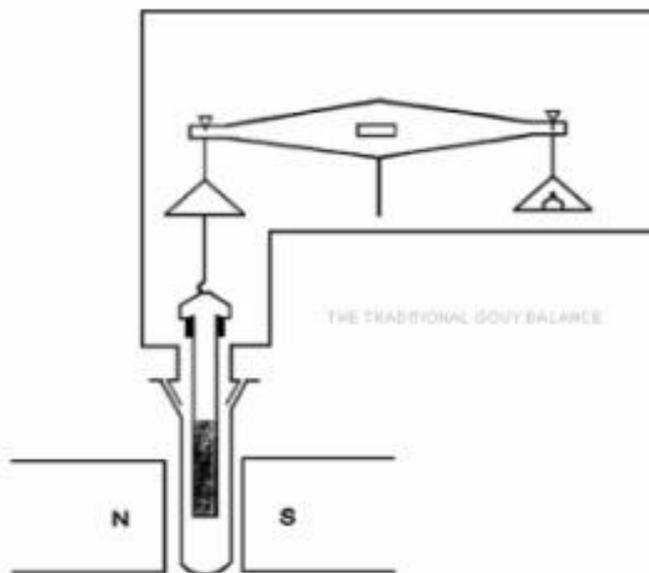
# Compostos diamagnéticos e paramagnéticos



# Compostos diamagnéticos e paramagnéticos

## Balança de Faraday

- a amostra se move em relação a dois ímãs, sendo submetida a um gradiente de campo magnético, que causará repulsão ou atração em relação à amostra.
- as forças de repulsão ou atração são medidas como alterações de massas e convertidas em valores de suscetibilidade magnética



# Compostos diamagnéticos e paramagnéticos

O valor de  $\chi$  medido em um dado valor de temperatura permite calcular  $\mu$  que, por sua vez, permite calcular o número de elétrons desemparelhados

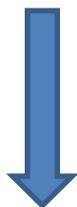
$$\mu = 2,8 [\chi \cdot T]^{1/2} \text{ MB} \longrightarrow \mu_{\text{SO}} = [n(n + 2)]^{1/2}$$

Dado experimental Dado de interesse

## Materiais magnéticos

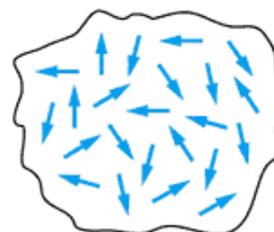
Quando um material magnético tem resultante magnética intrínseca diferente de zero na AUSÊNCIA da aplicação de campo externo?

Quando, por algum motivo, as posições de seus centros com elétrons desemparelhados é fixa, ou seja, materiais nos quais os spins estão organizados. OU quando há domínios nos quais há resultantes de spin não nula ordenada

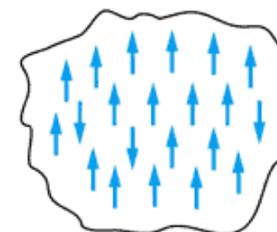


- SÓLIDOS
- EFEITO DO ABAIXAMENTO DA TEMPERATURA

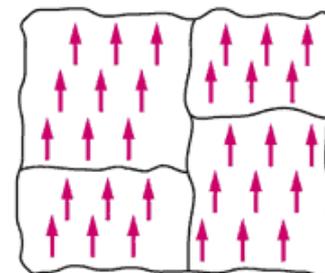
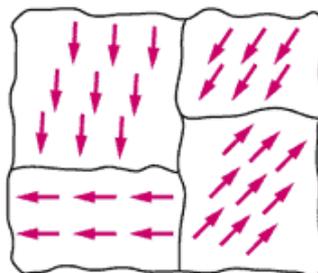
Magnetic field absent



In presence of magnetic field

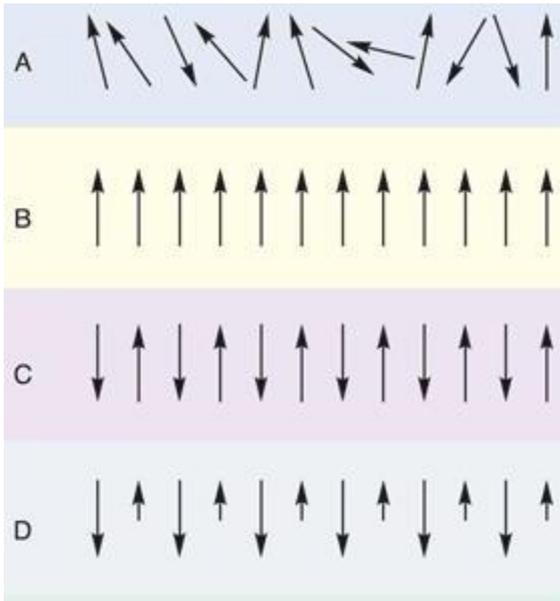


Paramagnetism



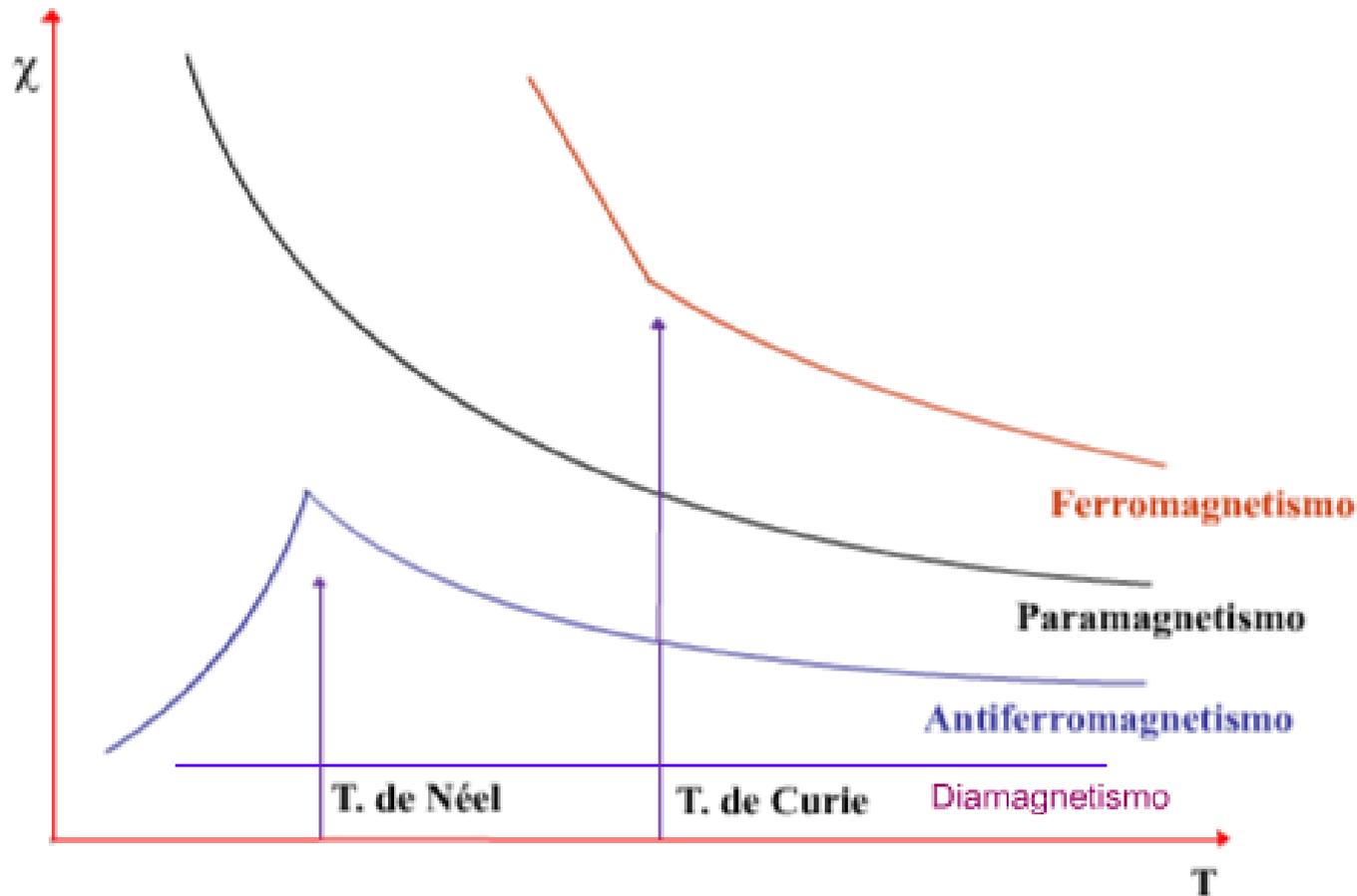
Ferromagnetism

# Materiais magnéticos



- A) Ausência de magnetização na ausência de campo externo, decorrente da desorganização (falta de alinhamento) dos spins
- B) FERROMAGNETISMO: ordenação de spins, spins alinhados na mesma **direção** e mesmo **sentido**, resultando em **magnetização**
- C) ANTIFERROMAGNETISMO: ordenação de spins, spins organizados na mesma **direção** mas em **sentidos opostos**, gerando **magnetização nula**
- D) FERRIMAGNETISMO: quando ocorre interação antiferromagnética, porém a magnetização não é nula devido à contribuição de resultantes de spin de diferentes magnitudes.

# Materiais magnéticos

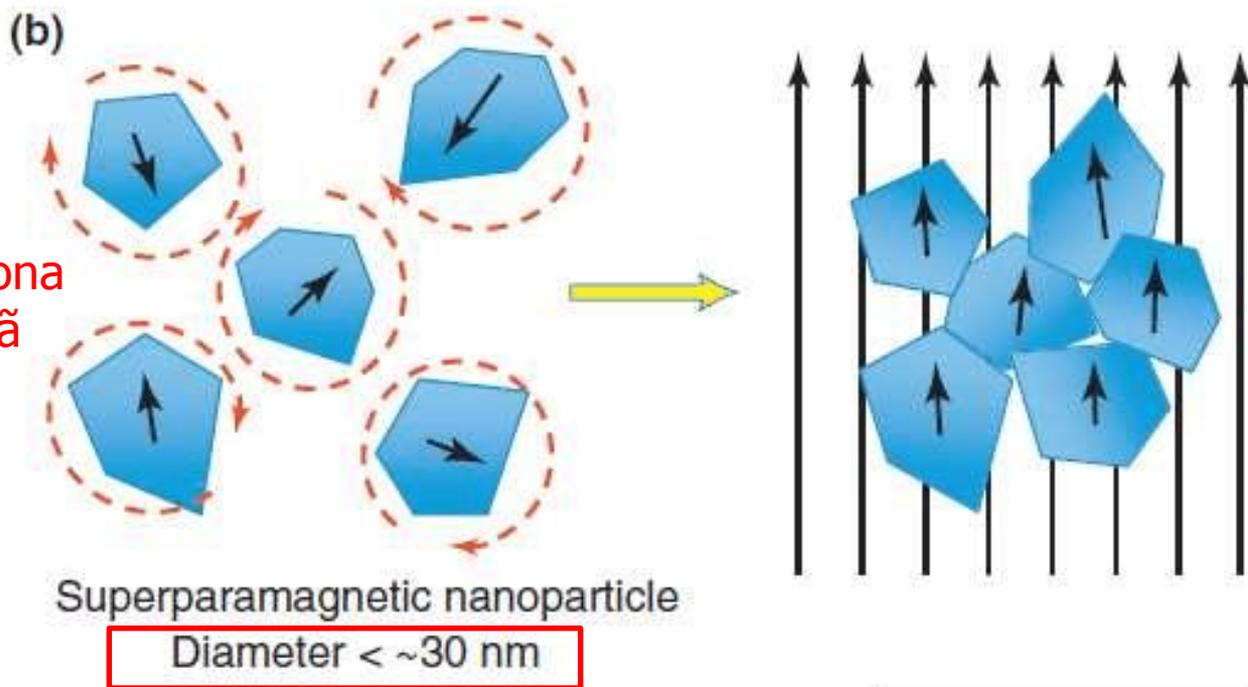


Temperatura de Curie: temperatura na qual a magnetização intrínseca de um material passa a ser uma magnetização induzida. Temperatura na qual qualquer material converge para o comportamento de um material paramagnético.

Temperatura de Néel: análoga à temperatura de Curie, mas específica para materiais antiferromagnéticos.

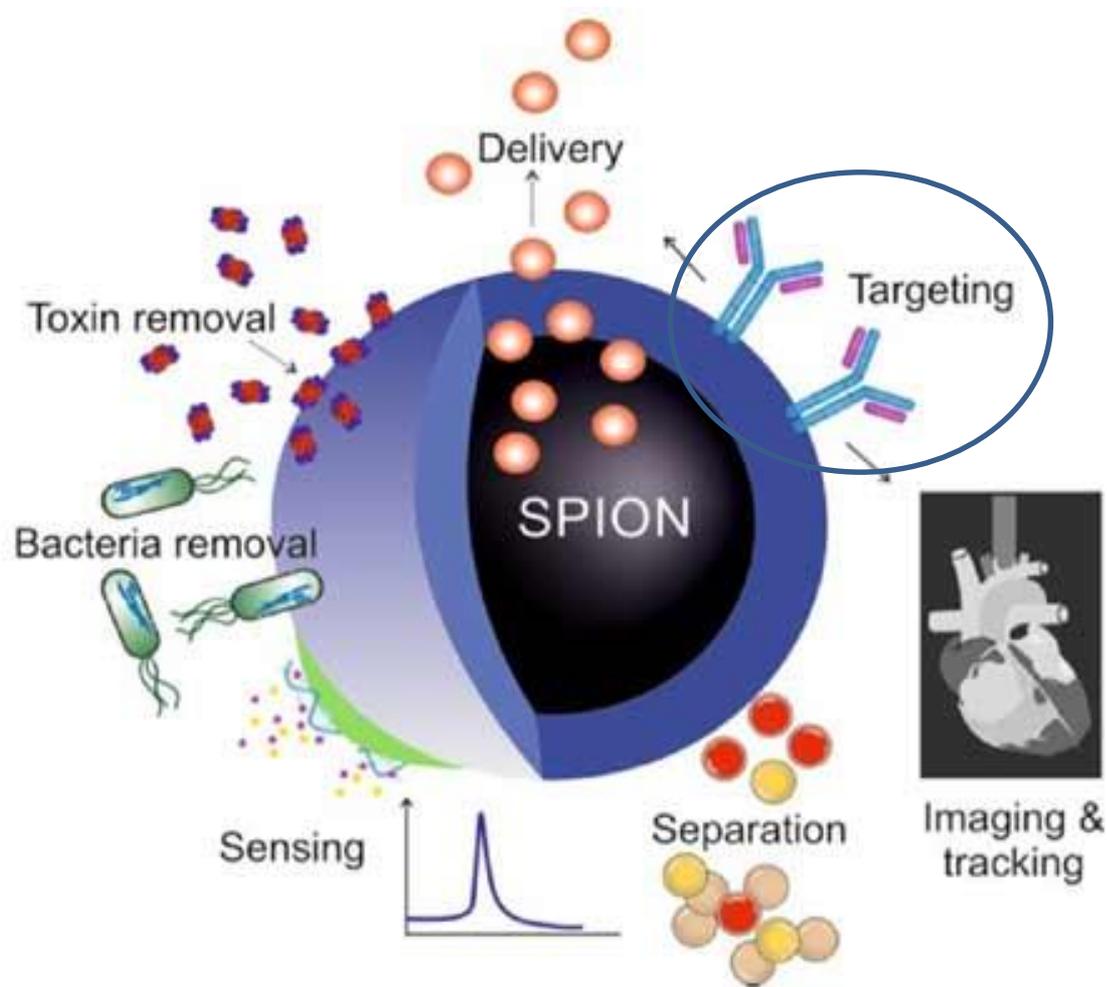
# Nanopartículas superparamagnéticas

Cada NP funciona  
como um ímã  
"perfeito"



*TRENDS in Biotechnology*

# SPIONs – superparamagnetic iron oxide nanoparticles



# MAGNETITA – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

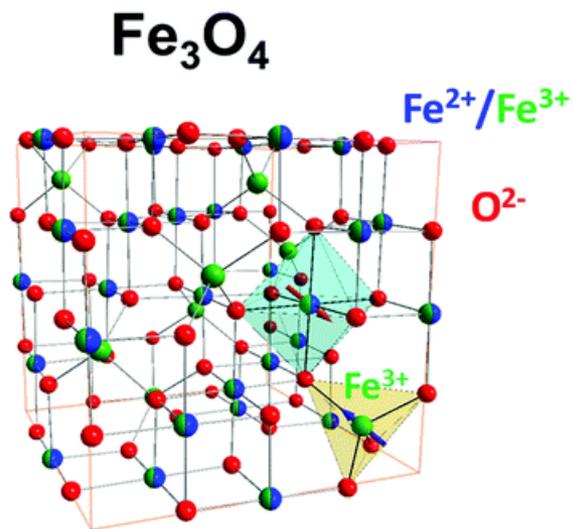
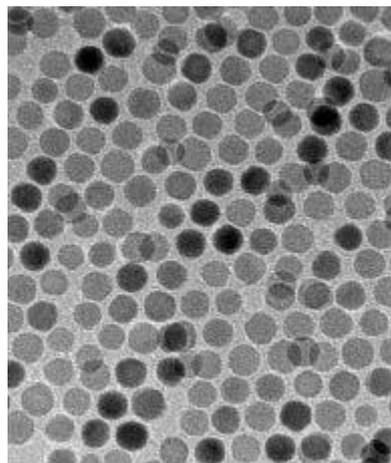
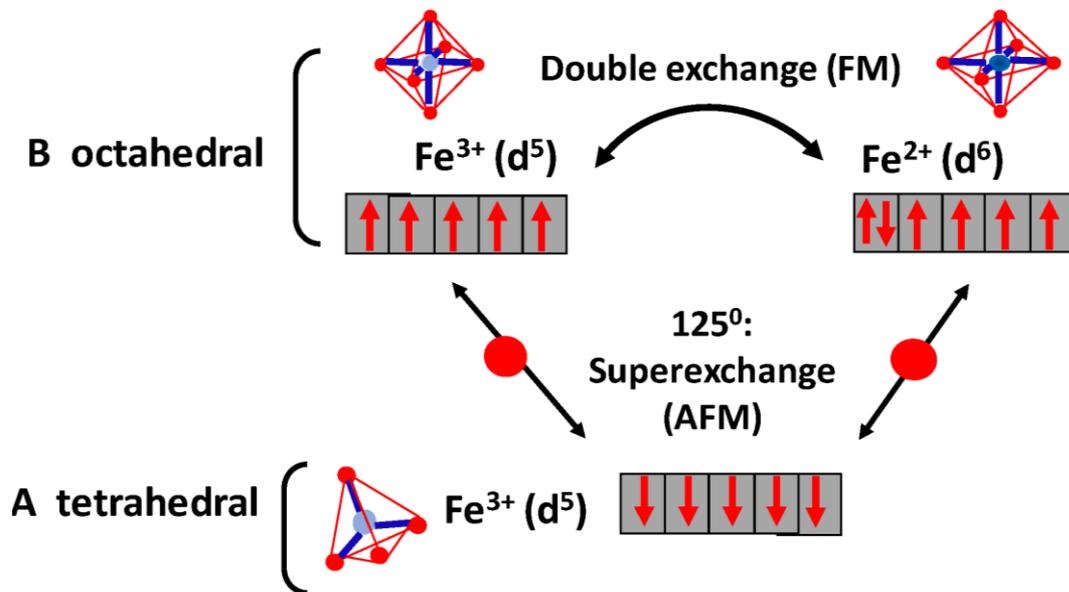


Imagem (TEM) de NP com 15 nm

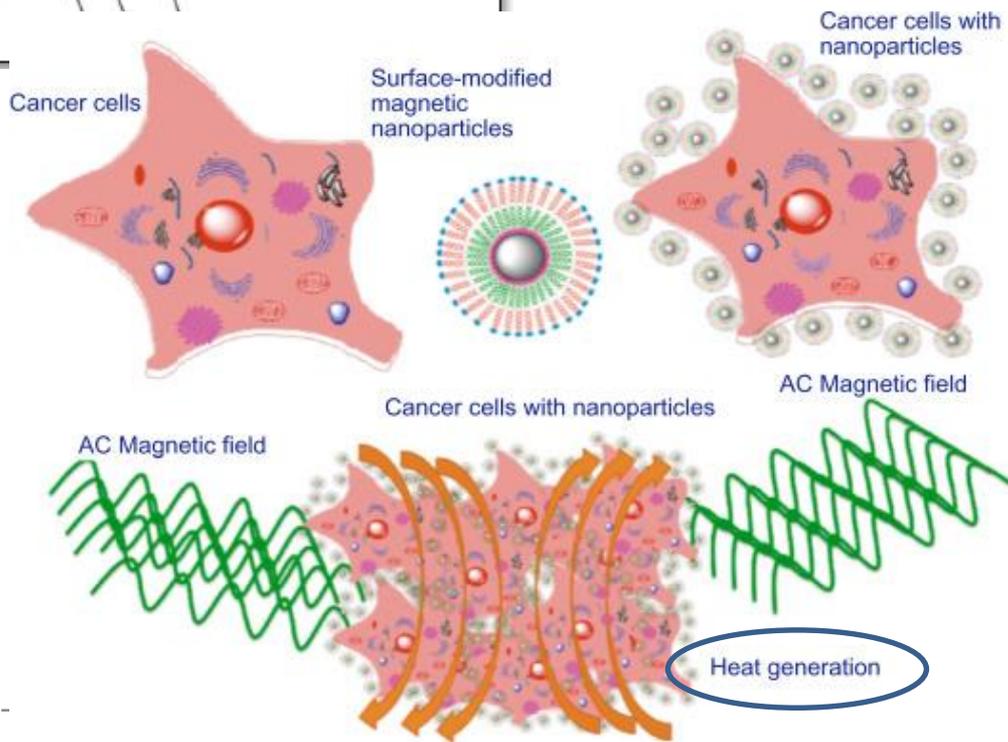
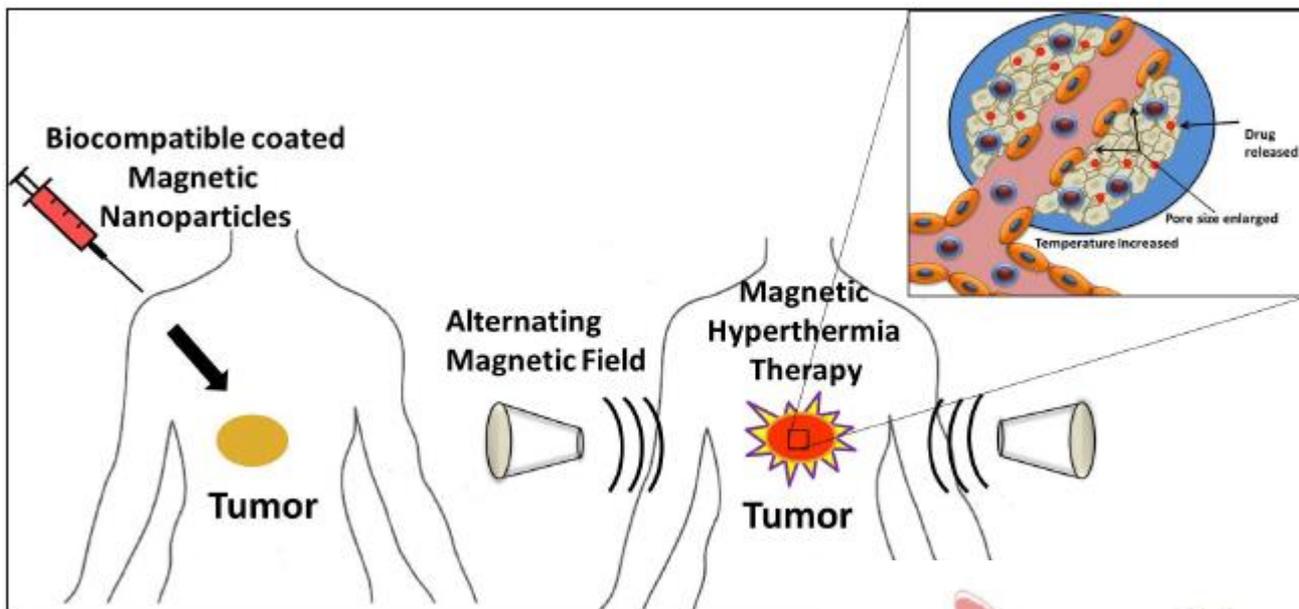


A magnetita é um espinélio invertido (Fe<sup>2+</sup> Oh/ Fe<sup>3+</sup> Td) abaixo de 120K

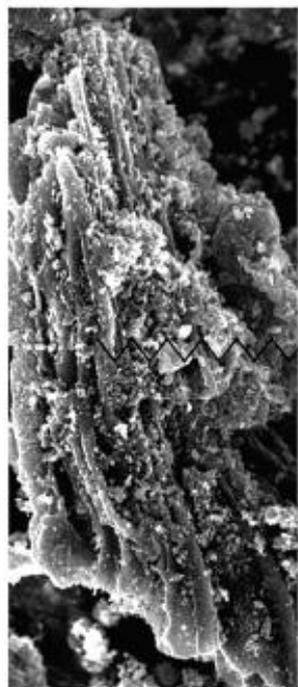
Acima dessa T há várias fases onde a estrutura do espinélio não é “perfeita”



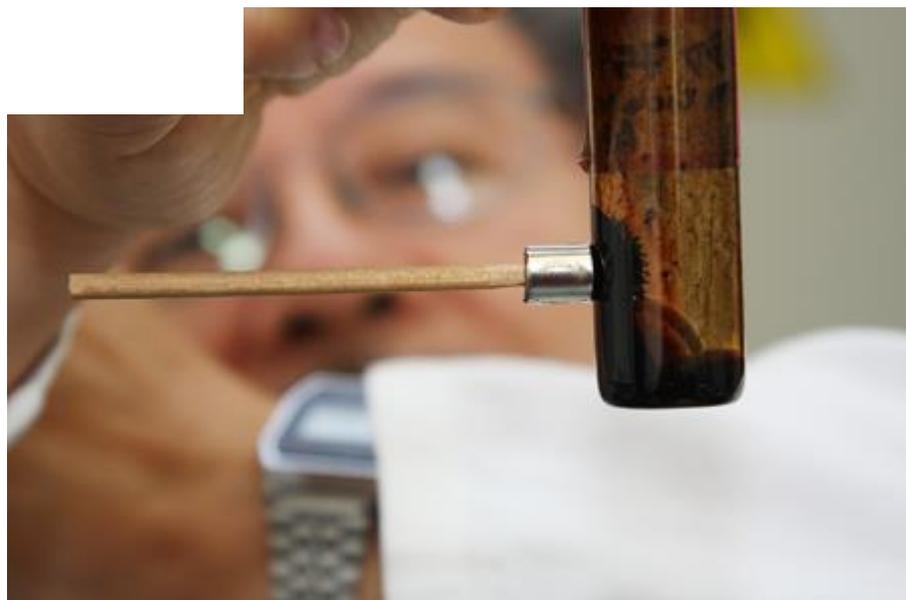
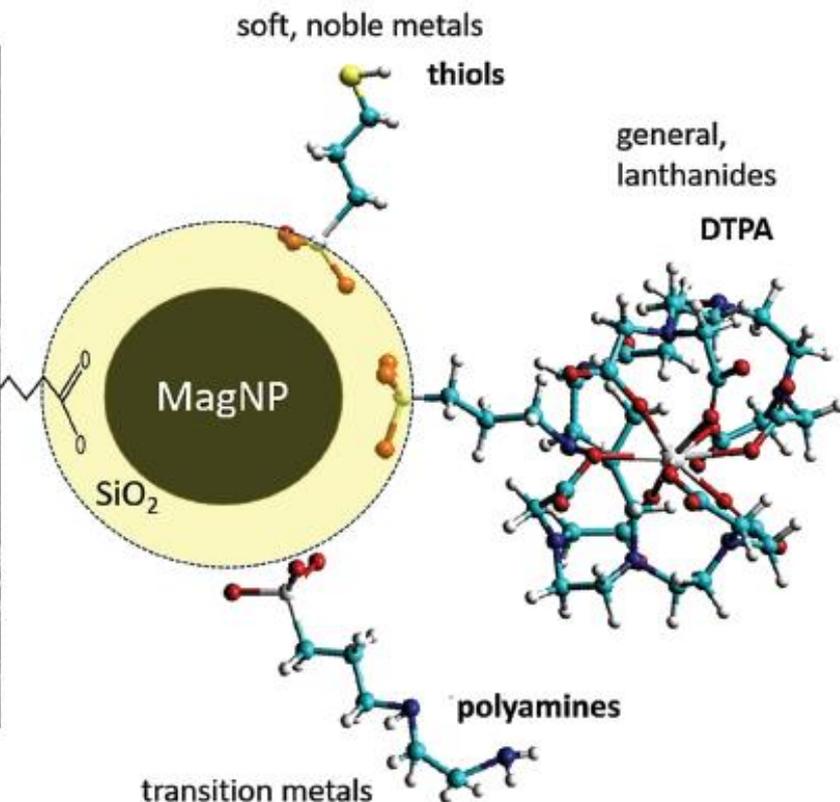
# "Magnetic Hyperthermia Therapy"



# "URBAN MINING"



Carbon  
general & organics



*J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 29, No. 5, 948-959, 2018

# "URBAN MINING"

