

Dedico esta dissertação, aos meus pais Hiroshi e Nilda, e às minhas irmãs, Flávia e Fernanda pelo carinho e constante incentivo.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo incentivo, apoio e carinho, principalmente, aos meus pais pelo esforço de sempre fornecerem as condições necessárias para o meu crescimento pessoal e intelectual.

Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes pela orientação e dedicação desde iniciação científica até o mestrado. Os conhecimentos adquiridos durante este período são de valor inestimável para minha formação acadêmica e científica.

Aos colegas de grupo: Angela, Heron, Leandro, Vitor Hugo, Ellery e Ellison pela agradável convivência e companheirismo. Um agradecimento especial à Angela pelo treinamento durante a iniciação científica, ao Heron pelas sugestões e por sempre estar disposto a ajudar e ao Leandro pelas discussões produtivas sobre ligantes em ponte.

Aos colegas de graduação pelo convívio agradável e pelas tardes de estudos para as provas de Quântica. Principalmente, Amanda e Michele por sempre estarem ao meu lado.

Ao Professores Dr. Henrique E. Toma e Dr. Koiti Araki (Instituto de Química USP/SP) pelas análises elementares.

Ao Dr. David Evans (Department of Biological Chemistry, Jonh Innes Centre, UK) pelas análises de Mössbauer tão importante para este trabalho.

Ao Dr. Tai Hasegawa (Stanford University) pelas análises de difratometria de raios-X, espectrometria de massa e análise elementar sob atmosfera de N₂.

Ao Dr. Geraldo R. Friedermann e a Msc. Matilte Halma (Laboratório de RPE, DQUI) pelas análises de RPE.

Ao Dr. Anderson Barison e a técnica Paula Zangaro (Laboratório de Espectroscopia, DQUI-UFPR) pelos espectros de ¹³C-RMN.

Ao Prof. Dr. Márcio Perez e a Prof^a. Dr^a. Shirley Nakagaki pelas sugestões e pela participação na banca do exame de qualificação.

Aos Prof. Dr. Koiti Araki e ao Prof. Dr. Hebert Winnischofer pela participação na banca de arguição da defesa desta dissertação.

Aos colegas do laboratório de Bioinorgânica: Dayane, Silvana, Kelly, Guilherme, Darlene, Kátia, André, Victor Hugo, Bruno, Alessandro pelos momentos de descontração e pelo empréstimo de material. As professoras Jaísa, Shirley e Sueli pelo convívio.

Ao Prof. Carlos Veronez por despertar o meu interesse em cursar a faculdade de Química.

A todos os professores da graduação e da pós-graduação do DQUI-UFPR pelas contribuições para minha formação acadêmica.

À coordenação do programa de pós-graduação (PPGQ) pelo apoio.

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e a CAPES pela bolsa de mestrado.

À Universidade Federal do Paraná pelo espaço físico.

Ao CNPq e a Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
ÍNDICE DE ESQUEMAS	XIV
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 DA MAGNETITA AOS MAGNETOS MOLECULARES: UM BREVE HISTÓRICO	1
1.2 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO.....	3
1.3 CLASSIFICAÇÃO DOS MAGNETOS MOLECULARES.....	5
1.4 ALGUNS EXEMPLOS DE COMPLEXOS MACROCÍCLICOS POLINUCLEARES MEDIADOS VIA PONTE CIANETO DESCRITOS NA LITERATURA	8
1.5 NOSSA PROPOSTA DE TRABALHO	12
2. OBJETIVOS.....	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1 CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE.....	15
3.2 REAGENTES.....	15
3.3 INSTRUMENTAL.....	16
3.3.1 ANÁLISE ELEMENTAR.....	16
3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)	16
3.3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS).....	17
3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO (¹³C-RMN)	17

3.3.5 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE).....	17
3.3.6 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	18
3.3.7 VOLTAMETRIA CÍCLICA	18
3.3.8 ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	18
3.3.9 MAGNETOQUÍMICA	19
3.3.10 MODELAGEM MOLECULAR E CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS	19
4. MATERIAIS DE PARTIDA.....	19
4.1 SÍNTESES	19
4.1.1 SÍNTESE DO LIGANTE MESO (1).....	19
4.1.1.1 Síntese do ligante tetraazacicotetradecadieno.....	20
4.1.1.2 Redução do ligante tetraazacicotetradecadieno	20
4.1.1.3 Separação do isômero meso	21
4.1.2 $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	22
4.1.3 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22
4.1.4 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23
4.1.5 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23
4.1.6 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$	23
4.1.7 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	24
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA.....	24
4.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR DO LIGANTE MESO (1).....	24
4.2.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO LIGANTE MESO.....	25
4.2.3 ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS DO LIGANTE MESO	26
4.2.4 ESPECTRO DE ^{13}C -RMN DO LIGANTE MESO E DO LIGANTE RACÊMICO	27
4.2.5 PONTO DE FUSÃO DOS ISÔMEROS MESO E RACÊMICO	29

5. COMPLEXOS COM METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE TRANSIÇÃO COM O LIGANTE MACROCÍCLICO MESO	30
5.1 SÍNTESES	30
5.1.1 [Fe(meso)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂ ·CH ₃ CN (2).....	30
5.1.2 [Co(meso)(CH ₃ CN) ₂](NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (3)	31
5.1.3 [Ni(meso)](ClO ₄) ₂ (4)	31
5.1.4 [Cu (meso)](ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O (5).....	31
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS MONONUCLEARES	32
5.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR DOS COMPOSTOS DE (2) A (5).....	32
5.2.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS (2) A (5)	33
5.2.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DOS PRODUTOS (2) A (5)	34
5.2.3.1 [Fe(meso)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂ ·CH ₃ CN (2)	34
5.2.3.2 [Co(meso)(CH ₃ CN) ₂](NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (3)	35
5.2.3.3 [Ni(meso)](ClO ₄) ₂ (4).....	36
5.2.3.4 [Cu(meso)](ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O (5).....	37
5.2.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA	37
5.2.4.1 Comportamento eletroquímico da espécie [Fe(meso)(CH ₃ CN) ₂] ³⁺ em solução aquosa.....	39
5.2.5 ESPECTOMETRIA DE MASSA	41
5.2.5.1 [Fe(meso)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂ ·CH ₃ CN (2)	41
5.2.5.2 [Co(meso)(CH ₃ CN) ₂](NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (3)	42
5.2.5.3 [Ni(meso)](ClO ₄) ₂ (4).....	43
5.2.5.4 [Cu(meso)](ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O (5).....	44
5.2.6 MAGNETOQUÍMICA	46
5.2.7 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	46
5.2.8 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO COMPOSTO [Fe(meso)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂ ·CH ₃ CN (2).....	48

5.2.9 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DO COMPOSTO

[Fe(meso)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·CH₃CN (2)..... 49

6. COMPLEXOS MONONUCLEARES COM LIGANTES AMBIDENTADOS NAS POSIÇÕES AXIAIS.....52

6.1 SÍNTESES 52

6.1.1 [Co(meso)(CN)₂].3H₂O (6) 52

6.1.2 [Co(meso)(NCS)(CH₃CN)](NO₃)·CH₃CN (7) 52

6.2 CARACTERIZAÇÃO COMPLEXOS MONONUCLEARES COM LIGANTES AMBIDENTADOS NAS POSIÇÕES AXIAIS..... 53

6.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR COMPOSTOS (6) E (7) 53

6.2.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E

MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE DOS COMPOSTOS (6) E (7)..... 53

6.2.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

DOS COMPOSTOS (6) E (7) 55

6.2.4 CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS DO COMPLEXO BIS-

CIANOTETRAAZAMACROCÍCLICO COBALTO (III) 56

6.2.4.1 MODELAGEM MOLECULAR 56

6.2.4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO 57

6.2.4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL
..... 58

6.2.5 MAGNETOQUÍMICA DOS COMPOSTOS (6) E (7) 63

6.2.6 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) 64

7. COMPLEXOS POLINUCLEARES MEDIADOS VIA PONTE CIANETO E TIOCIANATO65

7.1 SÍNTESES 65

7.1.1 K[(CH₃CN)Co^{II}(meso)(μ-CN)Co^{III}(CN)₅] (8)..... 65

7.1.2 [Ni(meso)(μ-SCN)Co(NCS)₃] (9)..... 66

7.1.3	{[Cu ^{II} (meso)] ₂ [(μ-CN)Co ^{III} (CN) ₅]}ClO ₄ ·H ₂ O (10)	66
7.1.4	{[Fe ^{II} (meso)] ₃ [(μ-CN)Fe ^{III} (CN) ₅] ₂ } (11)	67
7.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS POLINUCLEARES		67
7.2.1	MICROANÁLISE DOS COMPOSTOS (8) A (11)	67
7.2.2	ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS (8) A (11)	68
7.2.2.1	K[(CH ₃ CN)Co ^{II} (meso)(μ-NC)Co ^{III} (CN) ₅] (8)	68
7.2.2.2	[Ni(meso)(μ-SCN)Co(NCS) ₃] (9)	69
7.2.2.3	{[Cu ^{II} (meso)] ₂ [(μ-NC)Co ^{III} (CN) ₅]}ClO ₄ ·H ₂ O (10)	71
7.2.2.4	{[Fe ^{II} (meso)] ₃ [(μ-NC)Fe ^{III} (CN) ₅] ₂ } (11)	72
7.2.3	ESPECTROCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS DOS COMPOSTOS (8) a (11)	73
7.2.3.1	K[(CH ₃ CN)Co ^{II} (meso)(μ-NC)Co ^{III} (CN) ₅] (8)	73
7.2.3.2	[Ni(meso)(μ-SCN)Co(NCS) ₃] (9)	74
7.2.3.3	{[Cu ^{II} (meso)] ₂ [(μ-NC)Co ^{III} (CN) ₅]}ClO ₄ ·H ₂ O (10)	75
7.2.3.4	{[Fe ^{II} (meso)] ₃ [(μ-NC)Fe ^{III} (CN) ₅] ₂ } (11)	76
7.2.4	MAGNETOQUÍMICA DOS COMPOSTOS (8), (9) E (10)	77
7.2.5	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) DO COMPOSTO {[Cu ^{II} (meso)] ₂ [(μ-NC)Co ^{III} (CN) ₅]}ClO ₄ ·H ₂ O	78
7.2.6	VOLTAMETRIA CÍCLICA DO COMPOSTO {[Cu ^{II} (meso)] ₂ [(μ- NC)Co ^{III} (CN) ₅]}ClO ₄ ·H ₂ O	79
7.2.7	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO COMPOSTO {[Fe ^{II} (meso)] ₃ [(μ- NC)Fe ^{III} (CN) ₅] ₂ } (11)	80
7.2.8	ESTUDOS DE MAGNETOQUÍMICA COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA PARA O COMPOSTO {[Fe ^{II} (meso)] ₃ [(μ-NC)Fe ^{III} (CN) ₅] ₂ } (11)	84
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS		86
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		88
ANEXO. DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA [Fe (meso) (CH₃CN)₂] (ClO₄)₂·CH₃CN(2)		95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Método utilizado para a obtenção de ferro magnetizado.....	02
Figura 2A. Comportamento ferromagnético.....	04
Figura 2B. Comportamento antiferroferromagnético.....	04
Figura 3A. Susceptibilidade magnética vs Temperatura.....	05
Figura 3B. Inverso de susceptibilidade magnética vs Temperatura.....	05
Figura 3C. Momento magnético efetivo vs Temperatura.....	05
Figura 4. Magnetos moleculares orgânicos derivados da família dos óxidos nítricos.....	06
Figura 5. Estrutura do cluster $Mn_{12}Ac$	07
Figura 6. Radical orgânico [TCNE].....	07
Figura 7. ORTEP do complexo (A).....	09
Figura 8. ORTEP do cluster $Mn(III)_6Fe(III)$	10
Figura 9. ORTEP do composto $[Fe(cyclam)][Fe^{III}(CN)_6] \cdot 6H_2O$	11
Figura 10. Espectro vibracional do ligante meso.....	25
Figura 11. Espectro eletrônico do ligante.....	26
Figura 12 A. Espectro de ^{13}C -RMN do ligante meso.....	27
Figura 12 B. Espectro de ^{13}C -RMN da mistura racêmica.....	28
Figura 13. Espectros vibracionais dos compostos (2) a (5).....	33
Figura 14. Espectro de UV-VIS do composto (2).....	35
Figura 15. Espectro de UV-VIS do composto (3).....	36
Figura 16. Espectro de UV-VIS do composto (4).....	36
Figura 17. Espectro de UV-VIS do composto (5).....	37
Figura 18. Voltametria cíclica dos compostos (2) a (5).....	39
Figura 19. Voltamograma do composto (2) em solução aquosa.....	41
Figura 20. Espectro de massa do composto (2).....	42
Figura 21. Espectro de massa do composto (3).....	43

Figura 22. Espectro de massa do composto (4).....	44
Figura 23. Espectro de massa do composto (5).....	45
Figura 24. Espectros de RPE dos composto (3) e (5).....	47
Figura 25. Mössbauer do composto (2).....	48
Figura 26. Representação ORTEP do composto (2).....	50
Figura 27. Espectro vibracional do composto (6).....	54
Figura 28. Espectro vibracional do composto (7).....	55
Figura 29. Espectro eletrônico do composto (6).....	55
Figura 30. Espectro eletrônico do composto (7).....	56
Figura 31. Geometrias otimizadas para o ligante meso e para o complexo de Co(III).....	57
Figura 32. (A) Espectro eletrônico experimental. (B) Espectro eletrônico calculado pelo ZINDO/S.....	58
Figura 33. Representação dos orbitais de fronteira.....	62
Figura 34. Espectros de RPE dos compostos (6) e (7).....	65
Figura 35. Vidraria.....	66
Figura 36. Espectro de IR do composto (8).....	69
Figura 37. Espectro de IR do composto (9).....	69
Figura 38. Difractometria de Raios-X do composto [Ni(meso)(NCS) ₂].....	71
Figura 39. Espectro de IR do composto (10).....	71
Figura 40. Espectro de IR do composto (11).....	72
Figura 41. Espectros eletrônicos do composto (8) (A) e dos materiais de partida (B).....	74
Figura 42. Espectro eletrônico do composto (9).....	74
Figura 43. Espectros eletrônicos do composto (9) (A) e do composto [Cu (meso)] (ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O (B).....	75
Figura 44. Espectro eletrônico do composto (11).....	76

Figura 45. Espectro de RPE do composto (10).....	78
Figura 46. Voltamograma cíclico do composto (10) em DMF.....	80
Figura 47. Espectros de Mössbauer do composto (11).....	81
Figura 48. Geometria Otimizada do composto (11).....	83
Figura 49. SQUID para o composto (11).....	84

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Dados de microanálise do ligante meso.....	25
Tabela 2. Atribuições das bandas do espectro vibracional do ligante meso.....	26
Tabela 3. Deslocamentos químicos (δ) e atribuições do espectro de ^{13}C -RMN do ligante meso e da mistura racêmica.....	28
Tabela 4. Ponto de fusão dos isômeros meso e racêmico.....	29
Tabela 5. Dados de microanálise dos compostos de (2) a (5).....	32
Tabela 6. Atribuições dos espectros de IR dos compostos de (1) a (5).....	34
Tabela 7. Valores de μ_{eff} para os produtos de (2) a (5).....	46
Tabela 8. Algumas distâncias (Å) e ângulos de ligações do complexo (2).....	50
Tabela 9. Alguns dados cristalográficos do composto (2).....	51
Tabela 10. Dados de microanálise dos compostos (6) e (7).....	53
Tabela 11. Composição dos níveis dos OMs para o composto $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{meso})(\text{CN})_2]^+$	60
Tabela 12. Maiores contribuições (%) para os OMs	61
Tabela 13. Dados dos espectros experimental e simulado do composto $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{meso})(\text{CN})_2]^+$	63
Tabela 14. Valores de μ_{eff} para os produtos de (6) e (7).....	63
Tabela 15. Dados de microanálise dos compostos (8), (9), (10) e (11).....	68
Tabela 16. Valores de μ_{eff} para os produto (8), (9) e (10).....	77
Tabela 17. Valores de i.s e q.s. do espectro de Mossbauer do composto (10).....	81
Tabela 18. Alguns ângulos e comprimentos da geometria otimizada do composto (10).....	83

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese do ligante meso por Curtis.....	13
Esquema 2. Síntese do ligante dieno.....	20
Esquema 3. Redução do ligante dieno.....	21
Esquema 4. Isômero racêmico	29
Esquema 5. Principais fragmentos do espectro de massa do composto (2).....	42
Esquema 6. Principais fragmentos do espectro de massa do composto (3).....	43
Esquema 7. Principais fragmentos do espectro de massa do composto (4).....	44
Esquema 8. Principais fragmentos do espectro de massa do composto (5).....	45
Esquema 9. Diagrama molecular do composto $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{meso})(\text{CN})_2]^+$	59

RESUMO

A preparação e o estudo de complexos polinucleares com ligante cianeto em ponte tem sido uma área em expansão nas últimas décadas. Sólidos magnéticos têm inúmeras e importantes aplicações tecnológicas, por exemplo, obtenção de mídias de alta performance e construção de fios moleculares. Dentro deste contexto, o ligante macrocíclico meso-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (meso) **(1)** mostrou-se adequado para a preparação de compostos polinucleares devido à disponibilidade de seus sítios axiais, característica de complexos macrocíclicos. O ligante meso foi obtido pela reação de condensação entre acetona e etilenodiamina em meio ácido, o produto formado foi então reduzido com NaBH_4 e houve a formação de dois isômeros, meso e racêmico, que foram separados por diferença de solubilidade. O ligante meso foi caracterizado por análise elementar, IR, UV-Vis e ^{13}C -RMN. A reação entre os sais de partida $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com o ligante **(1)** resultou na formação dos produtos: $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ **(2)**, $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(3)**, $[\text{Ni}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2$ **(4)** e $[\text{Cu}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **(5)**, respectivamente, que foram caracterizados por análise elementar, IR, UV-Vis, voltametria cíclica, espectrometria de massa, magnetoquímica e RPE. Dentre estes compostos, apenas o produto **(2)** forneceu cristais adequados à difratometria de raios-X. A espectroscopia Mössbauer e a magnetoquímica revelaram que o centro de ferro neste complexo corresponde a Fe^{II} , spin baixo com $\mu_{\text{eff}} = 0,72 \mu_{\text{B}}$. Os produtos $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **(6)** e $[\text{Co}(\text{meso})(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{NO}_3)$ **(7)** foram obtidos a partir da reação de substituição dos ligantes axiais do complexo **(3)** pelos ligantes ambidentados, CN^- e SCN^- , respectivamente. A magnetoquímica mostrou a presença de centro de Co^{II} spin baixo ($\mu_{\text{eff}} = 1,95 \mu_{\text{B}}$) para **(6)** e spin alto ($\mu_{\text{eff}} = 4,65 \mu_{\text{B}}$) para **(7)**, esta diferença foi atribuída à força de campo ligante dos ligantes axiais. Os compostos **(6)** e **(7)** também foram caracterizados por IR, UV-Vis, RPE e magnetoquímica. A reação entre os complexos mononucleares **(2)**, **(3)** e **(5)** com $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ resultou na formação do composto binuclear $\text{K}[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{meso})(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ **(8)**, do trinuclear $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]\}\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(10)** e do pentanuclear $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-CN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]_2\}$ **(11)**. Os espectros de infravermelho destes compostos apresentaram bandas características do ligante meso e do ligante cianeto em ponte. Além disso, destacamos o caráter alargado das bandas do composto **(11)** coerente com a proposta de um agregado polinuclear. A banda de maior relevância do espectro eletrônico deste composto foi observada em 849 nm, atribuída a uma transferência de carga $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$. O resultado da espectroscopia Mossbauer para **(11)** foi coerente com a proporção $2 \text{Fe}^{\text{III}} : 3 \text{Fe}^{\text{II}}$. O gráfico de $\chi_{\text{M}}T$ vs T revelou uma interação antiferromagnética entre os centros metálicos de Fe^{II} e Fe^{III} . O bloco construtor, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$, foi utilizado e o produto $[\text{Ni}(\text{meso})(\mu\text{-SCN})\text{Co}(\text{NCS})_3]$ **(9)** obtido. Entretanto, os resultados de condutividade molar e difratometria de raios-X mostraram que o composto **(9)** sofre dissociação em solução resultando na labilização da ponte $\mu\text{-SCN}$.

ABSTRACT

The preparation and the study of cyano-bridged polynuclear complexes has been an expanding area of research over the past decades. Magnetics solids have numerous and important technological applications, such as, the construction of high performance media and molecular wires. The meso-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetrazacyclotetradecane (**1**) ligand was chosen due to the configuration and availability of the apical positions, a remarkable ability of macrocyclic complexes. The meso ligand was formed by the condensation reaction between acetone and ethylenediamine in acid solutions. The chemical reduction of imino groups with NaBH_4 gave two isomeric tetra-amine ligands, meso e racemic, separated by solubility difference. The meso macrocyclic was characterized by IR, UV-Vis, NMR. The reaction between the starting materials $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and meso ligand led to the products: $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**), $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) and $[\text{Cu}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**), respectively. These compounds were detailed characterized by IR, UV-Vis, cyclic voltammetry, EPR, magnetochemistry and mass spectrometry. Only the product (**2**) gave suitable crystals for X-ray diffraction analysis. Mossbauer and magnetochemistry revealed a low spin iron (II), with $\mu_{\text{eff}} = 0,72 \mu_{\text{B}}$. The compounds $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6**) and $[\text{Co}(\text{meso})(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{NO}_3)$ (**7**) were synthesized through replacement of the axial ligands of compound (**3**) by the ambidentate ligands, CN^- and SCN^- , respectively. Magnetochemistry shown a low-spin Co^{II} configuration for (**6**) and high-spin Co^{II} configuration for (**7**). This difference was assigned to the ligand field strength of axial ligands. Also (**6**) e (**7**) were characterized by IR, UV-vis and EPR. The complexes $\text{K}[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{meso})(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (**8**) and $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]\}\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10**) were obtained by the reaction of $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ with $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) and $[\text{Cu}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**), respectively. The pentanuclear complex $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-CN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]_2\}$ (**11**) was prepared by the reaction of $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) with $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. The infrared spectra of those compounds showed typical bands of macrocycle ligand and cyanide bridge. The broad bands of (**11**) are consistent with a high nuclearity. The most important band in the electronic spectrum of (**11**) was observed at 849 nm and was attributed to an intervalence band ($\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$). Preliminary magnetic study of (**11**) revealed an antiferromagnetic interaction between metal ions. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ was used as a building block and $[\text{Ni}(\text{meso})(\mu\text{-SCN})\text{Co}(\text{NCS})_3]$ (**9**) was obtained. Conductivity measurements and X-ray diffraction showed that complex (**9**) undergoes SCN^- substitution.

1. INTRODUÇÃO

1.1 DA MAGNETITA AOS MAGNETOS MOLECULARES: UM BREVE HISTÓRICO

Há documentos de dois milênios e meio que relatam a fascinação do homem pelo magnetismo¹. Tudo teve início com a observação de que uma rocha, a magnetita (Fe_3O_4), era capaz de atrair e repelir outros objetos.

O primeiro experimentalista que se dedicou ao estudo dos magnetos foi Petrus de Maricourt². Em 1269, este estudioso identificou a presença de dois pólos, identificados por ele como norte e sul, e também que pólos opostos se atraem. Além disso, Petrus observou que a quebra de um magneto gerava dois novos magnetos e não a sua destruição.

Outro personagem importante na construção da história do magnetismo foi William Gilbert³, físico da rainha Elizabeth I, que revelou que a Terra era um grande magneto e também preparou o primeiro magneto feito pelo homem, ferro magnetizado. Gilbert percebeu que a temperatura afetava o comportamento magnético do ferro metálico, ou seja, com o aquecimento ocorria a perda da magnetização, a qual retornava com resfriamento. A barra de ferro ficava alinhada no sentido norte-sul (septentrio-avster) quando magnetizada (**Figura 1**). Todas as suas observações e descobertas estão descritas no livro intitulado “De magnete”⁴ publicado em 1600.



Figura 1. Método utilizado para obtenção de ferro magnetizado

Em 1819, Hans Christian Ørsted descobriu que a eletricidade afetava o comportamento dos magnetos e em 1821 Michael Faraday desenvolveu as bases teóricas do eletromagnetismo. Estas descobertas possibilitaram a criação da infraestrutura necessária, geradores e motores¹, para o desenvolvimento da indústria.

Entretanto, a história dos magnetos moleculares teve início somente em 1951 com o estudo do complexo dinuclear, acetato de cobre monohidratado⁵, desenvolvido por Bleaney e Bowers. O grande impulso para o desenvolvimento desta área ocorreu com a descoberta do primeiro magneto molecular que exibia magnetização espontânea, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, desenvolvido por Gatteschi e colaboradores⁶. Desde então, pesquisas têm sido realizadas para a obtenção de compostos polinucleares com propriedades magnéticas, ópticas e elétricas interessantes para a produção de magnetos em escala molecular. Estes materiais magnéticos têm grande aplicabilidade na miniaturização de dispositivos eletrônicos e na obtenção de mídias de alta performance⁷. O mercado de materiais magnéticos tem movimentado 30 bilhões de dólares por ano¹.

Os estudos que se seguiram revelaram que a chave do comportamento magnético é o spin do elétron. A proximidade, grandeza, acoplamento e simetria dos

spins eletrônicos ditam todos os comportamentos magnéticos de um composto. Portanto, uma forma de medir a eficiência de um magneto molecular é através da Temperatura de Curie ou temperatura de bloqueio (T_c), temperatura acima da qual os domínios magnéticos perdem as suas propriedades ferromagnéticas.

1.2 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

Todas as substâncias exibem momentos magnéticos, M , após aplicação de um campo magnético⁸, H . O momento magnético pode ser expresso pela **equação 1**, em que χ representa a susceptibilidade magnética

$$M = \chi H \quad (1)$$

Compostos paramagnéticos têm seus momentos induzidos alinhados paralelamente com o campo aplicado. Por outro lado, em compostos diamagnéticos os momentos induzidos se alinham antiparalelamente ao campo. Este fenômeno é independente da temperatura. Estas propriedades são características de átomos individuais ou de complexos⁹. Entretanto, o comportamento ferromagnético e antiferromagnético depende da interação dos spins eletrônicos de vários átomos resultando em um comportamento cooperativo de várias células unitárias dentro de um retículo.

No comportamento ferromagnético, os spins de diferentes átomos estão acoplados paralelamente (**Figura 2a**), gerando assim um domínio magnético. A soma dos spins eletrônicos individuais resulta em um momento magnético total elevado. Uma vez estabelecido e a temperatura mantida abaixo da temperatura de Curie, T_c , a magnetização persiste, pois os spins estão bloqueados.

Em uma substância antiferromagnética, os spins eletrônicos estão acoplados antiparalelamente (**Figura 2b**) e o momento magnético total é pequeno. Neste

comportamento magnético, o abaixamento da temperatura resulta em um decréscimo na susceptibilidade magnética e a temperatura crítica para o início do antiferromagnetismo é denominada temperatura de Néel, T_N .

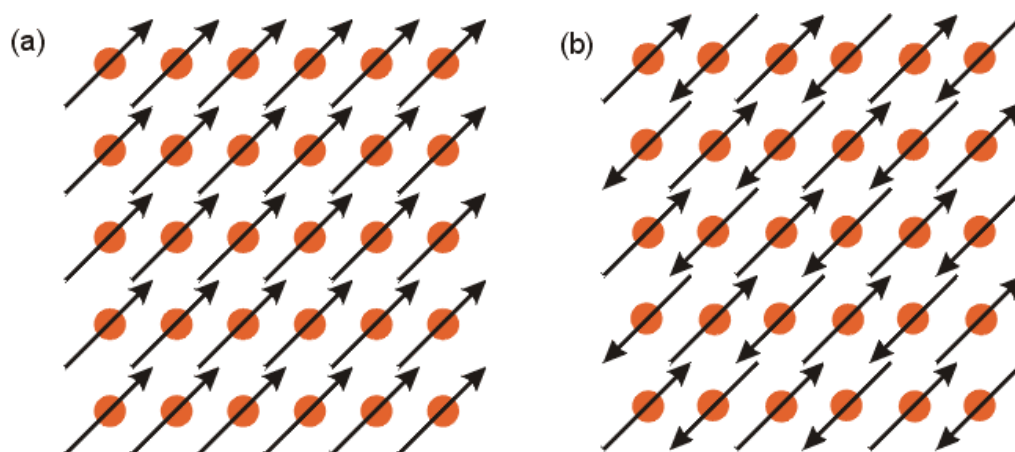


Figura 2. (a) Alinhamento paralelo dos momentos magnéticos individuais em um material ferromagnético (b) Arranjo dos spins antiparalelos em um material antiferromagnético.

Ambos os acoplamentos ferromagnético e antiferromagnético podem ser monitorados pela lei de Curie-Weiss (**equação 2**). Valores positivos de θ indicam um acoplamento ferromagnético e valores negativos indicam um comportamento antiferromagnético e o $|\theta|$ indica a magnitude da interação.

$$\chi = C/(T - \theta) \text{ (equação 2)}$$

A dependência existente entre variação de temperatura e susceptibilidade magnética (a), ou o inverso de susceptibilidade magnética (b) ou momento magnético efetivo (c) está representada na **Figura 3**.

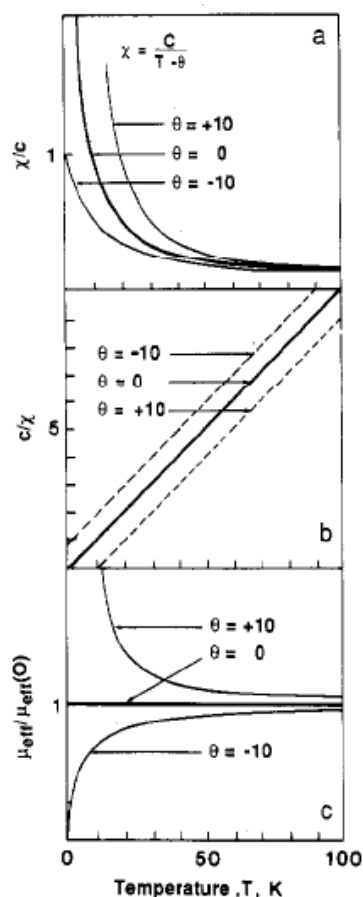


Figura 3. (a) Susceptibilidade magnética vs temperatura (b) Inverso de susceptibilidade magnética vs temperatura (c) Momento magnético efetivo vs temperatura.

1.3 CLASSIFICAÇÃO DOS MAGNETOS MOLECULARES

Os magnetos moleculares podem ser divididos em cinco grandes classes. A menos estudada, porém não menos interessante é a classe de magnetos moleculares orgânicos¹⁰, como o próprio nome sugere estes compostos não apresentam íons metálicos em suas estruturas. Portanto, suas propriedades magnéticas dependerão exclusivamente dos spins eletrônicos situados em orbitais s e p. Em 1986, o primeiro artigo reportando um comportamento ferromagnético para um radical polimérico orgânico foi publicado por Ovchinnikov, com uma T_c de 440 K. Entretanto este resultado não foi reprodutível devido à instabilidade destes compostos, que tendem em formar ligações covalentes com outras moléculas resultando no emparelhamento dos spins eletrônicos. Uma classe de moléculas que

vem despontando nesta área são as derivadas do óxido nítrico, no qual o grupo NO possui um elétron desemparelhado em um orbital π^* e este elétron é estabilizado por grupos volumosos que não permitem a interação entre duas moléculas. Alguns representantes desta classe são mostrados na **Figura 4**.

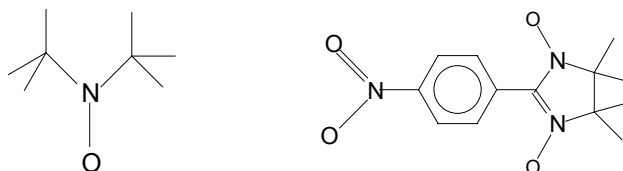


Figura 4. Magnetos moleculares orgânicos derivados da família dos óxidos nítricos

A maior variedade de combinação entre centros metálicos encontra-se na classe de magnetos moleculares inorgânicos^{11,12,13,14}, que geralmente são compostos com estruturas análogas ao Azul da Prússia. O magneto com a maior T_c (376 K) observada pertence a esta classe e trata-se do $KV^{II}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 2H_2O$ desenvolvido por Girolami e colaboradores¹⁵. A temperatura de ordenamento magnético deste composto é muito superior quando comparado, por exemplo, com o Azul da Prússia, cuja T_c é de 5,6 K.

A classe de clusters magnéticos vem ganhando grande destaque na área científica devido à possibilidade de sintetizar moléculas com uma geometria muito bem definida e com um número finito de centros magnéticos, que apresentam altos valores de spin em seus estados fundamentais. A molécula mais estudada desta classe é a $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]^{16}$, $Mn_{12}Ac$, representada na **Figura 5**. Esta possui uma simetria S_4 e contém oito centros metálicos de Manganês (III) ($S=2$) e quatro centros metálicos de Manganês (IV) ($S=3/2$) resultando em um estado fundamental com $S=10$.

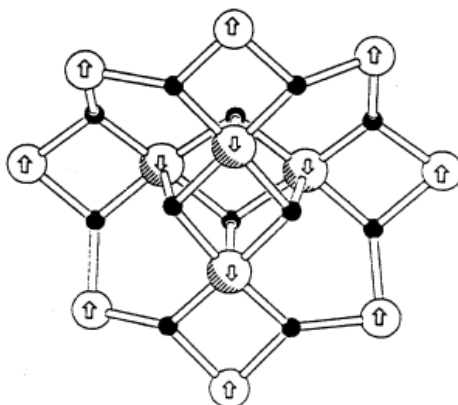


Figura 5. Estrutura do cluster $Mn_{12}Ac$

Magnetos organometálicos são compostos constituídos de um centro paramagnético e radicais orgânicos. Um nome expressivo desta classe é o do pesquisador Joel Miller que desenvolveu magnetos moleculares com o radical tetracianoetileno [TCNE]⁸ mostrado na **Figura 6**. Este está presente no primeiro magneto molecular que apresentou magnetização à temperatura ambiente, que foi o $[V^{II}(TCNE)]$ com uma T_c de 353 K.

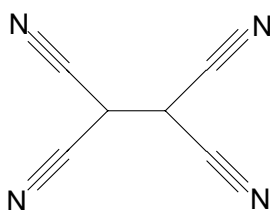


Figura 6. Radical orgânico [TCNE]

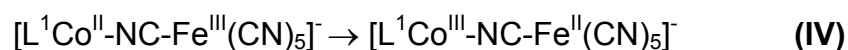
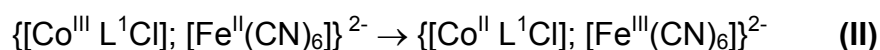
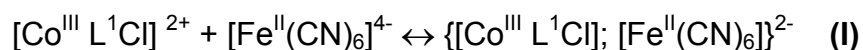
A última classe de magnetos a ser discutida é aquela que utiliza como blocos construtores ligantes macrocíclicos e hexacianometalatos, sendo $K_3[Fe(CN)_6]$ e $K_3[Co(CN)_6]$ os mais utilizados. Esta classe tem como diferencial a presença de ligantes que apresentam altas constantes de estabilidade termodinâmica ($K_c = 3,5 \times$

$10^{15})^{17}$ e cinética, minimizando reações no plano equatorial. Esta característica dos ligantes macrocíclicos permite a exploração das posições axiais, possibilitando a obtenção de fios moleculares para atender as necessidades futuras da tecnologia¹⁸.

1.4 ALGUNS EXEMPLOS DE COMPLEXOS MACROCÍCLICOS POLINUCLEARES MEDIADOS VIA PONTE CIANETO DESCRITOS NA LITERATURA

Muitos magnetos moleculares foram sintetizados como análogos do Azul da Prússia. Neste caso, a modulação para a obtenção de altas temperaturas de Curie (T_c) é feita somente pela troca dos íons paramagnéticos. Nos últimos anos, uma rota alternativa chamada de híbrida tem sido utilizada para a obtenção de compostos com propriedades magnéticas interessantes, que podem ser ajustadas quimicamente, pela troca dos centros metálicos e também pela troca dos ligantes. Além disso, a utilização de ligantes polidentados bloqueando posições específicas favorece a cristalização, que por sua vez aumenta a formação de domínios magnéticos.

Bernhardt e Martinez¹⁹ isolaram o primeiro complexo dinuclear discreto mediado via ponte cianeto, $[L^1Co^{III}-NC-Fe^{II}(CN)_5]^-$ (**A**), caracterizado estruturalmente por difração de raios-X (**Figura 7**). O complexo foi obtido a partir da reação do *trans*- $[Co^{III}L^1Cl]^{2+}$ com $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$. O mecanismo proposto para a formação do composto (**A**) encontra-se representado pelas equações (I)-(IV).



Um processo redox de esfera externa é observado na equação (II). Esta etapa é fundamental para etapa (III), pois com a redução ($\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$) a labilidade do centro metálico aumenta favorecendo a substituição do ligante Cl^- pela ponte $\mu\text{-CN}$. Na equação (IV) ocorre um processo redox de esfera interna minimizando reações de dissociação devido à inércia do íon metálico Co^{III} formado. Esta estratégia tem sido usada para obtenção de outros complexos dinucleares de valência mista^{20, 21}.

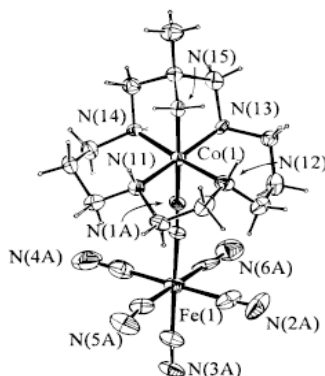


Figura 7. ORTEP do complexo (A)

Shen e colaboradores²² sintetizaram o primeiro cluster heptanuclear $\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Fe}^{\text{III}}$, em que a ponte $\mu\text{-CN}$ é responsável pela comunicação entre os centros metálicos. O cluster foi obtido pela reação do $[\text{Mn}(\text{salen})\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. A sua representação ORTEP encontra-se representada na **Figura 8**. A sua estrutura consiste em uma unidade central $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ rodeada por seis unidades $[\text{Mn}(\text{salen})\cdot\text{H}_2\text{O}]^+$, com as seguintes dimensões: $\text{Fe-C} = 1,941(5)$ Å, $\text{Mn-N} = 2,334(2)$ Å, $\text{Fe-C-N} = 177,7(2)^\circ$ e $\text{Mn-N-C} = 150,7(1)^\circ$, formando espécies quase esféricas.

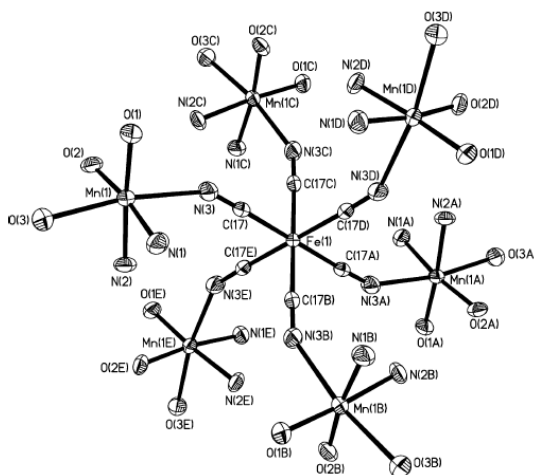


Figura 8. ORTEP do cluster Mn(III)₆Fe(III)

O estudo da susceptibilidade magnética com variação de temperatura, 5-300 K, revelou uma fraca interação ferromagnética ($\theta=+0,85$) intracluster entre Fe^{III} ($S=1/2$) e Mn^{III} ($S=2$) através da ponte cianeto.

Com o propósito de obter polímeros de metais de transição com potencialidade na área de magnetos moleculares, Colacio e colaboradores²³ sintetizaram o composto [Fe^{III}(cyclam)][Fe^{III}(CN)₆] \cdot 6H₂O a partir da reação de K₃[Fe^{III}(CN)₆] (excesso de 10 vezes) com [Ni(cyclam)](ClO₄)₂ em água. A difração de raios-x (**Figura 9**) mostrou que este composto consiste em uma cadeia polimérica unidimensional que se estende ao longo do eixo a. A cadeia polimérica é quase linear, como indicada pelo ângulo de ligação de 175° para as pontes cianeto.

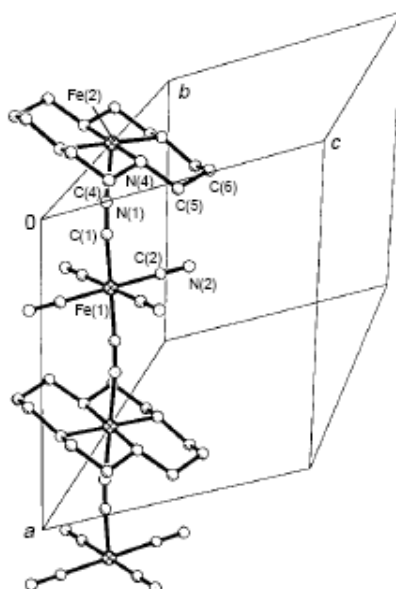


Figura 9. ORTEP do composto $[\text{Fe}(\text{cyclam})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Exemplos de polímeros de ferro estruturalmente caracterizado são raros, e que tenham centro de ferros alternados são mais raros ainda. O composto $[\text{Fe}(\text{cyclam})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é o primeiro polímero que possui centros de ferro (III) dispostos alternadamente em uma cadeia polimérica.

O átomo Fe (2) possui uma geometria octaédrica distorcida (**Figura 9**); para esta distorção tetragonal o estado fundamental é $(xz, yz)^4 (xy)^1$. Entretanto, o átomo de Fe (1) encontra-se em um ambiente octaédrico e os seus elétrons estão dispostos nos orbitais d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} degenerados. O comportamento ferromagnético intramolecular observado para este polímero é atribuído à ortogonalidade entre o orbital xy do Fe (2) e dos orbitais xz e yz do Fe (1).

Outro exemplo²⁴ que mostra a relação entre a simetria dos orbitais e a natureza da interação magnética pode ser encontrado no comportamento magnético do composto pentanuclear $[\text{K}(\text{18-C-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 4(\text{18-C-6}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, (L=3,10-bis-(2-aminoetil)-1,3,6,8,10,12-hexaaazaciclodecane). A interação ferromagnética foi atribuída a ortogonalidade dos orbitais magnéticos dos íons spin-baixo Fe(III) (d^5 , t_{2g}^5) e Ni(II) (d^8 , $t_{2g}^6 e_g^2$). Além disso, o ângulo da ligação Ni-C≡N de

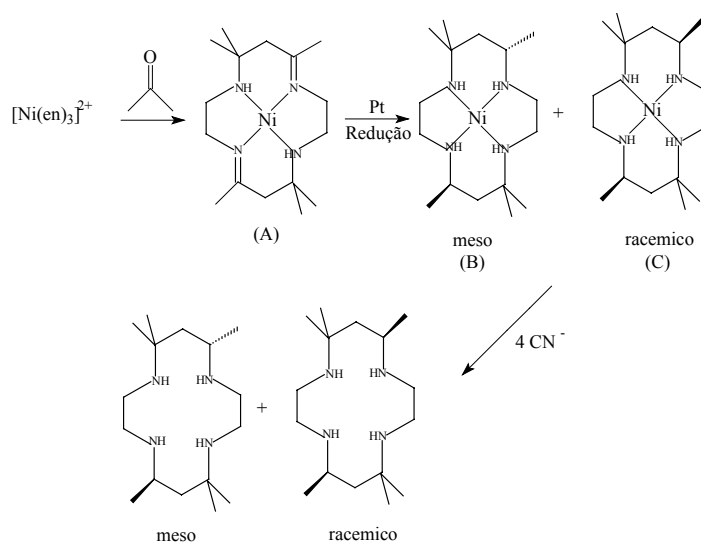
147,1° desfavorece a sobreposição dos orbitais dos centros metálicos intensificando o ferromagnetismo.

1.5 NOSSA PROPOSTA DE TRABALHO

Dentre as classes de magnetos moleculares discutidas, talvez a mais bem sucedida seja a classe em que ocorre a mistura de ligantes macrocíclicos e metais de transição, pois o arcabouço orgânico permite criar novas estruturas que proporcionam um ajuste fino para o acoplamento entre os spins eletrônicos. Um outro fator que contribui para a construção de um bom magneto molecular é a escolha do ligante que fará a comunicação entre os centros metálicos. O ligante cianeto estava presente na estrutura dos magnetos que apresentaram os maiores valores de T_c . Este fato pode ser atribuído à forte ligação entre este ligante e os centros metálicos proporcionando uma imediata e eficiente comunicação entre os íons metálicos.

Dentro deste contexto, pretendemos sintetizar compostos polinucleares mediados via ponte cianeto com o ligante macrocíclico meso-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, abreviado como meso e mostrado no **Esquema 1** (isômero B). Este ligante foi sintetizado originalmente por Curtis²⁵ em 1964 pela reação de condensação entre o complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ com acetona. O produto obtido (A) na etapa anterior foi então reduzido com platina resultando na formação de dois isômeros (B e C). Os isômeros B e C são designados, respectivamente, meso e racêmico devido ao arranjo espacial dos grupamentos metilas. Para obtenção da base livre Curtis utilizou uma solução contendo íons CN^- .

Os isômeros (B e C) foram separados por diferença de solubilidade. O método de obtenção do ligante meso por Curtis encontra-se representado no **Esquema 1**.



Esquema 1. Rota sintética desenvolvida por Curtis para obtenção do ligante meso

Desde a sua descoberta, as pesquisas desenvolvidas com o ligante meso foram focadas em complexos mononucleares²⁶, principalmente Cu^{II} e Ni^{II} , entretanto estudos na área de magnetos moleculares com este ligante são escassos. Uma das propriedades dos ligantes macrocíclicos é a estabilização da região equatorial via efeito quelato permitindo a exploração de suas posições axiais. Com esta propriedade e com as observações levantadas anteriormente, o ligante meso torna-se interessante para a obtenção de novos materiais magnéticos, pois as suas posições axiais podem ser ocupadas por blocos construtores, como os hexacianometalatos, possibilitando a criação de estruturas com altas temperaturas de Curie e com propriedades magnéticas interessantes.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar compostos polinucleares utilizando como blocos construtores complexos monucleares tetraazamacrocíclicos (meso) de Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II} e Cu^{II} e K₃[Fe^{III}(CN)₆], K₃[Co^{III}(CN)₆] e [(CH₃)₄N]₂[Co(NCS)₄] como fornecedores dos ligantes em ponte.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparação do ligante meso a partir da síntese e redução do precursor tetraazaciclotetradecadieno e separação dos isômeros meso e racêmico.
- Síntese de complexos monucleares do tipo [M(meso)(solv)₂](X)₂ (M= Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II} e Cu^{II}, solv=solvente e X= ClO₄⁻ e NO₃⁻) que serão utilizados como precursores para a obtenção de compostos com maior nuclearidade.
- Síntese dos materiais de partida K₃[Co^{III}(CN)₆] e [(CH₃)₄N]₂[Co^{II}(NCS)₄] a partir de procedimentos descritos na literatura.
- Síntese de compostos polinucleares a partir dos complexos monucleares e dos blocos construtores: K₃[Co^{III}(CN)₆], K₃[Fe^{III}(CN)₆] e [(CH₃)₄N]₂[Co^{II}(NCS)₄].
- Caracterização dos produtos por técnicas espectroscópicas: absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), Mössbauer, absorção na região do infravermelho (FT-IR), ressonância paramagnética nuclear (RPE), ressonância magnética nuclear de carbono (¹³C-RMN).
- Caracterização dos produtos por análise elementar (C, H, N), espectrometria de massa (electrospray), voltametria cíclica, magnetoquímica e difração de raios-X de monocristal.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE

As sínteses e operações envolvendo complexos contendo ferro (II) foram realizadas sob atmosfera de argônio (pureza 99,999%, White Martins) e sob vácuo de 10^{-4} Torr, utilizando técnicas de Schlenk ou em “glove-box”.

3.2 REAGENTES

LISTA DOS REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

- Etilenodiamina (Nuclear)
- Acetona (Synth)
- Ácido Perclórico 70% (Merck)
- Boroidreto de sódio (Aldrich)
- Hidróxido de sódio (Reagen)
- Palha de aço (Bombril)
- Ácido acético (Synth)
- Acetonitrila (Merk)
- Carbonato de níquel (Reagen)
- Cloreto de tetrametilamônio (Aldrich)
- Cloreto de cobalto (II) hexaidratado (Merk)
- Cianeto de potássio (Synth)
- Tiocianato de sódio (Reagen)
- Éter etílico (Synth)

- Sulfato de cobalto (II) heptaidratado (Reagen)
- Carbonato de cobre (Carlo Erba)
- Nitrato de cobalto (II) hexaidratado (Reagen)
- Metanol (Synth)
- Álcool etílico (Carlos Erba)

3.3 INSTRUMENTAL

3.3.1 ANÁLISE ELEMENTAR

As análises elementares dos compostos estáveis ao ar foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP por colaboração com os Profs. Dr. Henrique Eisi Toma e Dr. Koiti Araki. As amostras sensíveis ao ar foram analisadas sob atmosfera de argônio pela Desert Analytics (USA) por colaboração com o Dr. Tai Hasegawa (Stanford University).

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)

Os espectros vibracionais foram registrados com resolução de 4 cm^{-1} em um Espectrofotômetro de infravermelho Bio-Rad Excalibur Series, modelo FTS3500GX, na região de $4000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$, utilizando pastilhas de KBr.

3.3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV 2401-PC de feixe duplo, na região de 100 a 1100 nm. Os espectros das amostras sólidas foram obtidos por reflectância difusa utilizando o acessório de esfera de integração modelo 240-52454-01 da Shimadzu.

3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO (^{13}C -RMN)

Os espectros de RMN foram obtidos em um equipamento de 400 MHz da BRUKER pelo Dr. Anderson Barison e pela técnica Paula Zangaro (DQUI-UFPR).

3.3.5 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

Os espectros de RPE foram registrados pelo Dr. Geraldo Roberto Friedermann e pela MsC. Matilte Halma no Laboratório Regional Sul de RPE do Departamento de Química-UFPR, em um espectrômetro Bruker ESP300-E operando em banda x (9,5 GHz). As medidas foram realizadas com amostra em solução a 77 K e a temperatura ambiente.

3.3.6 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros de Mössbauer foram registrados, a 77K e a temperatura ambiente, num equipamento ES-Technology MS105 com uma fonte de ^{57}Co numa matriz de Ródio. Ferro metálico a 298 K foi utilizado como referência. Os parâmetros foram obtidos considerando o modelo de linhas Lorentzianas. As análises foram realizadas pelo Dr. David Evans, no Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, Norwich, UK.

3.3.7 VOLTAMETRIA CÍCLICA

As análises de voltametria cíclica foram realizadas utilizando-se o potenciostato Microquímica MQPG-01. A força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi mantida com tetrafluorborato de tetrabutilamônio (TBABF_4), LiClO_4 e KCl . Os seguintes eletrodos foram empregados na aquisição dos voltamogramas: referência, ($0,01 \text{ mol/L Ag}^+$; $0,1 \text{ TBAPF}_6$) ou Au (com padrão interno ferroceno); trabalho, platina e auxiliar, espiral de platina.

3.3.8 ESPECTROMETRIA DE MASSA

As amostras foram dissolvidas em acetonitrila ou água, ionizadas por electrospray. As medidas de massa foram obtidas utilizando-se um espectrômetro ZQ (Micromass, UK) e realizadas pelo Dr. Tai Hasegawa no Department of Chemistry, Stanford University, CA, USA.

3.3.9 MAGNETOQUÍMICA

As medidas de susceptibilidade magnética foram obtidas utilizando uma microbalança magnética Johnson Matthey MKII. As medidas foram realizadas com amostras no estado sólido e a temperatura ambiente.

As medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura foram realizadas usando um magnetômetro SQUID da Quantum Design com campo de 1,0 T na faixa de 2,0 a 290 K. A correção para o diagnetismo das amostras foi feita através das constantes de Pascal.

3.3.10 MODELAGEM MOLECULAR E CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS

A modelagem molecular e os cálculos semi-empíricos foram realizados utilizando os métodos ZINDO/S e PM3 do programa HIPERCHEM 6.01 da HIPERCUBE®.

4. MATERIAIS DE PARTIDA

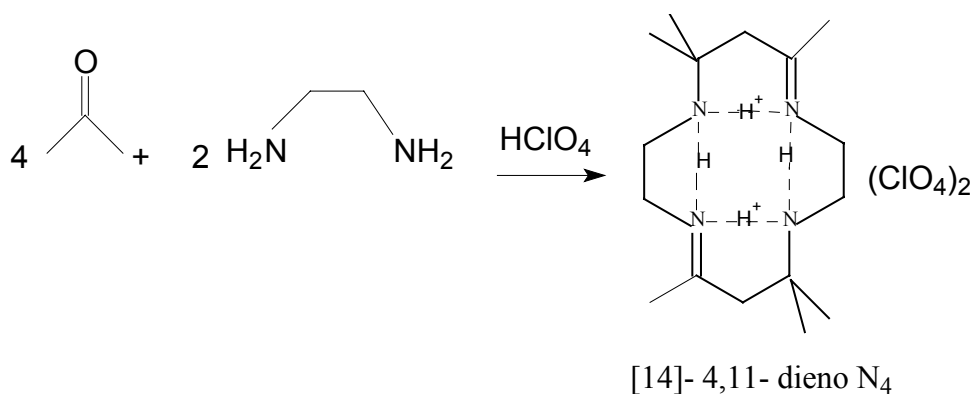
4.1 SÍNTESES

4.1.1 SÍNTESE DO LIGANTE MESO (1)

O ligante macrocíclico foi preparado segundo a literatura²⁷. A síntese deste ligante é composta por três etapas:

4.1.1.1 Síntese do ligante tetraazaciclotetradecadieno

Em um balão de duas bocas contendo acetona anidra e destilada (409 mL; 5,57 mol) foi adicionada, gota a gota e sob agitação, etilenodiamina destilada (27 mL; 0,40 mol). Este procedimento durou em média duas horas. O ácido perclórico 70% (45 mL; 0,74 mol) também foi adicionado, gota a gota, no balão e durante a sua adição foi observada uma mudança de cor gradativa do amarelo claro para o vermelho castanho com liberação de calor, um sistema de refluxo foi conectado ao balão para evitar a evaporação da acetona. Com a estabilização da cor houve a precipitação de uma grande quantidade de sólido branco que foi filtrado, lavado com acetona e secado sob vácuo. O ligante dieno precipita na forma de um sal, onde duas cargas positivas são compartilhadas entre os grupamentos amina e imina por meio de ligações de hidrogênio e dois íons perclorato fazem o balanceamento de carga (**Esquema 2**). O rendimento foi de 66,89 g (80%).



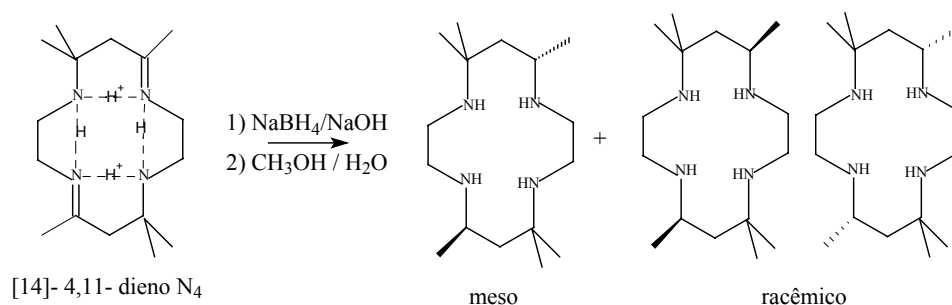
Esquema 2. Síntese do ligante dieno.

4.1.1.2 Redução do ligante tetraazaciclotetradecadieno

O ligante dieno (66,89 g; 0,23 mol) foi suspenso em 330 mL de água. Hidróxido de sódio (11,09 g; 0,27 mol) e boroidreto de sódio (12,71 g; 0,33 mol)

foram adicionados em porções alternadas sob agitação e banho de gelo. A adição foi feita em uma capela bem ventilada, pois há liberação de gás hidrogênio.

Ao término da adição, a solução estava levemente turva e ficou sob agitação por mais uma hora. A solução foi refluxada por quinze minutos e filtrada ainda quente. Sobre o filtrado foi adicionada uma solução contendo KOH (33,44 g; 0,60 mol) dissolvidos em 600 mL de água resultando na precipitação de um sólido branco que foi filtrado, lavado com água destilada gelada e secado sob vácuo. O rendimento foi de 15,00 g (60%).



Esquema 3. Segunda etapa da síntese do ligante macrocíclico meso

4.1.1.3 Separação do isômero meso

A mistura isomérica (15,00 g) da etapa anterior foi suspensa em 173 mL de metanol e foi aquecida até a ebulição, não havendo a solubilização total do sólido. A suspensão foi filtrada a quente e o filtrado, uma solução límpida e transparente, foi refluxada por 15 minutos. Sobre a solução ainda quente foram adicionados 115 mL de água. À medida que a solução foi resfriando a temperatura ambiente ocorreu a precipitação de um sólido brilhante de cor branca, que foi filtrado, lavado com água gelada e secado sob vácuo. O rendimento foi de 5,10 g (68 %).

4.1.2 $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Em um balão de Schlenk de 500 mL foi adicionado palha de aço (10,00 g; 0,18 mol), 50 mL de ácido acético e 30 mL de água. Rapidamente um sistema de refluxo, que havia sido previamente preparado, foi conectado ao balão e então foram feitas cinco trocas gasosas. Uma válvula de segurança foi aberta para equalização da pressão e o sistema foi refluxado durante duas horas. Ao término do refluxo ainda havia palha de aço no fundo do balão, que foi filtrada e descartada. Sobre o filtrado, uma solução verde e viscosa, foram adicionados 100 mL de CH_3CN (desaerada) resultando na precipitação de um sólido branco, que foi filtrado, lavado (3 x 15 mL) com CH_3CN (gelada e desaerada) e secado sob vácuo por várias horas. O rendimento foi de 27,80 g (63 %).

4.1.3 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Em um balão de Schlenk adicionou-se palha de aço (7,0 g; 0,12 mol), 60 mL de ácido perclórico (70%), 40 mL de água destilada e foram feitas cinco trocas gasosas. Uma válvula de segurança foi aberta e a solução foi refluxada por duas horas. A solução foi filtrada, ainda quente, para a remoção do ferro metálico que não foi consumido (pequena quantidade) resultando em um filtrado límpido verde claro. Esta solução foi concentrada e com o resfriamento houve a precipitação de uma grande quantidade de um sólido verde claro cristalino que foi isolado, lavado com éter e secado sob vácuo. O rendimento foi de 40,00 g (88 %).

4.1.4 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A uma suspensão de NiCO_3 (3,00 g; 26 mmol), em 50 mL de acetonitrila, foram adicionados 60 mL de ácido perclórico (70 %) resultando em uma solução azul, que foi concentrada gerando uma grande quantidade de cristais verdes, que foram filtrados, lavados com acetonitrila gelada e secados sob vácuo. O rendimento foi de 8,00 g (83 %).

4.1.5 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Este composto foi sintetizado de acordo com a literatura²⁸. O carbonato de cobre (100,00 g; 0,8 mol) foi neutralizado com ácido perclórico (70 %) resultando na formação de uma solução azul, que foi concentrada até a saturação. Após resfriamento a temperatura ambiente houve a formação de uma grande quantidade de cristais azuis em formato de agulha. O rendimento foi de 207,50 g (70%).

4.1.6 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$

Este composto foi preparado segundo a literatura²⁹, a única modificação realizada foi a troca do contra-íon cloreto de tetraetilamônio por cloreto de tetrametilamônio. A uma solução de cloreto de cobalto(II) hexaidratado (2,38 g; 10 mmol) dissolvidos em 30 mL de água foi adicionado, sob agitação, tiocianato de sódio (3,24 g; 40 mmol) dissolvidos em 20 mL de água. A solução que antes era vermelha evoluiu para um azul intenso. Uma solução contendo $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ (2,19 g; 20 mmol) dissolvidos em 20 mL água foi adicionada ao meio reacional e a solução resultante foi mantida sob agitação por 30 minutos. Após evaporação do solvente e resfriamento houve a formação de uma grande quantidade de cristais violeta-

azulados. Os cristais foram isolados, lavados com éter etílico e secados sob vácuo. O rendimento foi de 4,30 g (98%).

4.1.7 $K_3[Co(CN)_6]$

Este material de partida foi preparado segundo a literatura³⁰. Ao invés de $CoCl_2$ foi utilizado $Co(SO_4)_2$. A uma solução de $Co(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ (5,00 g; 13,2 mmol) em 30 mL de água foi adicionada, sob aquecimento e gota a gota, uma solução de KCN (3,00 g; 46 mmol) em 20 mL de água resultando na precipitação de um sólido marrom-avermelhado (trata-se do $Co(CN)_2$), que foi filtrado, lavado com água gelada e transferido para um béquer contendo 6,00 g de KCN (92 mmol) dissolvidos em 20 mL de água. O meio reacional foi mantido sob agitação magnética até a solubilização de todo o sólido formando uma solução vermelha. A solução vermelha foi mantida sob refluxo por 20 minutos passando de vermelha para amarela indicando a conversão do $[Co^{II}(CN)_6]^{4-}$ para $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$. A solução foi filtrada ainda quente e o filtrado foi guardado na geladeira. Após uma noite apareceram cristais amarelos em formato de agulhas, que foram filtrados, lavados com éter etílico e secados no dessecador. O rendimento foi de 3,71 g (84%).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

4.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR DO LIGANTE MESO (1)

Os dados de microanálise do ligante meso estão apresentados na **Tabela 1**. As porcentagens de C, H, N, encontradas estão concordando de maneira satisfatória com a formulação proposta para o ligante meso na forma di-hidratada

(C₁₆H₃₆N₄·2H₂O). Os outros materiais de partida não foram caracterizados por análise elementar, pois foram obtidos a partir de métodos clássicos descritos na literatura.

Tabela 1. Dados de microanálise do ligante meso

Composto		% C	% H	% N
Meso (1)	Calculado	59,96	12,58	17,48
	Encontrado	59,89	12,51	17,56

4.2.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO LIGANTE MESO

Para melhor visualização das bandas, o espectro foi dividido em duas partes (**Figura 10**). As atribuições das principais bandas do espectro vibracional do ligante meso encontram-se apresentadas na **Tabela 2**, onde destacamos as bandas em 3273 e 3239 cm⁻¹ (ν_s NH) e em 1464 (δ NH). A banda observada em 3403 cm⁻¹ (ν_s OH) é devido à presença de águas de cristalização no produto.

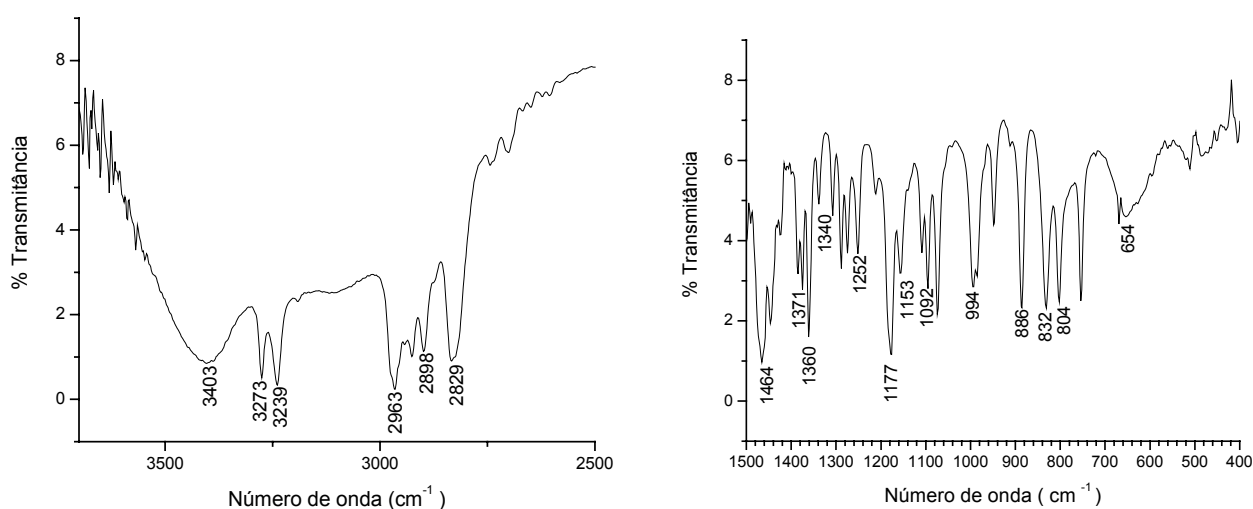


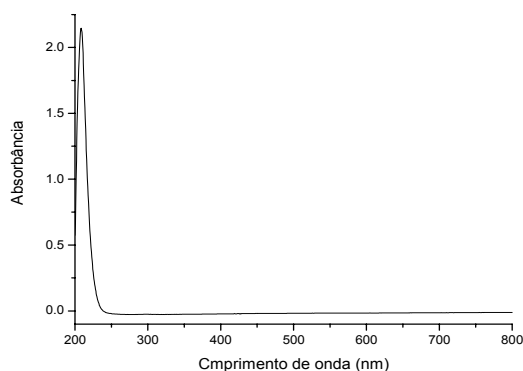
Figura 10. Espectro vibracional do ligante meso

Tabela 2. Atribuições das bandas do espectro vibracional do composto (1)

Meso (cm ⁻¹)	Atribuição	Meso (cm ⁻¹)	Atribuição
3403	ν_s (OH)	1252	γ (H-N-C)
3273,3239	ν_s (N-H)	1177	δ (C-N-C)
2963	ν_s (CH ₂ -CH ₂)	1153	γ (H-C-H)
2829	ν_s (CH)	1092	γ (H-C-H)
1464	δ (N-H)	994	γ (H-C-C)
1371	δ (C-C-C)	886	δ (H-C-H)
1360	γ (C-C-C)	832	ρ (H-N-(C) ₂)
1341	δ (C-C-N)	804	γ (H-C-C)
1276	δ (C-N-C)	645	δ (C-C-C)

4.2.3 ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS DO LIGANTE MESO

O espectro eletrônico do ligante meso, mostrado na **Figura 11**, apresentou uma banda em 210 nm atribuída a uma transição interna do ligante ($\sigma \rightarrow \sigma^*$), com um $\varepsilon = 1733 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Este espectro será importante para fazer a interpretação dos espectros de UV-Vis dos complexos com os metais da primeira série de transição.

**Figura 11.** Espectro eletrônico do ligante meso em metanol

4.2.4 ESPECTRO DE ^{13}C -RMN DO LIGANTE MESO E DO LIGANTE RACÊMICO

Na espectroscopia de ^{13}C -RMN, a larga faixa de deslocamentos químicos (0 a 240 ppm) aliada à pequena largura dos picos facilitam a detecção de impurezas ou misturas³¹. O espectro de ^{13}C -RMN do ligante meso em CDCl_3 é mostrado na **Figura 12A**. Os deslocamentos químicos e as atribuições do espectro de ^{13}C -RMN são mostrados na **Tabela 3** e estão de acordo com os valores encontrados na literatura³². O espectro de ^{13}C -RMN da mistura racêmica é mostrado na **Figura 12B** e quando comparado com o espectro do ligante meso são observadas diferenças significativas no deslocamento químico dos picos devido à orientação dos grupos metilas, neste caso ambos para frente ou para trás do plano do anel macrocíclico.

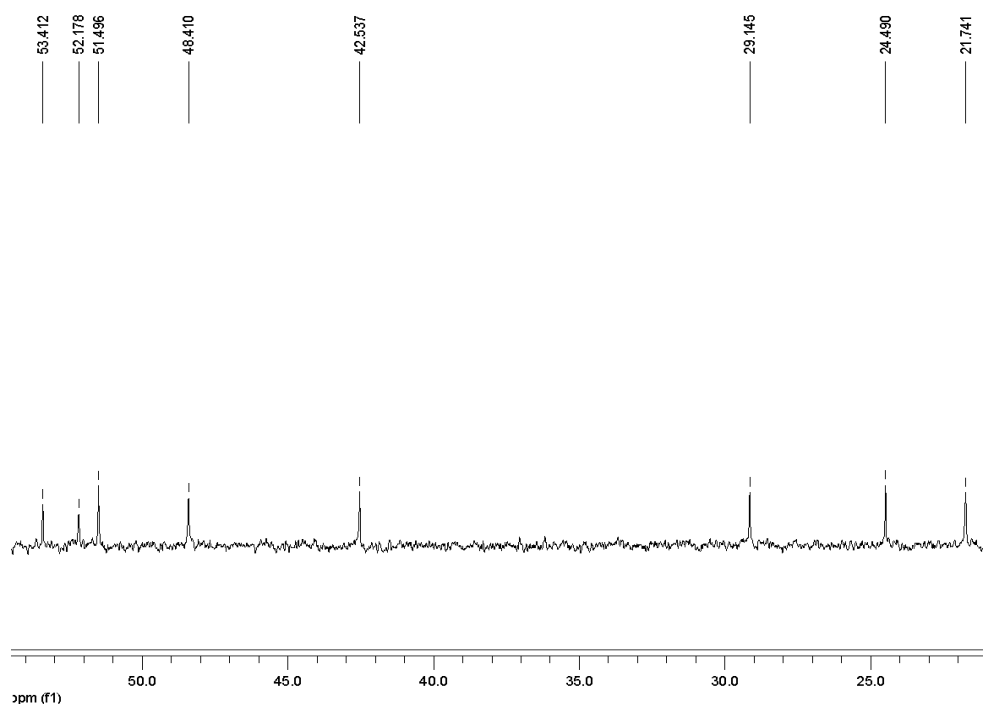


Figura 12 A. Espectro de ^{13}C -RMN do ligante meso, em CDCl_3 e TMS como padrão interno.

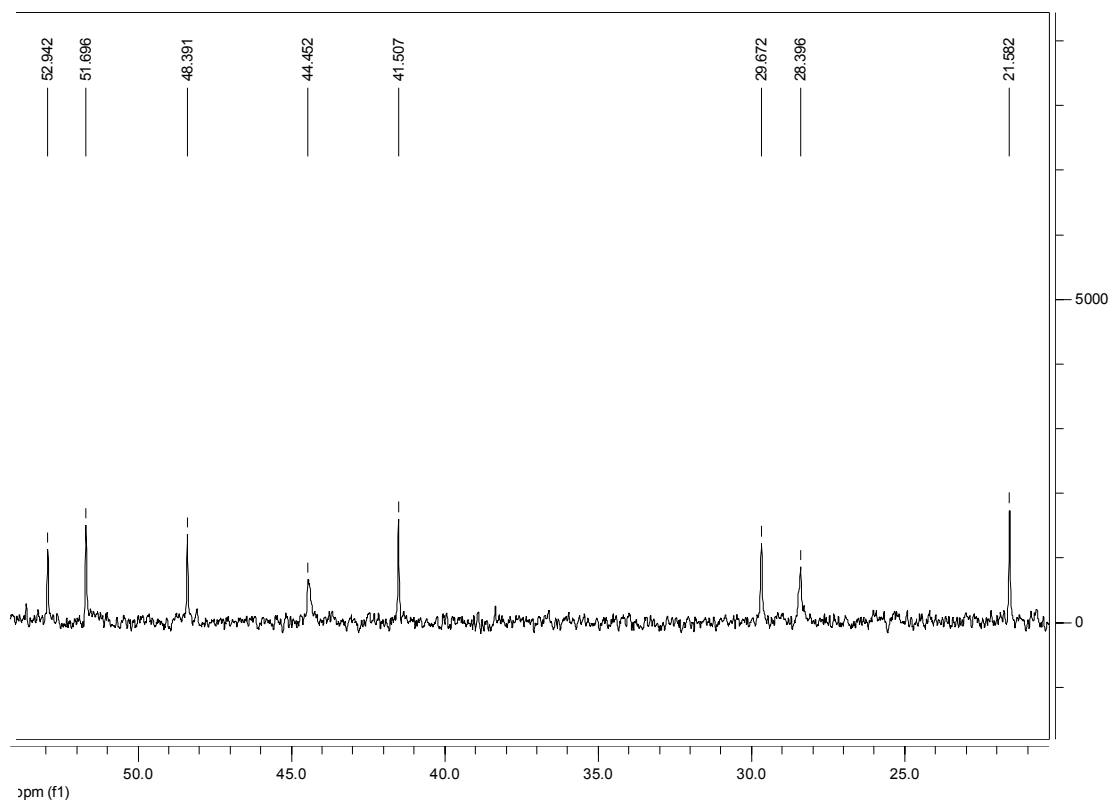
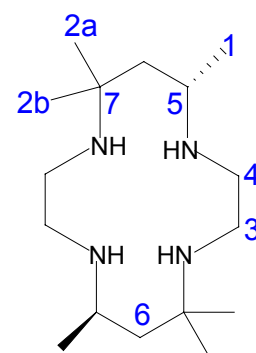


Figura 12 B. Espectro de ^{13}C -RMN do ligante racêmico, em CDCl_3 e TMS como padrão interno.

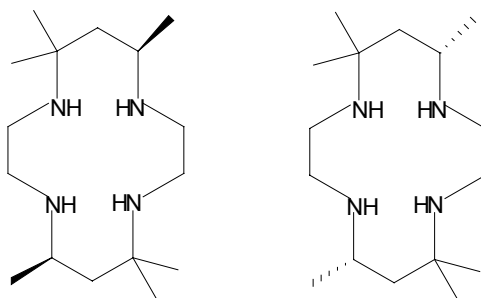
Tabela 3. Deslocamentos químicos (δ) e atribuições do espectro de ^{13}C -RMN do ligante meso

Carbono	Experimental meso (ppm)	Literatura ³⁵ (ppm)	Experimental racêmico (ppm)
1	21,7	21,6	21,6
2a	24,5	24,4	28,4
2b	29,1	29,1	29,8
3	42,5	42,4	41,5
4	48,4	48,3	44,4
5	51,5	51,4	48,4
6	52,2	52,0	51,7
7	53,4	53,3	53,0



4.2.5 PONTO DE FUSÃO DOS ISÔMEROS MESO E RACÊMICO

O isômero meso é mais simétrico do que o isômero racêmico, portanto a interação intermolecular é mais eficiente resultando em um ponto de fusão maior (146-148°C) quando comparado com o ponto de fusão do isômero racêmico (97-105°C). Além disso, o isômero racêmico é uma mistura equimolar de dois enantiômeros³³ (**Esquema 4**), dificultando a interação e o empacotamento das moléculas e justificando a larga faixa de ponto de fusão observada para este isômero.



Esquema 4. Isômero racêmico

Os pontos de fusão para estes isômeros estão listados na **Tabela 4** e estão de acordo com os valores encontrados na literatura²⁵. O ponto de fusão do isômero meso foi obtido com a primeira fração da etapa de síntese 4.1.3, pois a segunda fração trata-se da mistura racêmica. Este resultado mostra que a separação dos isômeros por diferença de solubilidade é satisfatória.

Tabela 4. Ponto de fusão para os isômeros meso e racêmico

ISÔMERO	*EXPERIMENTAL (°C)	LITERATURA (°C)
Meso	146-147; 147-148	146-148
Racêmico	98-100; 97-100	97-105

*Os valores de ponto de fusão experimental foram obtidos em duplicata

5. COMPLEXOS COM METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE TRANSIÇÃO COM O LIGANTE MACROCÍCLICO MESO

5.1 SÍNTESES

5.1.1 $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2)

Esta síntese foi realizada sob atmosfera de N_2 e utilizando técnicas de Schlenk.

Uma suspensão do ligante meso (1,76 g; 5,83 mmol) em 30 mL de acetonitrila desaerada foi adicionada à solução do sal $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,11 g ; 5,83 mmol em 20 mL de acetonitrila desaerada) resultando na precipitação imediata de um sólido verde e na formação de uma solução roxa. Esta suspensão foi filtrada sobre celite, isolando-se o sólido verde que foi descartado. Depois de alguns minutos em repouso à temperatura ambiente apareceram agulhas roxas na solução-mãe, tornando-a praticamente incolor. Os cristais foram filtrados, lavados com acetonitrila (gelada e desaerada) e foram secados sob vácuo. O rendimento foi de 0,37 g (10%).

Otimização da síntese do $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2): A troca do sal $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$ por $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ promove o aumento do rendimento de 10% para 37% devido a presença de CH_3COO^- , evitando a protonação do ligante meso.

5.1.2 [Co(meso)(CH₃CN)₂](NO₃)₂·4H₂O (3)

O ligante meso (0,28 g; 89 μmol) e Co(NO₃)₂·6H₂O (0,26 g; 89 μmol) foram dissolvidos separadamente em 30 mL de acetonitrila à quente. O complexo de Co^{II} que possuía coloração rosa, ao ser adicionado à solução do ligante formou uma solução vinho com imediata precipitação de um sólido vinho claro, que foi filtrado, lavado com acetonitrila gelada e secado sob vácuo. O rendimento foi de 0,35 g (71%).

5.1.3 [Ni(meso)](ClO₄)₂ (4)

O ligante meso (0,48 g; 1,59 μmol) e o Ni(ClO₄)₂·6H₂O (0,58 g; 1,59 μmol) foram dissolvidos separadamente em 25 mL de acetonitrila à quente. O sal de Ni^{II} que era verde produziu uma solução azul em acetonitrila, que foi adicionada sobre a solução incolor do ligante meso formando uma solução amarelo ouro, que foi concentrada e resfriada resultando na precipitação de cristais laranjas que foram isolados, lavados com acetonitrila gelada e secados sob vácuo. O rendimento foi de 0,54 g (54%).

5.1.4 [Cu (meso)](ClO₄)₂·3H₂O (5)

O ligante meso (0,54 g; 1,80 μmol) e Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0,68 g; 1,80 μmol) foram dissolvidos separadamente em 25 mL de etanol e em 25 mL de água, respectivamente. A solução de Cu^{II} foi adicionada à solução do ligante formando uma solução púrpura com imediata precipitação de um sólido vermelho. Este sólido

foi filtrado, lavado com 5 mL de etanol gelado e secado sob vácuo. O rendimento foi de 0,84 g (84%).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS MONONUCLEARES

5.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR DOS COMPOSTOS DE (2) A (5)

Os dados de microanálise dos produtos de (2) a (5) estão apresentados na **Tabela 5**. Todos os produtos estão concordando de maneira satisfatória com as formulações propostas.

Tabela 5. Dados de microanálise dos compostos de (2) a (5)

Composto		% C	% H	% N
[Fe(meso)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂ ·CH ₃ CN (2)	Calculado	40,60	5,10	15,00
	Encontrado	41,20	5,10	15,00
[Co(meso)(CH ₃ CN) ₂](NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (3)	Calculado	39,65	8,10	18,03
	Encontrado	39,30	7,36	17,29
[Ni(meso)](ClO ₄) ₂ (4)	Calculado	37,07	6,74	12,01
	Encontrado	37,49	7,31	11,51
[Cu (meso)](ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O (5)	Calculado	31,98	7,04	9,32
	Encontrado	31,64	6,09	9,18

5.2.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS (2) A (5)

Os espectros vibracionais dos compostos de (2), (3), (4) e (5) estão apresentados, respectivamente, nas **Figuras 13 (A), (B), (C) e (D)**. As atribuições das principais bandas dos espectros de IR destes produtos estão apresentadas na **Tabela 6**. Todos os espectros mostrados a seguir foram feitos em KBr.

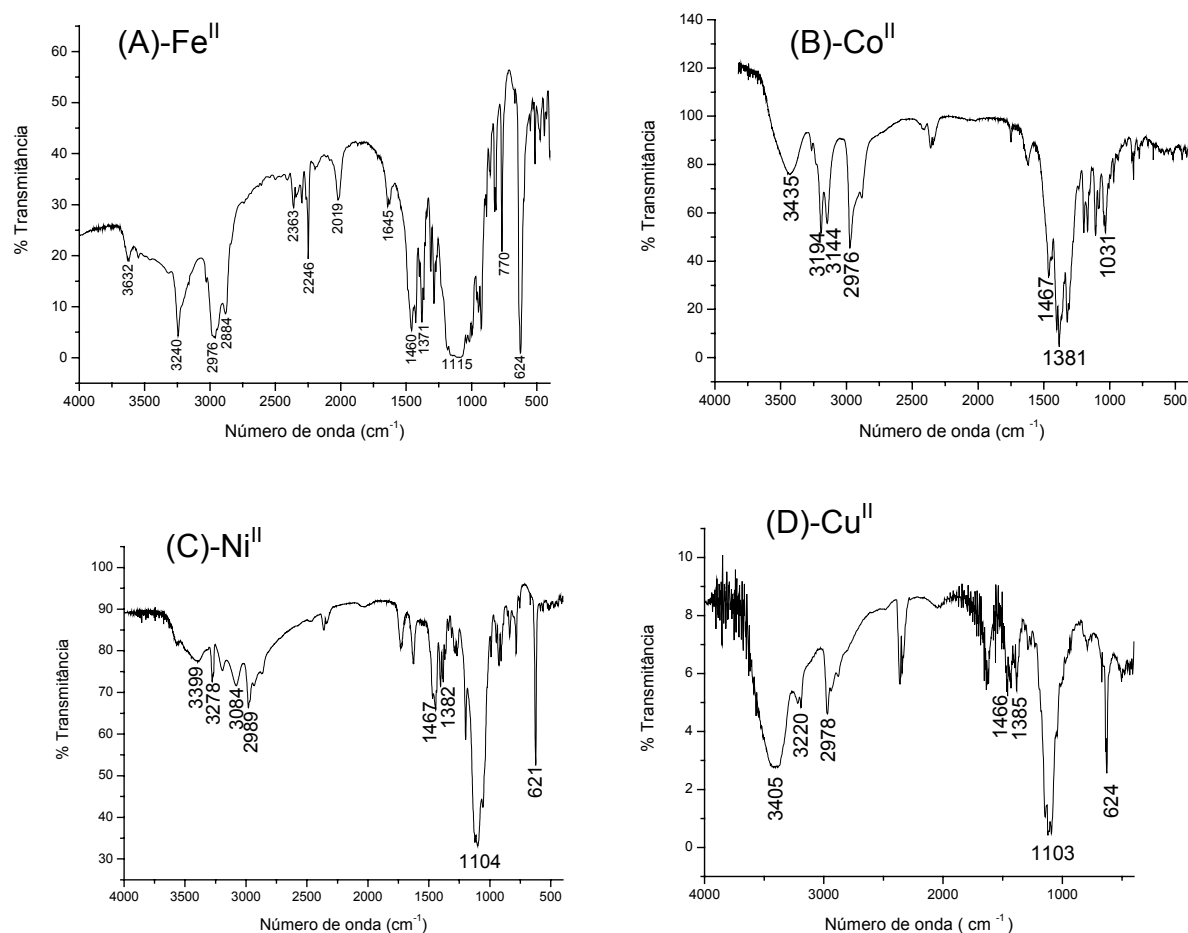


Figura 13. Espectros vibracionais dos compostos $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**A**), $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**B**), $[\text{Ni}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2$ (**D**) e $[\text{Cu}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**D**) em KBr

Tabela 6. Atribuições dos espectros de IR dos compostos (1) a (5)

Meso	2 (A)	3 (B)	4 (C)	5 (D)	Atribuições
3273, 3239	3240	encoberta	3278	3220	ν_s (N-H)
2963	2976	2976	2989	2978	ν_s (CH ₂ -CH ₂)
2898	2884	-	-	-	ν_s (CH)
1464	1460	1467	1467	1466	δ (N-H)
1360	1371	1381	1381	1385	δ (C-C-C)
-	1115	-	1104	1103	ν (Cl-O)
-	624	-	621	624	ν (Cl-O)
-	-	1031	-	-	ν (N-O)

A unidade dos valores mostrados acima é cm^{-1}

Os espectros de absorção no infravermelho dos produtos **(2)**, **(3)**, **(4)** e **(5)** apresentaram bandas características do ligante macrocíclico meso, do contra-íon perclorato para **(2)**, **(4)** e **(5)** e do contra-íon nitrato para o composto **(3)**, como pode ser visto na **Tabela 6**. Para auxiliar na interpretação dos espectros vibracionais, bandas do ligante meso podem ser observadas na coluna 1.

5.2.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DOS PRODUTOS (2) A (5)

5.2.3.1 $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2)

Os espectros eletrônicos do produto **(2)**, em acetonitrila, estão representados na **Figura 14**. As bandas em 556 nm e 371 nm foram atribuídas a transições de campo ligante $d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_z^2(a_{1g})$ e $d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g})$, respectivamente. A banda em

265 nm refere-se a uma transição interna do ligante meso $\sigma \rightarrow \sigma^*$ com um $\epsilon \cong 1750$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

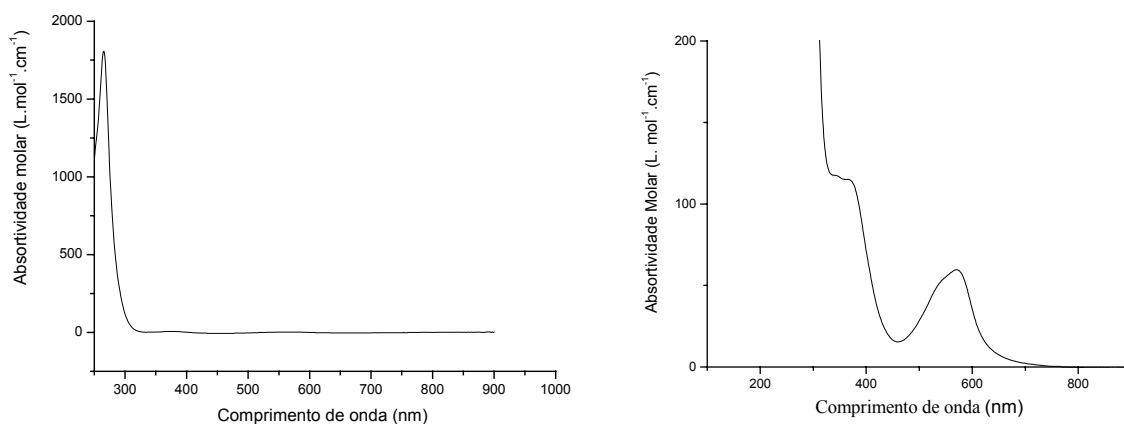


Figura 14. Espectro de UV-VIS do composto $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) em CH_3CN

5.2.3.2 $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

No espectro eletrônico do composto (**3**), em água, representado na **Figura 15** observam-se duas bandas de transição de campo ligante : uma banda em 490 nm referente à transição $d_{xz,yz}(e_g) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g})$ e um ombro em 532 nm atribuída a transição $d_{xz,yz}(e_g) \rightarrow d_{xy}(b_{2g})$. Uma banda de transição interna do ligante meso $\sigma \rightarrow \sigma^*$ é observada em 250nm.

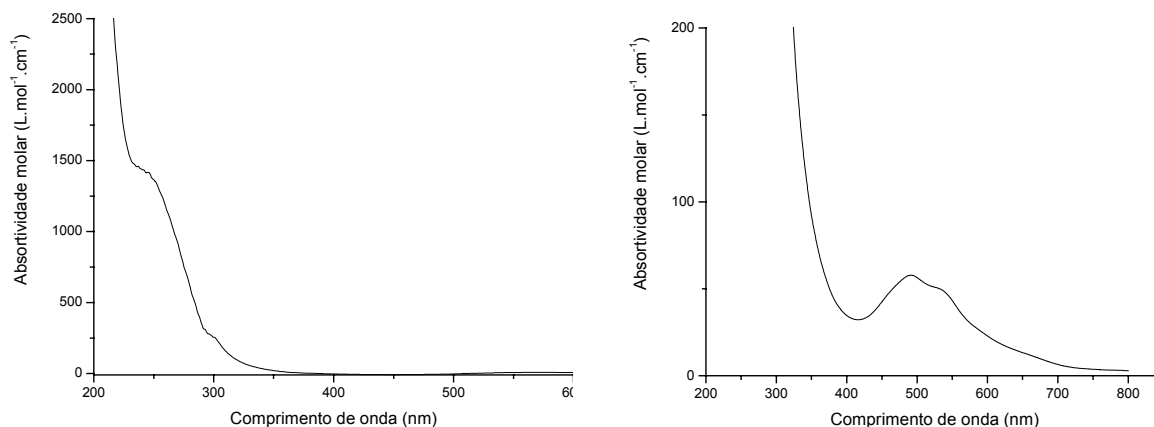


Figura 15. Espectro de UV-VIS do composto $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) em H_2O

5.2.3.3 $[\text{Ni}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**)

Na **Figura 16** está representado o espectro eletrônico do composto (**4**), em acetonitrila, que apresentou a banda característica de transição interna do ligante meso em 225 nm. A banda em 470 nm atribuiu-se a uma transição d-d: $d_z^2(a_{1g}) \rightarrow d_x^2 - y^2(b_{1g})$.

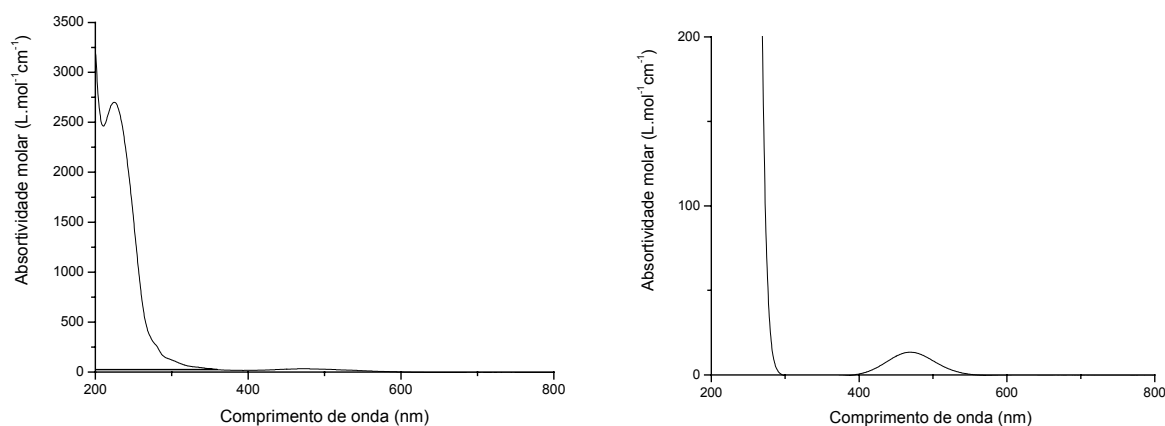


Figura 16. Espectro de UV-VIS do composto $[\text{Ni}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) em CH_3CN

5.2.3.4 [Cu(meso)](ClO₄)₂·3H₂O (5)

O espectro eletrônico do produto (5), em acetonitrila, apresentou duas bandas como mostrado na **Figura 17**. A banda em 276 nm foi atribuída à uma transição interna do ligante meso com $\varepsilon \cong 7000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Um outro espectro foi gerado com uma solução mais concentrada, onde observou-se uma banda larga em 587 nm, composta por três transições de campo ligante sobrepostas ($\varepsilon=142 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): $d_z^2(a_{1g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g})$, $d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g})$ e $d_{xz,yz}(e_g) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g})$.

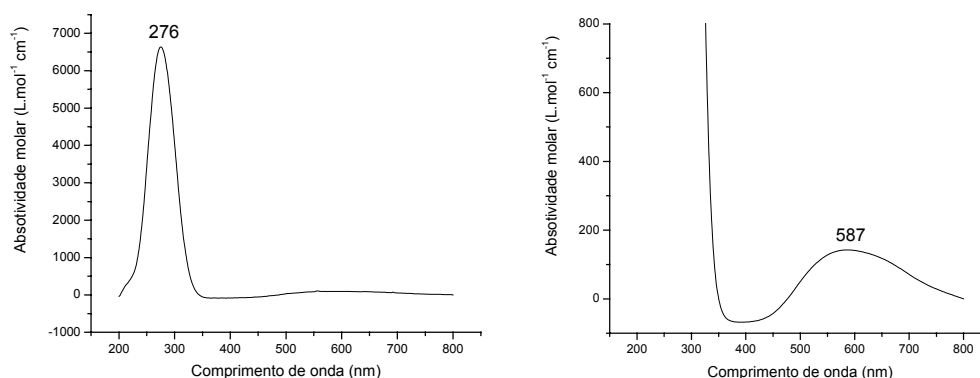


Figura 17. Espectro eletrônico do composto [Cu(meso)](ClO₄)₂·3H₂O (5) em CH₃CN

5.2.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

No voltamograma cíclico (2) do complexo [Fe(meso)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·CH₃CN (2), **Figura 18**, em acetonitrila, com varredura anódica de 100 mV/s, observou-se um par de ondas com potencial de pico anódico (E_{pa}) de 0,94 V vs EPH. O valor de ΔE_p aumenta ligeiramente com a variação da velocidade de varredura, típico de um processo *quasi-reversível* em que as reações dependem simultaneamente das velocidades de transferência de elétron e de difusão. A este processo atribuiu-se uma transferência monoeletrônica $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$.

No voltamograma cíclico (2) do composto $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(3)**, **Figura 18**, em água, com uma velocidade de varredura igual a 100 mV/s a onda irreversível em E_{pa} vs EPH = 0,89 V foi atribuída ao processo monoeletrônico de oxidação da espécie $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+} \rightarrow [\text{Co}^{\text{III}}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{3+}$. A labilidade do centro de Co^{II} promove a troca dos ligantes axiais gerando a espécie $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{meso})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, cujo par redox é observado em E_{pa} vs EPH = 0,50 V. Em contrapartida, Vasilevki e colaboradores realizaram o estudo eletroquímico da espécie $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ em CH_3CN e apenas um par de onda redox $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+} \rightarrow [\text{Co}^{\text{III}}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{3+}$ foi observado.

No voltamograma cíclico (3) do produto $[\text{Ni}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2$ **(4)**, **Figura 18 C**, em acetonitrila, com uma velocidade de varredura igual a 100mV/s observou-se uma onda reversível atribuída ao processo monoeletrônico $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$ com E_{pa} vs EPH = 1,47 V.

O voltamograma cíclico (4) do composto $[\text{Cu}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **(5)**, em acetonitrila, com velocidade de varredura igual a 100 mV/s, é apresentado na **Figura 18 D**. A onda irreversível observada é atribuída ao processo monoeletrônico $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{III}}$ com E_{pa} igual a 1,84 V vs EPH.

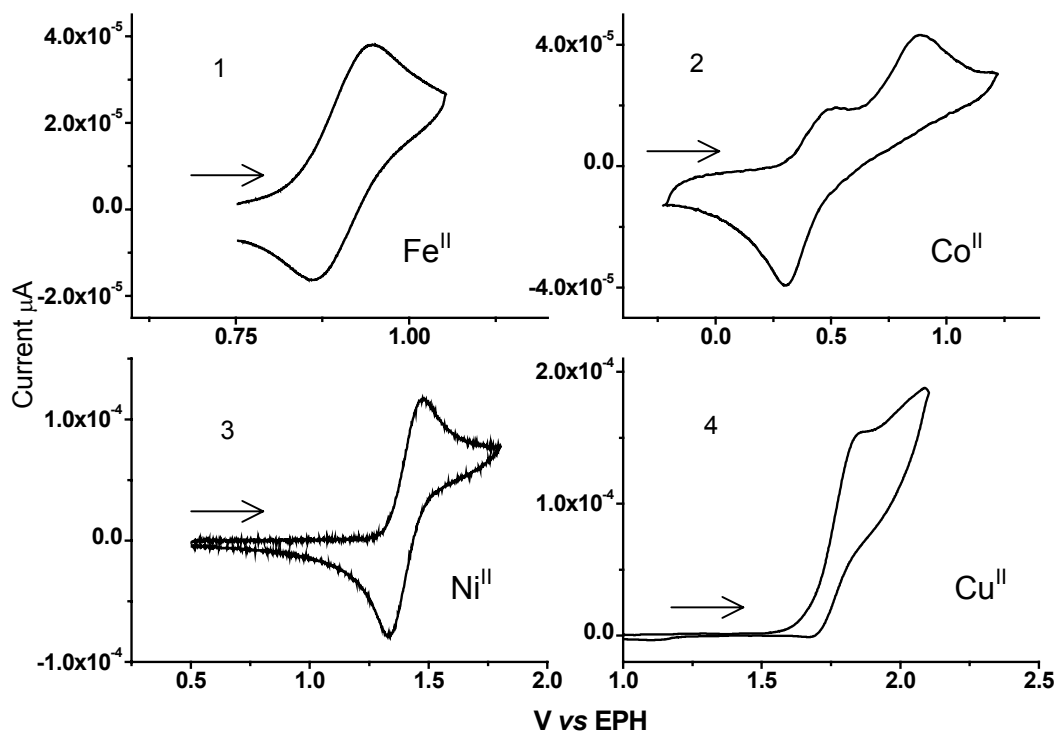


Figura 18. (A) VC do composto $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) em CH_3CN , (B) VC do composto $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) em H_2O , (C) VC do composto $[\text{Ni}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) em CH_3CN e (D) VC do composto $[\text{Cu}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**) em CH_3CN ; velocidades de varredura igual a 100 mV/s; utilizando-se eletrodo de platina (trabalho), Ag/AgCl ($[\text{Ag}^+] = 0,01$ mol/L) (referência) e espiral de platina (auxiliar); eletrólito: CH_3CN (tbaBF_4) e H_2O (KCl).

5.2.4.1 Comportamento eletroquímico da espécie $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{3+}$ em solução aquosa (estudo exploratório).

Na literatura existem vários exemplos³⁵ de complexos macrocíclicos de Fe^{II} que, em solução aquosa, sofrem oxidação e formam dímeros de ferro (III). Dentro deste contexto, realizamos um estudo exploratório do comportamento eletroquímico do composto $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) em água por voltametria cíclica.

A alta concentração de CH₃CN (ligante axial) suporta a atribuição de que o par de ondas observado no voltamograma (A) da **Figura 18** é referente ao processo monoelétrônico da espécie bissubstituída:



O voltamograma da espécie [Fe(meso)(CH₃CN)₂]²⁺ em água é apresentado na **Figura 19** e uma nova espécie, em solução, é gerada. A oxidação desta espécie gerada pela troca do ligante axial CH₃CN por uma molécula de H₂O, resulta na provável formação de um dímero, como representado abaixo:

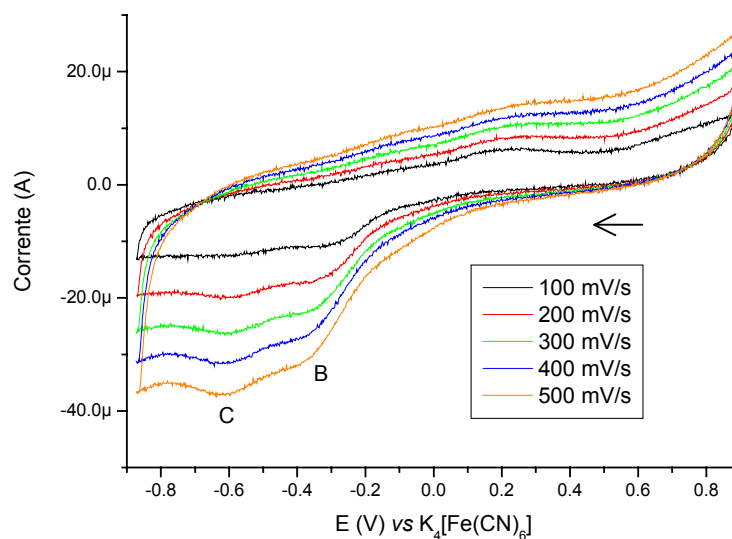
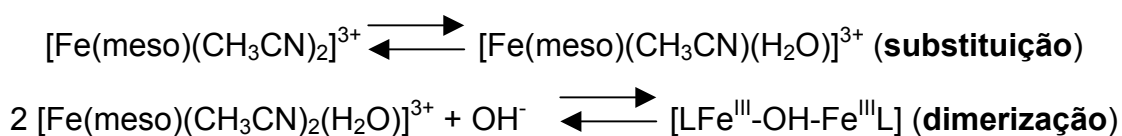


Figura 19. Voltamograma do composto [Fe(meso)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·CH₃CN (2) em solução aquosa, varredura inicial catódica, padrão interno [Fe(CN)₆]⁴⁻ e KCl como eletrólito

A presença de apenas uma onda anódica em $E_{\text{pa}} = 0,20 \text{ V}$ sugere que a nova espécie formada não é estável na sua forma totalmente reduzida, portanto a onda C é atribuída ao dímero e a onda B é referente ao processo redox da espécie monossustituída com $E_{\text{pc}} = -0,35 \text{ V}$.

5.2.5 ESPECTOMETRIA DE MASSA

Os espectros de massa apresentados a seguir foram obtidos utilizando a técnica de electrospray que promove uma fragmentação mais branda das moléculas.

5.2.5.1 $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**)

O espectro de massa do produto $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**), mostrado na **Figura 20**, apresentou um pico base (100%) em $m/Z = 338$ referente à fragmentação do íon $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ causada pela perda de um íon H^+ , um radical $\text{H}\cdot$ e duas moléculas de acetonitrila. Os principais fragmentos estão ilustrados no **Esquema 5**.

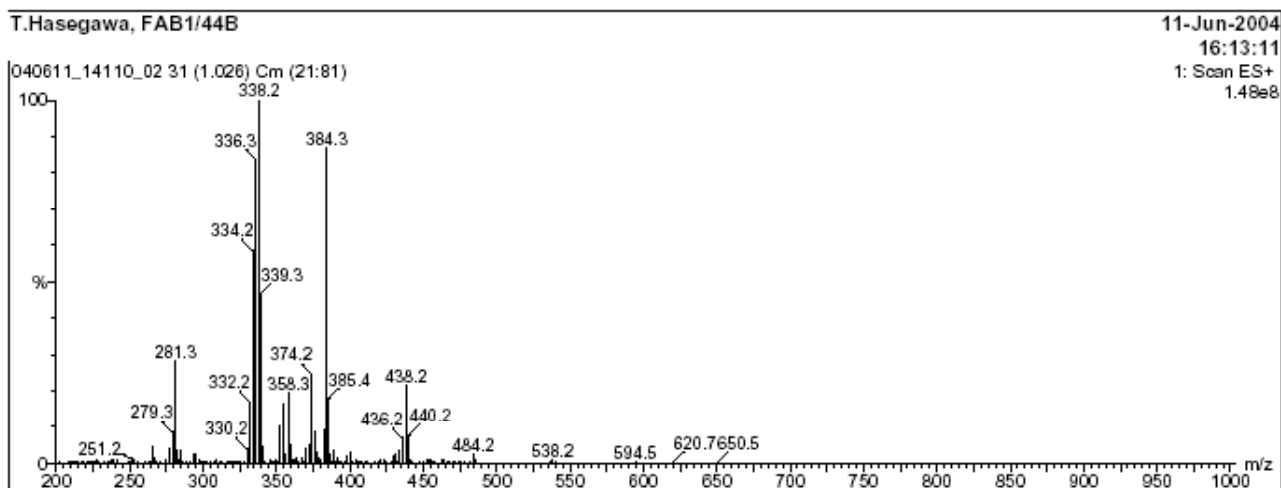
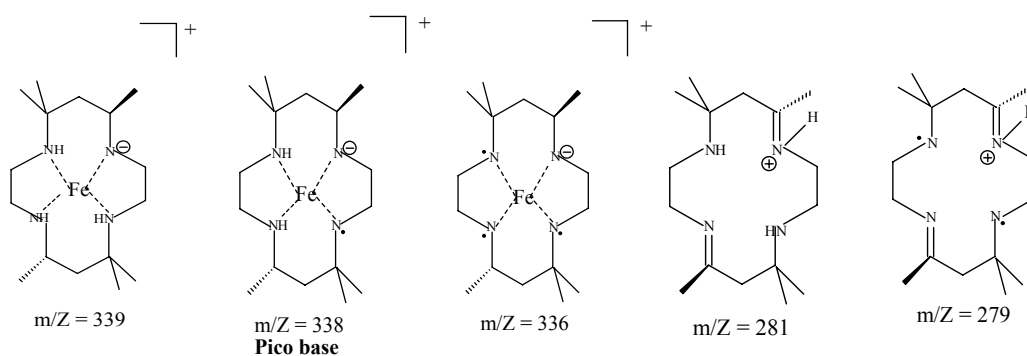


Figura 20. Espectro de massa do composto $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**), fragmentação por electron-spray, potência de cone $1,48\text{e}^8$ eV



Esquema 5. Principais fragmentos do espectro de massa do composto $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**)

5.2.5.2 $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

No espectro de massa do composto $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**), apresentado na **Figura 21**, observa-se um pico em $m/Z = 285$ referente ao ligante meso livre com um dos grupos amina protonado. O envelope de picos centrado em $m/Z = 342$ refere-se à espécie $[\text{Co}(\text{meso})]^+$. O envelope de picos centrado em $m/Z = 421$ refere-se a espécie $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$, em que o ligante meso perde um íon H^+ e três radicais $\text{H}\cdot$ dos quatro grupamentos amins. A perda de um radical metila, deste fragmento, gera o pico base com $m/Z = 405$. Os principais fragmentos do espectro de massa encontram-se ilustrados na **Esquema 6**.

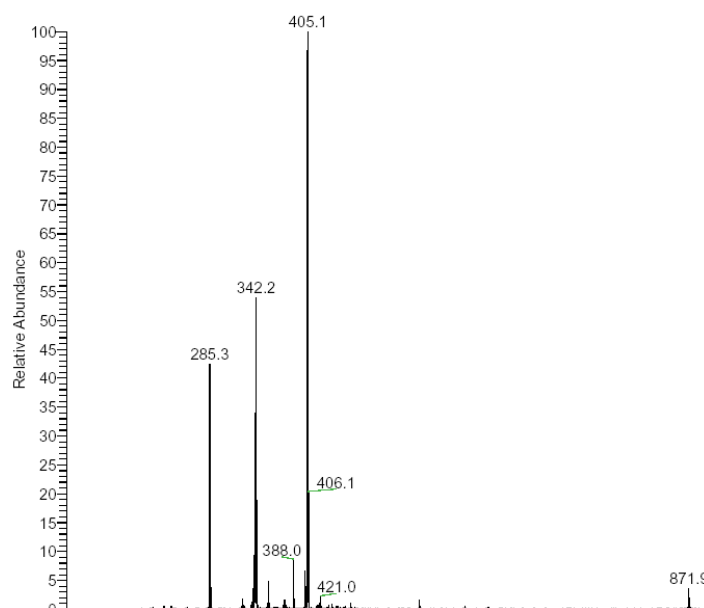
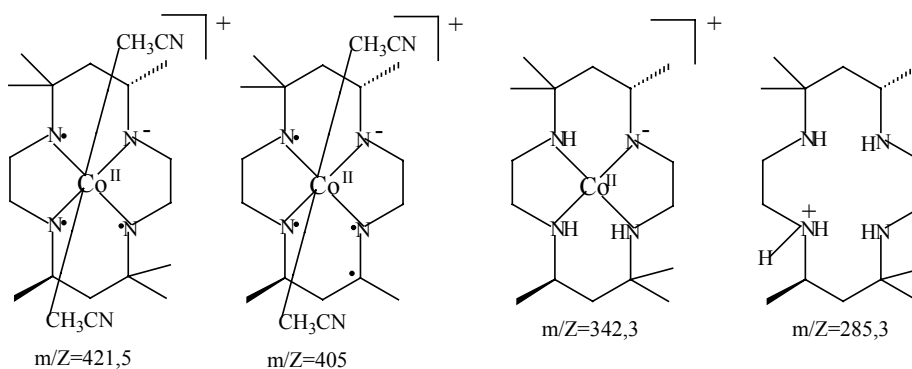


Figura 21. Espectro de massa do $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**), fragmentação por electron-spray, potência de cone $5,55\text{e}^6$ eV



Esquema 6. Principais fragmentos do espectro de massa do composto $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

5.2.5.3 $[\text{Ni}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**)

O espectro de massa do composto $[\text{Ni}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) (**Figura 22**) apresenta um envelope de picos centrado em $m/Z=285$ referente ao ligante meso livre com um dos grupo amina protonado. O envelope de picos centrado em

$m/Z=342$ é atribuído à espécie $[\text{Ni}(\text{meso})]^+$. As atribuições dos principais fragmentos encontram-se ilustrados na **Esquema 7**.

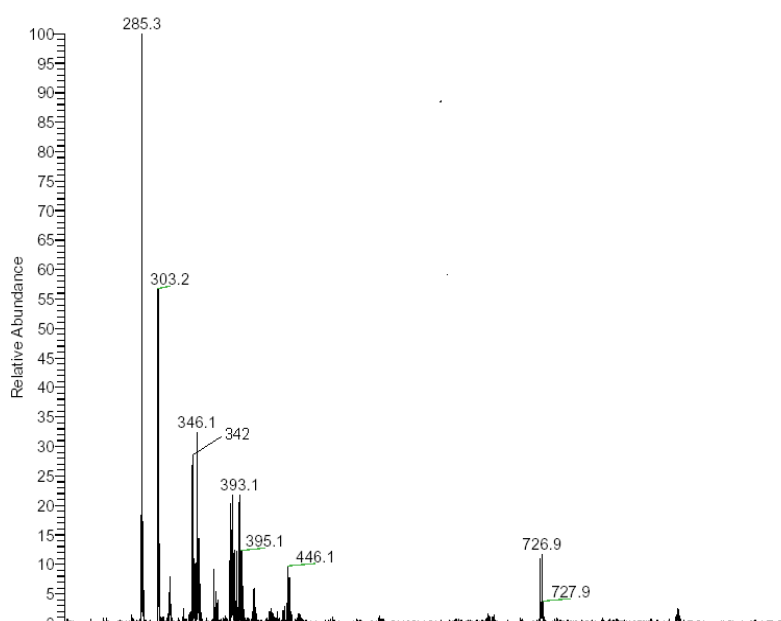
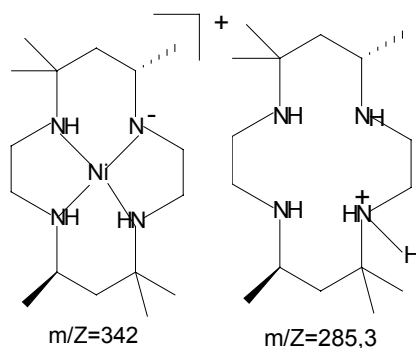


Figura 22. Espectro de massa do composto $[\text{Ni}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**), fragmentação por electron-spray, potência de cone 2,31 e⁵ eV



Esquema 7. Principais fragmentos do espectro de massa do composto $[\text{Ni}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**)

5.2.5.4 $[\text{Cu}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**)

No espectro de massa do produto $[\text{Cu}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**), mostrado na **Figura 23**, o pico base (100%) com $m/Z = 346$ refere-se ao fragmento $[\text{Cu}(\text{meso})]^+$, em que o ligante meso perde um íon H^+ e um radical ($\text{H}\cdot$). Um outro fragmento

observado é o ligante meso livre com um grupo amina protonado em $m/Z = 285$. Estes fragmentos encontram-se ilustrados na **Esquema 8**.

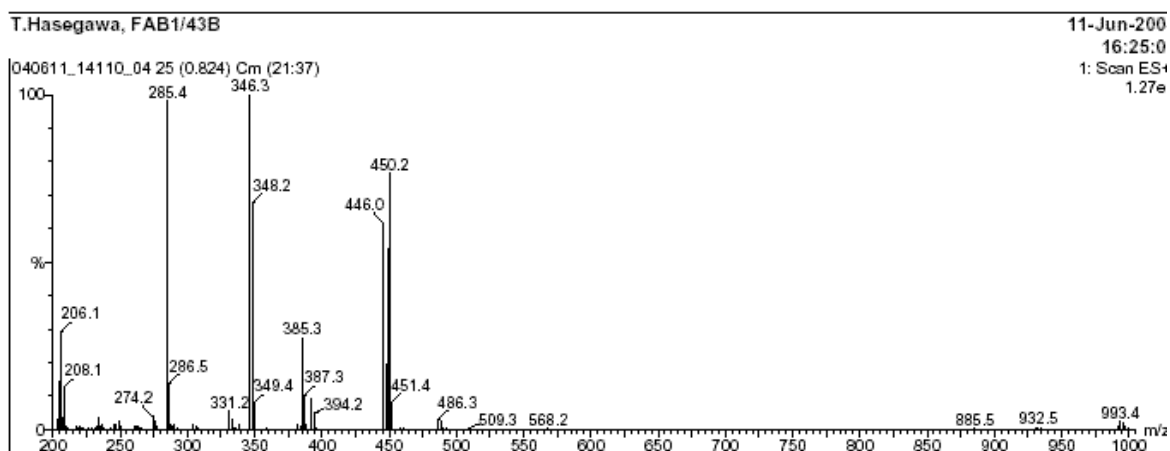
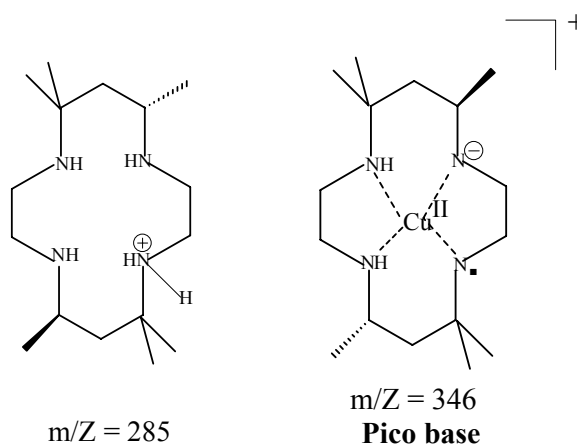


Figura 23. Espectro de massa do $[\text{Cu}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**), fragmentação por electron-spray, potência de cone $1,27\text{e}^8$ eV



Esquema 8. Principais fragmentos do espectro de massa do $[\text{Cu}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**)

5.2.6 MAGNETOQUÍMICA

Todas as medidas de susceptibilidade magnética dos produtos de **(2)** a **(5)** foram realizadas com amostras no estado sólido e à temperatura ambiente que resultaram nos valores de μ_{eff} apresentados na **tabela 7**.

Tabela 7. Valores de μ_{eff} para os produtos de (2) a (5)

Composto	μ_{eff} (μ_{B})	μ_{eff} (spin-only)
[Fe(meso)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂ ·CH ₃ CN (2)	0,72	diamagnético
[Co(meso)(CH ₃ CN) ₂](NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (3)	3,90	4,30-5,20
[Ni(meso)](ClO ₄) ₂ (4)	0,38	diamagnético
[Cu(meso)](ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O (5)	1,92	1,70-2,20

Os compostos **(2)** e **(4)** apresentaram baixos valores de μ_{eff} , logo são compostos diamagnéticos coerente com uma configuração d^6 , spin baixo, para o íon Fe (II) e uma configuração d^8 , spin baixo em uma simetria D_{4h} para o íon Ni (II).

O valor de μ_{eff} encontrado de 3,90 μ_{B} para o composto **(3)** é coerente com um centro metálico d^7 spin-baixo em equilíbrio com espécies de Co^{II} spin-alto³⁶.

Para o composto **(5)** o valor de 1,92 μ_{B} está de acordo com o esperado para um comportamento paramagnético “*spin only*” para o íon Cu^{II}, d^9 .

5.2.7 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

O espectro de RPE do produto [Co(meso)(CH₃CN)₂](NO₃)₂·4H₂O **(3)** em DMF à temperatura ambiente (**Figura 24A**) apresentou oito linhas, característica de uma interação hiperfina de elétrons desemparelhados com o núcleo do ⁵⁹Co ($I=7/2$) com os parâmetros isotrópicos $g_{\text{iso}} = 2,027$ G e $A_{\text{iso}} = 17,0$ G. Uma solução do composto

(3) em DMF a 77K (**Figura 24B**) exibiu um ambiente rômico com os seguintes parâmetros: $g_1=2,26$ G; $g_2=2,08$ G; $g_3=1,98$ G; $A_1=28,2$ G; $A_2= 26,6$ G e $A_3=16,7$ G.

O espectro de $[\text{Cu}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**) em acetonitrila à temperatura ambiente (**Figura 24C**) apresentou quatro linhas com os seguintes parâmetros: $g_{\text{iso}}=2,0875$ e $A_{\text{iso}}=87,0$ G, coerente com uma interação hiperfina de um elétron desemparelhado com o spin nuclear do átomo de cobre ($I=3/2$). Uma amostra cristalina do composto (**5**) gerou um espectro de RPE com apenas um sinal largo ($g_{\text{iso}}=2,059$ e $\Delta H_{\text{pp}}=127\text{G}$) devido a forte interação entre os íons de cobre(II). O mesmo comportamento foi observado a 77 K (**Figura 24D**).

Os compostos $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) e $[\text{Ni}(\text{meso})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) são RPE silenciosos como o esperado para íons spin-baixo ferro (II) e níquel (II).

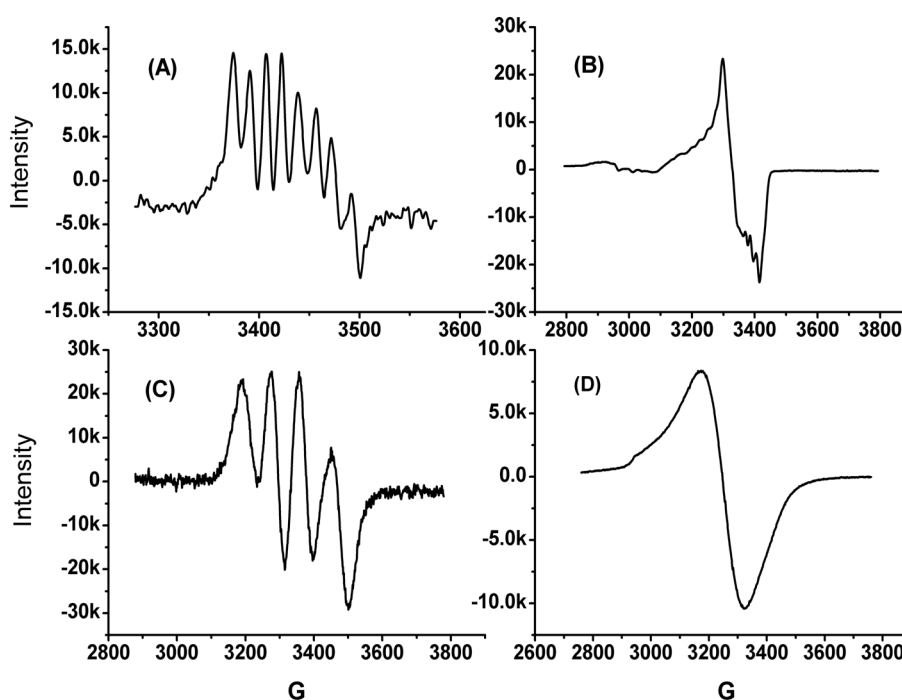


Figura 24. Espectros de RPE dos composto (3) e (5). **(A)**: Co^{II} , DMF, temperatura ambiente; **(B)**: Co^{II} , DMF, 77K; **(C)**: Cu^{II} , CH_3CN , temperatura ambiente; **(D)**: Cu^{II} , amostra sólida, operando em banda X (9,5 GHz)

5.2.8 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO COMPOSTO [Fe(meso)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·CH₃CN (2)

O espectro de Mössbauer do complexo [Fe(meso)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·CH₃CN (2) (Figura 25) a 80 K exibiu um dubleto com deslocamento isomérico de 0,57 mm s⁻¹ e um desdobramento de quadrupolo de 0,57 mm s⁻¹, concordando com as medidas de susceptibilidade magnética com $\mu_{\text{eff}} = 0,72 \mu_{\text{B}}$, realizadas à temperatura ambiente, para um íon d⁶ baixo spin. A ausência de outros picos dentro da faixa estudada e o valor de μ_{eff} obtido pela magnetoquímica indicam que o ferro encontra-se em um único estado de oxidação e de spin, além de comprovarem a qualidade do material, pois tanto o Mössbauer quanto a magnetoquímica exigem amostras de alta pureza³⁷.

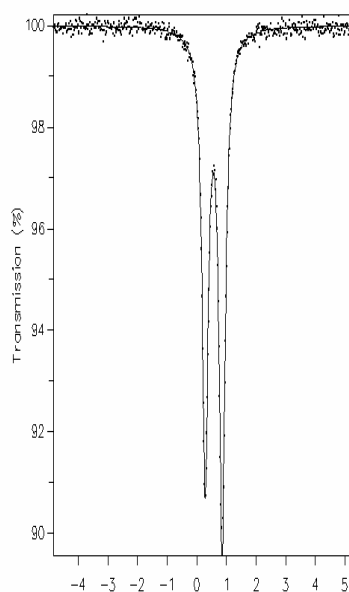


Figura 25. Mössbauer do composto [Fe(meso)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·CH₃CN (2), fonte ⁵⁷Co

5.2.9 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DO COMPOSTO [Fe(meso)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·CH₃CN (2)

Dos complexos obtidos, apenas o produto **(2)** forneceu cristais adequados à análise por difratometria de raios-X³⁸. Uma representação ORTEP da estrutura molecular de **(2)** é mostrada na **Figura 26**.

A estrutura cristalina do produto **(2)** mostra que o íon ferro (II) está ligado a quatro átomos de nitrogênio de aminas do ligante macrocíclico meso na posição equatorial. As posições axiais são ocupadas por moléculas de acetonitrila, conferindo ao centro metálico uma geometria octaédrica distorcida. A orientação das metilas C8, uma para frente e outra para trás do plano equatorial do ligante macrocíclico, caracterizam o isômero meso. O composto é centro simétrico, com uma pequena distorção no plano, de acordo com o valor de 87,50(9)° para o ângulo N(2)-Fe-N(3). A distância de ligação para C(1)-N(1), C(2)-N(2) igual a 1,483(3) Å *versus* a distância de ligação de 1,146(3) Å para C(9)-N(3) é coerente com o caráter saturado da ligação C-N do ligante macrocíclico meso. Os anéis de seis membros exibem uma conformação cadeira um em relação ao outro enquanto os de cinco membros adotam uma conformação eclipsada refletindo a flexibilidade do ligante meso.

O composto **(2)** cristaliza em um grupo espacial P2₁/n, com os seguintes parâmetros de célula unitária: a = 10,139(1), b = 12,237(1), c = 13,311(1) Å, β = 99,542(2)° e Z = 2. Alguns comprimentos e ângulos de ligação são mostrados na **Tabela 8** e alguns dados cristalográficos apresentados na **Tabela 9**.

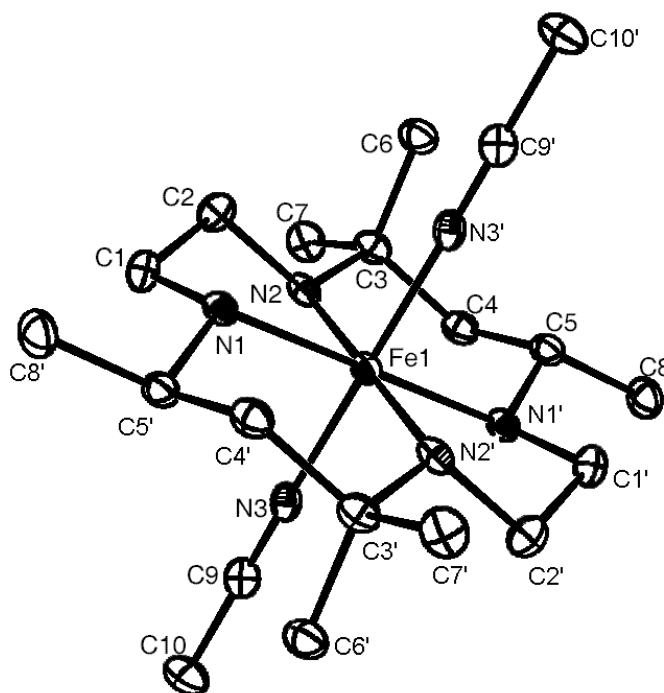


Figura 26. Representação ORTEP do composto $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**)

Tabela 8. Algumas distâncias (Å) e ângulos de ligações do complexo $[\text{Fe}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**).

Comprimento de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Fe(1) – N(1)	2,022(2)	N(3)-Fe(1)-N(3)	180,0
Fe(1) – N(2)	2,054(2)	N(1)-Fe(1)-N(2)	85,73(8)
Fe(1) – N(3)	1,931(2)	N(1)-Fe(1)-N(2)	85,73(8)
Fe(1) – N(1)'	2,022(2)	N(3)-Fe(1)-N(2)	87,50(9)
Fe(1) – N(2)'	2,054(2)	N(3)-Fe(1)-N(2)'	87,50(9)
Fe(1) – N(3)'	1,931(2)	N(3)-Fe(1)-N(1)	91,11(9)

Tabela 9. Alguns dados cristalográficos do [Fe(meso)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·CH₃CN (2)

Fórmula Empírica	C ₂₄ H ₄₈ Cl ₂ Fe N ₈ O ₈	
Massa molar	703,45 g/mol	
Sistema cristalino	monoclínico	
R₁; wR₂	0.0410; 0.1104	
Z	2	
Grupo espacial	P21/n	
	a = 10,139(1) Å	β = 99,542(2) °
	b = 12,237(1) Å	α = 90 °
Dimensões da célula unitária	c = 13,311(1) Å	γ = 90 °
	V = 1628,6(3) Å ³	

6. COMPLEXOS MONONUCLEARES COM LIGANTES AMBIDENTADOS NAS POSIÇÕES AXIAIS

6.1 SÍNTESES

6.1.1 [Co(meso)(CN)₂].3H₂O (**6**)

O complexo [Co (meso) (CH₃CN)₂] (NO₃)₂.4H₂O (0,37 g; 0,64 mmol) e NaCN (0,12 g; 2,5 mmol) foram solubilizados separadamente em 20 mL de água quente formando, respectivamente, uma solução vermelha e incolor. Com a mistura destas soluções ocorreu a imediata precipitação de um sólido mostarda, que foi isolado, lavado com etanol, éter etílico e secado sob vácuo. O rendimento foi de 0,20 g (69 %).

6.1.2 [Co(meso)(NCS)(CH₃CN)](NO₃).CH₃CN (**7**)

A uma solução do [Co (meso) (CH₃CN)₂] (NO₃)₂.4H₂O (0,51 g; 0,88 mmol) em 40 mL de acetonitrila adicionou-se uma solução de NaSCN (0,71 g; 8,2 mmol) em 30 mL de CH₃CN. Uma mudança de cor de vermelho para violeta foi observada e houve a imediata precipitação de um sólido rosa, que foi filtrado, lavado (3 x 5 mL) com acetonitrila gelada e secado sob vácuo. O rendimento foi de 0,22 g (46 %).

6.2 CARACTERIZAÇÃO COMPLEXOS MONONUCLEARES COM LIGANTES AMBIDENTADOS NAS POSIÇÕES AXIAIS

6.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR COMPOSTOS (6) E (7)

Os dados de microanálise dos compostos (6) e (7) estão apresentados na **Tabela 10** e estão concordando de maneira satisfatória com as formulações propostas.

Tabela 10. Dados de microanálise dos compostos (6) e (7)

COMPOSTO		% C	% H	% N
[Co(meso)(CN) ₂].3H ₂ O (6)	Calculado	48,10	9,42	18,70
	Encontrado	48,23	9,02	18,50
[Co(meso)(NCS)(CH ₃ CN)](NO ₃) (7)	Calculado	45,23	7,79	19,43
	Encontrado	45,48	7,40	18,63

6.2.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE DOS COMPOSTOS (6) E (7)

O espectro vibracional do composto (6) é apresentado na **Figura 27**. No espectro de infravermelho do produto (6), em 3438 cm⁻¹ é observada a banda de deformação $\nu(\text{OH})$ das águas de cristalização. As bandas localizadas em 3230 cm⁻¹ e 1464 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento $\nu_s(\text{N-H})$ e a deformação angular N-H, respectivamente. Em 2972 e 2884 cm⁻¹ temos as freqüências de estiramento CH₃. A deformação angular do grupamento isopropila localiza-se em 1358 cm⁻¹. As bandas características do estiramento do grupo cianeto encontram-se em 2126 e 2058 cm⁻¹.

O resultado de condutividade deste composto em DMF, cujo valor encontrado foi de $13,8 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ apontou para um composto neutro concordando com a formulação proposta pela análise elementar, como pode ser observado na **Tabela 10**.

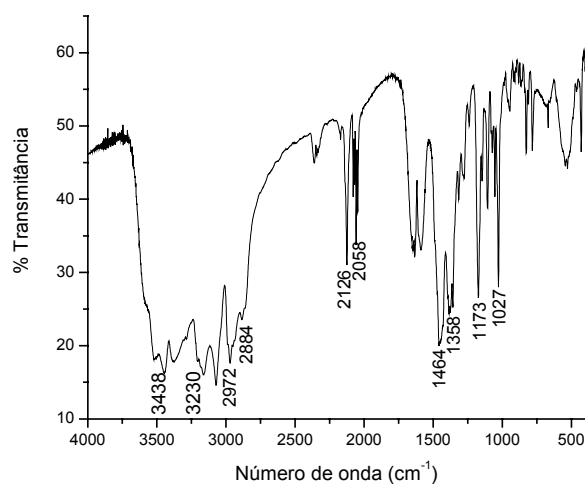


Figura 27. Espectro vibracional do composto $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6**) em KBr

O espectro vibracional do composto (**7**), **Figura 28**, apresentou bandas características do ligante meso: 3223, 2962, 2894, 1464, 1368 e 1173 cm^{-1} , cujas atribuições foram discutidas anteriormente. Uma banda muito intensa (abaixo de 2100 cm^{-1}) foi observada em 2068 cm^{-1} mostrando que o ligante axial (NCS) está coordenado pelo átomo de N ao centro metálico. A banda em 1019 cm^{-1} foi atribuída ao modo vibracional do contra-íon nitrato coerente com o valor de condutividade encontrado de $86,5 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ correspondente a um eletrólito 1:1 em DMF.

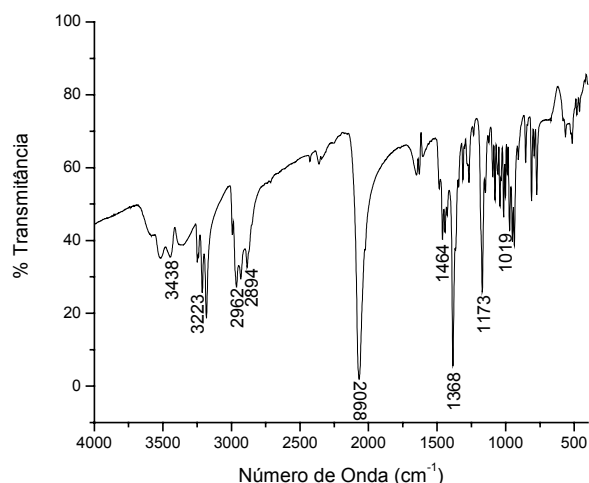


Figura 28. Espectro vibracional do composto $[\text{Co}(\text{meso})(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{NO}_3)$ (**7**) em KBr

6.2.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DOS COMPOSTOS (6) E (7)

O espectro eletrônico do composto (**6**) (**Figura 29**), em H_2O , a banda em 232 nm foi atribuída a uma transição interna do ligante cianeto $\pi \rightarrow \pi^*$, a localizada em 258 nm trata-se uma transição interna $\sigma \rightarrow \sigma^*$ do ligante meso. As bandas em 398 e 488 nm foram atribuídas à transições de campo ligante, devido aos baixos valores de absorvidade molar.

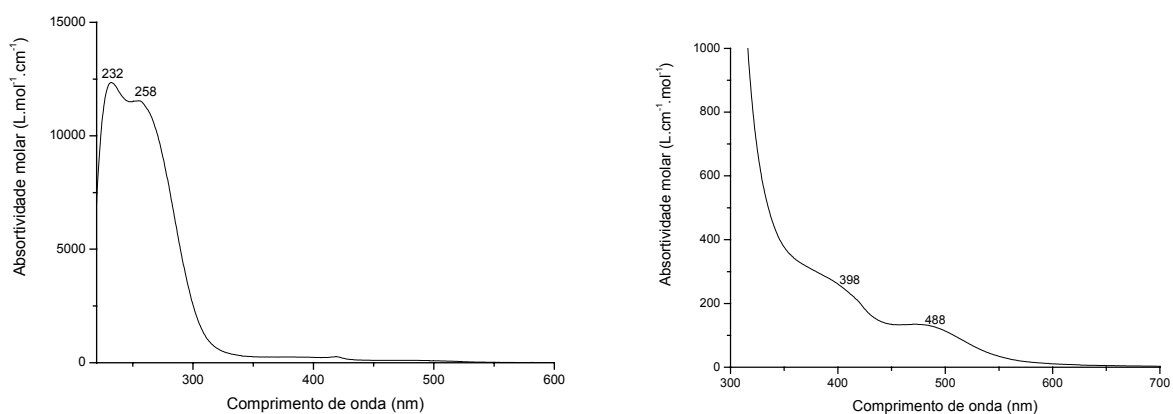


Figura 29. Espectro eletrônico do composto $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6**) em H_2O

No espectro de UV-Vis do composto **(7)**, em DMF, representado na **Figura 30 A** observou-se uma banda em 502 nm referente a uma transição de campo ligante $d_{xz,yz}(e_g) \rightarrow d_{xy}(b_{2g})$. Em 304 nm observa-se a banda característica de transição interna do ligante meso $\sigma \rightarrow \sigma^*$ com um $\epsilon = 1030 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

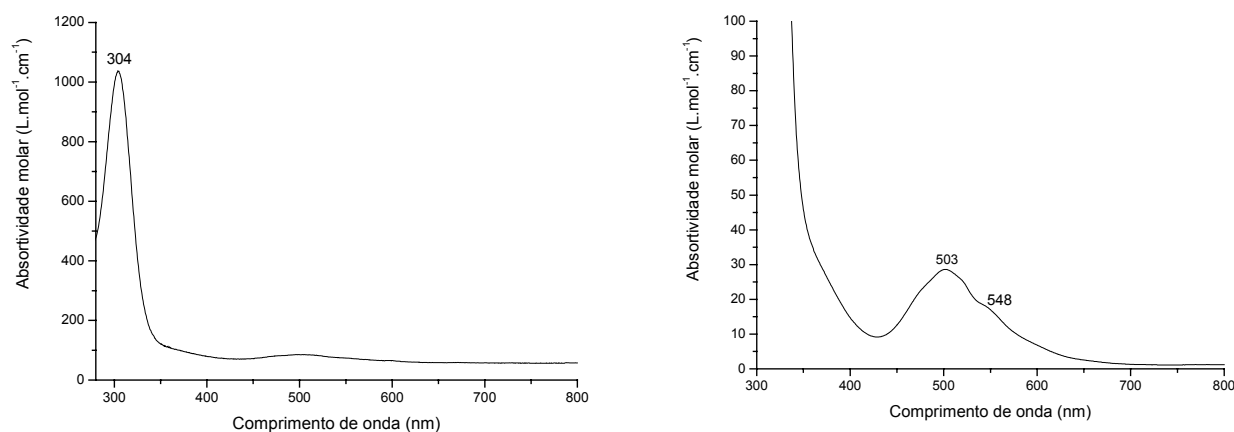


Figura 30. Espectro eletrônico do $[\text{Co}(\text{meso})(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{NO}_3)$ (**7**) em DMF

6.2.4 CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS DO COMPLEXO BIS-CIANOTETRAAZAMACROCÍCLICO COBALTO (III)

O composto $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CN})_2]^+$ foi preparado a partir de uma solução aquosa do complexo $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CN})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6**), por oxidação com persulfato de potássio (excesso 2x). A oxidação de Co^{II} para Co^{III} foi feita devido à limitação do programa que não realiza os cálculos semi-empíricos para espécies paramagnéticas.

6.2.4.1 MODELAGEM MOLECULAR

A modelagem molecular foi realizada utilizando-se o método MM^+ do programa HYPERCHEM. As geometrias moleculares otimizadas do ligante meso e do complexo de cobalto (III) são mostradas na **Figura 31**. Como se pode observar

nesta figura, o complexo bis-cianotetraazamacrocíclico cobalto (III) é altamente simétrico como indicado pelos valores médios dos ângulos N-Co-N ($90,01^\circ$) e C(axial)-Co-N ($90,97^\circ$). Os ligantes axiais formam um ângulo de $178,83^\circ$ com o plano do anel macrocíclico. O comprimento médio da ligação axial Co-C(CN⁻) de 1,8814 Å vs o comprimento médio da ligação equatorial Co-N de 1,9173 Å comprovam a forte interação do ligante CN⁻ com o centro metálico.

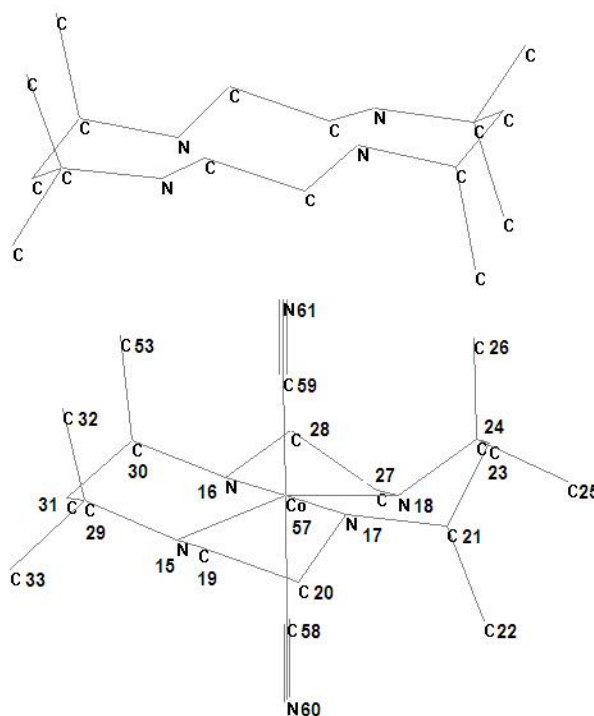


Figura 31. Geometrias otimizadas para o ligante meso e para o complexo de Co(III) pelo método MM⁺

6.2.4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

O método PM3 gerou o espectro vibracional do ligante macrocíclico e do complexo de cobalto (III) que deram suporte às seguintes atribuições para o [Co(meso)(CN)₂] \cdot 3H₂O : 3157 ν (NH), 2961 ν_s (CH₂-CH₂), 2420 e 2406 ν (CN), 1480 δ (NH), 1376 δ (C-C-C), 1179 δ (CNC), 1095 γ (HCH), 659 ν (Co-C) e 439 cm⁻¹ γ (Co-C \equiv N).

6.2.4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

O espectro eletrônico do complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{meso})(\text{CN})_2]^+$ em H_2O apresentou bandas em 193, 201, 222, 258, 390 e 480 nm, indicadas respectivamente de 1 a 6 na **(Figura 32 A)**. As bandas de 1-3 foram atribuídas a transições internas do ligante $\pi \rightarrow \pi^*$. A banda 4 é uma transferência de carga do ligante para o metal e as bandas 5 e 6 devido aos baixos valores de absorvidade molar ($<1000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) foram atribuídas à transições de campo ligante.

Uma simulação do espectro de UV-VIS **(Figura 32 B)** baseada nos cálculos do ZINDO/S foi realizada para uma configuração de 146 elétrons ocupando 141 orbitais em um estado de spin-baixo para um centro de cobalto (III) ($2S+1=1$). Um diagrama de orbital molecular quantitativo foi construído como pode ser visto no **Esquema 9**.

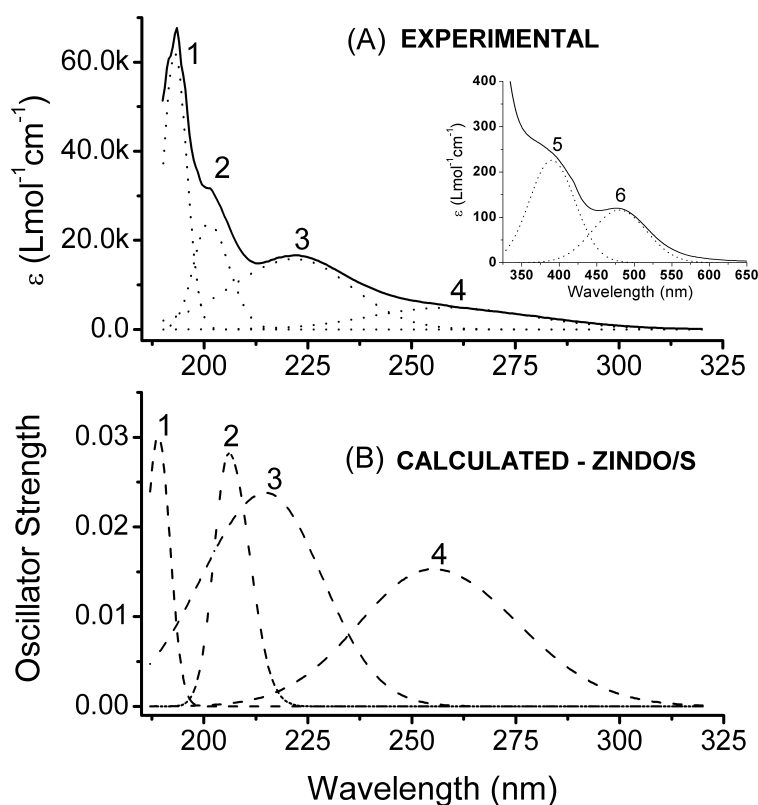
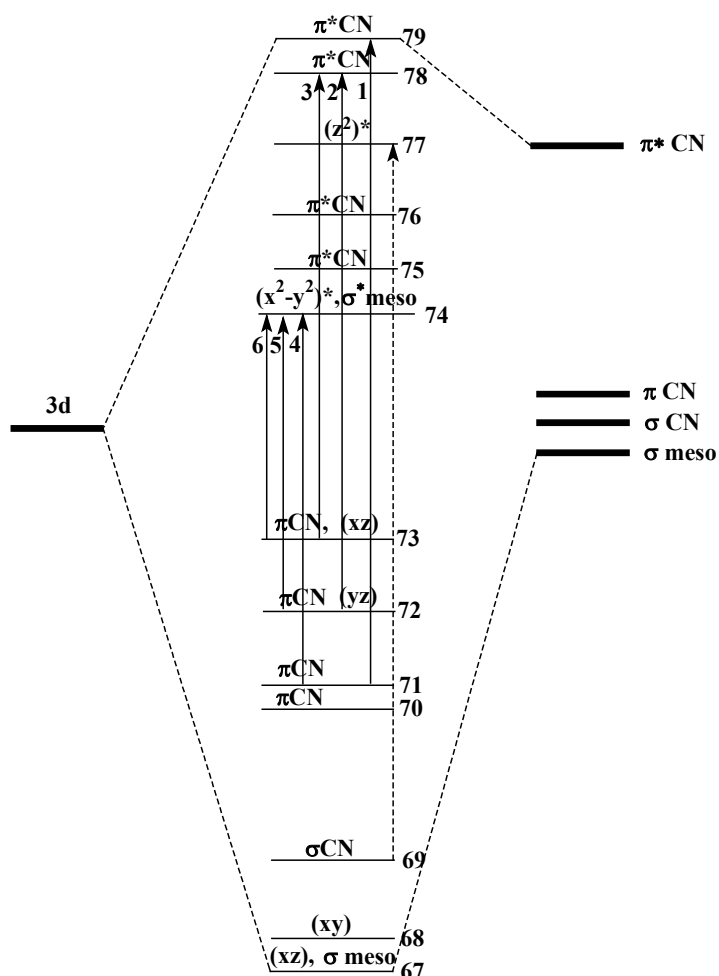


Figura 32. (A) Espectro eletrônico experimental em H_2O . (B) Espectro eletrônico calculado pelo ZINDO/S



Esquema 9. Diagrama de orbital molecular do composto $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{meso})(\text{CN})_2]^+$

Nas **Tabelas 11** e **12** são apresentadas as contribuições (em %) para a construção dos orbitais moleculares. Nos orbitais moleculares 69-73, 75, 76, 78 e 79 podemos observar a grande participação do ligante cianeto, com valores de coeficiente variando de 86,19% a 93,89%. Em contraste, para o ligante meso a maior contribuição é de 32,96% para o OM 74.

O HOMO é composto, principalmente, pelos orbitais do ligante cianeto de caráter π , provenientes dos orbitais p_x e p_y dos átomos de carbono e nitrogênio. O orbital ocupado de mais alta energia, OM 73, também apresenta uma pequena contribuição do orbital d_{xz} do metal.

O orbital molecular vazio de mais baixa energia (OM 74) é representado pelos seguintes OMs: 74 ($d\sigma^* d_{x^2-y^2}$, σ meso), 75 e 76 (π^* CN), 77 ($d_z^2 d\sigma^*$) e finalmente 78 e 79 (π^* CN). Os orbitais de fronteira estão representados na **Figura 33**.

Tabela 11. Composição dos níveis dos OMs para o composto $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{meso})(\text{CN})_2]^+$

OM	Autovalor (u.a.) ^a	%Co	%meso	%CN
67	-0,56267	77,36	13,37	9,27
68	-0,55289	87,35	10,86	1,79
69	-0,51494	6,91	5,18	87,91
70	-0,44832	0,96	5,75	93,29
71	-0,44706	2,33	5,82	91,85
72	-0,42945	6,46	4,43	89,10
73	-0,42389	7,30	6,50	86,19
74	-0,11153	59,23	32,96	7,81
75	-0,1099	2,51	4,77	92,72
76	-0,10762	1,00	6,59	92,40
77	-0,09918	53,28	18,58	28,14
78	-0,08978	3,53	2,58	93,89
79	-0,0883	3,84	4,07	92,09

^a = unidades atômicas

Tabela 12. Maiores contribuições (%) para os OMs

OM	Co	meso	CN
67	d_{xz} (66,62)	p_x N15 (12,64)	p_x C58 (10,41)
68	d_{xy} (72,18)	p_y N15 (8,50)	p_x C59 (7,37)
69	p_z (24,18)	p_z N18 (7,89)	p_z C58 (37,20)
			p_z C59 (36,33)
			p_z N60 (40,26)
			p_z N61 (46,53)
70	p_x (6,19)	p_z N15 (8,76)	p_x C58 (44,94)
			p_x N60 (75,94)
71	d_{yz} (12,81)	p_y C22 (6,58)	p_y C58 (52,82)
			p_y N60 (68,93)
72	d_{yz} (19,14)	p_y C53 (8,23)	p_x C59 (27,53)
			p_y C59 (35,19)
			p_x N61 (40,83)
			p_y N61 (62,25)
73	d_{xz} (18,44)	p_x C26 (9,51)	p_x C59 (39,86)
			p_y C59 (25,00)
			p_x N61 (57,06)
			p_y N61 (44,71)
74	$d_{x^2-y^2}$ (52,86)	s N15 (22,23)	s C 58 (14,51)
75	d_{z^2} (7,56)	s N17 (8,55)	p_y C58 (65,16)
			p_y N60 (56,90)
76	p_x (8,78)	s N18(9,66)	p_x C58 (63,90)
			p_x C59 (36,58)
			p_x N60 (43,81)
			p_x N61 (32,43)
77	d_{z^2} (59,21)	s N16 (19,17)	s C 58 (27,76)
78	d_{xz} (15,66)	p_z N15 (6,13)	p_x C58 (41,05)
			p_x C59 (62,39)
			p_x N60 (25,48)
			p_x N61 (49,07)
79	d_{yz} (14,71)	s N17 (8,72)	p_y C58 (31,15)
			p_y C59 (72,60)
			p_y C60 (23,56)
			p_y C61 (48,44)

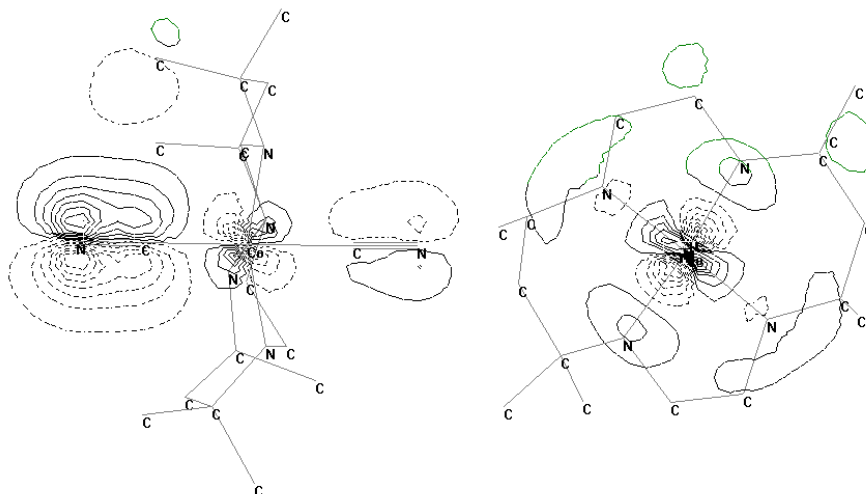


Figura 33. Representação dos orbitais de fronteira, HOMO (esquerda) e LUMO.

De acordo com a composição dos orbitais moleculares (**Tabelas 11 e 12**), as bandas 1, 2 e 3 foram atribuídas as seguintes transições $\pi\text{CN} \rightarrow \pi^*\text{CN}$ (71→79, 72→78 e 73→78). A banda 4, uma TCLM, é devido à transição $\pi\text{CN} \rightarrow d\pi\text{Co}$ ($d_x^2-y^2$) (71→74). A banda 5 foi atribuída à transição $d_{yz} \rightarrow d_x^2-y^2$ (72→74) e a banda 6 é observada no espectro experimental (**Figura 32 A**) entretanto não foi prevista pelo espectro simulado. Esta banda foi atribuída tentativamente como uma transição $d_{xz} \rightarrow d_x^2-y^2$ (73→74). Dados dos espectros eletrônicos, experimental e teórico, são mostrados na **Tabela 13**.

Tabela 13. Espectros experimental e simulado pelo ZINDO/S do $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{meso})(\text{CN})_2]^+$

Banda	Experimental ^a (nm)	ZINDOS/S ^b (nm)	Atribuição	OM
1	193 (4,79)	189 (0,0302)	$\pi\text{CN} \rightarrow \pi^*\text{CN}$	71 \rightarrow 79
2	201 (4,38)	206 (0,0282)	$\pi\text{CN} \rightarrow \pi^*\text{CN}$	72 \rightarrow 78
3	222 (4,20)	215 (0,0238)	$\pi\text{CN} \rightarrow \pi^*\text{CN}$	73 \rightarrow 78
4	258 (3,69)	255 (0,0153)	$\pi\text{CN} \rightarrow d\pi\text{Co}$ Meso $\sigma \rightarrow \sigma^*$	71 \rightarrow 74
5	390 (2,35)	375 (0,0077)	$d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$	72 \rightarrow 74
6	480 (2,06)	não	$d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$	73 \rightarrow 74

Mais uma banda em 168 nm foi calculada pelo ZINDO/S, mas devido a limitação da janela de trabalho do equipamento (190-1100 nm) esta banda não foi observada no espectro experimental e atribuída tentativamente como uma transição $\pi\text{CN} \rightarrow d\pi\text{Co}^{3+}(d_{z^2})$ (69 \rightarrow 77). A **Tabela 13** e a **Figura 32** (p.55) mostram que existe uma boa correlação entre os resultados experimentais e teóricos³⁹.

6.2.5 MAGNETOQUÍMICA DOS COMPOSTOS (6) E (7)

Todas as medidas de susceptibilidade magnética dos produtos (6) e (7) foram realizadas com amostras no estado sólido e à temperatura ambiente que resultaram em valores de μ_{eff} apresentados na **Tabela 14**.

Tabela 14. Valores de μ_{eff} para os produtos de (6) e (7)

Composto	μ_{eff} (μ_{B})	μ_{eff} (spin-only)
$[\text{Co}(\text{meso})(\text{CN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6)	1,95	1,70-2,20
$[\text{Co}(\text{meso})(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{NO}_3)$ (7)	4,65	4,30-5,20

Devido à presença de dois ligantes de campo forte (CN⁻) nas posições axiais do composto **(6)** ocorreu um aumento de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g forçando o emparelhamento dos elétrons resultando em uma espécie com apenas um elétron desemparelhado concordando com o valor encontrado de $\mu_{\text{eff}} = 1,95 \mu_B$. O mesmo comportamento não foi observado para o composto **(7)**, pois na posição axial apenas um ligante de campo intermediário NCS⁻ e uma molécula de CH₃CN encontram-se coordenados ao centro metálico resultando em um $\mu_{\text{eff}} = 4,65 \mu_B$, valor coerente com uma espécie com três elétrons desemparelhados, d^7 spin-alto.

6.2.6 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

Os espectros de RPE dos compostos **(6)** e **(7)** em DMF a 77K estão representados nas **Figuras 34 (A)** e **34 (B)**, respectivamente. No espectro do composto **(7)** observou-se o desdobramento do sinal em oito linhas devido à interação dos três elétrons desemparelhados ($2S+1=4$) com o núcleo ⁵⁹Co ($I=7/2$) com os seguintes parâmetros: $g_{\text{iso}}=2,021$ e $\Delta H_{\text{pp}}=101$ G. Entretanto para o composto **(6)** a estrutura fina do sinal é menos evidente, devido à presença de apenas um elétron desemparelhado e os seguintes parâmetros foram observados: $g_{\text{iso}}=2,009$ e $\Delta H_{\text{pp}}= 66$ G. Devido ao caráter π -aceptor dos ligantes cianetos, os elétrons 3d do centro de Co^{II} do complexo **(6)** estão mais difusos e portanto sofrem menor repulsão que os elétrons 3d do centro de Co^{II} do complexo **(7)**⁴⁰, como consequência o valor de $g_{\text{iso}}=2,009$ observado para o composto [Co(meso)(CN)₂].3H₂O é menor do que o $g_{\text{iso}}=2,021$ do composto [Co(meso)(NCS)(CH₃CN)](NO₃).

As diferenças observadas nos valores de ΔH_{pp} (distância pico a pico) refletem a força de campo ligante dos ligantes axiais dos compostos (6) e (7).

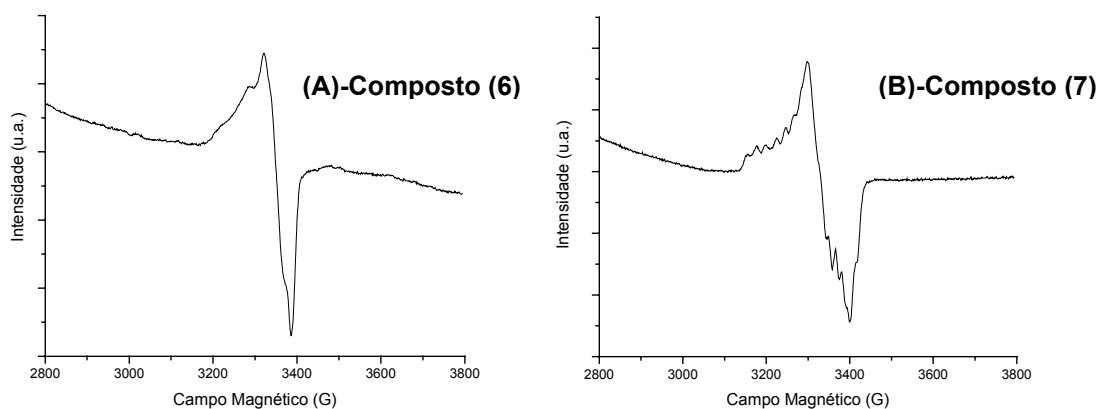


Figura 34. Espectros de RPE dos compostos $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6) e $[\text{Co}(\text{meso})(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{NO}_3)$ (7) em DMF a 77K, operando em banda X (9,5 GHz)

7. COMPLEXOS POLINUCLEARES MEDIADOS VIA PONTE CIANETO E TIOCIANATO

7.1 SÍNTESES

7.1.1 $\text{K}[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{meso})(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (8)

A uma solução do complexo $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,00 g; 1,72 mmol) em 80 mL de água foi adicionada uma solução de $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (0,38 g; 1,15 mmol) em 20 mL de água gerando uma solução laranja e esta foi mantida sob refluxo por duas horas.

A solução foi resfriada a temperatura ambiente e houve a precipitação de uma grande quantidade de sólido laranja, que foi filtrado, lavado com água e depois com etanol e secado sob vácuo. O rendimento foi de 0,75 g (82 %).

7.1.2 [Ni(meso)(μ -SCN)Co(NCS)₃] (9)

A uma solução laranja de [Ni(meso)](ClO₄)₂ (1,00 g; 1,46 mmol) em 40 mL de acetonitrila, sob refluxo e agitação, adicionou-se gota a gota uma solução azul de [(CH₃)₄N]₂[Co(NCS)₄] (0,64 g; 1,46 mmol) em 40 mL de acetonitrila. Durante a adição da solução azul ocorreu a precipitação de um sólido azul esverdeado. Ao término da adição, o sistema ficou sob refluxo por 30 minutos. O aquecimento foi retirado e solução resfriada a temperatura ambiente. A solução foi filtrada e o sólido azul esverdeado foi isolado, lavado (3 x 5 mL) com CH₃CN gelada e secado sob vácuo. Com rendimento de 0,50 g (54 %).

7.1.3 {[Cu^{II}(meso)]₂[(μ -CN)Co^{III}(CN)₅]}ClO₄·H₂O (10)

O complexo [Cu(meso)](ClO₄)₂ (1,23 g; 2,25 mmol) foi suspenso em 50 mL de água e transferido quantitativamente para um balão de fundo redondo, que foi conectado a um funil de adição que continha uma solução aquosa de K₃[Co(CN)₆] (0,50 g; 1,52 mmol) em 10 mL de água. Na parte superior do funil, um condensador de refluxo foi conectado. O sistema descrito encontra-se representado na **Figura 35**.

Sob refluxo, o complexo de Cu(II) tornou-se solúvel formando uma solução vinho escura e então iniciou-se a adição, gota a gota, da solução amarela resultando na formação de uma solução roxa e esta coloração persistiu até o término da adição. Após uma noite em repouso houve a precipitação de um sólido roxo microcristalino, que foi filtrado, lavado com água gelada e secado sob vácuo. O rendimento foi de 0,65 g (42 %).



Figura 35.
Vidraria

7.1.4 {[Fe^{II}(meso)]₃[(μ-CN)Fe^{III}(CN)₅]₂} (11)

Esta síntese foi realizada sob atmosfera de Ar e utilizando técnicas de Schlenk.

Os complexos [Fe(meso)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂ (1,20 g; 1,70 mmol) e K₃[Fe(CN)₆] (0,84 g; 2,55 mmol) foram dissolvidos, respectivamente, em acetonitrila e água. As soluções foram misturadas formando uma solução marrom avermelhada. Após uma hora de refluxo a solução tornou-se roxa azulada. Esta solução foi resfriada à temperatura ambiente e uma camada de álcool isopropílico foi feita. Após alguns dias em repouso no congelador houve a precipitação de sólido azul marinho, que foi isolado, lavado com álcool isopropílico (gelado e desaerado) (3 x 6 mL) e secado sob vácuo. O rendimento foi de 0,24 g (20 %).

7.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS POLINUCLEARES

7.2.1 MICROANÁLISE DOS COMPOSTOS (8) A (11)

Os dados de microanálise dos compostos (8), (9), (10) e (11) estão apresentados na **Tabela 15**. As porcentagens de C, H, N, encontradas e calculadas estão concordando de maneira satisfatória com as formulações propostas.

Tabela 15. Dados de microanálise dos compostos (8), (9), (10) e (11)

Composto		% C	% H	% N
$K[(CH_3CN)Co^{II}(meso)(\mu-N C)Co^{III}(CN)_5]$ (8)	Calculado	45,14	6,15	24,13
	Encontrado	45,37	6,52	24,47
$[Ni(meso)(\mu-SCN)Co(NCS)_3]$ (9)	Calculado	37,86	5,72	17,66
	Encontrado	37,70	5,50	17,66
$\{[Cu^{II}(meso)]_2[(\mu-N C)Co^{III}(CN)_5]\}ClO_4 \cdot H_2O$ (10)	Calculado	44,37	7,25	19,06
	Encontrado	44,69	7,23	19,60
$\{[Fe^{II}(meso)]_3[(\mu-N C)Fe^{III}(CN)_5]_2\}$ (11)	Calculado	49,87	7,53	23,26
	Encontrado	49,63	6,80	22,67

7.2.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS (8) A (11)

7.2.2.1 $K[(CH_3CN)Co^{II}(meso)(\mu-N C)Co^{III}(CN)_5]$ (8)

O espectro de IR do composto (8) é mostrado na **Figura 36**, onde observam-se bandas características do ligante meso em 3230 $\nu(NH)$, 2976 $\nu(CH_2-CH_2)$, 2885 $\nu(CH)$, 1454 $\delta(NH)$, 1371 $\delta(CNC)$, 1189 $\gamma(H-C-H)$ e 815 cm^{-1} $\gamma(H-C-C)$. Na região entre 2500 e 2000 cm^{-1} observam-se duas bandas, uma em 2173 e outra em 2119 cm^{-1} . O deslocamento do $\nu(CN)$ para uma frequência maior em relação ao $\nu(CN)$ (2131 cm^{-1}) do bloco construtor $K_3[Co(CN)_6]$, sugere uma diminuição da simetria sobre a ligação Co-CN indicando formação de uma ponte cianeto⁴¹.

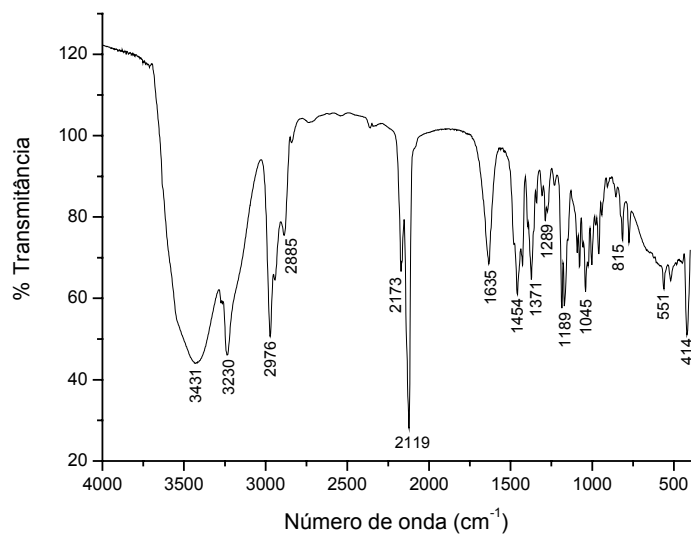


Figura 36. Espectro de IR do composto $K[(CH_3CN)Co^{II}(meso)(\mu-NC)Co^{III}(CN)_5]$ (**8**) em KBr

7.2.2.2 $[Ni(meso)(\mu-SCN)Co(NCS)_3]$ (**9**)

Para facilitar a interpretação do espectro vibracional foi feita uma sobreposição, dos espectros do composto (**9**) e do material de partida $[(CH_3)_4N]_2[Co(NCS)_4]$, apresentada na **Figura 37**.

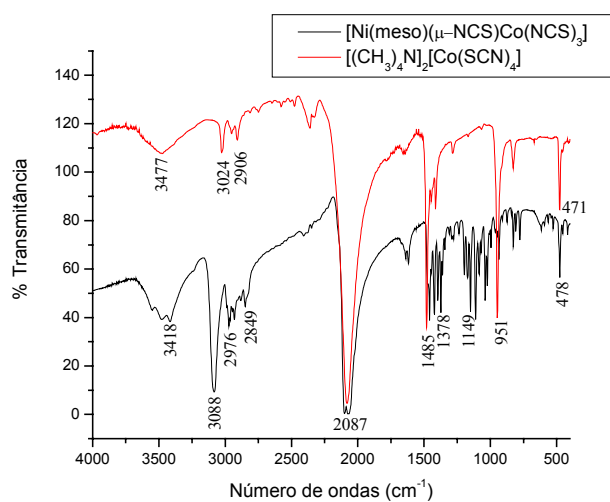


Figura 37. Espectro de IR do composto $[Ni(meso)(\mu-SCN)Co(NCS)_3]$ (**9**) e do bloco construtor $[(CH_3)_4N]_2[Co(NCS)_4]$ em KBr

No espectro de IR do produto (**9**) foram observadas bandas típicas do ligante meso: 3418 cm^{-1} (ν -NH), 1378 cm^{-1} (δ -isopropila) e em 1149 cm^{-1} (δ C-C-N) e bandas características do ligante ambidentado (NCS) em 2087 cm^{-1} , confirmando que a coordenação ao centro metálico se dá pelo átomo de N, entretanto no espectro vibracional do composto binuclear a banda em 2087 cm^{-1} é mais larga sugerindo uma quebra de simetria da ligação SCN-Co-NCS e a banda em 478 cm^{-1} é atribuída à deformação angular NCS.

A condutividade em DMF deste composto indicou um eletrólito 1:1, entretanto a proposta da análise elementar é coerente com um composto neutro binuclear. Este fato pode estar ocorrendo devido a labilidade do Co^{II} , que pode estar trocando um ligante NCS^- por uma molécula de solvente (DMF) resultando na labilização da ponte entre os centros metálicos. Outra possibilidade plausível é a formação de um complexo do tipo: $[\text{Ni}(\text{meso})][\text{Co}(\text{NCS})_4]$.

O composto (**9**) foi dissolvido em DMF e após lenta evaporação ocorreu a formação de cristais adequados à difratometria de raios-X. Como pode ser observado na **Figura 38**, ao invés de um composto binuclear ocorreu a formação de um composto mononuclear, cujas posições axiais são ocupadas pelo ligante NCS^- . A difratometria de raios-X e a condutividade molar estão coerentes com a labilidade do centro de Co^{II} . Não vamos descrever em detalhes os dados cristalográficos, porque já foram relatados na literatura⁴².

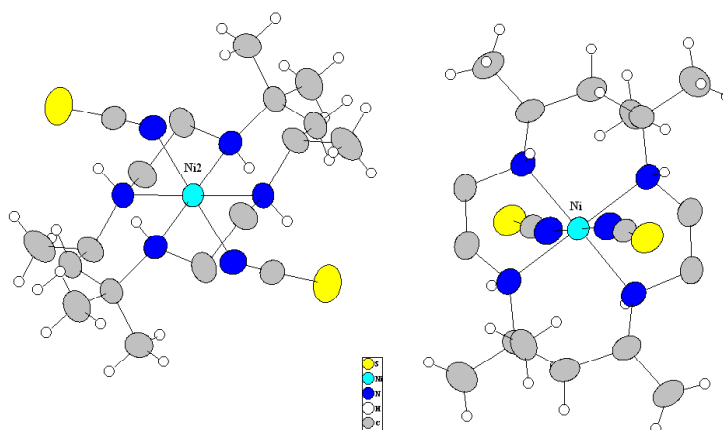


Figura 38. Difratometria de raios-X do composto $[\text{Ni}(\text{meso})(\text{NCS})_2]$

7.2.2.3 $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]\}\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (10)

No espectro do composto **(10)** (**Figura 39**) também são observadas bandas do ligante meso: 3224 $\nu(\text{NH})$, 2976 $\nu(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$, 2876 $\nu(\text{CH})$, 1462 $\delta(\text{NH})$, 1371 $\delta(\text{CNC})$, 1289 $\delta(\text{C-N-C})$, 1189 $\gamma(\text{H-C-H})$ e 824 cm^{-1} $\gamma(\text{H-C-C})$. Em 2128 cm^{-1} foi observada uma banda muito intensa atribuída aos quatro ligantes CN^- terminais e outra em 2184 cm^{-1} referente ao modo $\nu(\text{CN})$ em ponte. As bandas presentes na região de 1090-1100 cm^{-1} e na região de 620-625 cm^{-1} são características do contra-íon perclorato.

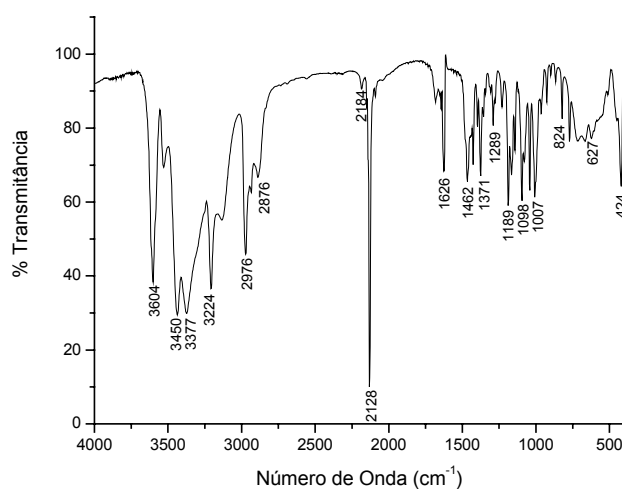


Figura 39. Espectro IR do composto $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]\}\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**10**) em KBr

7.2.2.3 $\{[Fe^{II}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})Fe^{III}(\text{CN})_5]_2\}$ (11)

O espectro vibracional do composto **(11)** (**Figura 40**) apresenta as bandas características do ligante meso: 3230 $\nu(\text{NH})$, 2962 $\nu(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$, 1464 $\delta(\text{NH})$, 1174 $\delta(\text{CNC})$. Em 2027 cm^{-1} observa-se uma banda muito intensa e larga atribuída ao $\nu(\text{CN})$. Segundo Nakagawa e Shimanouchi⁴³, as bandas $\nu(\text{FeC})$ e $\delta(\text{FeCN})$ do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ aparecem, respectivamente, em 511 e 387 cm^{-1} . Para o composto (8) a deformação $\nu(\text{FeC})$ encontra-se deslocada para número de onda maior, 549 cm^{-1} , sugerindo a formação da ponte CN^- entre os centros metálicos. A outra banda não pode ser observada devido a restrições do equipamento, cuja janela de trabalho é de 4000-400 cm^{-1} . Destacamos, também, o caráter alargado das bandas do espectro, normalmente observado em sistemas poliméricos, coerente com a proposta de um agregado polinuclear para o composto $\{[Fe^{II}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})Fe^{III}(\text{CN})_5]_2\}$.

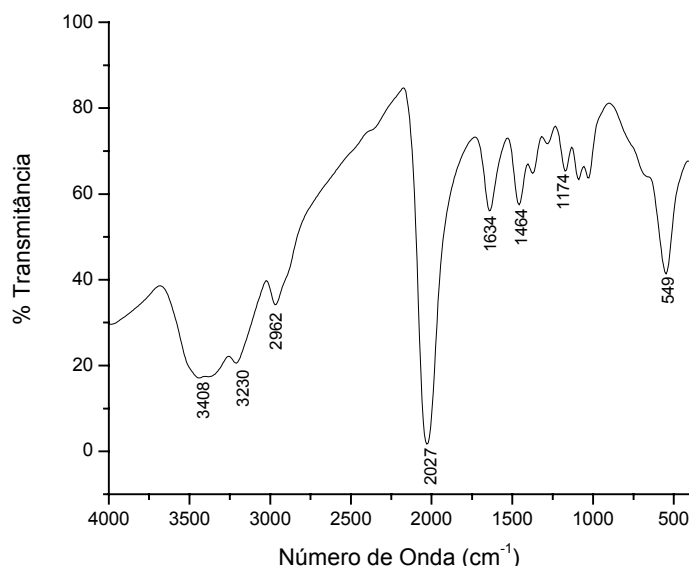


Figura 40. Espectro de IR para o composto $\{[Fe^{II}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})Fe^{III}(\text{CN})_5]_2\}$ (11)

Para os compostos polinucleares que apresentam o ligante em ponte cianeto, mudanças significativas nas bandas do estiramento $\nu(\text{CN})$ foram observadas. Para o composto binuclear $\text{K}[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{meso})(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (**8**) ocorreu um desdobramento da banda na região de $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. Para o composto trinuclear $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]\}\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**10**) nós observamos uma banda fina muito intensa em 2128 cm^{-1} e outra banda de intensidade baixa em 2184 cm^{-1} . O composto pentanuclear $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]_2\}$ (**11**) apresentou uma banda larga e intensa em 2027 cm^{-1} . O aspecto alargado das bandas reforça a proposta de um complexo polinuclear.

7.2.3 ESPECTROCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS DOS COMPOSTOS (8) a (11)

7.2.3.1 $\text{K}[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{meso})(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (**8**)

O espectro de UV-vis por reflectância difusa do composto (**8**) e dos materiais de partida são mostrados, respectivamente, nas **Figura 41 (A) e (B)**. Por comparação, a banda em 491 nm foi atribuída a uma transição de campo ligante, observada em 487 nm no complexo $[\text{Co}(\text{meso})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (linha verde). A banda centrada em 320 nm refere-se a uma transferência de carga TMLC do $\text{CN}\rightarrow\text{Co}^{\text{III}}$ (linha azul), observada em 315 nm (linha verde) no bloco construtor $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

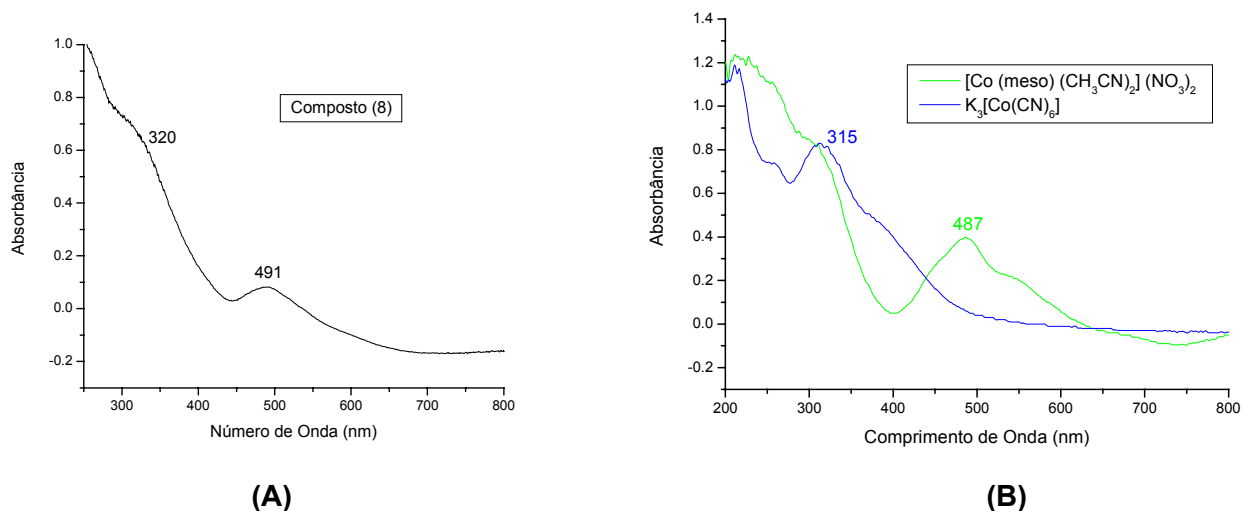


Figura 41. Espectros eletrônicos do $\text{K}[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{meso})(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (**8**) e dos materiais de partida obtidos por reflectância difusa.

7.2.3.2 $[\text{Ni}(\text{meso})(\mu\text{-SCN})\text{Co}(\text{NCS})_3]$ (**9**)

O espectro eletrônico do composto (**9**), em DMF, (**Figura 42**) apresentou a banda característica de transição interna do ligante meso em 314 nm e a banda em 625 nm, devido ao baixo valor de absorvidade molar foi atribuída à uma transição de campo ligante do centro de Co^{II} .

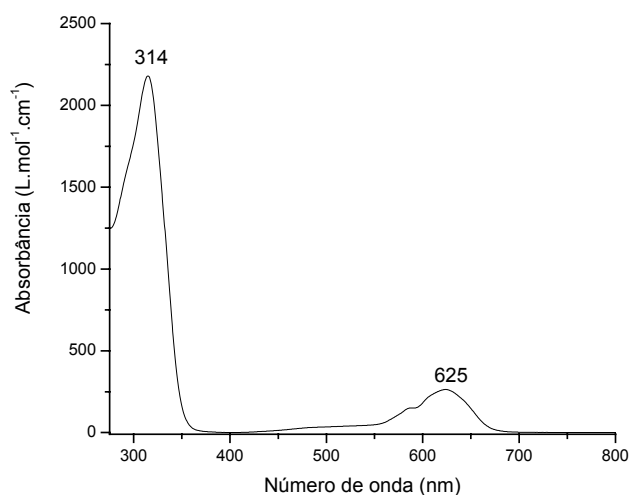


Figura 42. Espectro eletrônico do composto $[\text{Ni}(\text{meso})(\mu\text{-SCN})\text{Co}(\text{NCS})_3]$ (**9**) em DMF

7.2.3.3 $\{[Cu^{II}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-NC})Co^{III}(\text{CN})_5]\}ClO_4 \cdot H_2O$ (10)

O espectro de UV-Vis do composto **(10)** (**Figura 43 A**), em DMF, apresenta uma banda centrada em 547 nm atribuída a três transições de campo ligante do centro metálico de Cu^{II} ($\epsilon=421 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): $d_z^2(a_{1g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g})$, $d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g})$ e $d_{xz,yz}(e_g) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g})$. A banda do composto **(10)**, em 547 nm, apresenta uma energia maior do que a banda, em 587 nm, do material de partida $[Cu(\text{meso})](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ **(5)** (**Figura 43 B**), coerente com a presença do ligante de campo forte CN^- nas posições axiais. Além disso, observa-se claramente mudanças nos valores das absorvidades molares e no perfil das bandas, coerente com uma mudança no ambiente químico do íon de cobre (II).

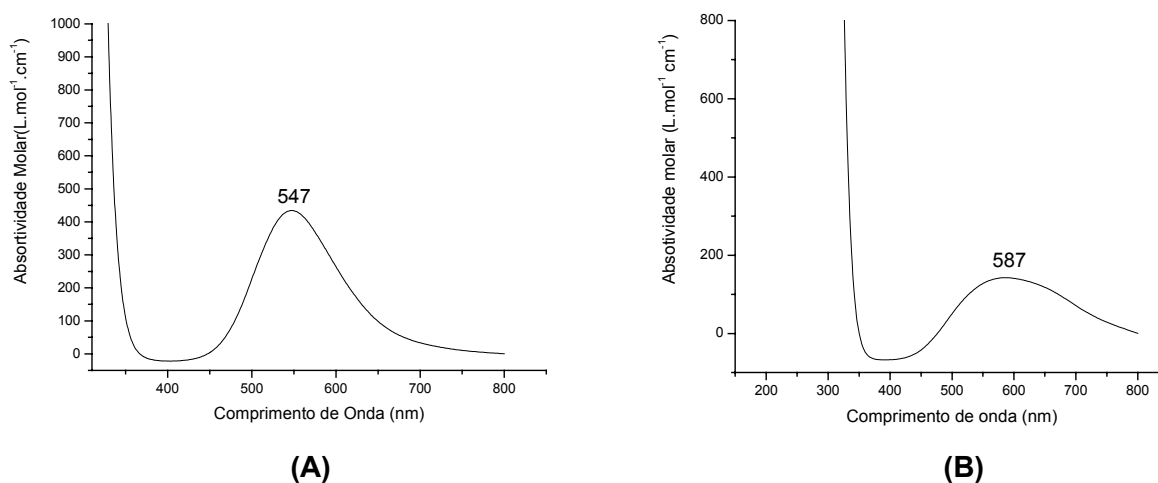


Figura 43. Espectros eletrônicos do composto $\{[Cu^{II}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-NC})Co^{III}(\text{CN})_5]\}ClO_4 \cdot H_2O$ **(A)** e do composto $[Cu(\text{meso})](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ **(B)** em DMF

7.2.3.3 $\{[Fe^{II}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})Fe^{III}(\text{CN})_5]_2\}$ (11)

O espectro eletrônico do composto **(11)** (**Figura 44**) foi feito com amostra no estado sólido devido a sua baixa solubilidade, e exibe uma banda em 849 nm que não foi observada nos espectros eletrônicos dos materiais de partida. Esta nova banda foi atribuída à transferência de carga entre os centros de metálicos de valência mista. A presença da banda de intervalência inclui o composto **(11)** dentro da classe II de Robin e Day. Existem relatos na literatura de bandas de intervalência $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$ via ponte cianeto na região de 800-900 nm^{44,45}. As bandas em 349 e 545 nm são referentes, respectivamente, a uma transição interna do ligante $\pi\text{CN}^- \rightarrow \pi^*\text{CN}^-$ e uma transferência de carga do tipo TCML $\text{CN}^- \rightarrow Fe^{III}$. As bandas localizadas na região de 216 e 256 nm foram atribuídas, tentativamente, a transições internas $\sigma \rightarrow \sigma^*$ do ligante meso.

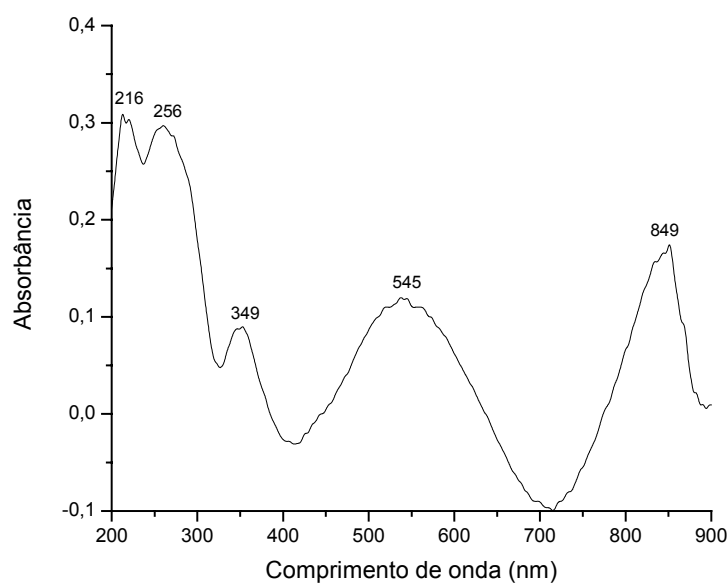


Figura 44. Espectro eletrônico do composto $\{[Fe^{II}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})Fe^{III}(\text{CN})_5]_2\}$ (11) por reflectância difusa

7.2.4 MAGNETOQUÍMICA DOS COMPOSTOS (8), (9) E (10)

Os valores de μ_{eff} dos compostos **(8)**, **(9)** e **(10)** foram obtidos com amostras no estado sólido a temperatura ambiente e estão apresentados na **Tabela 16**. Para o composto **(11)** foi realizado um estudo magnético com variação de temperatura (SQUID) que será discutido posteriormente.

Tabela 16. Valores de μ_{eff} para os produtos de (8), (9) e (10)

Composto	μ_{eff} (μ_{B})
$\text{K}[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{meso})(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (8)	3,36
$[\text{Ni}(\text{meso})(\mu\text{-SCN})\text{Co}(\text{NCS})_3]$ (9)	4,05
$\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]\}\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (10)	2,38

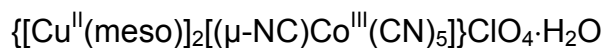
Para o composto $\text{K}[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{meso})(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ **(8)** o valor de μ_{eff} encontrado foi de 3,36 μ_{B} , valor abaixo da faixa esperada para um comportamento “spin-only” (4,30-5,20) para um sistema de Co^{II} spin-alto, indicando um certo grau de comunicação intermetálica.

No composto $[\text{Ni}(\text{meso})(\mu\text{-SCN})\text{Co}(\text{NCS})_3]$ **(9)** observa-se também a presença de um centro de Co^{II} em uma configuração d^7 spin-alto e o valor de μ_{eff} foi de 4,05 μ_{B} . Uma comparação entre os compostos **(8)** e **(9)** sugere que a comunicação intermetálica promovida pela ponte ($\mu\text{-NC}$) é mais eficiente do que a promovida pela ponte ($\mu\text{-SCN}$).

O valor de μ_{eff} igual a 2,38 μ_{B} encontrado para o composto $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]\}\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ **(10)** corresponde a dois íons de Cu^{II} independentes⁴⁶, ou seja, praticamente não há comunicação entre os centros metálicos via ponte cianeto. O valor teórico de μ_{eff} para o modelo spin-only foi calculado através da equação⁴⁷:

$\mu_{\text{eff}}^2 = \Sigma[g^2\{n \cdot S(S+1)\}]\mu_B^2$, em que g = constante giromagnética (≈ 2) e n = número de íons com spins S .

7.2.5 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) DO COMPOSTO



O espectro de RPE do composto $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]\}\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10**) em DMF a 77 K é mostrado na **Figura 45**. As quatro linhas presentes no espectro da **Figura 45** são referentes apenas aos centros metálicos de Cu^{II} ($I=3/2$), pois o centro de Co^{III} é diamagnético e portanto RPE silencioso. Os parâmetros obtidos do espectro são: $g_{\parallel} = 2,33$, $g_{\perp} = 2,01$, $A_{\parallel} = 67$ G e $A_{\perp} = 43$ G.

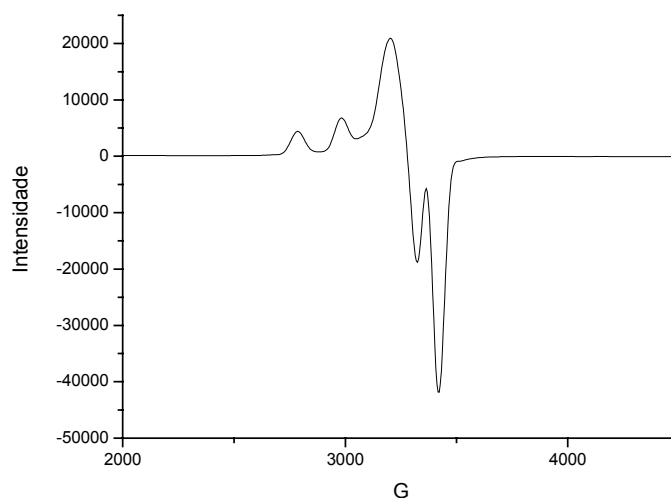


Figura 45. Espectro de RPE do composto $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]\}\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10**), em DMF a 77K, operando em banda X (9,5 GHz)

Para o íon metálico Cu^{II} , configuração d^9 , o elétron desemparelhado pode estar em um orbital d_z^2 ou em um orbital $d_{x^2-y^2}$. Para um elétron residindo em um orbital d_z^2 , $g_{\parallel} = g_e$ e $g_{\perp} = g_e + 6\lambda/\Delta E(d_{x^2-y^2} - d_z^2)$, logo $g_{\perp} > g_{\parallel}$. Por outro lado, se o elétron

desemparelhado estiver em um orbital $d_{x^2-y^2}$, $g_{//} = g_e + 8\lambda/\Delta E(d_{x^2-y^2} - d_{xy})$ e $g_{\perp} = g_e + 2\lambda/\Delta E(d_{x^2-y^2} - d_{xz}, d_{yz})$, portanto $g_{//} > g_{\perp}$.

Considerando a teoria de campo cristalino para uma configuração d^9 , em uma geometria pirâmide de base quadrada a energia do orbital $d_{x^2-y^2}$ é maior do que a energia do orbital d_z^2 , sendo assim o elétron desemparelhado reside em um orbital $d_{x^2-y^2}$. No composto **(10)**, nós observamos que $g_{//} (2,33) > g_{\perp} (2,01)^{48,49,50}$ sugerindo assim uma geometria pirâmide de base quadrada coerente com um número de coordenação igual a cinco para os centros metálicos de Cu^{II} .

7.2.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA DO COMPOSTO $\{[Cu^{II}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-NC})Co^{III}(\text{CN})_5]\}ClO_4 \cdot H_2O$

O voltamograma cíclico do composto **(10)**, em DMF, é mostrado na **Figura 46**, com uma intensa onda irreversível em $E_{pa} = 1,15$ V vs $Fe^{III}Cp/Fe^{II}Cp$ referente a descarga simultânea dos centros de cobre ($Cu^{II} \rightarrow Cu^{III} + e^-$). O conjunto de ondas observado em potenciais mais baixos foi atribuído aos processos redox do centro metálico de cobalto: um processo monoelétrônico de redução $Co^{III} \rightarrow Co^{II}$ com $E_{pc} = 0,05$ V e um par de ondas referente ao processo redox $Co^{II} \rightarrow Co^I$ com $E_{pc} = -0,49$ V.

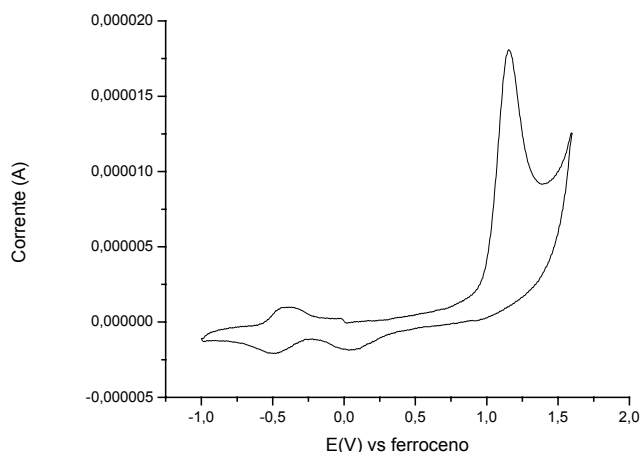


Figura 46. Voltamograma cíclico do composto $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{meso})]_2[(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]\}\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**10**), em DMF, velocidade de varredura 100 mV/s, varredura anódica, padrão interno ferroceno.

Tanto a magnetoquímica quanto a voltametria cíclica sugerem que não há comunicação significativa entre os centros metálicos no complexo (**10**). Portanto, o produto pode ser classificado como um composto Classe I da série de Robin e Day, em que somente propriedades isoladas dos centros metálicos são observadas.

7.2.7 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO COMPOSTO $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]_2\}$ (**11**)

Os espectros de Mössbauer do composto (**11**) a 80 K e a temperatura ambiente (TA) são mostrados, respectivamente, nas **Figuras 47 (A) e (B)**. Os valores de deslocamento isomérico (i.s.) e desdobramento de quadrupolo (q.s.) são mostrados na **Tabela 17**.

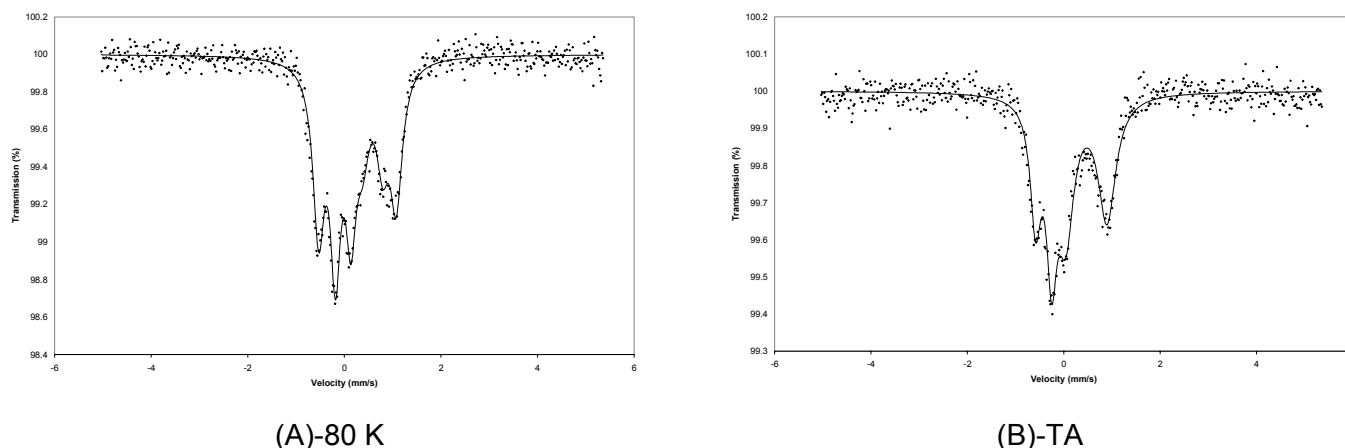


Figura 47. Espectros de Mössbauer do composto $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]_2\}$ (11), fonte ^{57}Co

Tabela 17. Valores de i.s. e q.s. do espectro de Mössbauer do composto (8). A unidade dos valores de i.s. e q.s. estão em mm/s. Erro das medidas entre ().

Temperatura = 80 K				Temperatura = 293 K			
i.s.	q.s.	%	Dubletos	i.s.	q.s.	%	Dubletos
0,24	1,59	45(2)	A	0,17	1,53	45(3)	A
0,57	0,35	15(1)	B	0,53(2)	0,32	12(2)	B
-0,04	0,33	40(2)	C	- 0,13	0,28(2)	43(3)	C

O parâmetro de deslocamento isomérico (i.s.) é proporcional à densidade eletrônica dos elétrons s. No íon metálico Fe^{3+} , há uma densidade menor de elétron 3d e, portanto uma blindagem menos eficiente dos elétrons s. Nesta situação, ocorre um aumento da densidade eletrônica s quando comparado com o padrão de ferro metálico. O aumento da densidade eletrônica s no núcleo de ^{57}Fe é responsável pelo deslocamento químico negativo (tabela 17)⁴⁷. Para o centro metálico de Fe^{2+} , a

blindagem dos elétrons s é mais eficiente e, portanto não observamos um i.s. negativo.

O duplete **A** foi atribuído a dois centros de Fe^{II} spin baixo e com um número de coordenação igual a cinco coerente com o alto valor de q.s.=1,59 que indica baixa simetria sobre o centro metálico.

O duplete **B** refere-se a um centro de Fe^{II} spin baixo hexacoordenado. O mesmo valor de i.s. é observado tanto para o composto **(2)** (mononuclear) quanto para o composto **(11)** sugerindo assim a presença do ligante meso na posição equatorial e ligantes axiais conferindo ao centro metálico uma geometria octaédrica distorcida.

O singlete **C** trata-se de duas espécies de Fe^{III} spin-baixo em uma simetria Oh. Às vezes, centros de Fe^{III} spin-baixo apresentam uma forte dependência de q.s. com variação de temperatura. Este comportamento não foi observado para o composto **(11)** e nem para outros compostos relatados na literatura⁵¹, como por exemplo, Al[Fe(CN)₆]: 80 K, i.s. = - 0.07; q.s. = 0.28; 300 K, i.s. = - 0.13; q.s. = 0.24 mms⁻¹.

Todas as atribuições feitas são coerentes com um complexo pentanuclear altamente simétrico, em que unidades [Fe(CN)₆]³⁺ interligam-se, via pontes cianeto, a unidades [Fe(meso)]²⁺ em uma proporção de 2:3 resultando em um composto neutro, cuja geometria otimizada é mostrada na **Figura 48** e na **Tabela 18** são mostrados alguns ângulos e comprimentos de ligação.

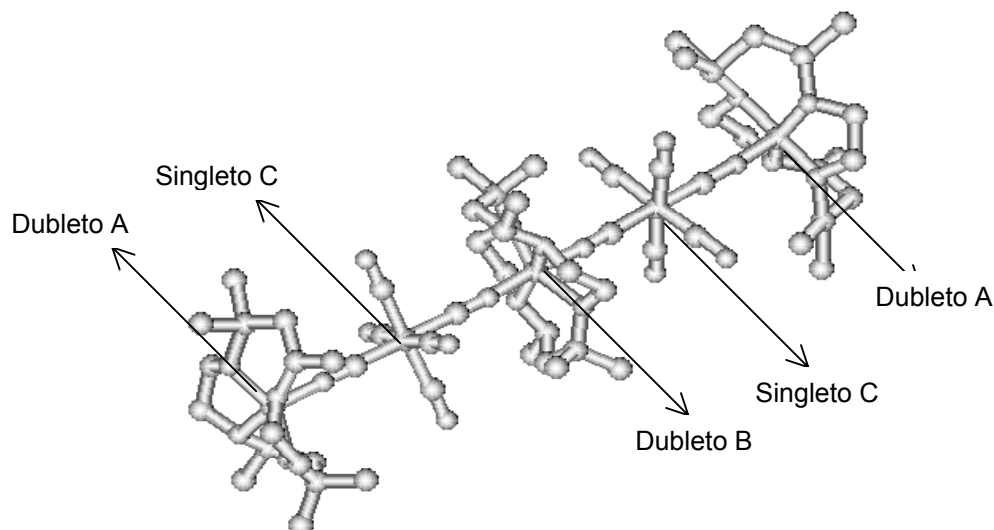


Figura 48. Geometria Otimizada do composto $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]_2\}$ (11)

Tabela 18. Ângulos e comprimentos de ligação da geometria otimizada do composto (11)

	Å		°	
Fe---Fe	4,9441	Fe-C≡N	178,89	
Fe-C _{axial}	1,8919	Fe-N≡C	179,05	
Fe-C _{equat}	1,8992	C-Fe-C	179,22	
Fe-N _{ax} (mesocentral)	1,8434	N _{ax} -Fe-N _{ax}	174,89	
Fe-N _{ax} (mesoterm)	1,8287			
Fe-N _{eq} (mesocentral)	1,9171			
Fe-N _{eq} (mesoterm)	1,8969			

A cadeia se estende em apenas uma direção do espaço caracterizando um polímero de coordenação 1D, com base nos ângulos de ligação, todos bem próximos de 180°. A distância da ligação Fe-Fe de 4,944 Å é semelhante a outras distancias de ligação M-M encontradas na literatura⁵², mostrando a forte interação do ligante cianeto com os centros metálicos.

7.2.8 ESTUDOS DE MAGNETOQUÍMICA COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA PARA O COMPOSTO $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]_2\}$ (11)

As propriedades magnéticas do composto $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]_2\}$ (11) foram conduzidas entre 2-290 K e utilizando um campo magnético externo de 1000 Oe. Como observado na **Figura 49**, o gráfico de χ vs T indica claramente um comportamento antiferromagnético, com uma temperatura de Néel de 70 K.

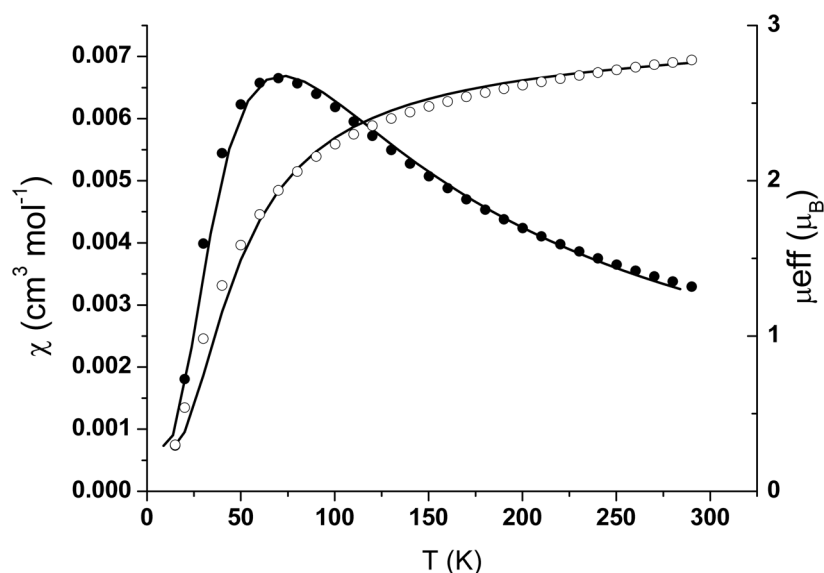


Figura 49. Os gráficos de μ_{eff} (●) e χ (○) vs temperatura para o composto $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]_2\}$ (11) em um campo magnético aplicado de 1000 Oe. As linhas preenchidas representam os melhores ajustes para os dados obtidos experimentalmente, com os seguintes parâmetros: $J = -44 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,34$, $\rho = 1,5\%$ e $\theta = -6,2 \text{ K}$.

O decréscimo do valor de μ_{eff} com abaixamento da temperatura⁵³, $2,78 \mu_{\text{B}}$ em 290 K e $0,30 \mu_{\text{B}}$ em 15 K, sugeri também um comportamento antiferromagnético entre os spins eletrônicos dos centros de Fe^{III} (**Figura 49**).

Os dados experimentais foram simulados utilizando o modelo isotrópico Heisenberg-Dirac-van Vleck com o Hamiltoniano $H = -2JS_1 \cdot S_2$, variando J, g, ρ (impurezas residuais paramagnéticas) e θ . Os melhores ajustes representados pelas

linhas preenchidas da **Figura 49** geraram os seguintes valores: $J = -44 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,34$, $\rho = 1,5\%$ e $\theta = -6,2 \text{ K}$. O valor negativo para o parâmetro θ é coerente com o comportamento antiferromagnético observado para este composto. A constante de acoplamento antiferromagnética de -44 cm^{-1} , pode ser justificada pela presença dos orbitais degenerados, d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} , do centro de Fe^{III} spin-baixo que acoplam com os orbitais π do ligante cianeto.

Um outro fator que contribui para o antiferromagnetismo do composto **(11)** é a não ortogonalidades dos orbitais magnéticos dos centros de Fe (II) spin-baixo (d^6 , t_{2g}^6) e de Fe (III) spin-baixo (d^5 , t_{2g}^5). Além disso, a linearidade da cadeia polimérica (geometria otimizada) promove uma maior interação entre os orbitais favorecendo uma interação antiferromagnética⁵⁴.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os complexos mononucleares de Fe^{II}, Cu^{II}, Co^{II} e Ni^{II} com o ligante macrocíclico meso foram sintetizados e caracterizados por vários métodos físicos de análise. Estes compostos foram utilizados como materiais de partida para a síntese de compostos bi-, tri- e pentanucleares, em que os centros metálicos são mediados pelo ligante ambidentado CN⁻ proveniente dos blocos construtores K₃[Fe(CN)₆] e o K₃[Co(CN)₆]. Os produtos obtidos foram K[(CH₃CN)Co^{II}(meso)(μ-CN)Co^{III}(CN)₅] (**8**), {[Cu^{II}(meso)]₂[(μ-CN)Co^{III}(CN)₅]}ClO₄·H₂O (**10**) e o {[Fe^{II}(meso)]₃[(μ-CN)Fe^{III}(CN)₅]₂} (**11**).

Apesar da análise elementar satisfatória, a unidade binuclear do composto [Ni(meso)(μ-SCN)Co(NCS)₃] (**9**) sofre dissociação em solução, como demonstraram as análises de difratometria de raios-X e a condutividade molar. A oxidação do centro de Co^{II} → Co^{III} poderia minimizar a reação de dissociação da ponte μ-SCN.

Estes resultados mostram que a rota sintética híbrida é uma opção viável para a obtenção de composto polinucleares com potencialidade na área de magnetos moleculares.

Como extensão deste trabalho, a obtenção de monocristais dos compostos (**8**), (**10**) e (**11**) juntamente com o estudo do efeito da temperatura sobre as suas propriedades magnéticas poderão fornecer um melhor entendimento da comunicação intermetálica e da potencialidade de aplicação destes compostos como magnetos moleculares.

Outros íons metálicos de transição, especialmente vanádio e molibdênio, poderão ser empregados para a síntese de complexos monucleares com o ligante meso. A utilização destes complexos conectados a hexacianometalatos surge como

uma estratégia para a obtenção de magnetos moleculares em potencial. Outra perspectiva interessante é a utilização de blocos construtores do tipo, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-/4-}$. Geralmente, compostos polinucleares com estes octacianomolibdatos exibem estados fundamentais com altos valores de spin⁵⁵, larga anisotropia e vigorosa relaxação de sua magnetização (histerese).

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COEY, J. M. D.; Magnetism in future. **J. Magn. Magn. Mater.**, vol. 226-230, p. 2107-2112, 2001.
2. MILLER, J. S.; Organometallic- and Organic-Based Magnets: New Chemistry and New Materials for the New Millennium. **Inorg. Chem.**, vol. 39, p. 4392-4408, 2000.
3. HARMAN, P.; MITTON, S.; Cambridge Scientific Minds. **Cambridge University Press**, p. 1-19, 2002.
4. GILBERT, W.; **De Magnete**. Dover Publications, New York, 1958.
5. MROZINSKI, J.; New Trends of Molecular Magnetism. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 249, p. 2534-2548, 2005.
6. SESSOLI, R.; GATTESCHI, D.; CANESCHI, A.; NOVAK, M. A.; Magnetic bistability in a metal-ion cluster. **Nature**, p. 141-143, 1993
7. FERBINTENU, M.; MIYASAKA, H.; WERNSDORFER, W.; NAKATA, K.; SUGIURA, K.; YAMASHITA, M.; COULON, C.; CLÉRAC, R.; Single-Chain Magnet (NEt₄)[Mn₂(5-MeOSalen)₂Fe(CN)₆] Made of Mn^{III}-Fe^{III}-Mn^{III} Trinuclear Single-Molecule Magnet with an S_T=9/2 Spin Ground State. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 127, p. 3090-3099, 2005.
8. MILLER, J.S.; EPSTEIN, A.J.; REIFF, W.M.; Ferromagnetic Molecular Charge-Transfer Complexes. **Chem. Rev.**, vol. 8, p. 201-220, 1988.
9. SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; **Química Inorgânica**, 3 ed., p. 668-669, 2003.
10. GATTESCHI, D.; CARRETA, P.; LASCIALFARI, A.; Molecular magnets and magnetic nanoparticles: new opportunities for μ SR investigations. **Physica B**, vol. 289-290, p. 94-105, 2000.

11. ENTLEY, W.R.; GIROLAMI, G. S.; New three-dimensional ferrimagnet materials: $K_2Mn[Mn(CN)_6]$, $Mn_3[Mn(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$, and $CsMn[Mn(CN)_6] \cdot 1/2 H_2O$. **Inorg. Chem.**, vol. 33, p. 5165-5166, 1994.
12. BUSCHMANN, W.E.; MILLER J.S.; Magnetic Ordering and Spin-Glass Behaviour in First-Row Transition Metal Hexacyanomanganate (IV) Prussian Blue Analogues. **Inorg. Chem.**, vol. 119, p. 2411-2421, 2000.
13. ENTLEY, W.R.; TREADWAY, C.R.; WILSON, S.R.; The hexacyanotitanate ion: Synthesis and crystal structure of $[NEt_4]_3[Ti(CN)_6] \cdot 4 MeCN$. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 119, p. 6251-6258, 1997.
14. GADET, V.; MALLAH, T.; VERDAGUER, M.; High- T_c Molecular-Based Magnets: A Ferromagnetic Bimetallic Chromium(III)-Nickel(II) Cyanide with $T_c=90$ K. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 114, p. 9213-9214, 1992.
15. HOLMES, S. M.; GIROLAMI, G. S.; Sol-Gel Synthesis of $KV^{II}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 2H_2O$: A Crystalline Molecule-Based Magnet with a Magnetic Ordering Temperature above $100^\circ C$. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 121, p. 5593-5594, 1999.
16. SESSOLI, R.; TSAI, H. L.; SCHAKE, A. R.; WANG, S.; VINCENT, J. B.; FOLTING, K.; GATTESCHI, D.; CHRISTON, G.; HENDRICKSON, D. N.; High-Spin Molecules: $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 115, p. 1804-1816, 1993.
17. ANDERSON, H. L.; MARTIN, S. J.; BRADLEY, D. D. C.; **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**; p. 655, 1994
18. HANACK, M.; POLLEY, R.; Synthesis of (2,3-Naphthalocyaninato) ruthenium (II) and reactions with Bidentate Ligands. **Inorg. Chem.**, vol.33, p. 3201-3204, 1994.

19. BERNHARDT, P. V.; MARTINEZ, M.; The first Structurally Characterized Discrete Dinuclear μ -Cyano Hexacyanoferrate Complex. **Inorg. Chem.**, vol. 38, p. 424-425, 1999.
20. BERNHARDT, P. V.; BOZOGLIÁN, F.; GONZÁLEZ, G.; MARTINEZ, M.; MACPHERSON, B. P.; SIENRA, B.; Dinuclear Cyano-Bridged $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ Complexes as Precursors for Molecular Mixed-Valence Complexes of Higher Nuclearity. **Inor. Chem.**, vol. 45, p. 74-82, 2006.
21. BERNHARDT, P. V.; BOZOGLIÁN, F.; MARTINEZ, M.; MACPHERSON, B. P.; Molecular mixed-valence cyanide bridged $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ complexes. **Coor. Chem. Rev.**, vol. 249, p. 1902-1916, 2005.
22. SHEN, X.; LI, B.; ZOU, J.; HU, J.; XU, Z.; The first cyano-bridged heptanuclear $\text{Mn}(\text{III})_6\text{Fe}(\text{III})$ cluster: crystal structure and magnetic properties of $[\{\text{Mn}(\text{salen})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_6 \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Molecular Structure**, vol. 657, p. 325-331, 2003.
23. COLACIO, E.; DOMÍNGUEZ-VERA, J. M.; GHAZI, M.; KIVEKAS, R.; KLINGA, M.; MORENO, J.M.; A cyano bridged iron(III) linear chain with alternating $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$ - $\text{Fe}(\text{cyclam})$ (cyclam= 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) units and unexpected ferromagnetic behaviour. **Chem. Commun.**, p.1071-1072, 1998.
24. KOU, H. Z.; ZHOU, B. C.; LIAO, D. Z.; WANG, R. J.; LI, Y.; From One-dimensional Chain to Pentanuclear Molecule. Magnetism of Cyano-Bridged $\text{Fe}(\text{III})\text{-Ni}(\text{II})$ Complexes. **Inorg. Chem.**, vol. 41, p. 6887-6891, 2002.
25. CURTIS, N. F.; Some cyclic tetra-amines and their Metal-ion Complexes. Part I. Two isomeric Hexamethyltetra-azacyclotetradecanes and their Copper (II) and Nickel (II) Complexes. **J.Chem. Soc.**, p. 2644-2650, 1964.
26. (a) WARNER, L. G.; ROSE, N. J.; BUSCH; A proton Magnetic Resonance Study of the Stereochemistry of a Macrocyclic Schiff Base-Amine Complex of Nickel

- (II). **J. Am. Chem. Soc.**, p. 6938-6946, 1968. (b) POON, C. K.; CHE, C. M.; Structural and Mechanistic Studies of Coordination Compounds. 27. Synthesis and Characterization of Some Trans Ruthenium(III) Complexes with Four Different Saturated Macrocyclic Quadridentate Secondary Amines. **Inorg. Chem.**, p. 1640-1643, 1981.
27. STADLER, E.; Estudos de Reatividade de Complexos Macrocíclicos de Ferro (II). **Tese de Doutorado**. São Paulo, p. 37-39, 1988.
28. PROTASIEWYCK, G. M.; **Tese de Mestrado**. Curitiba, p. 30, 2005.
29. SABATINI, A.; BERTINI, I.; Infrared Spectra between 100 and 2500 cm^{-1} of Some Complex Metal Cyanates, Thiocyanates, and Selenocyanates. **Inorg. Chem.**, vol. 4, p. 959-961, 1965.
30. BIGELOW, H.; Potassium Hexacyanocobaltate (III). **Inorganic Synthesis**, vol. 04, p. 225, 1960.
31. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; Identificação de compostos orgânicos. **Guanabara Koogan AS**, Rio de Janeiro, 1979.
32. HAINES, R. I.; HUTCHINGS, D. R.; Synthesis and X-ray Crystal Structure of Meso-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-1,8-di-(1-methyl-naphthalene). **Molecules**, vol. 8, p. 243-250, 2003.
33. CHATLAS, J.; IMPERT, O.; KATAFIAS, A.; KITA, P.; WRZESZCZ, G.; ERIKSEN, J.; MONSTED, O.; MILLS, A.; Kinetics and Mechanism of a macrocyclic chromium (III) complex oxidation to chromium (IV) by Hexacyanoferrate (III) in strongly alkaline media. **Trans. Met. Chem.**, vol. 29, p. 634-643, 2004.
34. VASILEVKIS, J.; OLSON, D. C.; Cyclic Amine Complexes of Cobalt (I), -(II), -(III). Electrochemistry, Preparation and Properties. **Inorg. Chem.**, vol. 10, p. 1228-1235, 1971.

35. (a) KIMURA, E.; KODAMA, M.; MACHIDA, R.; ISHIZU, K.; A New Piridyl-Containing Pentaaza Macrocyclic Ligand. Stabilization in Aqueous Solutions of the Iron (II) Complex and Its Dioxygen Adduct. **Inorg. Chem.**, vol. 21, p. 595-602, 1982. (b) FORSHEY, P.A.; KUWANA, T.; Electrochemical and Spectral Speciation of Iron Tetrakis(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin in Aqueous Media. **Inorg. Chem.**, vol. 20, p. 693-700, 1981.
36. BLAAUW, R.; KINGMA, I. E.; WERNER, W. L. J.; MOLOWIEC, S.; VAN DER BAAN, J. L.; BAIT, S.; BICKELHAUPT, F.; BOLSTER, W. G.; KLUMPP, G. W.; Intramolecularly alkylated Cosalen Complexes: thermolysis and photolysis of coenzyme B₁₂ models with a cobalt-to-ligand carbon bridged. **Inorg. Chim. Acta**, vol. 269, p. 203, 1998.
37. RAIMONDI, A. C.; Complexos Macrocíclicos Tetraiminodifenólicos de Vanádio e Ferro: Síntese e Caracterização estrutural, Espectroscópica e Eletroquímica, **Tese de Mestrado**, UFPR, Curitiba, 2002.
38. ISHIRUJI, F. H. O.; NUNES, F. S.; EVANS, D. J.; HASEGAWA, T.; Synthesis, characterization, and crystal structure of an iron (II) 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane macrocyclic complex. **J. Chem. Cryst.**, vol. 36, p. 365-369, 2006
39. ISHIRUJI, F. H. O.; NUNES, F. S.; A comprehensive electronic structure description of a bis-cyano tetraazamacrocyclic cobalt (III) complex. **Spectrochim. Acta A**, *on line*, DOI: 10.1016/j.saa.2006.11.06, 2006.
40. BASU, P.; Use of Spectroscopy in Elucidating Electronic Structure of Paramagnetic Transition Metal Complexes. **J. Chem. Ed.**, vol. 78, p. 667, 2001.

41. CASTELLÓ, R. A.; MAC-COLL, C. P.; EGEN, N. B.; HAIM, A.; The Synthesis of the Cyano-Bridged Binuclear Complex μ -Cyano-pentacyanopentaammine-dicobaltate (III, III). **Inorg. Chem.**, vol. 8, p. 699-702, 1969.
42. COLACIO, E.; DOMINGUEZ-VERA, J. M.; ESCUER, A.; KIVEVAS, R.; MARTTI, K.; ROMEROSA, A.; Crystal Structure of $[\text{Ni}(\text{CTH})(\text{NCS})_2]$ with linearly and nonlinearly coordinated isothiocyanate groups. **Acta Scandinavica**, vol. 50, p. 178-180, 1996.
43. GOU, S.; RENZ, F.; FUKUDA, Y.; LINERT, W.; Cyano-bridged dinuclear iron complexes in different oxidation states. **Inorg. Chim. Acta**, vol. 287, p. 95-100, 1999.
44. DIAZ, C.; ARANCIBIA, A.; The cyanide ligand as an efficient bridge in mixed-valence complexes. **Inorg. Chim. Acta**, vol. 269, p. 246-252, 1998.
45. SHENG, T.; VAHRENKAM, H.; Cyanide bridge hexanuclear iron complexes. **Inorg. Chim. Acta**, vol. 357, p. 2121-2124, 2004.
46. MONDAL, N.; DEY, D. K.; MITRA, S.; VOLKER, G.; Synthesis and characterization of cyano-bridged polynuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmpn})_2]_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ and trinuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmpn})_2]_2[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ complexes. **Polyhedron**, vol. 20, p. 607-613, 2001.
47. KUMAR, A.; YUSUF, S.M.; Structural and magnetic properties of $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. **Phys. Rev. B**, vol. 71, p. 054414-1, 2005.
48. CHANDRA, S.; GUPTA, N.; GUPTA, R.; Novel copper (II) homobinuclear macrocyclic complexes: voltammetry, biological properties and spectral studies. **Spectrochim. Acta A**, vol. 63, p. 587-593, 2006.
49. DEEPALATHA, S.; RAO, P.S.; VENKATESAN, R.; Spectroscopic and Electrochemical Studies of Hetero-Bimetallic Complexes with Schiff's base ligand. **Spectrochim. Acta Part A**, vol. 64, p. 823-829, 2006.

50. BALAMURUGAN, R.; PALANIANVADAR, M.; HALCROW, M.A.; Copper (II) Complexes of Sterically Hindered Schiff Base Ligands: Synthesis, Structure, Spectra and Electrochemistry. **Polyhedron**, vol. 25, p. 1077-1088, 2006,
51. GREENWOOD, N. N.; GIBB, T. C.; **Mossbauer Spectroscopy**, 1971.
52. (a) NI, Z.; KOU, H. Z.; ZHAO, Y. H.; ZHENG, L.; WANG, R. J.; CUI, A. L.; SATO, O.; $[\text{Fe}(\text{bpd})(\text{CN})_2]^-$ as a Versatile Building Block for the Design of Novel Low-Dimensional Heterobimetallic Systems: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Cyano-Bridged $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ Complexes $[(\text{bpd})^{2-} = 1,2\text{-Bis}(\text{pyridine-2-carboxamido})\text{benzenate}]$, **Inorg. Chem.**, vol. 44, p. 2050-2059, 2005. (b) NI, Z.; KOU, H. Z.; ZHAO, Y. H.; ZHENG, L.; WANG, R. J.; CUI, A. L.; SATO, O.; Assembly of Azido- or Cyano-Bridged Binuclear Complexes Containing the Bulky $[\text{Mn}(\text{phen})_2]^{2+}$ Building Block: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties, **Inorg. Chem.**, vol. 44, p. 4728-4736, 2005.
53. MUKHERJEE, P. S.; MAJI, T. K.; MALLAH, T.; ZANGRANDO, E.; RANDACCIO, L.; CHAUDHURI, N. R.; A novel bimetallic alternating chain: synthesis, crystal structure and magnetic study. **Inorg. Chim. Acta**, vol. 315, p. 249-253, 2001.
54. MIYASAKA, H.; TAKAHASHI, H.; MADANBASHI, T.; SUGIURA, K.; CLÉRAC, R.; NOJORI, H.; Cyano-Bridged $\text{Mn}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Cr}$) Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. **Inorg. Chem.**, vol. 44, p. 5969-5671, 2005.
55. SIEKLUCKA, B.; PODGAJNY, R.; PRZYCHODZEN, P.; KORZENIAK, T.; Engineering of octacyanometalate-based coordination networks towards functionality. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 249, p. 2203-2221, 2005.

**ANEXO. DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA [Fe (meso)
(CH₃CN)₂] (ClO₄)₂·CH₃CN(2)**

EXPERIMENTAL DETAILS

A. Crystal Data

Empirical Formula	C ₂₄ H ₄₈ Cl ₂ Fe N ₈ O ₈
Formula Weight	703.45
Crystal Color, Habit	violet, needle
Crystal Dimensions	0.3 x 0.3 x 0.2 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	primitive
Lattice Parameters	$a = 10.139(1) \text{ \AA}$ $b = 12.237(1) \text{ \AA}$ $c = 13.311(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 99.542(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 1628.6(3) \text{ \AA}^3$
Space Group	P 2 ₁ /n
Z value	2
d_{calc}	1.435 g/cm ³
F_{000}	744
$\mu(0.71073 \text{ \AA radiation})$	0.68 cm ⁻¹

B. Intensity Measurements

Diffractometer	Bruker-Siemens SMART CCD
Radiation	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ graphite monochromated
Exposure Time	10 seconds per frame.
Scan Type	ω (0.3 degrees per frame)
θ_{max}	25.72°
Data Collection Temperature	133 K
No. of Reflections Measured	Total: 7368 Unique: 2832 ($R_{\text{int}} = 0.0391$)
Corrections	Lorentz-polarization Absorption: $T_{\text{max}} = 0.87$ $T_{\text{min}} = 0.65$

C. Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct (SHELXS-97)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function Minimized	$\Sigma w(F_o ^2 - F_c ^2)^2$

Least Squares Weighting scheme	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0629P)^2+0.7216P]$ where
$P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
Anomalous Dispersion	All non-hydrogen atoms
No. Observations ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	2302
No. Variables	209
Reflection/Parameter Ratio	13.55
Residuals: R_1 ; wR_2	0.0410; 0.1104
Goodness of Fit Indicator (S)	1.037
Max Shift/Error in Final Cycle	0.002
Maximum peak in Final Diff. Map	0.42 e ⁻ /Å ³
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.77 e ⁻ /Å ³

Table 1. Atomic coordinates, U_{iso}/U_{eq} , and occupancy for (2)

atom	x	y	z	U_{eq}	occ
Fe1	0.0000	0.0000	0.5000	0.012(1)	1
Cl1	-0.1967(1)	0.2588(1)	0.8093(1)	0.022(1)	1
O1	-0.3320(2)	0.2405(2)	0.7594(2)	0.035(1)	1
O2	-0.1049(2)	0.2312(2)	0.7411(2)	0.034(1)	1
O3	-0.1693(2)	0.1921(2)	0.8996(2)	0.032(1)	1
O4	-0.1807(2)	0.3726(2)	0.8373(2)	0.033(1)	1
N1	0.1650(2)	0.0951(2)	0.5278(2)	0.014(1)	1
N2	-0.1057(2)	0.1428(2)	0.5028(2)	0.015(1)	1
N3	-0.0040(2)	-0.0132(2)	0.6440(2)	0.015(1)	1
N4	0.1615(3)	0.4971(2)	0.6251(2)	0.041(1)	1
C1	0.1220(2)	0.2030(2)	0.5611(2)	0.018(1)	1
C2	-0.0088(2)	0.2316(2)	0.4935(2)	0.018(1)	1
C3	-0.2452(2)	0.1618(2)	0.4440(2)	0.016(1)	1
C4	-0.3269(2)	0.0569(2)	0.4520(2)	0.018(1)	1
C5	-0.2839(2)	-0.0481(2)	0.4044(2)	0.016(1)	1
C6	-0.2444(3)	0.1924(2)	0.3331(2)	0.020(1)	1
C7	-0.3124(3)	0.2549(2)	0.4948(2)	0.022(1)	1
C8	-0.4007(2)	-0.1291(2)	0.3862(2)	0.022(1)	1
C9	-0.0115(2)	-0.0209(2)	0.7287(2)	0.017(1)	1
C10	-0.0137(3)	-0.0335(2)	0.8373(2)	0.026(1)	1
C11	0.0515(3)	0.4995(2)	0.6322(2)	0.029(1)	1
C12	-0.0898(3)	0.5029(2)	0.6410(2)	0.036(1)	1
H1	0.191(2)	0.105(2)	0.470(2)	0.009(6)	1
H2	-0.119(2)	0.1402(19)	0.561(2)	0.008(7)	1
H1A	0.1890	0.2580	0.5546	0.021	1
H1B	0.1098	0.1999	0.6318	0.021	1
H2A	-0.0425	0.3006	0.5146	0.022	1
H2B	0.0045	0.2385	0.4232	0.022	1
H4A	-0.3266	0.0427	0.5238	0.021	1
H4B	-0.4187	0.0718	0.4213	0.021	1
H5	-0.2581	-0.0300	0.3386	0.019	1

H6A	-0.2015	0.2620	0.3301	0.030	1
H6B	-0.3347	0.1966	0.2975	0.030	1
H6C	-0.1964	0.1379	0.3019	0.030	1
H7A	-0.2643	0.3218	0.4900	0.033	1
H7B	-0.3118	0.2376	0.5652	0.033	1
H7C	-0.4030	0.2635	0.4610	0.033	1
H8A	-0.3760	-0.1912	0.3493	0.033	1
H8B	-0.4774	-0.0942	0.3474	0.033	1
H8C	-0.4216	-0.1527	0.4505	0.033	1
H10A	-0.0566	-0.1011	0.8490	0.039	1
H10B	-0.0621	0.0262	0.8607	0.039	1
H10C	0.0763	-0.0338	0.8739	0.039	1
H12A	-0.1430	0.4999	0.5743	0.054	1
H12B	-0.1086	0.5695	0.6741	0.054	1
H12C	-0.1110	0.4416	0.6804	0.054	1

U_{eq} is defined as one third of the orthogonalized U_{ij} tensor

Table 2. Anisotropic Displacement Parameters for (2)

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe1	0.011(1)	0.015(1)	0.010(1)	-0.001(1)	0.001(1)	-0.001(1)
Cl1	0.019(1)	0.028(1)	0.019(1)	-0.005(1)	0.002(1)	0.000(1)
O1	0.019(1)	0.047(1)	0.034(1)	0.004(1)	-0.006(1)	-0.008(1)
O2	0.029(1)	0.047(1)	0.029(1)	-0.009(1)	0.012(1)	0.007(1)
O3	0.033(1)	0.037(1)	0.023(1)	0.003(1)	-0.002(1)	0.002(1)
O4	0.043(1)	0.027(1)	0.031(1)	-0.010(1)	0.014(1)	-0.006(1)
N1	0.013(1)	0.019(1)	0.011(1)	0.000(1)	0.002(1)	-0.001(1)
N2	0.013(1)	0.022(1)	0.010(1)	-0.001(1)	0.001(1)	0.000(1)
N3	0.011(1)	0.015(1)	0.018(1)	-0.003(1)	0.001(1)	-0.001(1)
N4	0.045(2)	0.042(2)	0.032(2)	0.005(1)	-0.001(1)	0.000(1)
C1	0.015(1)	0.017(1)	0.021(1)	-0.004(1)	0.003(1)	-0.003(1)
C2	0.017(1)	0.015(1)	0.023(2)	-0.001(1)	0.005(1)	0.001(1)
C3	0.014(1)	0.019(1)	0.015(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.005(1)
C4	0.013(1)	0.023(1)	0.016(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.001(1)
C5	0.014(1)	0.019(1)	0.013(1)	0.002(1)	0.000(1)	-0.001(1)
C6	0.019(1)	0.024(1)	0.016(1)	0.004(1)	-0.001(1)	0.001(1)
C7	0.018(1)	0.024(1)	0.024(2)	-0.002(1)	0.002(1)	0.005(1)
C8	0.017(1)	0.026(2)	0.021(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	-0.004(1)
C9	0.014(1)	0.019(1)	0.020(2)	-0.003(1)	0.004(1)	0.001(1)
C10	0.032(2)	0.033(2)	0.014(1)	0.002(1)	0.004(1)	0.000(1)
C11	0.045(2)	0.020(2)	0.019(2)	0.000(1)	-0.001(1)	0.002(1)
C12	0.044(2)	0.036(2)	0.027(2)	-0.002(1)	0.006(2)	0.003(1)

The general temperature factor expression:

$$\exp(-2\pi^2(a^*U_{11}h^2 + b^*U_{22}k^2 + c^*U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl))$$

Table 3. Bond Lengths (Å) for (2)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Fe1	N3	1.931(2)	Fe1	N3 ¹	1.931(2)
Fe1	N1	2.022(2)	Fe1	N1 ¹	2.022(2)
Fe1	N2	2.054(2)	Fe1	N2 ¹	2.054(2)
Cl1	O1	1.439(2)	Cl1	O3	1.440(2)
Cl1	O4	1.443(2)	Cl1	O2	1.444(2)
N1	C1	1.482(3)	N1	C5 ¹	1.496(3)
N1	H1	0.86(3)	N2	C2	1.484(3)
N2	C3	1.516(3)	N2	H2	0.80(3)
N3	C9	1.146(3)	N4	C11	1.135(4)
C1	C2	1.515(3)	C1	H1A	0.9700
C1	H1B	0.9700	C2	H2A	0.9700
C2	H2B	0.9700	C3	C6	1.524(3)
C3	C7	1.540(3)	C3	C4	1.541(3)
C4	C5	1.528(3)	C4	H4A	0.9700
C4	H4B	0.9700	C5	N1 ¹	1.496(3)
C5	C8	1.532(3)	C5	H5	0.9800
C6	H6A	0.9600	C6	H6B	0.9600
C6	H6C	0.9600	C7	H7A	0.9600
C7	H7B	0.9600	C7	H7C	0.9600
C8	H8A	0.9600	C8	H8B	0.9600
C8	H8C	0.9600	C9	C10	1.458(4)
C10	H10A	0.9600	C10	H10B	0.9600
C10	H10C	0.9600	C11	C12	1.458(5)
C12	H12A	0.9600	C12	H12B	0.9600
C12	H12C	0.9600			

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

¹ -x,-y,-z+1

Table 4. Bond Angles (°) for (2)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N3	Fe1	N3 ¹	180.0	N3	Fe1	N1	91.11(9)
N3 ¹	Fe1	N1	88.89(9)	N3	Fe1	N1 ¹	88.89(9)
N3 ¹	Fe1	N1 ¹	91.11(9)	N1	Fe1	N1 ¹	180.00(9)
N3	Fe1	N2	87.50(9)	N3 ¹	Fe1	N2	92.50(9)
N1	Fe1	N2	85.73(8)	N1 ¹	Fe1	N2	94.27(8)
N3	Fe1	N2 ¹	92.50(9)	N3 ¹	Fe1	N2 ¹	87.50(9)
N1	Fe1	N2 ¹	94.27(8)	N1 ¹	Fe1	N2 ¹	85.73(8)
N2	Fe1	N2 ¹	180.00(12)	O1	Cl1	O3	109.50(12)
O1	Cl1	O4	109.11(13)	O3	Cl1	O4	109.47(13)

O1	Cl1	O2	109.69(13)	O3	Cl1	O2	109.68(13)
O4	Cl1	O2	109.37(12)	C1	N1	C5 ¹	114.26(19)
C1	N1	Fe1	106.97(14)	C5 ¹	N1	Fe1	116.66(15)
C1	N1	H1	107.2(16)	C5 ¹	N1	H1	105.1(16)
Fe1	N1	H1	106.0(16)	C2	N2	C3	114.74(19)
C2	N2	Fe1	105.47(15)	C3	N2	Fe1	124.50(15)
C2	N2	H2	109.2(18)	C3	N2	H2	102.1(18)
Fe1	N2	H2	98.9(18)	C9	N3	Fe1	177.4(2)
N1	C1	C2	107.49(19)	N1	C1	H1A	110.2
C2	C1	H1A	110.2	N1	C1	H1B	110.2
C2	C1	H1B	110.2	H1A	C1	H1B	108.5
N2	C2	C1	108.0(2)	N2	C2	H2A	110.1
C1	C2	H2A	110.1	N2	C2	H2B	110.1
C1	C2	H2B	110.1	H2A	C2	H2B	108.4
N2	C3	C6	112.52(19)	N2	C3	C7	109.3(2)
C6	C3	C7	108.5(2)	N2	C3	C4	107.60(19)
C6	C3	C4	111.2(2)	C7	C3	C4	107.7(2)
C5	C4	C3	118.6(2)	C5	C4	H4A	107.7
C3	C4	H4A	107.7	C5	C4	H4B	107.7
C3	C4	H4B	107.7	H4A	C4	H4B	107.1
N1 ¹	C5	C4	109.28(19)	N1 ¹	C5	C8	111.7(2)
C4	C5	C8	110.1(2)	N1 ¹	C5	H5	108.5
C4	C5	H5	108.5	C8	C5	H5	108.5
C3	C6	H6A	109.5	C3	C6	H6B	109.5
H6A	C6	H6B	109.5	C3	C6	H6C	109.5
H6A	C6	H6C	109.5	H6B	C6	H6C	109.5
C3	C7	H7A	109.5	C3	C7	H7B	109.5
H7A	C7	H7B	109.5	C3	C7	H7C	109.5
H7A	C7	H7C	109.5	H7B	C7	H7C	109.5
C5	C8	H8A	109.5	C5	C8	H8B	109.5
H8A	C8	H8B	109.5	C5	C8	H8C	109.5
H8A	C8	H8C	109.5	H8B	C8	H8C	109.5
N3	C9	C10	176.8(3)	C9	C10	H10A	109.5
C9	C10	H10B	109.5	H10A	C10	H10B	109.5
C9	C10	H10C	109.5	H10A	C10	H10C	109.5
H10B	C10	H10C	109.5	N4	C11	C12	179.8(4)
C11	C12	H12A	109.5	C11	C12	H12B	109.5
H12A	C12	H12B	109.5	C11	C12	H12C	109.5
H12A	C12	H12C	109.5	H12B	C12	H12C	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

¹ -x,-y,-z+1

Table 6. Torsion Angles (°) for (2)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
N3	Fe1	N1	C1	-72.76(16)	N3 ¹	Fe1	N1	C1	107.24(16)
N1 ¹	Fe1	N1	C1	177(6)	N2	Fe1	N1	C1	14.65(16)
N2 ¹	Fe1	N1	C1	-165.35(16)	N3	Fe1	N1	C5 ¹	56.58(17)
N3 ¹	Fe1	N1	C5 ¹	-123.42(17)	N1 ¹	Fe1	N1	C5 ¹	-54(6)
N2	Fe1	N1	C5 ¹	144.00(18)	N2 ¹	Fe1	N1	C5 ¹	36.00(18)
N3	Fe1	N2	C2	106.84(16)	N3 ¹	Fe1	N2	C2	73.16(16)
N1	Fe1	N2	C2	15.54(16)	N1 ¹	Fe1	N2	C2	-164.46(16)
N2 ¹	Fe1	N2	C2	-178.00(12)	N3	Fe1	N2	C3	-117.35(19)
N3 ¹	Fe1	N2	C3	62.65(19)	N1	Fe1	N2	C3	151.3(2)
N1 ¹	Fe1	N2	C3	-28.7(2)	N2 ¹	Fe1	N2	C3	-42.2(3)
N3 ¹	Fe1	N3	C9	-126(92)	N1	Fe1	N3	C9	143(4)
N1 ¹	Fe1	N3	C9	-37(4)	N2	Fe1	N3	C9	58(4)
N2 ¹	Fe1	N3	C9	-122(4)	C5 ¹	N1	C1	C2	-172.5(2)
Fe1	N1	C1	C2	-41.8(2)	C3	N2	C2	C1	176.7(2)
Fe1	N2	C2	C1	-42.5(2)	N1	C1	C2	N2	57.4(3)
C2	N2	C3	C6	50.8(3)	Fe1	N2	C3	C6	-81.5(2)
C2	N2	C3	C7	-69.8(3)	Fe1	N2	C3	C7	157.86(17)
C2	N2	C3	C4	173.5(2)	Fe1	N2	C3	C4	41.2(3)
N2	C3	C4	C5	-64.1(3)	C6	C3	C4	C5	59.5(3)
C7	C3	C4	C5	178.2(2)	C3	C4	C5	N1 ¹	77.2(3)
C3	C4	C5	C8	-159.7(2)	Fe1	N3	C9	C10	157(3)

¹ Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

¹ -x,-y,-z+1