

RAFAEL BLOCK SAMULEWSKI

**COMPLEXOS MACROCÍCLICOS POLINUCLEARES MEDIADOS  
POR PONTE CIANETO. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÕES EM QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.**

CURITIBA  
MARÇO - 2011

RAFAEL BLOCK SAMULEWSKI

**COMPLEXOS MACROCÍCLICOS POLINUCLEARES MEDIADOS  
POR PONTE CIANETO. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÕES EM QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.**

Dissertação apresentada como requisito de avaliação parcial para a concessão do grau de Mestre em Química, na área de concentração de Química Inorgânica, pelo Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes

CURITIBA  
MARÇO - 2011

TERMO DE APROVAÇÃO

**COMPLEXOS MACROCÍCLICOS POLINUCLEARES MEDIADOS POR PONTE  
CIANETO. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES EM QUÍMICA  
SUPRAMOLECULAR**

por

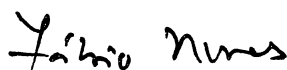
**RAFAEL BLOCK SAMULEWSKI**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química.

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang  
Dep. de Química – UFSM



Profª Drª Sueli Maria Drechsel  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 25 de março de 2011.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Souza Nunes, pela oportunidade de trabalhar no seu grupo de pesquisa desde a graduação, pela confiança depositada durante todo o trabalho de mestrado e por sua dedicação como orientador.

Agradeço a todos aqueles que dispensaram alguns momentos da atenção para discutir comigo assuntos acadêmicos dos mais variados e, com isso, despertaram-me o senso crítico e científico.

Agradeço a todos os amigos que fiz durante toda a jornada acadêmica, desde os personagens das conversas de corredor aos amigos que ficarão para toda a vida.

Agradeço a todos os professores que contribuíram de alguma forma para minha formação acadêmica: Professora Sueli Maria Drechsel pela leitura e correção do projeto e do relatório e pelo aceite do convite para participar desta defesa; Professora Shirley Nakagaki e Professor Márcio Peres de Araújo pela arguição e pelas contribuições ofertadas como membros da banca de qualificação; Professores Flávio Matsumoto, Herbert Winnischofer, João Batista Marques Novo e Patrício Peralta-Zamora pelas contribuições junto às disciplinas ministradas; Professora Jaísa Fernandes Soares pelo companheirismo nas noites de trabalho e pelas diversas conversas científicas.

Agradeço ao Professor Ernesto Schulz Lang, da UFSM, pelo aceite em participar da banca de defesa deste projeto e pela parceria durante todo o mestrado nas análises cristalográficas, juntamente com o Doutorando Rafael Stieler.

Agradeço ao Professor Ronny da Rocha Ribeiro por todo o companheirismo, pelas análises e discussões de RPE e pela contribuição junto à disciplina ministrada; ao Professor Henrique Heisi Toma, do IQ-USP pelas inúmeras análises elementares; à Professora Maria da Graça Fialho Vaz, da UFF-RJ e ao Professor Giordano Poneti, do LAMM-Italy, pelas contribuições com as análises de magnetização com variação de temperatura; ao Professor David Evans, do John Innes Centre-UK, pelas análises e discussões sobre Mössbauer; à Professora Liliana Miraconi pela disposição do equipamento para eletroquímica; ao Professor Otaciro Rangel Nascimento, do IF-USP/São Carlos, pelas análises de RPE em banda Q.

Agradeço aos meus colegas do grupo de pesquisa Julio, Ellery, Graça, Ângela, Leandro e Heron por todo o apoio e ajuda na caminhada deste projeto; a todos os colegas e amigos do Laboratório de BioInorgância pela ajuda nas análises, empréstimo de materiais, discussões, festas e pelo apoio durante o dia a dia de trabalho.

Agradeço ao Departamento de Química da UFPR pela cessão do espaço físico e pela ajuda de todo o corpo docente e discente para minha formação acadêmica; ao Programa de Pós-Graduação em Química pelo auxílio e pela luta por mais espaço e mais recurso para a pesquisa.

Agradeço a CAPES, ao CNPq e à Fundação Araucária pelos projetos de fomento aprovados e pela bolsa concedida, muito importantes para a conclusão deste trabalho.

Um agradecimento especial aos meus amigos de toda hora Kulik, Degas, Otávio, Julio, Hud, André, Bauru, Gabriel, Fran, Daniel e Revers, principalmente pela inserção de ânimo nas horas difíceis.

Por último, e não por isso de menor importância, de uma maneira especial agradeço meus pais João e Sueli, minha irmã Simone e minha namorada Aline por toda contribuição com paciência e carinho durante toda a carreira acadêmica, e até antes dela, sendo a principal fonte de energia e inspiração para o trabalho.

Dedico esta dissertação,  
de maneira especial,  
em memória da Bapka  
Rosália Samulewski

## ÍNDICE

ÍNDICE .....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIV
ÍNDICE DE ESQUEMAS .....	XVI
ÍNDICE DE SIGLAS.....	XVII
RESUMO.....	XVIII
ABSTRACT .....	XIX
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. A Química Supramolecular .....	1
1.2. Os Cianometalato-complexos .....	3
1.3. Complexos Macrocíclicos aliados a cianometalato-complexos .....	6
1.4. O Ligante tetraiminodifenólico .....	11
2. Objetivos.....	16
2.1. Objetivo Geral.....	16
2.2. Ojetivos Específicos .....	16
3. Parte Experimental .....	17
3.1. Condições de atmosfera inerte .....	17
3.2. Reagentes e solventes .....	17
3.3. Instrumental.....	18
3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho .....	18
3.3.2. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS).....	18
3.3.3. Análise elementar .....	18
3.3.4. Difratomia de Raio X de monocristal.....	18
3.3.5. Voltametria cíclica e Espectroeletróquímica .....	19
3.3.6. Medidas de magnetismo molecular .....	19
3.3.7. Ressonância Magnética Nuclear .....	19
3.3.8. Ressonância Paramagnética Eletrônica .....	19
4. Sínteses .....	21
4.1. Síntese do aldeído 2,6-diformil-4-metilfenol.....	21
Etapa 1 – Síntese do diálcool 4-metil-2,6-dihidroxitilfenol .....	21
Etapa 2 – Proteção do grupo fenólico .....	21
Etapa 3 – Oxidação dos grupos hidroximetila .....	22
Etapa 4 – Desesterificação do dialdeído .....	23

4.2.	Síntese dos complexos macrocíclicos precursores.....	23
4.2.1.	Síntese do complexo macrocíclico mononuclear de Chumbo [Pb(tidf-H <sub>2</sub> )](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O.....	24
4.2.2.	Síntese do complexo macrocíclico binuclear de Magnésio [Mg <sub>2</sub> (tidf)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O.....	24
4.3.	Síntese do complexo macrocíclico binuclear de cobre(II) [Cu <sub>2</sub> (tidf)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].	25
4.4.	Síntese do complexo macrocíclico binuclear de cobalto(II) [Co <sub>2</sub> (tidf)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].	26
4.5.	Síntese do complexo pentanuclear [{Cu <sub>2</sub> (tidf)(H <sub>2</sub> O)} <sub>2</sub> (μ-CN) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>4</sub> ].12H <sub>2</sub> O...	26
4.6.	Síntese do complexo trinuclear [Cu <sub>2</sub> (tidf)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO].H <sub>2</sub> O .....	27
4.7.	Síntese do complexo trinuclear [Cu <sub>2</sub> (tidf)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][Ni(CN) <sub>4</sub> ].	27
5.	Resultados e Discussão .....	28
5.1.	Análise Elementar (%CHN) .....	28
5.2.	Caracterização do dialdeído precursor 2,6-diformil-4-metilfenol.....	28
5.2.1.	Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor 2,6-diformil-4-metilfenol .....	28
5.2.2.	Espectros de RMN do precursor 2,6-diformil-4-metilfenol.....	29
5.3.	Caracterização do complexo macrocíclico precursor binuclear de magnésio.....	32
5.3.1.	Espectroscopia na região do infravermelho do complexo [Mg <sub>2</sub> (tidf)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O .....	32
5.3.2.	Espectroscopia de RMN dos complexos de partida [Pb(tidf-H <sub>2</sub> )](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O e [Mg <sub>2</sub> (tidf)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O.....	33
5.3.3.	Espectros de absorção na região do UV-VIS dos complexos de partida [Pb(tidf-H <sub>2</sub> )](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O e [Mg <sub>2</sub> (tidf)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O.....	38
5.4.	Caracterização dos complexos binucleares de cobre(II) e cobalto(II) .....	39
5.4.1.	Difratometria de Raios X de monocristal dos complexos [Co <sub>2</sub> (tidf)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] e [Cu <sub>2</sub> (tidf)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].	39
5.4.2.	Espectroscopia na região do infravermelho dos complexos [Co <sub>2</sub> (tidf)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] e [Cu <sub>2</sub> (tidf)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].	43
5.4.3.	Espectroscopia na região do UV-Visível dos complexos [Co <sub>2</sub> (tidf)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] e [Cu <sub>2</sub> (tidf)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].	44
5.4.4.	Espectroeletrólítica do complexo [Co <sub>2</sub> (tidf)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	45
5.4.5.	Magnetoquímica do complexo [Co <sub>2</sub> (tidf)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	48
5.4.6.	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica do complexo binuclear de cobre(II) [Cu <sub>2</sub> (tidf)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].	50
5.5.	Complexos polinucleares.....	55
5.5.1.	Difratometria de Raios X de monocristal dos complexos polinucleares .....	56
5.5.2.	Espectroscopia na região do infravermelho dos complexos polinucleares..	62



5.5.3.	Espectroscopia na região do UV-Visível dos complexos polinucleares.....	65
5.5.4.	Espectroscopia Mössbauer dos complexos $[\{Cu_2(tidf)(OH_2)\}_2\mu-$ $(CN)_2\{Fe(CN)_4\}].12H_2O$ e $[Cu_2(tidf)(H_2O)_2][Fe(CN)_5NO].H_2O$ .....	70
5.5.5.	Medidas magnéticas dos complexos polinucleares.....	73
5.5.6.	Ressonância Paramagnética Eletrônica dos Complexos Polinucleares .....	75
6.	Conclusão e Considerações Finais.....	78
7.	Referências Bibliográficas .....	79
ANEXO I.....		90
Demonstração da construção do diagrama de desdobramento dipolar para caracterização por Ressonância Paramagnética Eletrônica dos complexos de cobre(II), tendo como base os Hamiltonianos de Troca e de Campo Zero.....		90
ANEXO II.....		93
Dados cristalográficos refinados para o complexo $[Cu_2(tidf)(ClO_4)_2(H_2O)_2]$ .....		93
ANEXO III.....		99
Dados cristalográficos refinados para o complexo $[Co_2(tidf)(ClO_4)_2(H_2O)_2]$ .....		99
ANEXO IV.....		105
Dados cristalográficos refinados para o complexo $[\{Cu_2(tidf)(OH_2)\}_2(\mu-$ $CN)_2\{Fe(CN)_4\}].12H_2O$ .....		105
ANEXO V.....		111
Dados cristalográficos refinados para o complexo $[Cu_2(tidf)(H_2O)_2][Fe(CN)_5NO].H_2O$		111
ANEXO VI.....		118
Dados cristalográficos refinados para o complexo $[Cu_2(tidf)(H_2O)_2][Ni(CN)_4]$ .....		118

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> Padrão de intercalação de metaloporfirinas condutoras. Ao lado o esquema do ângulo de rotação entre duas camadas.....	<b>02</b>
<b>FIGURA 2.</b> Esquema de Interações C-H... $\pi$ e $\pi$ ... $\pi$ em sistemas [MX <sub>2</sub> (HPz) <sub>4</sub> ] (M = Co, Ni; X = NCS, N <sub>3</sub> ).....	<b>02</b>
<b>FIGURA 3.</b> Representação de espaçamento dos íons Fe <sup>III</sup> na estrutura do Azul da Prússia e dos estados de spin.....	<b>03</b>
<b>FIGURA 4.</b> Representação dos acoplamentos: antiferromagnético - acima - (sobreposição não ortogonal) e ferromagnéticos - abaixo - (sobreposição ortogonal)..	<b>04</b>
<b>FIGURA 5.</b> Esquema de transferência eletrônica induzida pela irradiação de luz monocromática.....	<b>05</b>
<b>FIGURA 6.</b> Estrutura ORTEP do complexo L <sub>1</sub> Co <sup>III</sup> -NC-Fe <sup>II</sup> (CN) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> .....	<b>06</b>
<b>FIGURA 7.</b> Representação ORTEP da estrutura cristalina do complexo [(H <sub>2</sub> O)(salen)Mn <sup>III</sup> ( $\mu$ -NC)] <sub>6</sub> Fe <sup>III</sup> ] <sup>3+</sup> . (salen = salicilaldeidoetilenodiamina; apenas os átomos doadores do ligante salen estão representados).....	<b>07</b>
<b>FIGURA 8.</b> Representação ORTEP do composto [Fe(cyclam)] [Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ].6H <sub>2</sub> O.....	<b>08</b>
<b>FIGURA 9.</b> Representação da cela unitária estendida do complexo polimérico {[Mn <sup>III</sup> (cyclam)(m-CN) <sub>2</sub> Cr <sup>III</sup> (CN) <sub>4</sub> ]H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> .....	<b>08</b>
<b>FIGURA 10.</b> Esquerda: Estrutura estendida da cadeia polimérica do complexo [Cu(meso)] <sub>3</sub> [Co(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> .9H <sub>2</sub> O. Direita: Gráfico de susceptibilidade magnética do complexo.....	<b>09</b>
<b>FIGURA 11.</b> Geometria otimizada do complexo {[Fe <sup>II</sup> (meso)] <sub>3</sub> [( $\mu$ -NC)Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> e dependência da susceptibilidade molar e do momento magnético efetivo com a temperatura. A linha cheia refere-se ao ajuste teórico com valor de J = -44 cm <sup>-1</sup> .....	<b>10</b>
<b>FIGURA 12.</b> Representação da estrutura cristalina do complexo trinuclear [(dohpn)(Cu <sup>II</sup> ( $\mu$ -NC)) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> ] e a variação da susceptibilidade molar com a temperatura e da magnetização com o campo magnético aplicado.....	<b>11</b>
<b>FIGURA 13.</b> Estrutura do ligante tidf.....	<b>12</b>
<b>FIGURA 14.</b> Reprerentação da estrutura cristalina do complexo {[Ni <sub>6</sub> ([22]-	<b>13</b>

HMTADO)<sub>3</sub>(CN)<sub>4</sub>][Ni(CN)<sub>4</sub>].5H<sub>2</sub>O.8CH<sub>3</sub>OH}<sub>n</sub> sem H<sub>2</sub>O e CH<sub>3</sub>OH.....

**FIGURA 15.** Representação do cátion {[Ni<sub>6</sub>([22]-HMTADO)<sub>3</sub>(CN)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. Cada ligante macrocíclico é representado por A, A' e B, diferenciados pelo tipo da geometria dos centros metálicos e pelo arranjo espacial na célula ( A sequência A-B-A' é a representação da estrutura cristalina referenciada na Figura 14)..... **13**

**FIGURA 16.** Representação ORTEP do complexo polimérico [Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>(tidf)]<sub>3</sub>[Co<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>].6MeOH.2DMF<sub>n</sub> e sua estrutura estendida no plano *bc*..... **14**

**FIGURA 17.** Representação ORTEP e representação estendida simplificada da estrutura do complexo [Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>(tidf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O..... **15**

**FIGURA 18.** Espectro de absorção na região do infravermelho do 2,6-diformil-4-metilfenol..... **29**

**FIGURA 19.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do precursor 2,6-diformil-4-metilfenol em CDCl<sub>3</sub>..... **30**

**FIGURA 20.** Espectros de <sup>13</sup>C-RMN (acima) e DEPT-135 (abaixo) referentes ao precursor 2,6-diformil-4-metilfenol em CDCl<sub>3</sub>..... **31**

**FIGURA 21.** Espectro de absorção na região do infravermelho do [Mg<sub>2</sub>(tidf)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O..... **32**

**FIGURA 22.** Espectro de absorção na região do infravermelho (a) [Mg<sub>2</sub>(tidf)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O e (b) 2,6-diformil-4-metilfenol..... **33**

**FIGURA 23.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do complexo template de partida [Pb(tidf-H<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O em DMSO-d<sub>6</sub>. (Os números da figura correlacionam os sinais dos Hidrogênios com a estrutura mostrada na Tabela 4)..... **34**

**FIGURA 24.** Espectro de <sup>13</sup>C-RMN (acima) e DEPT-135 (abaixo) referentes ao complexo template de partida [Pb(tidf-H<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O em DMSO-d<sub>6</sub>..... **35**

**FIGURA 25.** Espectro de <sup>13</sup>C-RMN (acima) e DEPT-135 (abaixo) referentes ao complexo template de partida [Mg<sub>2</sub>(tidf)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O em DMSO-d<sub>6</sub>..... **37**

**FIGURA 26.** Espectros de absorção na região do UV-VIS dos complexos de partida [Pb(tidf-H<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O(b) e [Mg<sub>2</sub>(tidf)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O(a) em metanol..... **38**

**FIGURA 27.** Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo [Co<sub>2</sub>(tidf)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]..... **39**

<b>FIGURA 28.</b> Estrutura estendida do complexo $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ao longo do plano BC.....	<b>41</b>
<b>FIGURA 29.</b> Representação ORTEP do complexo $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	<b>41</b>
<b>FIGURA 30.</b> Espectro vibracional dos complexos (A) $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (B) $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	<b>43</b>
<b>FIGURA 31.</b> À esquerda: o espectro de absorção na região do UV-Vis do $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ em diferentes concentrações: (a) $1,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $2,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . À direita: absorvidade molar calculada das bandas.....	<b>44</b>
<b>FIGURA 32.</b> À esquerda: espectro de absorção na região do UV-Vis do $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ em diferentes concentrações: (a) $1,53 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . À direita: absorvidade molar calculada das bandas.....	<b>45</b>
<b>FIGURA 33.</b> Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ em acetonitrila.....	<b>46</b>
<b>FIGURA 34.</b> Espectroeletrólise do complexo em acetonitrila, com força iônica $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{TBAPF}_6$ , vs $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ( $0,503 \text{ V}$ vs EPH).....	<b>47</b>
<b>FIGURA 35.</b> Orbitais de fronteira e representação das transições TCML $d_\pi(\text{Co}^{\text{II}}) \rightarrow p_\pi \text{ tidf}$ (LUMO) e $d_\pi(\text{Co}^{\text{II}}) \rightarrow p_\pi \text{ tidf}$ (LUMO+1).....	<b>47</b>
<b>FIGURA 36.</b> Susceptibilidade magnética do complexo $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ em função da temperatura. A linha vermelha é a melhor adaptação da curva experimental. ....	<b>48</b>
<b>FIGURA 37.</b> (A) Espectro experimental de Ressonância Paramagnética Eletrônica do complexo $[\text{Cu}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (mononuclear) em $77\text{K}$ (—) e simulação (—). (B) Espectro experimental do complexo $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ em temperatura ambiente. O retângulo compreende o sinal de um resíduo mononuclear.....	<b>51</b>
<b>FIGURA 38.</b> Espectro dipolar Experimental de pó a temperatura ambiente(—), Simulado (—) e Residual (—) do complexo $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ em banda Q.....	<b>52</b>
<b>FIGURA 39.</b> Magnetização do complexo binuclear obtida pela dupla integração do espectro de RPE em função da temperatura. A curva em vermelho corresponde ao ajuste utilizado-se o modelo de Bleaney-Bowers.....	<b>53</b>
<b>FIGURA 40.</b> Esquerda: Representação ORPET do complexo $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)]_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Direita: Representação dos átomos de	<b>57</b>

cobre(II) e ferro(II) na célula unitária .....	
<b>FIGURA 41.</b> Arquitetura supramolecular unidimensional do complexo pentanuclear $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}].12\text{H}_2\text{O}$ na direção “a” da célula unitária.....	<b>58</b>
<b>FIGURA 42.</b> Esquerda: Representação ORPET do complexo $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].\text{H}_2\text{O}$ . Direita: Representação dos átomos de cobre(II) e ferro(II) na célula unitária.....	<b>59</b>
<b>FIGURA 43.</b> Arquitetura tridimensional do complexo $\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].\text{H}_2\text{O}$ .	<b>60</b>
<b>FIGURA 44.</b> Esquerda: Representação ORPET do complexo $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Direita: Representação dos átomos de cobre(II) e níquel(II) na célula unitária.....	<b>60</b>
<b>FIGURA 45.</b> Arquitetura bidimensional do complexo $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .....	<b>61</b>
<b>FIGURA 46.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}].12\text{H}_2\text{O}$ e principais modos vibracionais.....	<b>63</b>
<b>FIGURA 47.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].\text{H}_2\text{O}$ e principais modos vibracionais.....	<b>64</b>
<b>FIGURA 48.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ e principais modos vibracionais.....	<b>65</b>
<b>FIGURA 49.</b> Espectro eletrônico de reflectância difusa do complexo $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}].12\text{H}_2\text{O}$ comparado com seus precursores.....	<b>66</b>
<b>FIGURA 50.</b> Diferentes esferas de coordenação dos complexos $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}].12\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>67</b>
<b>FIGURA 51.</b> Diagrama de desdobramento de campo cristalino: (a) $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}].12\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>67</b>
<b>FIGURA 52.</b> Espectro eletrônico de reflectância difusa do complexo $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].\text{H}_2\text{O}$ comparado com seus precursores.....	<b>68</b>
<b>FIGURA 53.</b> Espectro eletrônico de reflectância difusa do complexo $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ comparado com seus precursores.....	<b>68</b>
<b>FIGURA 54.</b> Esquema de desdobramento cristalino dos centros de cobre(II) nos complexos (a) $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].\text{H}_2\text{O}$ e	<b>69</b>

[Cu<sub>2</sub>(tidf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Ni(CN)<sub>4</sub>].....

**FIGURA 55.** Espectro Mössbauer do complexo

[{Cu<sub>2</sub>(tidf)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-CN)<sub>2</sub>{Fe(CN)<sub>4</sub>}].12H<sub>2</sub>O a 80 K..... **71**

**FIGURA 56.** Espectro Mössbauer do complexo [Cu<sub>2</sub>(tidf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO].H<sub>2</sub>O..... **72**

**FIGURA 57.** Susceptibilidade Magnética Molar ( $\chi_M$ ) e  $\chi_M T$  versus a temperatura:

Legenda: [{Cu<sub>2</sub>(tidf)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-CN)<sub>2</sub>{Fe(CN)<sub>4</sub>}].12H<sub>2</sub>O (complexo 1) /

[Cu<sub>2</sub>(tidf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Ni(CN)<sub>4</sub>] (complexo 2) / [Cu<sub>2</sub>(tidf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO].H<sub>2</sub>O

(complexo 3)..... **74**

**FIGURA 58.** Espectros de RPE de banda X dos complexos polinucleares e do complexo binuclear de cobre(II). O retângulo indica o sinal de impurezas

paramagnéticas..... **76**

**FIGURA 59.** Espectro de RPE em banda Q do complexo [Cu<sub>2</sub>(tidf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Ni(CN)<sub>4</sub>]..... **77**

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>TABELA 1.</b> Valores experimentais (exp.) e calculados (calc.) para os diferentes compostos sintetizados.....	<b>28</b>
<b>TABELA 2.</b> Deslocamentos químicos e valores de integração referente ao espectro de $^1\text{H}$ -RMN do aldeído 2,6-diformil-4-metilfenol.....	<b>30</b>
<b>TABELA 3.</b> Deslocamentos referentes aos espectros de $^{13}\text{C}$ -RMN e DEPT-135 do aldeído 2,6-diformil-4-metilfenol em $\text{CDCl}_3$ .....	<b>31</b>
<b>TABELA 4.</b> Atribuições do espectro de $^1\text{H}$ -RMN do complexo template de partida $[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>34</b>
<b>TABELA 5.</b> Atribuições dos espectros de $^{13}\text{C}$ -RMN e DEPT-135 do complexo template de partida $\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>36</b>
<b>TABELA 6.</b> Comparação dos valores de deslocamento químico do precursores 2,6-diformil-4-metilfenol e os complexos template de partida $[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>37</b>
<b>TABELA 7.</b> Valores de absorvidade molar das bandas atribuídas para os complexos de partida $[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>38</b>
<b>TABELA 8.</b> Dados cristalográficos e as principais distâncias e ângulos de ligação do complexo $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ colocar virgulas.....	<b>39</b>
<b>TABELA 9.</b> Representação estrutural, dados cristalográficos e principais distâncias e ângulos de ligação do complexo $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	<b>42</b>
<b>TABELA 10.</b> Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	<b>44</b>
<b>TABELA 11.</b> Parâmetros da simulação do espectro de EPR do complexo mononuclear em 77 K.....	<b>51</b>
<b>TABELA 12.</b> Os valores simulados dos tensores giromagnéticos $g$ e Desdobramento de campo Zero D para o complexo $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	<b>52</b>
<b>TABELA 13.</b> Principais distâncias e ângulos de ligação do complexo $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}]. 12\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>57</b>

<b>TABELA 14.</b> Principais distâncias e ângulos de ligação do complexo [Cu <sub>2</sub> (tidf)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO].H <sub>2</sub> O .....	<b>59</b>
<b>TABELA 15.</b> Principais distâncias e ângulos de ligação do complexo [Cu <sub>2</sub> (tidf)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][Ni(CN) <sub>4</sub> ].....	<b>61</b>
<b>TABELA 16.</b> Comparação entre os comprimentos de ligação entre os centros de cobre e os átomos doadores no plano equatorial do ligante tidf.....	<b>67</b>
<b>TABELA 17.</b> Valores calculados dos parâmetros para o complexo [Cu <sub>2</sub> (tidf)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][Ni(CN) <sub>4</sub> ].....	<b>77</b>



## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>ESQUEMA 1.</b> Equações redox do mecanismo de formação do complexo $[L_1Co^{III}-NC-Fe^{II}(CN)_5]^-$ .....	<b>06</b>
<b>ESQUEMA 2.</b> Complexos polinucleares de interesse usando o ligante tidf ( $M = Mn^{II/III}, Fe^{II/III}, V^{II/III}, Co^{II/III}, Ru^{II/III}, Ni^{II}, Cu^{II}$ ; e $M' = Fe^{II/III}(CN)_4, Ni^{II}(CN)_2, Co^{III}(CN)_4, Ag^I, Mo^{IV}(CN)_6$ ).....	<b>15</b>
<b>ESQUEMA 3.</b> Esquema de montagem do equipamento para oxidação do álcool tosilado.....	<b>22</b>
<b>ESQUEMA 4.</b> Esquema de síntese do aldeído aldeído 2,6-diformil-4-metilfenol partindo do p-cresol.....	<b>23</b>
<b>ESQUEMA 5.</b> Síntese template do complexo de partida $[Pb(tidf-H_2)](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ .....	<b>24</b>
<b>ESQUEMA 6.</b> Síntese template do complexo de partida $[Mg_2(tidf)](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ .....	<b>25</b>
<b>ESQUEMA 7.</b> Esquema de síntese dos complexos binucleares de cobre(II) e cobalto(II). ( $M = Cu$ e $Co$ ).....	<b>26</b>
<b>ESQUEMA 8.</b> Esquema de síntese dos complexos polinucleares por difusão de camadas.....	<b>27</b>
<b>ESQUEMA 9.</b> Diagrama de estados eletrônicos para uma configuração d7 spin alto mostrando o parâmetro de desdobramento axial do complexo binuclear de cobalto....	<b>49</b>
<b>ESQUEMA 10.</b> Diagrama das transições eletrônicas oriundas do estado de spin $S = 1$ do complexo binuclear de Cobre(II).....	<b>53</b>
<b>ESQUEMA 11.</b> Modelo de Bleaney-Bowers para complexos de Cobre(II).....	<b>54</b>
<b>ESQUEMA 12.</b> Esquema de síntese dos complexos polinucleares. $M = Co$ e $Cu$ .....	<b>55</b>
<b>ESQUEMA 13.</b> Equações Químicas das sínteses dos complexos polinucleares.....	<b>56</b>
<b>ESQUEMA 14.</b> Diagrama qualitativo de energia das diferentes transições d-d e geometrias dos complexos $(-)[Cu_2(tidf)(H_2O)_2][Fe(CN)_5NO] \cdot H_2O$ e $[Cu_2(tidf)(H_2O)_2][Ni(CN)_4]$ , $(-)[Cu_2(tidf)(ClO_4)_2(H_2O)_2]$ e $(-)[\{Cu_2(tidf)(OH_2)\}_2(\mu-CN)_2\{Fe(CN)_4\}] \cdot 12H_2O$ .....	<b>70</b>

**ÍNDICE DE SIGLAS**

**Banda Q** – Banda de análise de RPE com frequência de microondas de 36 GHz.

**Banda X** – Banda de análise de RPE com frequência de microondas de 9 GHz.

**DEPT-135** – Distortionless Enhancement by Polarization Transfer on 135° - Análise de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  em que os sinais de  $\text{CH}_2$  ficam em fase diferente dos sinais de  $\text{CH}$  e  $\text{CH}_3$ .  $\text{CH}_4$  não aparece no espectro.

**ORTEP** – Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot – Utilizado em cristalografia para representar os átomos em elipsóides térmicas.

**RMN** – Ressonância Magnética Nuclear.

**RPE** – Ressonância Paramagnética Eletrônica.

**Temperatura de Curie ( $T_c$ )** – Temperatura que, abaixo dela, ao material se torna ferromagnético.

**Temperatura de Neel ( $T_N$ )** – Temperatura que, abaixo dela, ao material se torna antiferromagnético.

**tidf** – ligante macrocíclico tetraiminodifenólico

**UV-Vis** – Ultra Violeta Visível

## RESUMO

Dentro da Química, os compostos de coordenação têm encontrado grande campo de atuação, principalmente por oferecerem características únicas, aliadas à flexibilidade de estados de oxidação e estabilidade dos íons metálicos, na obtenção de materiais com diversas propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e biológicas. Os cianometalato-complexos, os quais possuem o cianeto como ligante-ponte, são os mais investigados dentre as estruturas supramoleculares baseadas em interações metálicas. Com a finalidade de preparar compostos polinucleares, os ligantes macrocíclicos são interessantes porque bloqueiam as posições equatoriais, viabilizando interações apenas na região axial, possibilitando, assim, a obtenção de fios moleculares. Neste sentido, justifica-se o uso do ligante binuclear macrocíclico tetraaminodifenólico (tidf) como bloco construtor. Foram preparados, com a finalidade de obtenção de complexos polinucleares, dois complexos macrocíclicos binucleares  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , sendo este último inédito na literatura. Utilizando estes dois complexos, juntamente com cianometalatos diversos, foram obtidos três complexos inéditos,  $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , o primeiro pentanuclear e os seguintes trinucleares. Os três complexos são produtos das reações do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  com os cianometalatos  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  e  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . O complexo pentanuclear apresenta o ligante cianeto como ponte entre os centros de cobre(II) e ferro(II). Já os complexos trinucleares, apresentam os ligantes cianeto interagindo com moléculas de água por ligação de hidrogênio, formando estruturas supramoleculares em que a comunicação entre o complexo macrocíclico e o cianometalato é mediada por esse tipo de interação. Todos os complexos obtidos formaram cristais susceptíveis à difração de raios X. Além disso, todos os complexos obtidos, além dos seus precursores, foram caracterizados por técnicas de Espectroscopia na região do UV-Visível e Infravermelho, Ressonância Paramagnética Eletrônica e Ressonância Magnética Nuclear, Espectroeletrólítica e Voltametria Cíclica, Análise Elementar e Medidas de Magnetismo Molecular. Os valores de constante de acoplamento magnético,  $J$ , mostraram uma forte interação intermetálica entre os centros através da ponte fenolato. Esta interação é forte o suficiente para mascarar efeitos magnéticos derivados da interação entre os metais através da ponte cianeto. As propriedades espectrais correlacionaram-se com as distorções estruturais exibidas pelos dados cristalográficos e os resultados foram racionalizados com base na teoria de campo cristalino.

**ABSTRACT**

In chemistry coordination compounds have been intensively studied because they offer unique features, combined with the flexibility of metal ions and stability of oxidation states, to obtain materials with different electronic, optical, magnetic and biological properties. The cyanometalato-complexes, which have the cyanide as bridging ligand, are among the most investigated supramolecular structures based on interactions between metal ions. In order to prepare polynuclear compounds, macrocyclic ligands are interesting because they block the equatorial positions, and favor axial substitution, thus enabling the achievement of molecular wires. In this sense, we have used binuclear macrocyclic ligand tetraaminodifenólico (tidf) as a building block. Two binuclear complexes  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  and  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  were prepared, the latter being unique in the literature. Using these two complexes, along with several cyanide-metal complexes three new complexes were prepared,  $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . The first one is pentanuclear and the others are trinuclear. The three complexes are products of the reactions of the complex  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  with the cyanometalatos  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  and  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The pentanuclear complex features the cyanide ligand as a bridge between the centers of copper(II) and iron(II). The crystal structure of both trinuclear complexes showed hydrogen bonding between water molecules and the cyanides to form supramolecular architectures. All complexes, and their precursors, were characterized by Spectroscopy in the UV-Visible and Infrared, Electronic Paramagnetic Resonance and Nuclear Magnetic Resonance, Spectroelectrochemistry and Cyclic Voltammetry, Elemental Analysis and Measures of Molecular Magnetism. Calculated magnetic coupling constant,  $J$ , is consistent with a strong intermetallic communication through the phenolate bridge, a phenomenon strong enough to mask any other relevant magnetic property. UV-vis data were interpreted based on crystal field theory and the energy of the transitions were correlated with structural distortions of the compounds.

## 1. INTRODUÇÃO

A busca de novos materiais tecnológicos e biológicos tem visado a Química como uma das principais ferramentas, de maneira que os compostos de coordenação encontram largo campo de atuação devido, principalmente, à flexibilidade de estados de oxidação e a estabilidade dos íons metálicos. Esses dois fatores principais oferecem possibilidades únicas na obtenção de materiais com propriedades eletrônicas<sup>1-4</sup>, ópticas<sup>5-6</sup> e magnéticas<sup>7-9</sup>, além de serem cruciais para a atuação como participantes em vários sistemas biológicos<sup>10-13</sup>.

Devido à atratividade dos compostos de coordenação, torna-se importante o entendimento dos fatores que controlam o grau de comunicação intermetálica, do potencial redox e das propriedades espectroscópicas e magnéticas. E nesse campo, o estudo de estruturas supramoleculares baseadas em interações metálicas mediadas por cianometalato-complexos continua crescendo<sup>13-27</sup>.

Protótipos das chamadas “chaves moleculares” surgiram com o objetivo de construir dispositivos eletrônicos em escala molecular. A relação entre luz, transferência de elétrons e as propriedades magneto-ópticas pode fornecer sensores moleculares precisos para as necessidades futuras da tecnologia. Essas propriedades estão intimamente relacionadas com a estrutura do composto, sua orientação relativa no retículo cristalino e interações como, por exemplo, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals. Portanto, o controle dos métodos preparativos é determinante para obter compostos com as propriedades estruturais e físicas desejadas<sup>28-29</sup>.

### 1.1. A Química Supramolecular

Na busca por propriedades estruturais e físicas diferenciadas, Lehn<sup>30</sup> introduziu na química, na década de 80, novos conceitos voltados para o controle das interações não covalentes e de reconhecimento molecular. Diferente da química clássica, em que as interações covalentes são primordiais no entendimento da funcionalidade estrutural, a química supramolecular visa estudar e controlar as interações intermoleculares, de natureza mais fraca do que as covalentes, a fim de gerar estruturas que promovam uma função específica. Essas interações moleculares podem ser bastante pronunciadas, como por exemplo, nas estruturas supramoleculares formadas por empilhamento de porfirinas, que apresentam uma grande condutividade elétrica, sugerindo um sistema de interação  $\pi$  deslocalizado, gerado pela interação entre as “pilhas” porfirínicas.<sup>31</sup>

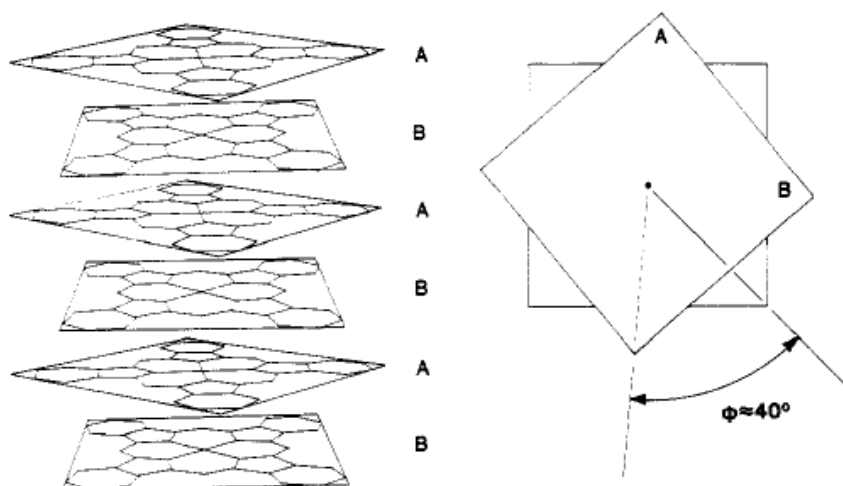


Figura 1 – Padrão de intercalação de metaloporfirinas condutoras. Ao lado o esquema do ângulo de rotação entre duas camadas.<sup>31</sup>

Dentro da química supramolecular, uma grande variedade de espécies tem sido empregada a fim de gerar sítios de reconhecimento e interações não covalentes. Um exemplo são éteres coroa que mostram certo “reconhecimento” por metais alcalinos.<sup>32</sup> Outro exemplo é a capacidade dos ligantes pirazóis formarem complexos poliméricos por auto-montagem, de acordo com as diferentes condições de síntese.<sup>33</sup>

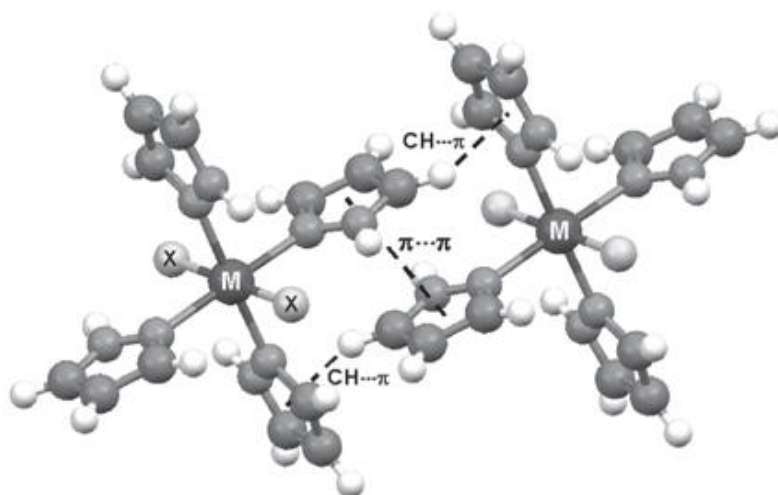


Figura 2 – Esquema de Interações C-H... $\pi$  e  $\pi$ ... $\pi$  em sistemas  $[MX_2(HPz)_4]$  ( $M = Co, Ni$ ;  $X = NCS, N_3$ )<sup>33</sup>

A Figura 2 reflete um exemplo de montagem da estrutura molecular via interações fracas (não covalentes). Nota-se que ligações de hidrogênio não-clássicas (CH... $\pi$ ) e interações  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis pirazólicos são responsáveis pela interação entre as cadeias dos complexos.

As estratégias mais promissoras na busca por novas estruturas supramoleculares têm aliado a química de metais de transição a química de diversos ligantes orgânicos, principalmente para explorar as condições de síntese “*template*” (síntese em que o metal induz a ciclização da estrutura), e pela capacidade das estruturas orgânicas em gerar estruturas automontadas, principalmente por meio de ligações de hidrogênio e de van der Waals. Nesta estratégia, um bom caminho na busca por estruturas com propriedades diferenciadas e com o objetivo de obter polímeros de coordenação está na química dos cianometalato-complexos.

## 1.2. Os Cianometalato-complexos

Os cianometalato-complexos, os quais possuem o cianeto como ligante-ponte, são os mais investigados dentre as estruturas supramoleculares baseadas em interações metálicas. Esse fato deve-se às características do ligante ponte cianeto de grande força de campo ligante e formação de pontes curtas, favorecendo fortes interações metálicas e principalmente magnéticas. O exemplo clássico desse comportamento é encontrado no Azul da Prússia ( $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ). Esse complexo e seus análogos foram preparados pela reação de um hexacianometalato  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ , que atua como uma base de Lewis, e um aquocomplexo  $[\text{M}'(\text{OH}_2)_6]^{m+}$ , que se comporta como ácido de Lewis (M e M' = metais da primeira série de transição,  $n = 2-4$  e  $m = 2-3$ )<sup>33-35</sup>. O ordenamento de spins a longa distância do Azul da Prússia, que, ao atingir a temperatura de Curie ( $T_C$ ) a 5,6 K, torna-se um ferromagneto, determinou o interesse nessa classe de compostos. O que tornou esse primeiro estudo impressionante foi o fato de os centros metálicos paramagnéticos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  estarem espaçados por uma distância maior que 10 Å e separados por um centro diamagnético de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (Figura 3)<sup>37</sup>.

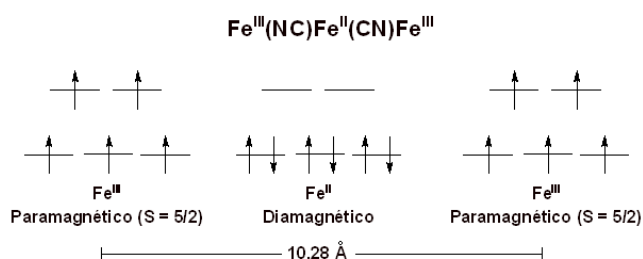


Figura 3 – Representação de espaçamento dos íons  $\text{Fe}^{\text{III}}$  na estrutura do Azul da Prússia e dos estados de spin.<sup>37</sup>

A partir da observação do comportamento magnético do Azul da Prússia e seus análogos concluiu-se que o que determina o tipo de interação, ferromagnética ou

antiferromagnética, é a natureza dos orbitais com elétrons desemparelhados envolvidos. Esses, chamados de orbitais magnéticos, podem levar, de acordo com a teoria de Kahn e Hoffmann, a acoplamentos ferromagnéticos se forem ortogonais (orbitais de simetrias diferentes), ou a acoplamentos antiferromagnéticos se não-ortogonais (orbitais de mesma simetria). Esses tipos de acoplamento, representados na Figura 4, podem dar origem a três tipos de materiais:

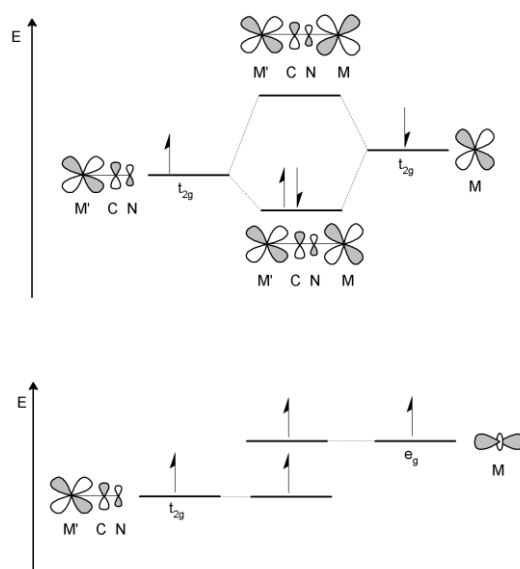


Figura 4 – Representação dos acoplamentos: antiferromagnético - acima - (sobreposição não ortogonal) e ferromagnéticos - abaixo - (sobreposição ortogonal).<sup>37</sup>

- 1 – Ferromagnetos – onde há somatório de spins e aumento da magnetização total;
- 2 – Antiferromagnetos (ou diamagnetos) – onde há subtração de spins e magnetização resultante total nula;
- 3 – Ferrimagnetos - onde há subtração de spins e magnetização resultante total não nula.

Investigações recentes das propriedades químicas e físicas do Azul da Prússia e seus análogos, juntamente com a busca por dispositivos de armazenamento de informações de alto desempenho e a necessidade de novas tecnologias, como magnetos moleculares, provocaram um renascimento na área de desenvolvimento de materiais magnéticos. Em 1993, Mallah<sup>38</sup> e colaboradores sintetizaram análogos utilizando íons hexacianocromato(III) como bloco construtor e conseguiram dois compostos inéditos  $[\text{Cr}_3^{\text{II}}\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{CN})_{12}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cs}_{0,75}[\text{Cr}_{1,125}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , que apresentaram, respectivamente, temperaturas de Curie de  $T_c = 240\text{ K}$  e  $T_c = 190\text{ K}$ . Sete anos mais tarde, Girolami<sup>39</sup> e colaboradores sintetizaram o complexo  $\text{KV}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  que,



dessa classe, apresenta a maior temperatura de Curie  $T_c = 376$  K, muito maior quando comparada ao Azul da Prússia.

Um exemplo bastante interessante de análogos do azul da Prússia é encontrado no complexo  $K_{0,2}Co^{II}_{1,4}[Fe^{III}(CN)_6] \cdot 6,9H_2O$ , descrito por Bleuzen e colaboradores<sup>40</sup>. Este complexo apresenta, predominantemente, sítios paramagnéticos de cobalto(II) e ferro(III), com alguns defeitos na estrutura cristalina que geram pequenas quantidades de sítios preenchidos com centros diamagnéticos de cobalto(III) e ferro(II). Em condições normais, este sólido apresenta temperatura de Curie de 16 K. Porém, quando irradiada luz vermelha monocromática, ocorre uma transferência eletrônica entre os átomos de cobalto(III) e ferro(II) dos defeitos, gerando assim, mais centros paramagnéticos de ferro(III) e cobalto(II). Este processo faz com que a temperatura de Curie aumente para 19 K, já que mais acoplamentos ferromagnéticos ocorrem com o aumento dos centros paramagnéticos. Em contrapartida, se irradiada luz azul monocromática, ocorre a transferência inversa de elétrons, voltando aos defeitos originais diamagnéticos e fazendo com que a temperatura de Curie volte a ser de 16 K. Esse sistema pode ser mais bem entendido pela Figura 5.

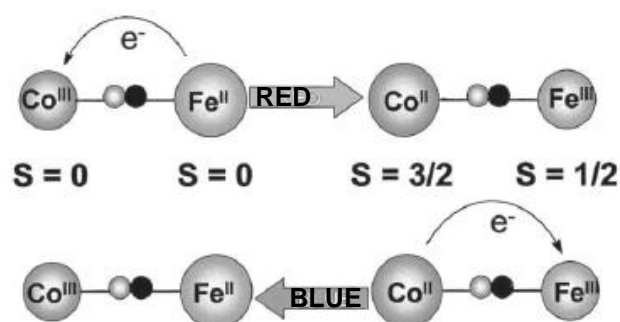


Figura 5 – Esquema de transferência eletrônica induzida pela irradiação de luz monocromática.<sup>40</sup>

Este sistema é um exemplo da importância da química dos cianometalatos complexos para fins de construção de dispositivos eletrônicos a nível molecular. O grande atrativo dessa área é a possibilidade de controlar a conectividade e a disposição dos magnetos justamente pela escolha das “peças”, visando à formação de blocos construtores adequados<sup>35</sup>. Por isso, a química sintética é uma ótima ferramenta para aperfeiçoar as propriedades desses novos materiais magnéticos.

### 1.3. Complexos Macrocíclicos aliados a cianometalato-complexos

Com a finalidade de preparar compostos polinucleares, os ligantes macrocíclicos são interessantes porque bloqueiam as posições equatoriais, viabilizando interações apenas na região axial, possibilitando, assim, a obtenção de fios moleculares<sup>41</sup>. Outras características específicas dos ligantes macrocíclicos, como a seletividade determinada pelo tamanho da cavidade macrocíclica, a elevada estabilidade termodinâmica de seus complexos, a diversidade de átomos doadores juntamente com a estereoquímica rígida e/ou flexível que proporciona a modulação dos potenciais redox e a estabilização de estados de oxidação pouco comuns, além da redução da energia de ativação de reações específicas como a transferência de elétrons, torna-os blocos construtores especialmente interessantes.

Bernhardt e Martinez<sup>42</sup> isolaram o primeiro complexo dinuclear discreto mediado por ponte cianeto,  $[LCo^{III}-NC-Fe^{II}(CN)_5]^-$  (L = ligante pentaazamacrocíclico), caracterizado estruturalmente por difração de raios-X (Figura 6). O complexo foi obtido a partir da reação do  $trans-[Co^{III}L_1Cl]^{2+}$  com  $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$  e sua principal característica é ter um centro de cobalto(III) ligado a um centro de ferro(II) via ponte cianeto através da única posição livre viabilizada pelo ligante macrocíclico.

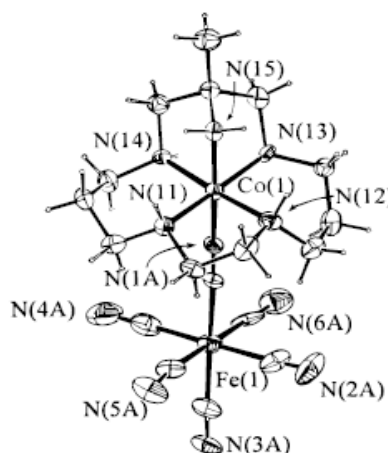
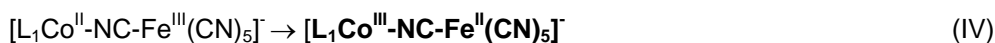
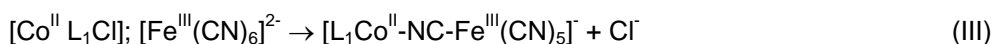
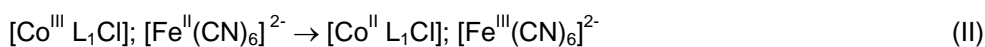
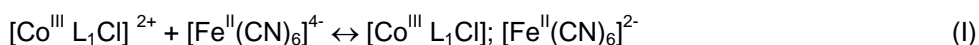


Figura 6 – Estrutura ORTEP do complexo  $L_1Co^{III}-NC-Fe^{II}(CN)_5]^-$ .<sup>42</sup>

O mecanismo proposto para a formação do complexo  $[L_1Co^{III}-NC-Fe^{II}(CN)_5]^-$  encontra-se representado pelo Esquema 1.



Esquema 1 – Equações do mecanismo de formação do complexo  $[L_1Co^{III}-NC-Fe^{II}(CN)_5]^-$ .<sup>42</sup>

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  $\text{Cl}^-$  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  $\text{Co}^{\text{III}}$  formado. Esta estratégia tem sido usada para obtenção de outros complexos dinucleares de valência mista<sup>37-44</sup>

Shen e colaboradores<sup>45</sup> sintetizaram o primeiro cluster heptanuclear do tipo  $\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Fe}^{\text{III}}$ , em que a ponte  $\mu\text{-CN}$  é responsável pela comunicação entre os centros metálicos. O agregado metálico foi obtido pela reação entre  $[\text{Mn}(\text{salen})\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  e sua estrutura é representada pela Figura 7. Essa estrutura consiste em uma unidade central  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  rodeada por seis unidades  $[\text{Mn}(\text{salen})\cdot\text{H}_2\text{O}]^+$ , e apresentou uma fraca interação ferromagnética entre os centros de manganês(III) e ferro(III).

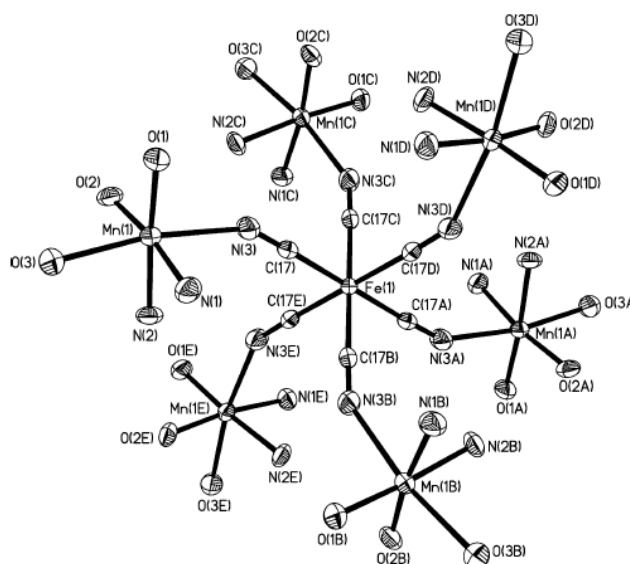


Figura 7 – Representação ORTEP da estrutura cristalina do complexo  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})_6\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+}$ . (salen = salicilaldeidoetilenodiamina; apenas os átomos doadores do ligante salen estão representados).<sup>45</sup>

Com o propósito de obter polímeros de metais de transição com potencialidade na área de magnetos moleculares, Colacio e colaboradores<sup>46</sup> sintetizaram o composto  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{cyclam})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a partir da reação de  $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  com  $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$  em água. A difração de raios-X 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  $175^\circ$  para as pontes cianeto. A representação estrutural do complexo pode ser vista na Figura 8.

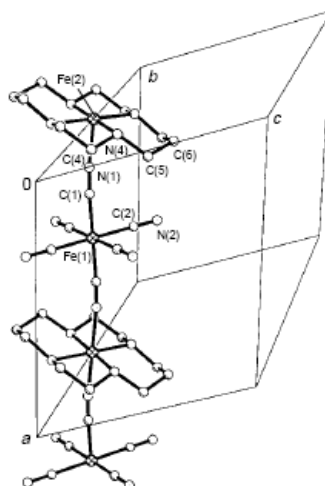


Figura 8 – Representação ORTEP do composto  $[\text{Fe}(\text{cyclam})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .<sup>46</sup>

Utilizando o mesmo ligante macrocíclico *cyclam*, Rupam e Koner<sup>47</sup> sintetizaram o complexo polimérico  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_4]\text{H}_2\text{O}\}_n$ . As posições axiais livres do macrocíclico *cyclam* são cruciais para a formação do polímero e crescimento da cadeia em apenas uma direção. Este complexo apresenta predominância de características antiferromagnéticas, com temperatura de Néel de 20 K. Porém, devido às interações de ligação hidrogênio entre as unidades poliméricas, a maior proximidade dos centros de ferro(III) faz com que, em temperaturas menores a 20 K, o composto comece a se comportar como um ferromagneto, com temperatura de Curie de 6,6 K. Este complexo evidencia a importância da química supramolecular no entendimento dos processos eletrônicos intramoleculares, já que, graças às interações de hidrogênio, encontra-se um equilíbrio entre antiferromagnetismo e ferromagnetismo. Este equilíbrio, também, pode ser usado para fins de construção de dispositivos moleculares.

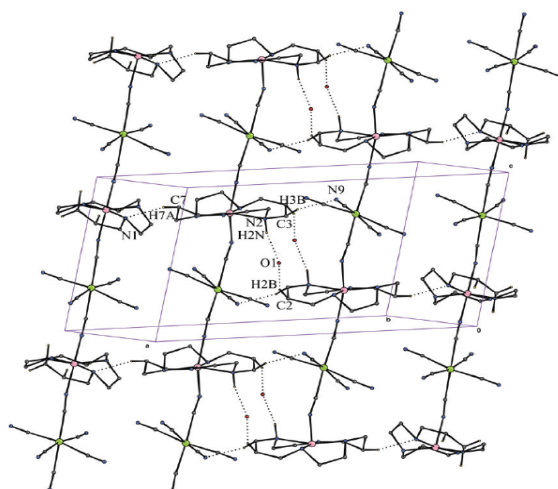
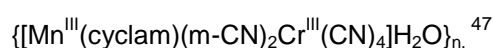


Figura 9 – Representação da cela unitária estendida do complexo polimérico



Nosso grupo recentemente preparou o complexo  $[\text{Cu}(\text{meso})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , (meso = 5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecane) que forma uma cadeia polimérica 1D com conexões estendidas cruzadas do tipo Co-CN-Cu-NC-Co<sup>48</sup>. Neste caso, as suas propriedades magnéticas exibiram apenas um pequeno antiferromagnetismo devido às interações entre os íons de cobre(II) com um valor de  $J = -0.3 \text{ cm}^{-1}$ . A representação da cadeia polimérica é vista na Figura 10.

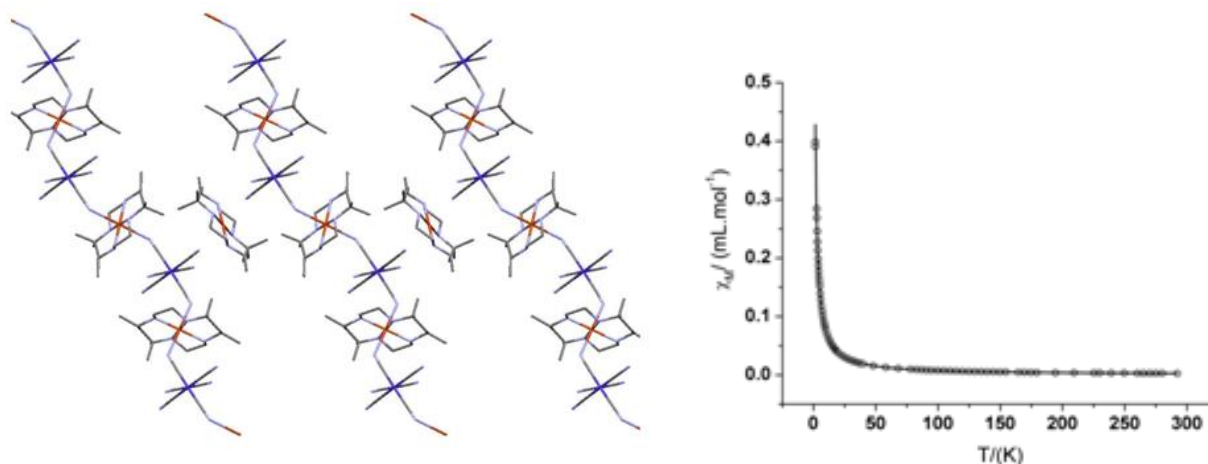


Figura 10 – Esquerda: Estrutura estendida da cadeia polimérica do complexo  $[\text{Cu}(\text{meso})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Direita: Gráfico de susceptibilidade magnética do complexo.<sup>48</sup>

Também, por nosso grupo de pesquisa, foi reportado o complexo pentanuclear  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]_2\}$  (meso = tetraazamacrocíclico) que apresentou distância Fe-Fe de 4,944 Å e um comportamento antiferromagnético mais intenso exibindo  $J = -44 \text{ cm}^{-1}$  a uma temperatura de Néel de 70 K.<sup>49</sup> Uma banda típica de intervalência em 843 nm foi observada para este composto classe II de Robin-Day com uma constante de acoplamento eletrônico de  $678 \text{ cm}^{-1}$ . A geometria otimizada do complexo, e dependência da susceptibilidade molar e do momento magnético efetivo com a temperatura, podem ser vistos na Figura 11.

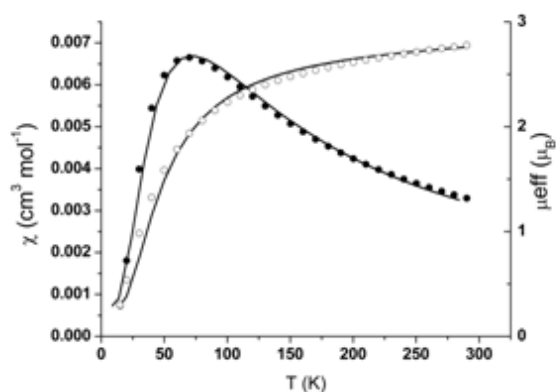
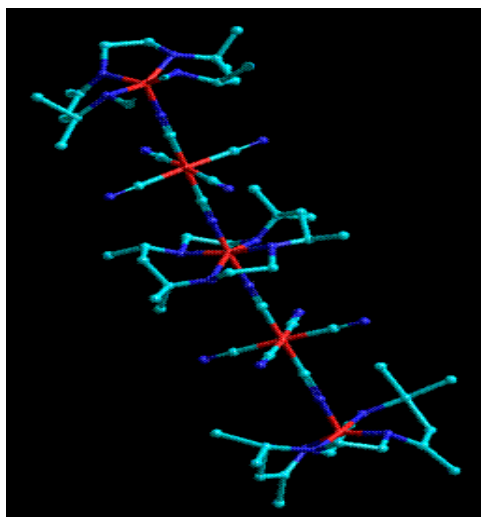
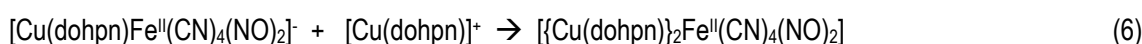
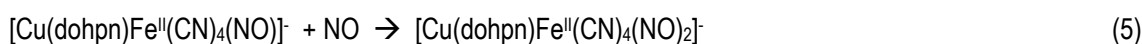
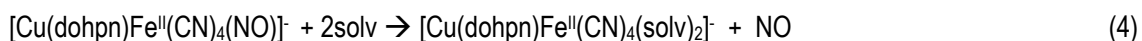
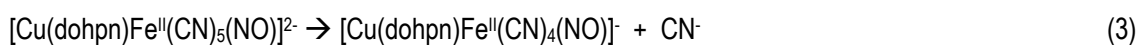
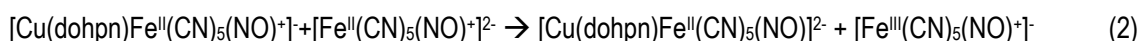
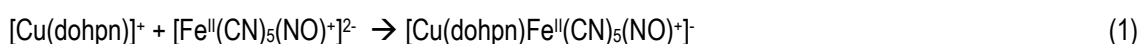


Figura 11 - Geometria otimizada do complexo  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{meso})]_3[(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]_2\}$  e dependência da susceptibilidade molar e do momento magnético efetivo com a temperatura. A linha cheia refere-se ao ajuste teórico com valor de  $J = -44 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>49</sup>

Mais recentemente, porém em menor número, também encontramos trabalhos com a descrição do uso do íon nitroprussiato,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ , como bloco construtor na preparação de complexos polinucleares. A carga 2- é adequada para a combinação com íons complexos carregados positivamente e constitui uma alternativa aos hexacianometalatos e tetracianometalatos devido à solubilidade em outros solventes. Por exemplo, nosso grupo de pesquisa apresentou a preparação do complexo trinuclear  $\{[(\text{dohpn})(\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC}))_2\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{NO})_2]^{50}$  (dohpn = 3,3'- (trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona oxima), cuja estrutura é encontrada na Figura 12, através do seguinte mecanismo:



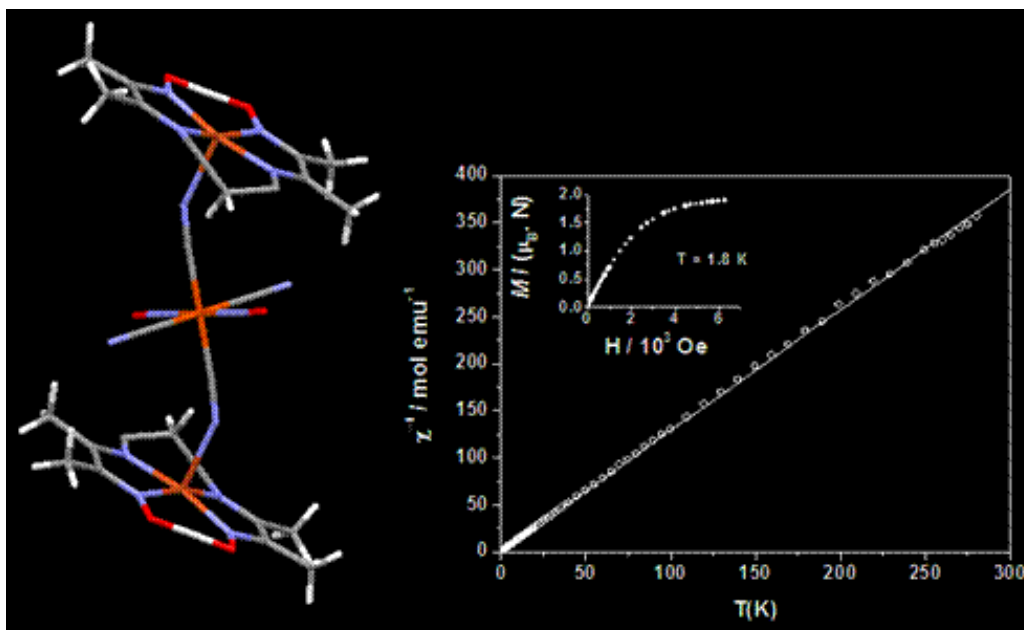


Figura 12 - Representação da estrutura cristalina do complexo trinuclear  $[(\text{dohpn})(\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC}))_2\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{NO})_2]$  e a variação da susceptibilidade molar com a temperatura e da magnetização com o campo magnético aplicado.<sup>50</sup>

Neste caso, a distância entre os centros de cobre(II) é muito elevada, cerca de 10 Å, resultando em um comportamento magnético típico de centro paramagnéticos isolados com momento magnético efetivo de 2,51  $\mu_B$  e próximo do spin-only (2,6-2,8) e uma constante de Curie-Weiss de -0,44.

#### 1.4. O Ligante tetraiminodifenólico

Parte dos estudos envolvendo ligantes macrocíclicos derivados de bases de Schiff<sup>51-82</sup>, realizados nas décadas de 70 e 80, teve como principal foco a otimização de procedimentos sintéticos para a preparação de complexos mononucleares e binucleares homo e heterobimetálicos. Na década e 90, exploraram-se as propriedades físico-químicas em função das proximidades dos íons metálicos. Por essas razões justificamos o interesse por explorar o ligante macrocíclico tetraiminodifenólico-25-26-dihidroxi-11-23-dimetil-3,7,15,19-tetraiminotriciclo- [19,3,1,1]hexacosa,1(25),2,7,9(26)10,12,14, 19,21,23-decano, representado na Figura 13, que será representado pela sigla "tidf". Esse ligante possibilita a coordenação simultânea de dois centros metálicos e a formação de complexos mono e binucleares, homo e heterometálicos, além de possibilitar ligações

nas posições axiais. Esse ligante foi originalmente descrito por Robson<sup>83</sup> e é capaz de coordenar vários íons metálicos  $M^{n+}$  ( $M = \text{Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru e Pb; } n = 2,3$  ou 4)<sup>83-92</sup>.

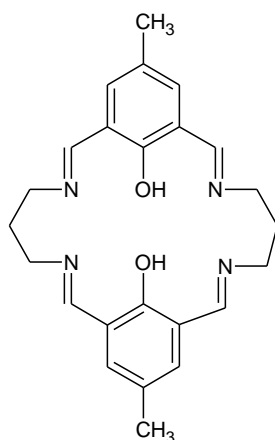


Figura 13 – Estrutura do ligante tidf.

A possibilidade de explorar as posições axiais com ligantes ambidentados adequados pode, dessa forma, permitir a obtenção de sistemas de maior nuclearidade. A presença de diferentes íons metálicos numa mesma estrutura, com ambientes estereoquímicos e estados de oxidação definidos, pode influenciar consideravelmente nas propriedades magnéticas, ópticas e redox. Como resultado, é possível obter novos materiais moleculares, com propriedades e reatividades diferenciadas.

Os ligantes macrocíclicos podem ser preparados pelo método “template”, onde o íon metálico direciona o caminho da reação de condensação até o fechamento do anel, e macrocíclicos de diferentes tamanhos de anel estão disponíveis<sup>55-59</sup>. Novas estratégias de síntese de complexos macrocíclicos revelam novas constantes de estabilidade relevantes na formação de estruturas supramoleculares<sup>61-62</sup>.

São raros os trabalhos publicados em que se usam ligantes macrocíclicos binucleares aliados a cianometalato complexos para obtenção de estruturas supramoleculares inéditas e com propriedades diferenciadas. Na busca por complexos poliméricos utilizando precursores macrocíclicos, Byun, Han e Kim<sup>63</sup> sintetizaram o polímero  $\{[\text{Ni}_6([\text{22}]\text{-HMTADO})_3(\text{CN})_4][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{CH}_3\text{OH}\}_n$  (onde  $\text{H}_2[\text{22}]\text{-HMTADO} = 5,5,11,17,17,23\text{-hexametil-3,7,15,19-tetraazotriciclo-[19,3,1,1]-hexacosa-1(25),2,7,9,11,13(26),14,19,21,23-decano-25,26-diol}$ ) reagindo o complexo precursor binuclear de níquel com cianeto de sódio, seguido de evaporação do solvente (metanol). O produto obtido foi um polímero cujo ânion responsável pelo balanço de carga é o cianometalato  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . A estrutura cristalina do complexo é representada na Figura 14. Nota-se que não se trata do ligante macrocíclico tidf, mas sim de um análogo cuja diferença se encontra nas duas metilas oriundas da amina precursora,



representados na figura pelos átomos de carbono C41, C42, C41A, C42A, C25, C25 e C27.

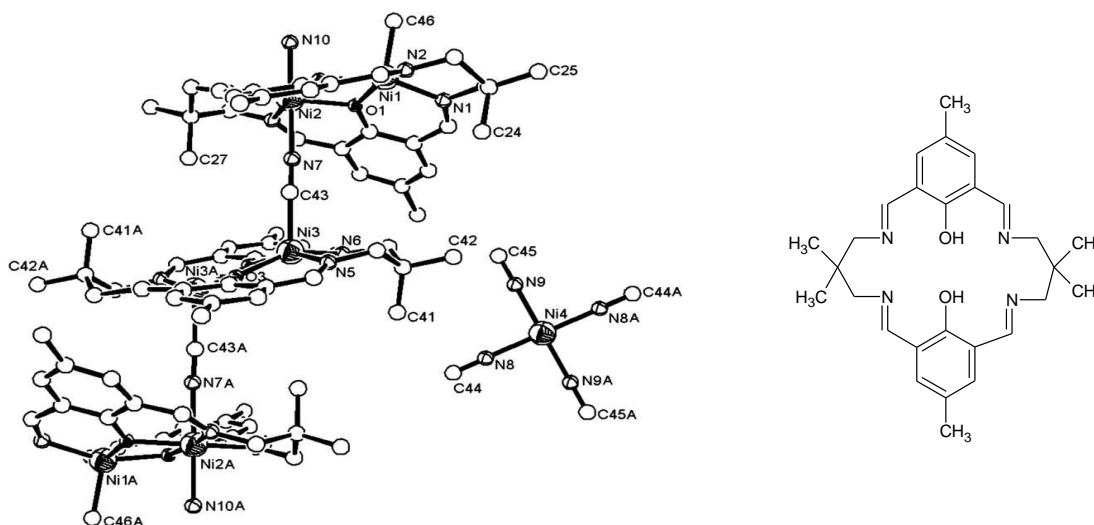


Figura 14 – Representação da estrutura cristalina do complexo  $\{[Ni_6([22]-HMTADO)_3(CN)_4][Ni(CN)_4].5H_2O.8CH_3OH\}_n$  sem  $H_2O$  e  $CH_3OH$ .<sup>63</sup>

A estrutura cristalina do complexo apresentou ângulos de ligação bem próximos do ideal de  $180^\circ$  para ligante cianeto em ponte  $\{C-N-Ni = 168.5(4)^\circ$  e  $N-C-Ni = 171.6(5)^\circ\}$ . Os átomos e níquel do complexo macrocíclico apresentam-se em duas geometrias distintas, octaédrica e pirâmide de base quadrada ( $Ni1A$ ,  $Ni3A$ ,  $Ni3$  e  $Ni1$  = geometria pirâmide de base quadrada e  $Ni2$  e  $Ni2A$  = geometria octaédrica). Uma perspectiva de estrutura do cátion polimérico é representada na Figura 15. Nota-se que os centros de níquel representados em B são ambos de geometria pirâmide de base quadrada, e apenas um dos centros de níquel representados por A e A' exibe geometria octaédrica.

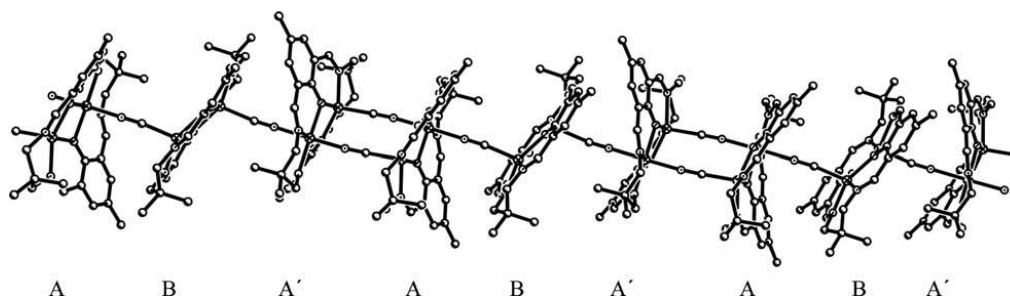


Figura 15 – Representação do cátion  $\{[Ni_6([22]-HMTADO)_3(CN)_4]^{2+}$ . Cada ligante macrocíclico é representado por A, A' e B, diferenciados pelo tipo da geometria dos centros metálicos e pelo arranjo espacial na célula (A sequência A-B-A' é a representação da estrutura cristalina referenciada na Figura 14).<sup>63</sup>

Na literatura, apenas dois trabalhos são encontrados utilizando o ligante tidf para os mesmos fins deste projeto. O primeiro caso foi publicado por Okawa<sup>93</sup> e trata-se

apenas da resolução estrutural do polímero formado pelo complexo macrocíclico tidf binuclear de cobre(II) em reação com o cianometalato complexo hexacianocobaltato(III) de potássio. O polímero formado  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{tidf})]_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{MeOH} \cdot 2\text{DMF}_n$  apresenta uma molécula de hexacianocobaltato se comunicando, via ponte cianeto, com centros de cobre de três moléculas distintas de complexos macrocíclicos, com ângulo de ligação Cu-N-C de  $141(2)^\circ$ . A estrutura polimérica formada é encontrada na Figura 16.

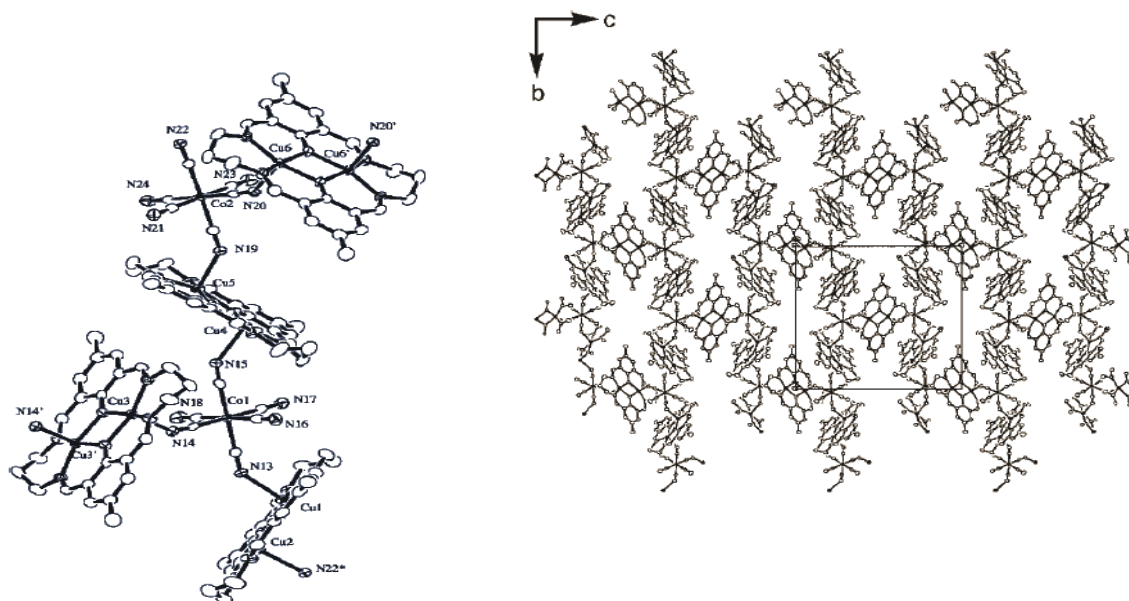


Figura 16 – Representação ORTEP do complexo polimérico  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{tidf})]_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{MeOH} \cdot 2\text{DMF}_n$  e sua estrutura estendida no plano  $bc$ .<sup>93</sup>

No segundo caso, Grasa e colaboradores<sup>94</sup> sintetizaram uma estrutura supramolecular em que os blocos construtores são o complexo macrocíclico tidf binuclear de cobre(II) e hexacianoferrato(III) de potássio. Este complexo apresentou uma estrutura organizada e auto-montada pelas interações de hidrogênio entre a molécula de água coordenada ao centro de cobre e o ligante cianeto. A estrutura desse complexo, de fórmula  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  pode ser vista na Figura 17. Este complexo apresentou um forte antiferromagnetismo, com valor de  $J = -417 \text{ cm}^{-1}$ , oriundo da interação entre os centros de cobre(II) via ponte fenóxido do ligante tidf.

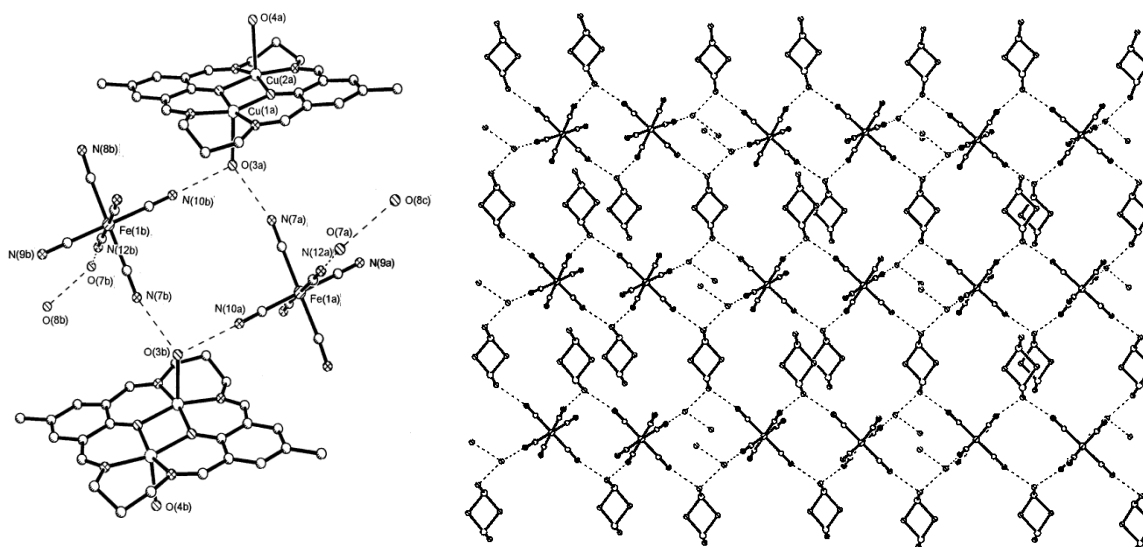
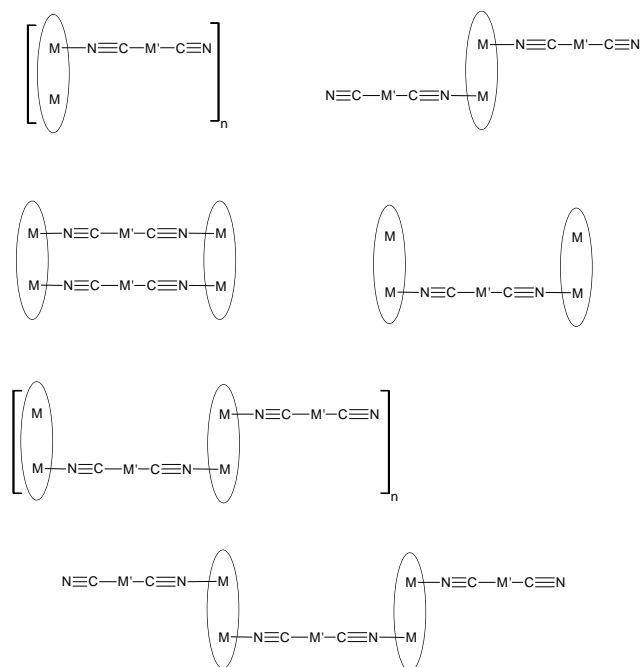


Figura 17 – Representação ORTEP e representação estendida simplificada da estrutura do complexo  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .<sup>94</sup>

Seguindo a linha de pesquisa do nosso grupo e usando o caráter inovador de complexos macrocíclicos binucleares, temos interesse na preparação de complexos polinucleares inéditos, de alta nuclearidade, pela combinação do ligante macrocíclico tidf com íons de metais de transição do bloco d e cianometalato complexos. A representação de complexos poliméricos polinucleares de interesse pode ser vista no Esquema 2.



Esquema 2 – Complexos polinucleares de interesse usando o ligante tidf ( $M = \text{Mn}^{\text{II/III}}, \text{Fe}^{\text{II/III}}, \text{Co}^{\text{II/III}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ ; e  $M' = \text{Fe}^{\text{I/III}}(\text{CN})_4, \text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_2, \text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_4, \text{Ag}^{\text{I}}$ ).

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo Geral**

Utilizando o ligante macrocíclico binuclear tetraiminodifenólico (tidf) e metais da primeira série de transição, juntamente com cianometalatos diversos e utilizando diversas técnicas sintéticas, preparar compostos de alta nuclearidade cujas estruturas supramoleculares sejam mediadas por interações não-covalentes.

### **2.2. Ojetivos Específicos**

2.2.1. Caracterizar os produtos por análise elementar, técnicas espectroscópicas: ultravioleta-visível (UV-VIS), infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica (RPE), ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia Mössbauer e por técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e espectroeletroquímica).

2.2.2. Sempre que possível, determinar as estruturas dos produtos por difração de raios-X de monocristal.

2.2.3 Investigar a interação intermetálica por medidas de magnetismo molecular em função da temperatura e simulações dos dados de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

### 3. Parte Experimental

#### 3.1. Condições de atmosfera inerte

As sínteses e manipulações contendo complexos de cobalto(II) com o ligante tdf foram realizadas sob atmosfera de argônio (grau industrial 99,99%, White Martins) e sob vácuo de  $10^{-4}$  Torr, utilizando técnicas de Schlenk<sup>95</sup>.

#### 3.2. Reagentes e solventes

- 1,3-diaminopropano (Merck);
- Acetato de Chumbo(II) Tri-hidratado (Aldrich);
- Acetato de Magnésio tetra-hidratado (Mallinckrodt);
- Acetonitrila (Merck);
- Ácido Perclórico 70% (Merck);
- Ácido Sulfúrico (Aldrich);
- Cloreto de p-Toluenosulfonila (Aldrich);
- Dicromato de sódio (Reagen);
- Dimetilformamida (Synth);
- Éter Etílico (Synth);
- Formaldeído 38% (Vetec)
- Hidróxido de sódio (Reagen);
- Metanol (Merck);
- Nitrato de Chumbo(II) (Mallinckrodt);
- Nitrato de Magnésio (Mallinckrodt);
- Nitroprussiato de sódio tetra-hidratado (Synth)
- p-cresol (Vetec);

- Perclorato de Cu(II) e Co(II) foram preparados pelo método de Protasiewick<sup>96</sup>.
- Tetracianoniquelado(II) de Potássio.<sup>97</sup>
- Hexacianoferrato(II) de Potássio.<sup>98</sup>

### **3.3. Instrumental**

#### **3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho**

As análises foram realizada no espectrômetro Bio-Rad Excallibur, modelo FTS3500GX, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando KBr como meio dispersante.

#### **3.3.2. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS)**

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando o espectrômetro VARIAN Cary 100 de feixe duplo, na região de 190 a 900 nm.

#### **3.3.3. Análise elementar**

As análises elementares foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) com a colaboração do Prof. Dr. Henrique Eisi Toma.

#### **3.3.4. Difratometria de Raio X de monocristal**

Os dados de difração de raios X de monocristal foram obtidos num difratômetro detector de área Bruker APEX II CCD utilizando radiação Mo- $K_{\alpha}$  monocromatizada com grafite ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) a 293 K, com a colaboração do Prof.<sup>o</sup> Ernesto Schulz e do Doutorando Rafael Stieler, da Universidade Federal de Santa Maria.

### 3.3.5. Voltametria cíclica e Espectroeletróquímica

As voltametrias cíclicas foram realizadas nos potenciostatos/galvanostatos Autolab PGStat 30 mod. 273 da PARC. Utilizou-se um disco de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, com força iônica  $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  constante de TBAPF<sub>6</sub> (hexafluorofosfato de tetrabutilamônio). Foi utilizado eletrodo de Ag/AgNO<sub>3</sub> ( $[Ag^+] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em solução de acetonitrila de TBAPF<sub>6</sub>  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como referência (0,503 V vs EPH) e um fio de planina como eletrodo auxiliar. Os experimentos foram realizados com concentração de complexo de  $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em solução de acetonitrila em temperatura ambiente.

As medidas de espectroeletróquímica foram realizadas utilizando o potenciostato Autolab PGStat 30 acoplado ao espectrofotômetro Agilent 8453 diode-array com concentrações de  $\approx 1 \text{ mmol L}^{-1}$  do complexo e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de TBAPF<sub>6</sub> em solução de acetonitrila. Utilizou-se um sistema de três eletrodos com cela de quartzo de caminho óptico de 0,1 cm. Um minigríd de platina transparente foi utilizado como eletrodo de trabalho, na presença de um pequeno eletrodo Ag/AgNO<sub>3</sub> de referência e um eletrodo auxiliar de platina.

### 3.3.6. Medidas de magnetismo molecular

As medidas magnéticas foram realizadas com um magneto *PPMS* (Physical Properties Measurement System) – Quantun Design entre as temperaturas de 2 a 298 K com um amplificador de campo de 500 Oe. As correções diamagnéticas foram realizadas utilizando as constantes de Pascal.

### 3.3.7. Ressonância Magnética Nuclear

As análises de RMN foram realizadas no equipamento Bruker AC-200, utilizando os solventes deuterados: CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub> e Acetona-d<sub>6</sub>.

### 3.3.8. Ressonância Paramagnética Eletrônica

A espectrometria de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em banda X foi realizada num espectrômetro Bruker Elexsys E500, equipado com cavidade

ressonante retangular de modo  $TE_{102}$ , de alto fator de qualidade, com a colaboração do Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro. Para a realização dos experimentos em 77 K utilizou-se um frasco *dewar* de quartzo, preenchido com nitrogênio líquido. Os experimentos envolvendo variação de temperatura utilizaram um controlador de temperatura baseado em evaporação controlada de nitrogênio líquido, funcionando na faixa de 100-370 K. A espectrometria de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em banda Q foi realizada pelo Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento do Instituto de Física de São Carlos (IF-USP).



## 4. Sínteses

### 4.1. Síntese do aldeído 2,6-diformil-4-metilfenol

Este composto foi preparado modificando o método relatado por Ullmann<sup>99</sup>, pois os rendimentos obtidos eram muito baixos (cerca de 14%, calculado a partir do p-cresol). Todos os detalhes são cruciais para que o produto obtido apresente alta pureza e com bom rendimento. Pode-se resumir essa síntese em quatro etapas, as quais serão descritas abaixo.

#### Etapa 1 – Síntese do diálcool 4-metil-2,6-dihidroximetilfenol.

Uma massa de 108 g (1,0 mol) de p-cresol foi adicionada a uma solução de 50 g (1,25 mol) de hidróxido de sódio em 200 mL de água destilada. À solução foram adicionados 280 mL de formaldeído (2 mol) em solução aquosa 38%. A solução resultante ficou sob agitação por 4h e em repouso por mais 24h resultando um sólido amarelado. A esse sólido foi adicionado 750 mL de água destilada e aquecido até total solubilização do sólido. Em seguida, adicionou-se aproximadamente 75 mL de ácido acético glacial, até a solução ficar turva. Esta ficou sob refrigeração em banho de gelo até a cristalização do álcool. O sólido formado (pequenos cristais esbranquiçados de 4-metil-2,6-dihidroximetilfenol (1)) foi lavado com água destilada e seco sob vácuo, rendendo 153 g de produto final e correspondendo a 91% do rendimento teórico. Na síntese descrita por Ullmann<sup>99</sup>, o produto da reação do p-cresol com formaldeído em meio básico era lavado inúmeras vezes com uma solução de cloreto de sódio saturado em água e, em seguida, solubilizado em água fervente e adicionado ácido até que a solução ficasse com pH entre 6 e 7. Com a lavagem, muito sólido era perdido, com rendimentos, nessa etapa, de aproximadamente 50 %. Já com as modificações estabelecidas, sem utilizar consecutivas lavagens com solução saturada de NaCl e adicionando diretamente ácido acético para neutralizar a solução e deixando-a turvar, o produto formado torna-se cristalino e com maiores rendimentos do produto final.

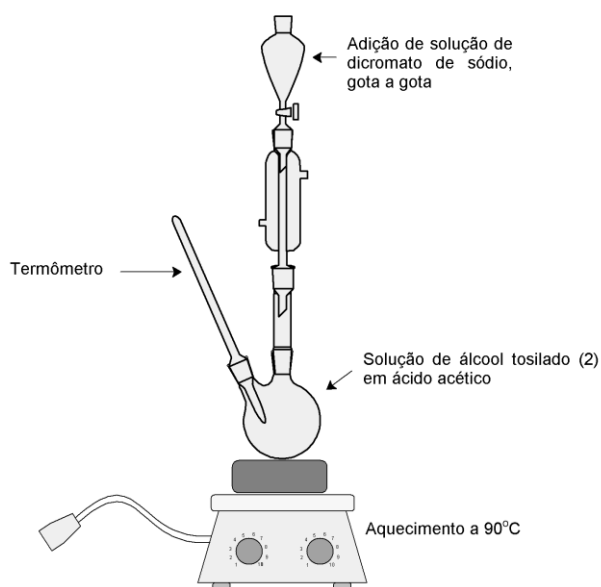
#### Etapa 2 – Proteção do grupo fenólico

Uma massa de 40 g (0,25 mol) de 4-metil-2,6-dihidroximetilfenol (1) foi solubilizada lentamente em uma solução de 12 g (0,3 mol) de hidróxido de sódio em 400 mL de água destilada. Outra solução foi preparada solubilizando 44 g (0,25 mol) de cloreto de p-toluenosulfonila (tosilato) em 400 mL de tolueno. As duas soluções foram

misturadas e ficaram sob agitação por 4h até a formação de um precipitado branco, que foi lavado com tolueno e seco sob vácuo. O rendimento dessa etapa foi de 66 g do álcool tosilado (2), 90% do valor teórico.

### Etapa 3 – Oxidação dos grupos hidroximetila

Uma solução foi preparada utilizando 10,7 g (33 mmol) do álcool tosilado (2) e 25 mL de ácido acético aquecido até 90 °C. A essa solução foi adicionada lentamente e gota a gota uma outra solução contendo 9 g (33 mmol) de dicromato de sódio, previamente seco em estufa por 24h à 100°C, em 25 mL de ácido acético. O esquema de montagem para oxidação pode ser visto no Esquema 3. Depois de completada a adição, a solução ficou em banho de gelo resultando na formação de cristais em forma de agulha. Esses foram filtrados e lavados com água até que a cor verde, proveniente dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ , desaparecesse. O rendimento foi de 8,5 g de aldeído tosilado (3), 91% do rendimento teórico. No processo de oxidação descrito por Ullmann, dicromato de sódio é adicionado em estado sólido. Uma adição lenta deve ser feita e o sólido deve ser muito bem macerado. Neste método, prevê-se que um pouco do aldeído se oxide a ácido, mesmo com adição lenta, já que o oxidante é adicionado em estado sólido. Por outro lado, quando solubilizado em ácido acético e adicionado lentamente, observou-se uma oxidação mais controlada, aumentando o rendimento dessa etapa de 60 para 91% comparando as duas técnicas.

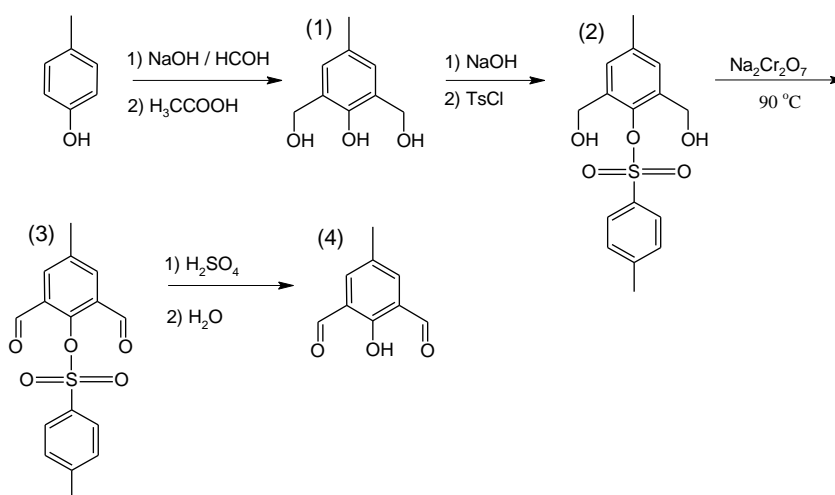


Esquema 3 – Esquema de montagem do equipamento para oxidação do álcool tosilado

#### Etapa 4 – Desesterificação do dialdeído

10 g (30 mmol) do aldeído tosilado (3) foram adicionados lentamente em 15 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%). A temperatura dessa etapa foi controlada para que não ultrapasse 30 °C. Após completa a solubilização, a solução resultante é adicionada em 100 g de gelo picado, formando um precipitado levemente marrom. O produto final (dialdeído 2,6-diformil-4-metilfenol (4)) foi lavado com água gelada e seco sob vácuo. O rendimento foi de 4,8 g (95 %).

No Esquema 4 observam-se todas as etapas de síntese do aldeído 2,6-diformil-4-metilfenol partindo do p-cresol.



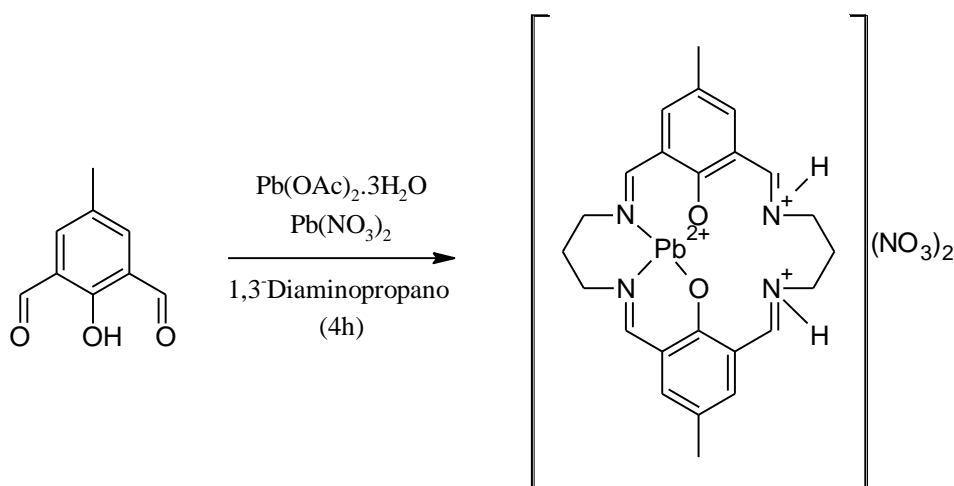
Esquema 4 - Esquema de síntese do aldeído 2,6-diformil-4-metilfenol partindo do p-cresol.

#### 4.2. Síntese dos complexos macrocíclicos precursores

Três diferentes sínteses foram realizadas e dois produtos distintos foram obtidos. Duas sínteses descritas para o complexo precursor de magnésio e uma para o precursor de chumbo. Estes produtos foram usados nas reações de transmetalização a fim de sintetizar complexos macrocíclicos binucleares de cobre e cobalto.

#### 4.2.1. Síntese do complexo macrocíclico mononuclear de Chumbo [Pb(tidf-H<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O

Este complexo foi preparado segundo o procedimento descrito por Nag e colaboradores<sup>65-66</sup>. Como representado no Esquema 5, foram dissolvidos Pb(OAc)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (5,7g, 15 mmol) e Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5,0 g, 15 mmol) em 20 mL de dimetilformamida em ebulição e adicionados a uma solução de 2,6-diformil-4-metilfenol (4,9 g, 30 mmol) em 50 mL de metanol, em ebulição e sob agitação. À solução castanha resultante foi adicionado 1,3-diaminopropano (2,5 mL, 30 mmol), em 20 mL de metanol. O sistema foi deixado sob refluxo por 8 horas. O produto formado apresentou-se como um sólido amarelo brilhante, que foi isolado, lavado com éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento de 10,5 g, (85%).



Esquema 5 – Síntese template do complexo de partida [Pb(tidf-H<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O

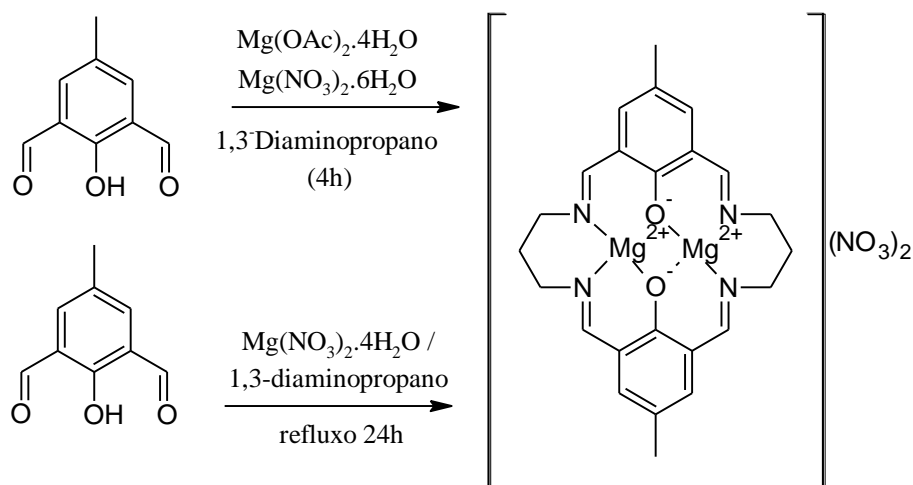
#### 4.2.2. Síntese do complexo macrocíclico binuclear de Magnésio [Mg<sub>2</sub>(tidf)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

Duas metodologias diferentes foram utilizadas para a preparação do complexo de magnésio. A primeira utilizando uma modificação do procedimento descrito por Mohanta e colaboradores<sup>67</sup> e a segunda descrita por Dutta e colaboradores<sup>70</sup>.

Na primeira metodologia, utilizou-se uma solução de Mg(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,63 g, 7,5 mmol) e Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1,95 g, 7,5 mmol) dissolvidos em 20 mL de metanol, que foi adicionada à uma solução de 2,6-diformil-4-metilfenol (2,5 g, 15 mmol) em 60 mL de metanol. À solução amarela resultante foi adicionada uma solução de 1,3-diamino propano (1,3 mL, 15 mmol), em 50 mL de metanol, por um período de 4 horas. A solução foi deixada sob refluxo por mais 4 horas e deixada atingir a temperatura ambiente, adicionando então 100 mL de éter etílico como camada. Após 24h sob difusão ocorre a

formação de um sólido cristalino incolor que é removido por filtração. A solução resultante foi evaporada até um terço do volume e deixou-se o restante da solução evaporar lentamente, isolando-se um produto amarelo que foi lavado com uma mistura de metanol/éter etílico 1:1 e seco sob vácuo. A massa de produto obtida foi de 2,22 g (45%).

Na metodologia de Dutta<sup>70</sup>, a uma solução de 2,6 diformil-4-metilfenol (2,5 g, 15 mmol) em 25 mL de metanol, foi adicionado uma suspensão formada pela adição de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (3,85 g, 15 mmol) em uma solução de 1,3-diaminopropano (1,3 mL, 15 mmol) em 25 mL de metanol. A solução resultante foi deixada sob refluxo por 24h e evaporada até quase secura, formando um precipitado amarelo, que foi lavado com éter etílico e seco sob vácuo. A massa de produto obtida foi de 2,21 g (45,6%).



Esquema 6 – Síntese template do complexo de partida  $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Em todas as metodologias descritas, foram obtidos sólidos próprios para uso em reações de transmetalção. Devido à grande toxicidade e do maior tempo para reação de transmetalção, não utilizou-se o complexo macrocíclico mononuclear de chumbo, apesar do maior rendimento comparado aos complexos de Magnésio. Dos complexos de magnésio, a metodologia escolhida foi a descrita por Dutta devido à facilidade da síntese e maior pureza do produto final.

#### 4.3. Síntese do complexo macrocíclico binuclear de cobre(II) $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

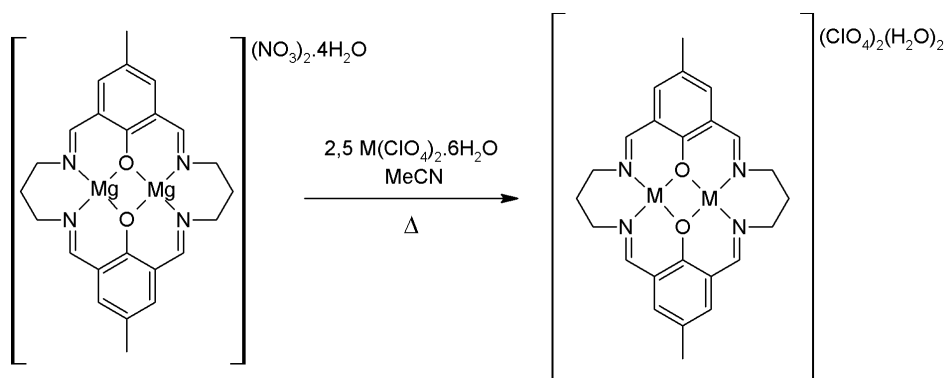
A uma suspensão de  $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4,50 g, 7,3 mmol) em 50 mL de acetonitrila, adicionou-se  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$  (6,60 g, 18 mmol). A suspensão ficou sob refluxo por 4 horas até que formasse uma solução verde bem escura e, em seguida, filtrada. A solução final foi evaporada lentamente até a formação de pequenos cristais

verde escuros, que foram filtrados, lavados com metanol e éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento 3,37 g, (63%).

#### 4.4. Síntese do complexo macrocíclico binuclear de cobalto(II) $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

A uma suspensão de  $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4,50 g, 7,3 mmol) em 50 mL de acetonitrila previamente desaerada, adicionou-se  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{ClO}_4)_2$  (6,50 g, 18 mmol). A suspensão ficou sob refluxo em atmosfera de argônio por 4 horas, até a formação de uma solução laranja. A solução final foi filtrada e evaporada a aproximadamente um terço do volume e mantida sob refrigeração a  $0^\circ\text{C}$  até a formação de pequenos cristais alaranjados. O produto foi filtrado, lavado com metanol e éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento 2,71 g, (49%).

O Esquema 7 resume a síntese dos complexos binucleares de cobre(II) e cobalto(II), respectivamente  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .



Esquema 7 – Esquema de síntese dos complexos binucleares de cobre(II) e cobalto(II). (M = Cu e Co)

#### 4.5. Síntese do complexo pentanuclear $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-CN})_2\text{Fe}(\text{CN})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

A uma solução de 0,07 g (0,167 mmol) de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  adicionou-se lentamente 2 mL de isopropanol formando uma segunda camada. A esse sistema foi adicionada lentamente uma solução de 0,254 g (0,33 mmol) do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em 10 mL de acetonitrila. O sistema final ficou sob repouso por 3 dias para que ocorresse difusão dos solutos. Cristais verdes escuros formados foram filtrados e lavados com água, acetonitrila e secos sob vácuo, obtendo-se 0,2207 g (0,145 mmol) do complexo  $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{CN})_2(\text{Fe}(\text{CN})_4)] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . (Rendimento 87%)

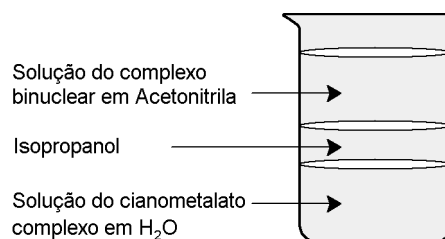
#### 4.6. Síntese do complexo trinuclear $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

A uma solução de 0,0379 g (0,127 mmol) de  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  adicionou-se lentamente 2 mL de isopropanol formando uma segunda camada. A esse sistema foi adicionada lentamente uma solução de 0,0973 g (0,127 mmol) do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em 10 mL de acetonitrila. O sistema final ficou sob repouso por 3 dias para que ocorresse difusão dos solutos. Cristais verdes formados foram filtrados e lavados com água, acetonitrila e secos sob vácuo, obtendo-se 0,093 g (0,116 mmol) do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . (Rendimento 91%)

#### 4.7. Síntese do complexo trinuclear $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$

A uma solução de 0,1083 g (0,419 mmol) de  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  em 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  adicionou-se lentamente 2 mL de isopropanol formando uma segunda camada. A esse sistema foi adicionada lentamente uma solução de 0,32 g (0,419 mmol) do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em 10 mL de acetonitrila. O sistema final ficou sob repouso por 3 dias para que ocorresse difusão dos solutos. Cristais verdes claros formados foram filtrados e lavados com água, acetonitrila e secos sob vácuo, obtendo-se 0,293 g (0,402 mmol) do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . (Rendimento 96%)

No Esquema 8 pode-se visualizar o detalhe da formação de camadas e as diferentes soluções intercaladas para que a difusão entre essas (as soluções dos complexos binucleares de Cobre(II) e Cobalto(II), isopropanol e as soluções dos cianometalato complexos) ocorra lentamente.



Esquema 8 – Esquema de síntese dos complexos polinucleares por difusão de camadas.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Análise Elementar (%CHN)

Os resultados da análise elementar dos precursores orgânicos e dos complexos sintetizados estão listados na Tabela 1. Os valores experimentais se encontram próximos dos valores calculados, validando as composições propostas.

Tabela 1 – Valores experimentais (exp.) e calculados (calc.) para os diferentes compostos sintetizados.

Composto	Fórmula empírica	%C	%C	%H	%H	%N	%N
		exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
4-metil-2,6-dihidroximetilfenol (1)	$C_9H_{12}O_3$	63,88	64,27	8,25	7,19	-	-
2,6-diformil-4-metilfenol (4)	$C_9H_8O_3$	64,13	65,85	4,82	4,91	-	-
$[Cu_2(tidf)(ClO_4)_2(H_2O)_2]$	$C_{24}H_{30}Cl_2Cu_2N_4O_{12}$	37,64	37,70	3,88	3,96	7,25	7,33
$[Co_2(tidf)(ClO_4)_2(H_2O)_2]$	$C_{24}H_{30}Cl_2Co_2N_4O_{12}$	38,21	38,17	4,00	3,85	7,42	7,42
$\{[Cu_2(tidf)(H_2O)](\mu CN)_2Fe(CN)_4\} \cdot 12H_2O$	$C_{54}H_{80}Cu_4FeN_{14}O_{18}$	42,60	42,54	5,28	5,25	12,83	12,86
$[Cu_2(tidf)(H_2O)_2][Fe(CN)_5NO] \cdot H_2O$	$C_{29}H_{32}Cu_2FeN_{10}O_6$	43,53	43,63	3,71	4,00	18,69	17,51
$[Cu_2(tidf)(H_2O)_2][Ni(CN)_4]$	$C_{28}H_{30}Cu_2N_8NiO_4$	46,17	46,12	4,14	4,11	14,76	15,37

### 5.2. Caracterização do dialdeído precursor 2,6-diformil-4-metilfenol

#### 5.2.1. Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor 2,6-diformil-4-metilfenol

A Figura 18 mostra o espectro de absorção no infravermelho do 2,6-diformil-4-metilfenol. A banda alargada em aproximadamente  $3060\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação O-H,  $\nu(O-H)$ . A possibilidade de ligações de hidrogênio, tanto intra como intermolecular, justifica o deslocamento da banda para valores de número de onda mais baixo (valores mais comuns entre  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ )<sup>100</sup>. A banda forte em  $1686\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao  $\nu(C=O)$ , sendo que o número de onda é compatível com os valores encontrados em derivados do benzaldeído<sup>100</sup>. Em  $1600\text{ cm}^{-1}$ , há uma banda de intensidade média, característica do modo vibracional da ligação carbono-carbono em sistemas aromáticos,  $\nu(C=C)$ . Já em  $1320\text{ cm}^{-1}$ , uma banda de intensidade média



caracteriza o estiramento simétrico C-O, típico de ligação carbono oxigênio de grupamentos fenólicos<sup>100</sup>.

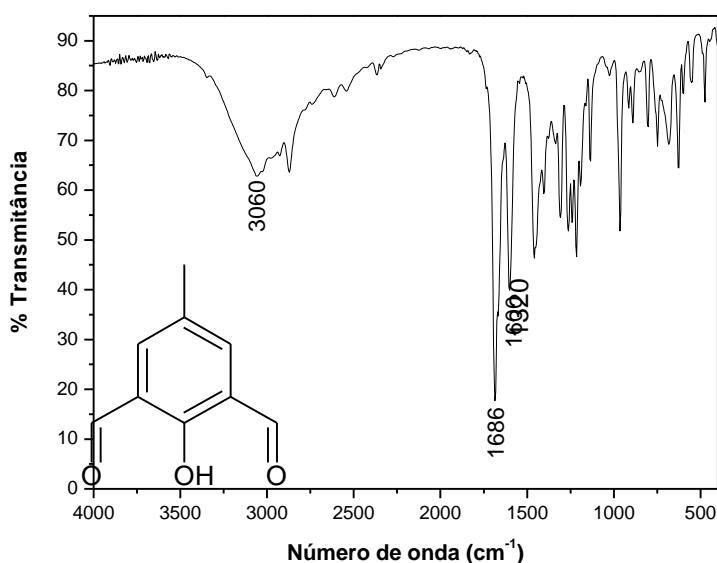


Figura 18 - Espectro de absorção na região do infravermelho do 2,6-diformil-4-metilfenol

Os valores das bandas vibracionais estão de acordo com a estrutura proposta para o dialdeído. Além disso, o espectro vibracional é idêntico quando comparado ao composto comercial, mostrando uma grande pureza do composto sintetizado.

### 5.2.2. Espectros de RMN do precursor 2,6-diformil-4-metilfenol

O espectro de <sup>1</sup>H-RMN do precursor 2,6-diformil-4-metilfenol em CDCl<sub>3</sub> é mostrado na Figura 19. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) principais e os valores de integração são encontrados na Tabela 2. O sinal de maior deslocamento se refere ao hidrogênio do grupo fenólico (11,46 ppm), seguido pelo sinal correspondente aos hidrogênio aldeídicos (10,22 ppm). Os sinais em 7,78 ppm e 2,39 ppm referem-se, respectivamente, aos hidrogênios aromáticos e metílicos.

Tabela 2 – Deslocamentos químicos e valores de integração referente ao espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do aldeído 2,6-diformil-4-metilfenol

N	Multiplicidade	$\delta$ (ppm)	Integração (H)
1	singleto	11,46	1,00
2	singleto	10,22	2,06
3	singleto	7,78	1,95
4	singleto	2,39	2,94

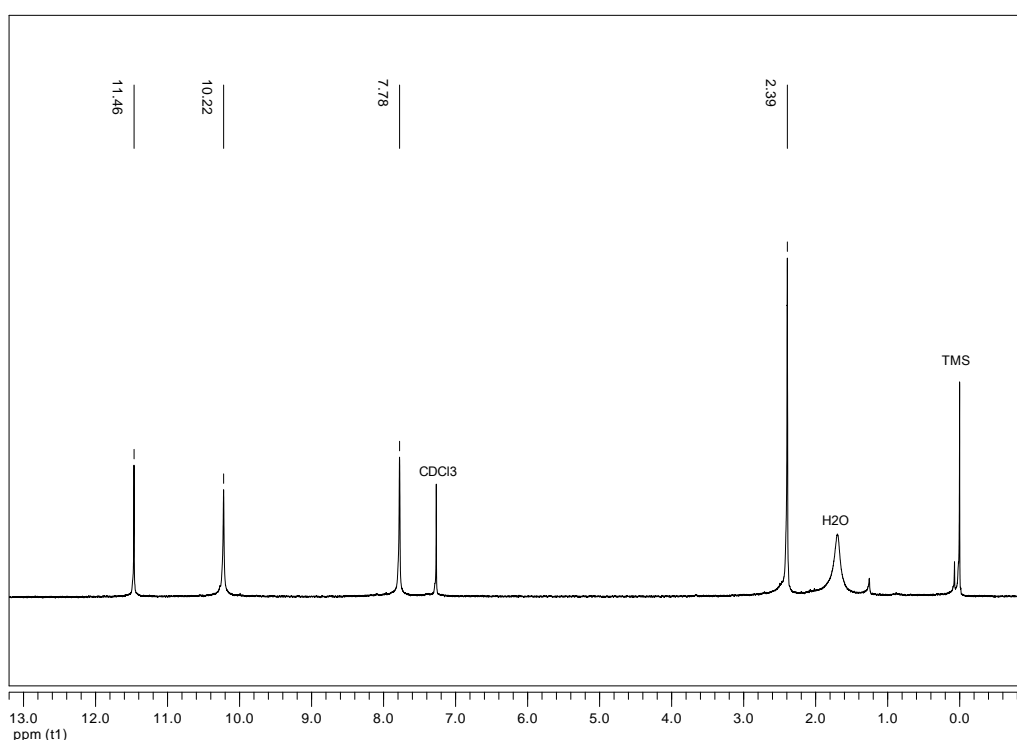
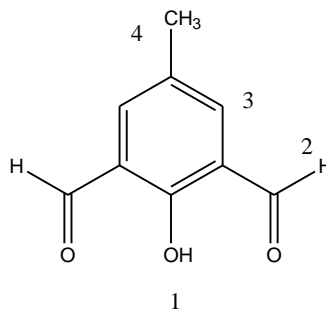


Figura 19 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do precursor 2,6-diformil-4-metilfenol em  $\text{CDCl}_3$ .

Na Figura 20, podem-se observar os espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN e DEPT-135 referentes ao precursor aldeído 2,6-diformil-4-metilfenol. Os deslocamentos referentes aos átomos de carbono são listados na Tabela 3. É possível notar o desaparecimento de 3 sinais no DEPT-135, referentes aos carbonos quaternários do precursor. Outra singularidade é o fato que o aldeído não possui nenhum grupo  $-\text{CH}_2$ , sendo assim todos os sinais do gráfico DEPT-135 estão na mesma fase.

Tabela 3 - Deslocamentos referentes aos espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN e DEPT-135 do aldeído 2,6-diformil-4-metilfenol em  $\text{CDCl}_3$ .

N	$\delta$ $^{13}\text{C}$ -RMN(ppm)	$\delta$ DEPT-135(ppm)
1	192,3	192,3
2	161,7	-
3	138,0	138,8
4	129,5	-
5	128,8	-
6	20,0	20,0

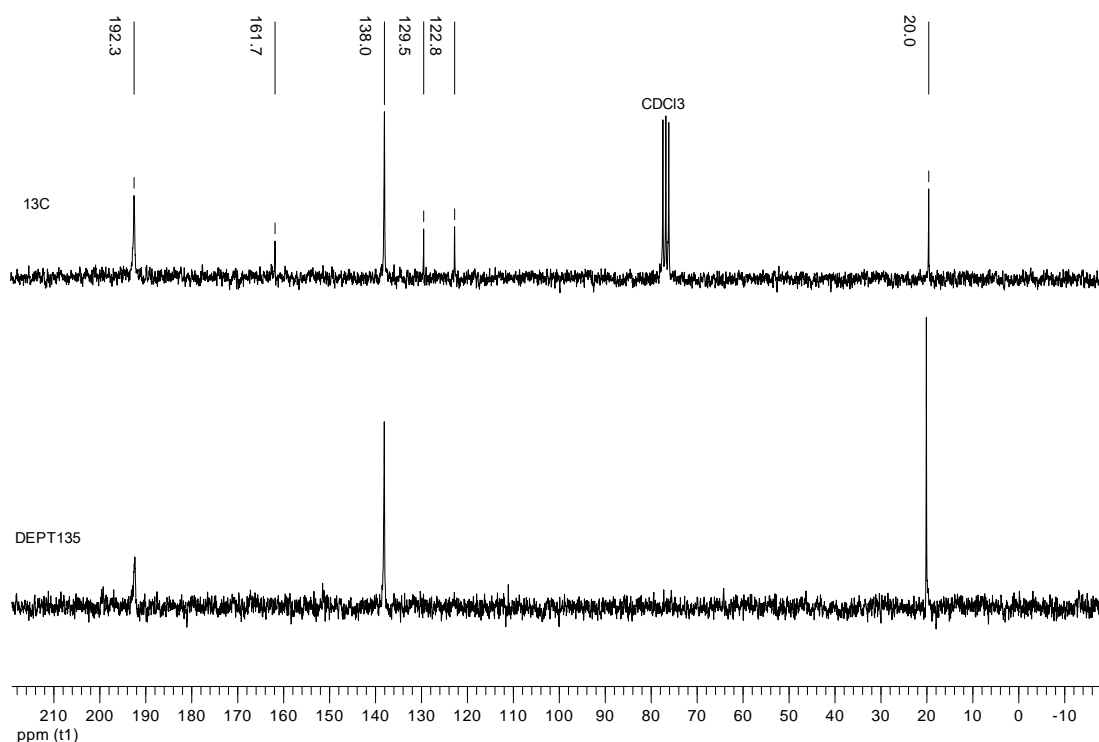
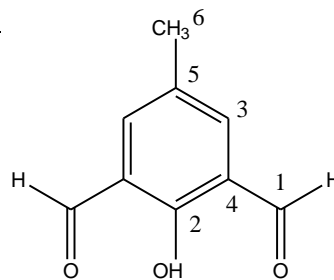


Figura 20 – Espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN (acima) e DEPT-135 (abaixo) referentes ao precursor 2,6-diformil-4-metilfenol em  $\text{CDCl}_3$ .

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do aldeído 2,6-diformil-4-metilfenol mostra que todos os sinais estão de acordo com a estrutura do precursor orgânico e que o composto sintetizado apresenta grande pureza, já que todos os sinais apresentados são atribuídos a deslocamentos químicos de átomos do aldeído, não apresentando sinais de impurezas.

### 5.3. Caracterização do complexo macrocíclico precursor binuclear de magnésio

#### 5.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho do complexo $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A Figura 21 apresenta o espectro de absorção no infravermelho do  $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , para caracterização do mesmo. As bandas de intensidade média em  $1638$  e  $1552$   $\text{cm}^{-1}$ , são consideradas típicas do ligante tetraiminodifenólico, e são atribuídas aos estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{N})$  e  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , respectivamente. Não foi possível identificar com precisão a banda referente ao estiramento  $\nu(\text{C}-\text{O})$  em função da presença de um sinal bastante largo na região de  $1390$   $\text{cm}^{-1}$ , característico de estiramentos  $\nu(\text{N}-\text{O})$  oriundos do ânion nitrato.

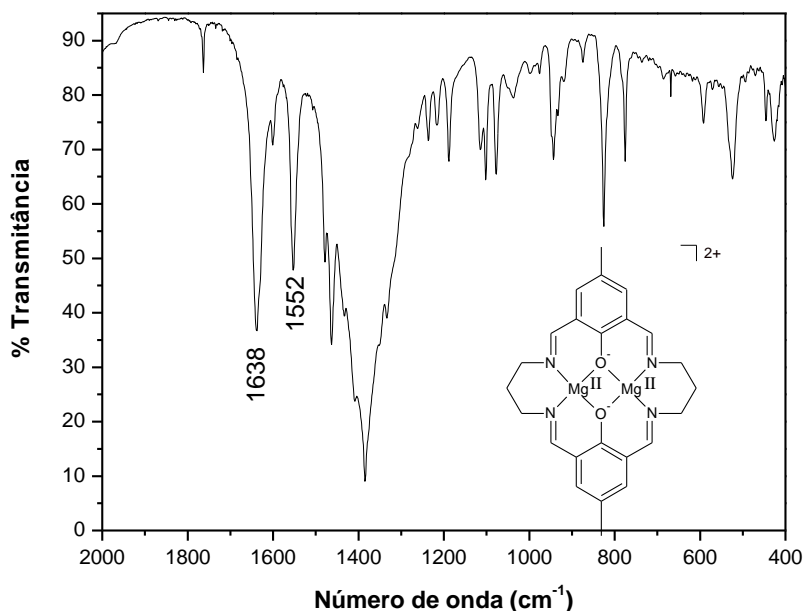


Figura 21 - Espectro de absorção na região do infravermelho do  $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A presença das duas bandas citadas, e a comparação do espectro de absorção no infravermelho do  $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com o espectro do 2,6-diformil-4-metilfenol (Figura 18), são um indício de que houve êxito na preparação do ligante. O deslocamento das bandas características do ligante ( $1638$  e  $1552$   $\text{cm}^{-1}$ ) para uma região de menor energia, quando comparadas com as bandas do precursor ( $1686$  e  $1600$   $\text{cm}^{-1}$ ) é consequência das novas ligações formadas, sobretudo a ligação nitrogênio-magnésio. Isto diminui a densidade eletrônica sobre os átomos doadores N e O e, conseqüentemente, enfraquece as ligações C=N e C=O.

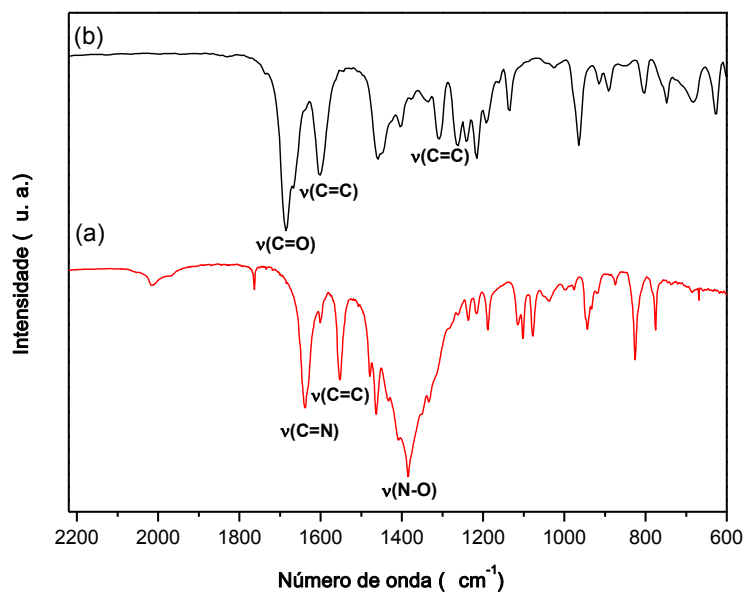


Figura 22 - Espectro de absorção na região do infravermelho (a)  $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e (b) 2,6-diformil-4-metilfenol

### 5.3.2. Espectroscopia de RMN dos complexos de partida $[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Os espectros de ressonância magnética nuclear do complexo de magnésio não foram obtidos de forma clara e precisa para que desta forma fossem utilizados na interpretação dos sinais e elucidação da estrutura. Este fato se deve principalmente à baixa solubilidade do complexo nos solventes deuterados disponíveis. Para fins de elucidação, fez-se um estudo comparativo dos espectros de <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN e DEPT-135 dos complexos precursores de chumbo e magnésio.

O espectro de <sup>1</sup>H-RMN do complexo de partida  $[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  pode ser observado na Figura 23. Os valores de deslocamento químico e respectivas atribuições são encontrados na Tabela 4.

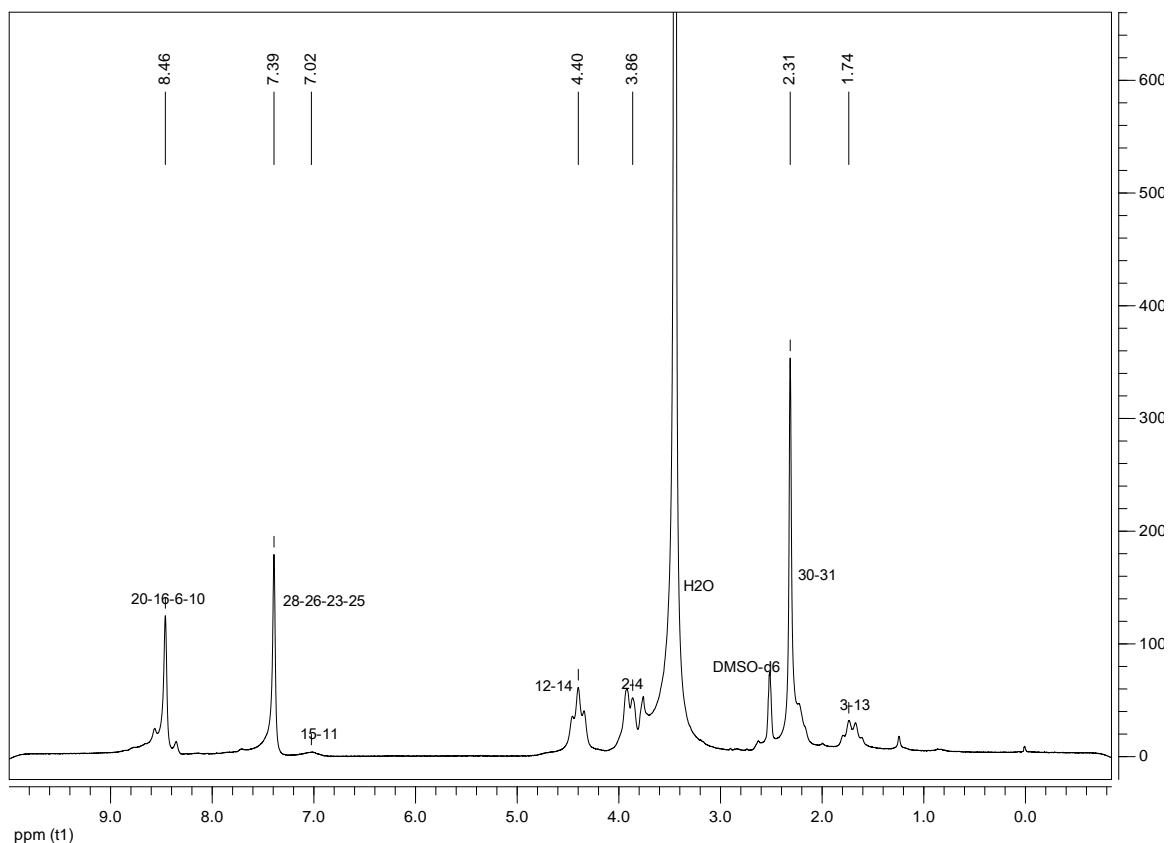
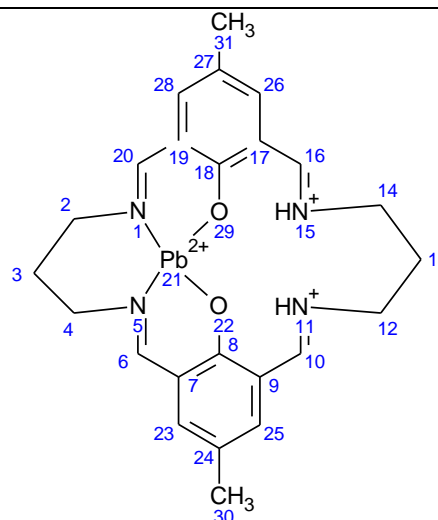


Figura 23 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do complexo template de tartarato  $[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{DMSO}-d_6$ . (Os números da figura correlacionam os sinais dos Hidrogênios com a estrutura mostrada abaixo)

Tabela 4 – Atribuições do espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do complexo template de tartarato  $[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

( $\delta$ ) ppm	Multiplicidade	Correlação – H
8,46	Singleto	20-16-6-10
7,39	Singleto	28-26-23-25
7,02	Singleto	15-11
4,40	Tripleto	12-14
3,86	Tripleto	2-4
2,31	Singleto	30-31
1,74	Quintupletto	3-13



Apesar de não bem resolvido para obter valores exatos de integração, o espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do complexo  $[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se mostra adequado para obter os deslocamentos químicos necessários para uma boa resolução estrutural. É notório o

maior deslocamento referente aos hidrogênios ligados ao carbomo imínico (8,46 ppm), e ainda é imprescindível notar a diferença de deslocamento dos carbonos 12-14 e 2-4, fato que se deve à protonação dos nitrogênios imínicos que causam uma diminuição da blindagem eletrônica.

Nos espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN e DEPT-135 (Figura 24) é possível notar o maior deslocamento dos carbonos imínicos (166,3 ppm). Esse fato fica claro, pois o deslocamento consecutivo (161,4 ppm) desaparece no espectro DEPT-135, podendo ser atribuído a um carbono quaternário, assim como os deslocamentos 126,1 ppm e 125,4 ppm, referentes aos carbonos quaternários (19-17-9-7) e (27-24) respectivamente. Quanto aos carbonos tipo  $-\text{CH}_2$ , fica clara a mudança de fase dos sinais em 63,0 ppm e 31,8 ppm quando correlaciona-se o espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN com o DEPT-135. Ambos os sinais podem ser atribuídos aos carbonos provenientes do 1,3-diaminopropano, este primeiro (63,0 ppm) com maior deslocamento, refere-se aos carbonos (14-12-4-2), pois se encontram vizinhos ao nitrogênio imínico, ocorrendo desblindagem dos mesmos. Já o segundo (31,8 ppm) refere-se aos carbonos 13 e 3 da figura encontrada na Tabela 5. Este seria um bom indício que a reação de condensação (síntese do template) ocorreu com sucesso.

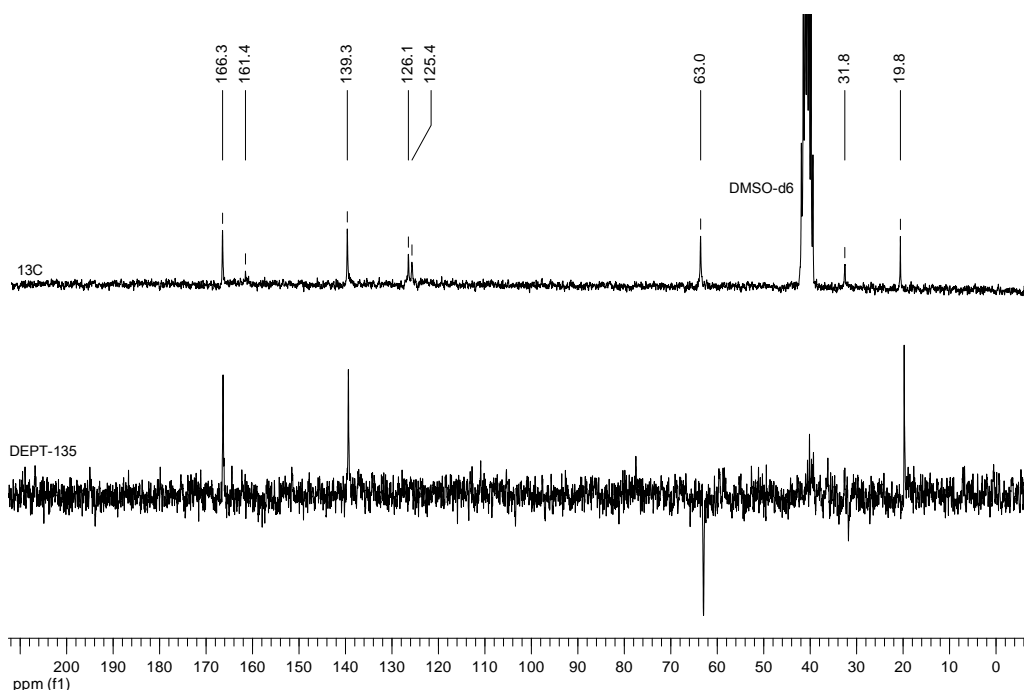
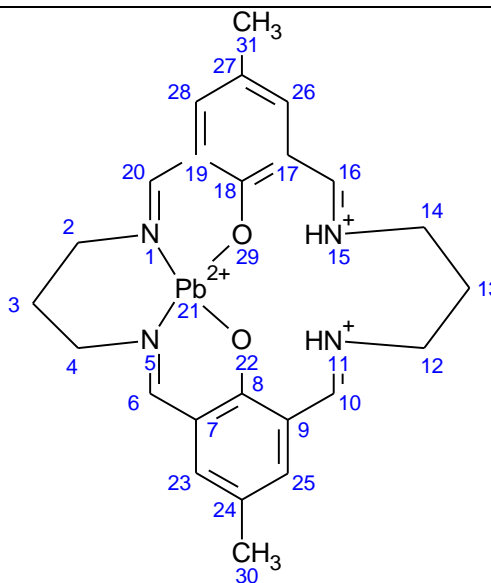


Figura 24 –Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (acima) e DEPT-135 (abaixo) referentes ao complexo template de partida  $[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{DMSO}-d_6$

Tabela 5 – Atribuições dos espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN e DEPT-135 do complexo template de partida  $\text{Pb}(\text{tidf-H}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$^{13}\text{C}$ - ( $\delta$ ) ppm	DEPT - 135 - ( $\delta$ ) ppm	Correlação - C
166,3	166,3	-CH (20-16-10-6))
161,4	-	-C (18-8)
139,3	139,3	-CH (28-26-25-23)
126,1	-	-C (19-17-9-7)
125,4	-	-C (27-24)
63,0	63,0	-CH <sub>2</sub> (14-12-4-2)
31,8	31,8	-CH <sub>2</sub> (13-3)
19,8	19,8	- CH <sub>3</sub> aromático (31-30)



Apesar de possuir baixa resolução, o perfil dos espectros do complexo  $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (número de picos e deslocamento) são bem parecidos com os espectros referentes ao template de chumbo  $[\text{Pb}(\text{tidf-H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Figura 25). No espectro  $^1\text{H}$ -RMN ficam bem definidos os deslocamentos dos carbonos imínicos (20-16-6-10) e fenólicos (28-26-23-25), com deslocamentos de 8,16 ppm e 7,31 ppm, respectivamente. Já nos espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN e DEPT-135, o que chama a atenção é o deslocamento muito próximo do pico referente ao -CH imínico (167,1 ppm) e a mudança de fase de picos em 62,1 ppm e 29,7 ppm quando relacionados os espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN e DEPT-135. Logo, mesmo sem boa resolução é possível destacar a formação de uma ligação imínica e o aparecimento dos sinais referentes a 1,3-diminopropano. Sendo assim, pode-se afirmar que ocorreu a reação de condensação, tanto para o complexo de Pb, como para o complexo de Mg, sendo o indício mais convincente o fato do desaparecimento dos sinais referentes ao aldeído e o aparecimento dos sinais imínicos em ambas as sínteses templates. O deslocamento referente a aldeídos é maior quando comparado a iminas devido a efeitos de blindagem. Esses números são mais bem relacionados na Tabela 6 a seguir.



Tabela 6 – Comparação dos valores de deslocamento químico do precursor 2,6-diformil-4-metilfenol e os complexos template de partida  $[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	$\delta$ $^1\text{H}$ - RMN(ppm)	$\delta$ $^{13}\text{C}$ - RMN(ppm)	$\delta$ DEPT- 135(ppm)	Atribuição
2,6-diformil-4-metilfenol	10,22	192,3	192,3	Sinal aldeído
$[\text{Pb}(\text{tidf}-\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8,46	166,3	166,3	Sinais imínicos
$[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,16	167,1	167,1	Sinais imínicos

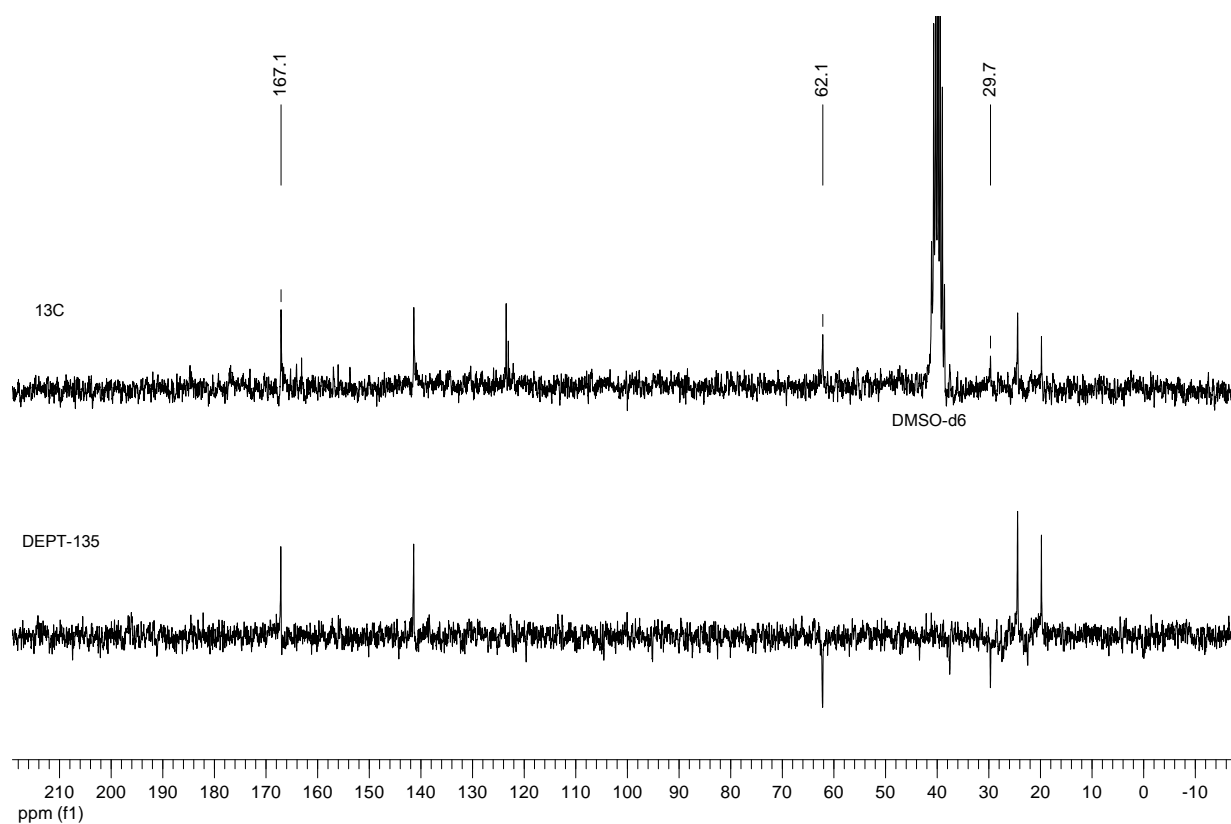


Figura 25 – Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (acima) e DEPT-135 (abaixo) referentes ao complexo template de partida  $[\text{Mg}_2(\text{tidf})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{DMSO}-d_6$

### 5.3.3. Espectros de absorção na região do UV-VIS dos complexos de partida [Pb(tidf-H<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O e [Mg<sub>2</sub>(tidf)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O

Os espectros de absorção na região do UV-VIS dos complexos de partida [Pb(tidf-H<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O e [Mg<sub>2</sub>(tidf)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O estão dispostos na Figura 26. Ambos os templates apresentaram três bandas intensas com absorvidades molares relativamente altas (valores de  $\epsilon$  entre  $10^3$  e  $10^4$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Essas bandas são atribuídas à transições internas tipo  $\pi$ - $\pi^*$  do macrocíclico tidf<sup>65-72</sup>. Os valores de absorvidade molar das bandas atribuídas são encontradas na Tabela 7.

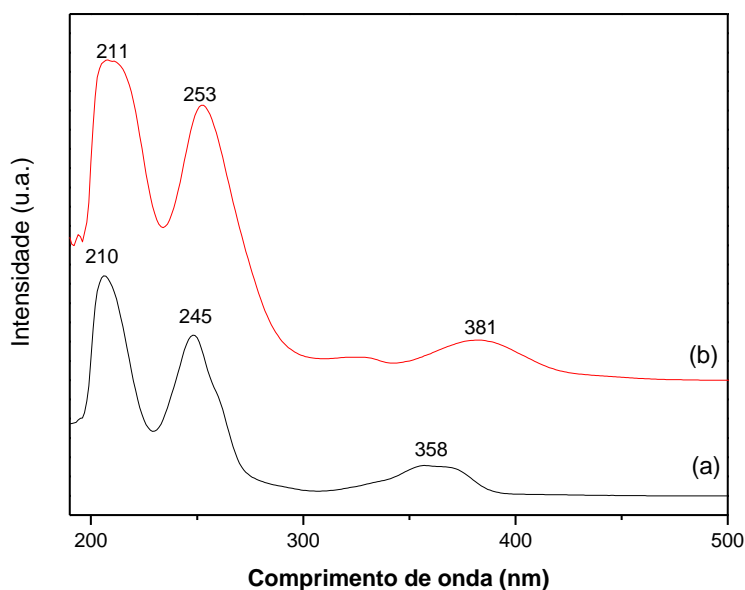


Figura 26 – Espectros de absorção na região do UV-VIS dos complexos de partida [Pb(tidf-H<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O(b) e [Mg<sub>2</sub>(tidf)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O(a) em metanol.

Tabela 7 – Valores de absorvidade molar das bandas atribuídas para os complexos de partida [Pb(tidf-H<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O e Mg<sub>2</sub>(tidf)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O.

	Banda (nm)	Absorvidade Molar $\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
[Pb(tidf-H <sub>2</sub> )](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O (b)	211	34023
	253	26691
	381	16784
[Mg <sub>2</sub> (tidf)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (a)	210	41932
	248	39602
	358	17527

## 5.4. Caracterização dos complexos binucleares de cobre(II) e cobalto(II)

### 5.4.1. Difractometria de Raios X de monocristal dos complexos $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Os dois complexos binucleares obtidos forneceram cristais adequados para análise por difratometria de raios X. A estrutura do complexo binuclear de cobre foi descrita na literatura<sup>101</sup>, porém a estrutura do complexo binuclear de cobalto é inédita e pode ser vista na Figura 27. Ambas as estruturas contêm dois centros metálicos coordenados a átomos de oxigênio dos fenolatos e nitrogênios imínicos no plano equatorial e, no plano axial, a oxigênios das moléculas de água e dos íons perclorato. A Tabela 8 apresenta os dados cristalográficos e as principais distâncias e ângulos de ligação do complexo  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

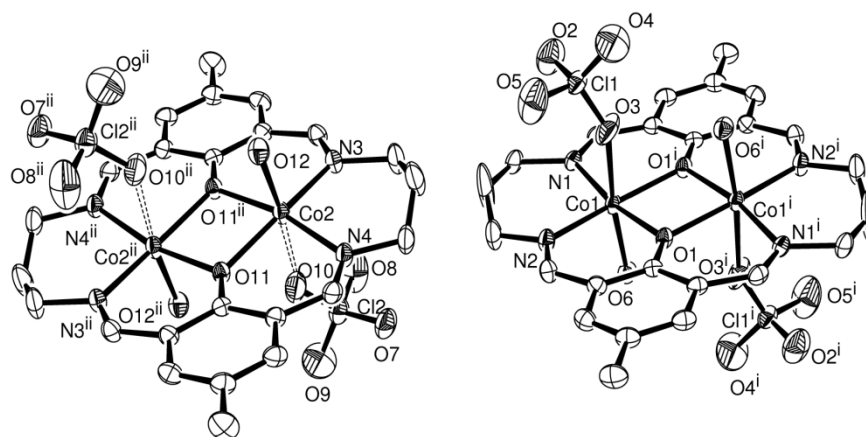


Figura 27 – Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Tabela 8 - dados cristalográficos e as principais distâncias e ângulos de ligação do complexo  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Dados Cristalográficos	
Fórmula Empírica	$\text{C}_{24} \text{H}_{30} \text{Cl}_2 \text{Co}_2 \text{N}_4 \text{O}_{12}$
Massa Molar	$755,28 \text{ g.mol}^{-1}$
Comprimento de onda	$0,71073 \text{ \AA}$
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2(1)/c$
Dimensões de Célula Unitária	$a = 16,8127(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 12,36210(10) \text{ \AA}$ $\beta = 105,5980(10)^\circ$
	$c = 14,5489(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Índices R finais [ $I > 2\sigma_I$ ]	$R1 = 0,0493$ , $wR2 = 0,1397$
Método de Refinamento	Mín. Quadrado de matriz completa

Distâncias e Ângulos de Ligação			
Comprimento de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
<b>Co(1)-O(1)</b>	<b>2,021(3)</b>	O(1)-Co(1)-N(2)	90,77(16)
<b>Co(1)-N(2)</b>	<b>2,033(5)</b>	N(2)-Co(1)-O(1)'	169,73(16)
<b>Co(1)-O(1)'</b>	<b>2,033(4)</b>	O(1)'-Co(1)-N(1)	90,40(16)
<b>Co(1)-N(1)</b>	<b>2,037(4)</b>	O(1)-Co(1)-O(6)	89,69(15)
<b>Co(1)-O(6)</b>	<b>2,126(4)</b>	O(1)-Co(1)-N(1)	170,11(17)
<b>Co(1)-O(3)</b>	<b>2,376(5)</b>	O(1)-Co(1)-O(3)	82,07(18)
<b>Co(2)-O(11)''</b>	<b>2,021(4)</b>	O(11)''-Co(2)-O(11)	79,88(15)
<b>Co(2)-O(11)</b>	<b>2,028(4)</b>	O(11)-Co(2)-N(4)	90,06(16)
<b>Co(2)-N(3)</b>	<b>2,032(5)</b>	O(11)-Co(2)-N(3)	165,88(17)
<b>Co(2)-N(4)</b>	<b>2,052(4)</b>	O(11)''-Co(2)-N(4)	168,60(17)
<b>Co(2)-O(12)</b>	<b>2,133(4)</b>	O(11)-Co(2)-O(12)	91,40(16)

O complexo  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  cristaliza-se em célula unitária monoclinica de grupo espacial  $P2(1)/c$ . O ligante macrocíclico é praticamente planar e duas moléculas diferentes são encontradas na célula unitária. Na primeira, os centros de cobalto(II) identificados como Co1 se encontram em geometrias octaédricas distorcidas, com moléculas de água e íons perclorato em posições trans nas ligações axiais. As distâncias das ligações equatoriais são: Co1–N1 2,037(4) Å, Co1–N2 2,033(5) Å, Co1–O1 2,021(3) Å, Co1–O1i 2,033(4) Å. A distorção tetragonal é evidenciada com o aumento das ligações axiais, com distâncias de 2,376 (5) e 2,126 (4) Å para Co1–O3 e Co1–O6, respectivamente, fato esperado para uma configuração  $d_7$  spin-alto. Na segunda molécula, as distâncias de ligação Co2-O(perclorato) de 2,675 Å são maiores quando comparadas às distâncias Co1–O3 (ClO4). Já para as ligações Co2-O(água) apenas uma pequena diferença é evidenciada quando comparada com as mesmas ligações da primeira molécula, com Co2–O12(H2O) de 2,133 (5) Å. A estrutura estendida do complexo ao longo do plano BC pode ser vista na Figura 28. Nesta, pode-se evidenciar as interações de hidrogênio entre moléculas distintas do complexo binuclear, com distâncias de ligação O6H6A--O2i (i = x,  $\bar{y}$ y + 0.5, z + 0.5) de 1,892(6) Å e O12H12A--O7ii (ii = x,  $\bar{y}$ y + 0.5, z  $\bar{y}$  0.5) de 2,002(5) Å.<sup>102</sup>

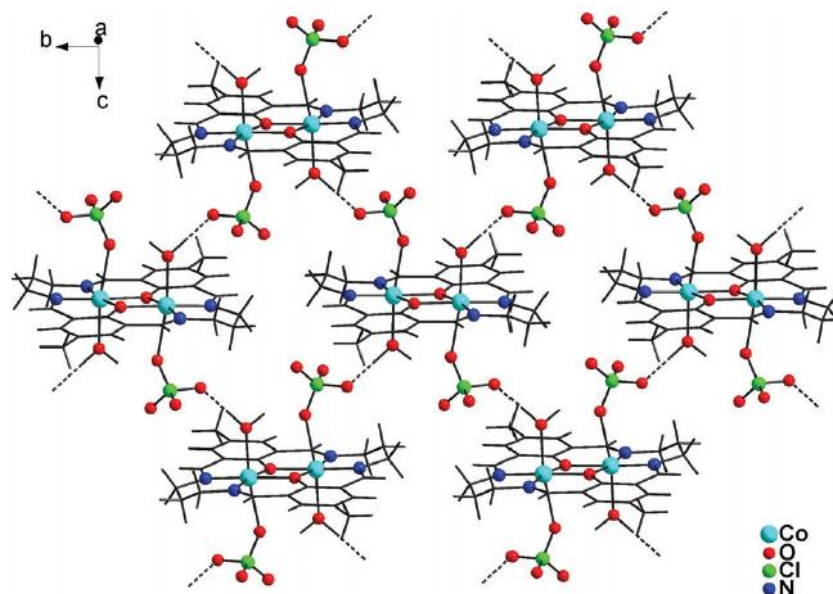


Figura 28 - Estrutura estendida do complexo  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ao longo do plano BC

Mandal e colaboradores<sup>101</sup> reportaram a estrutura cristalina do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Na Tabela 9 são encontrados os dados cristalográficos e as principais distâncias e ângulos de ligação do complexo binuclear de cobre, além da sua representação estrutural.

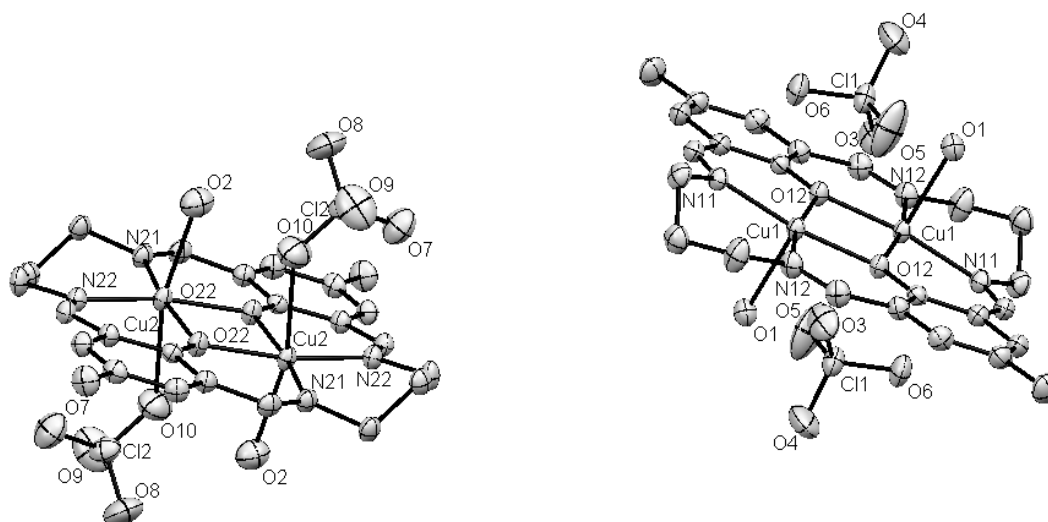


Figura 29 – Representação ORTEP do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Tabela 9 – Representação estrutural, dados cristalográficos e principais distâncias e ângulos de ligação do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Dados Cristalográficos			
Fórmula Empírica	$\text{C}_{24} \text{H}_{30} \text{Cl}_2 \text{Cu}_2 \text{N}_4 \text{O}_{12}$		
Massa Molar	764,50 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$		
Comprimento de onda	0,71073 Å		
Sistema Cristalino	Monoclínico		
Grupo Espacial	P2(1)/c		
Dimensões de Célula Unitária	a = 16,4849(11) Å    alpha = 90°		
	b = 12,3409(8) Å    beta = 105,520(2)°		
	c = 14,4653(10) Å    gamma = 90°		
Índices R finais [ $I > 2\sigma$ ]	R1 = 0,0268, wR2 = 0,0739		
Método de Refinamento	Mín. Quadrado de matriz completa		
Distâncias e Ângulos de Ligação			
Comprimento de ligação (Å)	Ângulos de ligação (°)		
<b>Cu(1)- N(11)</b>	<b>1,9696(17)</b>	N(12)-Cu(1)-N(11)	97,09(7)
<b>Cu(1)-N(12)</b>	<b>1,9687(17)</b>	N(12)-Cu(1)-O(12)	93,30(6)
<b>Cu(1)-O(1)</b>	<b>2,386(16)</b>	N(11)-Cu(1)-O(12)	168,59(6)
<b>Cu(1)-O(12)</b>	<b>1,975 (14)</b>	N(12)-Cu(1)-O(12)	168,53(7)
<b>Cu(1)-O(12)</b>	<b>1,9907(13)</b>	N(11)-Cu(1)-O(12)	92,76(6)
<b>Cu(1)-O(3)</b>	<b>3,218(13)</b>	N(21)-Cu(2)-N(22)	97,43(7)
<b>Cu(2)-N(21)</b>	<b>1,9549(16)</b>	N(21)-Cu(2)-O(22)	169,50(6)
<b>Cu(2)-N(22)</b>	<b>1,9707(16)</b>	N(21)-Cu(2)-O(22)	92,78(6)
<b>Cu(2)-O(2)</b>	<b>2,331(18)</b>	N(22)-Cu(2)-O(22)	168,56(6)
<b>Cu(2)-O(22)</b>	<b>1,973(18)</b>	O(22)-Cu(2)-O(22)	76,79(6)
<b>Cu(2)-O(22)</b>	<b>1,984(10)</b>	Cu(2)-O(22)-Cu(2)	103,21(6)
<b>Cu(2)-O(10)</b>	<b>2,622(14)</b>	O(12)-Cu(1)-O(12)	76,44(6)

Tabela 9 – Representação estrutural, dados cristalográficos e principais distâncias e ângulos de ligação do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Esta estrutura é bem similar à do complexo binuclear de cobalto(II), com duas moléculas distintas na célula unitária. As distâncias de ligação descritas são Cu–O(H<sub>2</sub>O) de 2,386(16) Å e 2,331(18) Å, Cu–O(ClO<sub>4</sub>) de 2,622(14) Å e 3,218(13) Å, Cu–O(fenolato) de 1,984(10) Å e 1,9907(13) Å e Cu–N de 1,9696(17) Å e 1,9707(16) Å. As duas apresentam distâncias de ligação bem próximas, exceto quanto às distâncias das ligações axiais, que são menores no complexo de cobalto(II). Comparando as duas estruturas, essas diferenças nas ligações axiais são consistentes com uma pequena

distorção Jahn-Teller do centro de cobalto(II) ( $d^7$  spin-alto), quando comparada à mesma distorção do centro de cobre(II) ( $d^9$ ), mostrando que as ligações axiais no complexo de cobre(II) são maiores que as do complexo de cobalto(II). Por outro lado, as distâncias no plano do ligante macrocíclico são maiores no complexo de cobalto(II).

#### 5.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho dos complexos $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

A espectroscopia na região do infravermelho é uma das principais técnicas empregadas na caracterização dos complexos que possuem o ligante macrocíclico tidf. Todos os espectros vibracionais com esse ligante apresentam o mesmo perfil e são praticamente sobreponíveis. Na Figura 30 podem-se observar os espectros vibracionais dos complexos binucleares de cobre(II) e de cobalto(II).

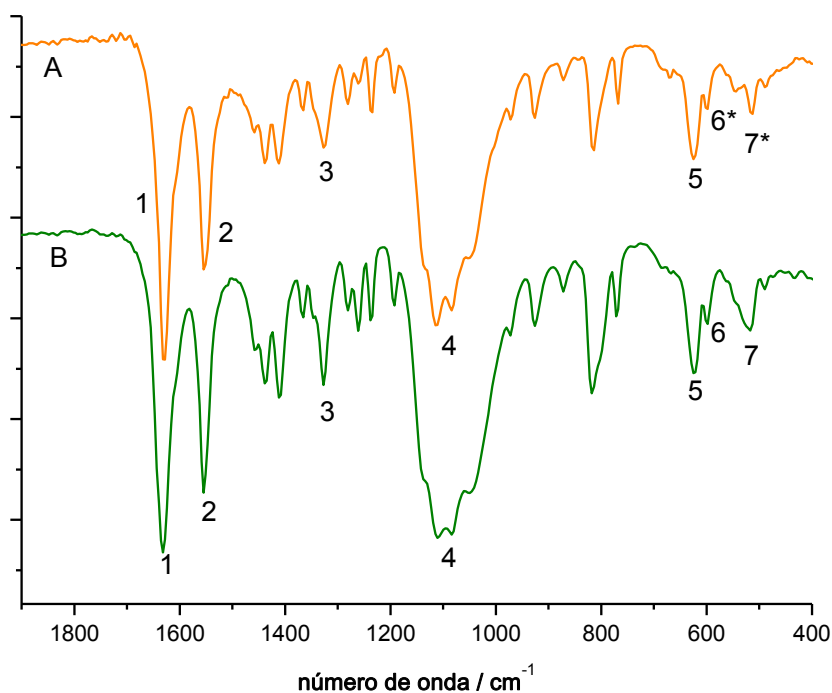


Figura 30 – Espectro vibracional dos complexos (A)  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e (B)  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

As bandas 1, 2 e 3 são as bandas mais características do ligante macrocíclico tidf. Estas são atribuídas, respectivamente aos modos vibracionais  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu(\text{C}-\text{O})$ . Já as bandas 4 e 5 são características do ânion perclorato, referentes aos modos vibracionais Cl-O. Em 6 e 7, podem ser observadas as bandas referentes aos modos vibracionais  $\nu(\text{Cu}-\text{O})$  e  $\nu(\text{Cu}-\text{N})$ . Na Tabela 10 podem ser visualizados os valores de

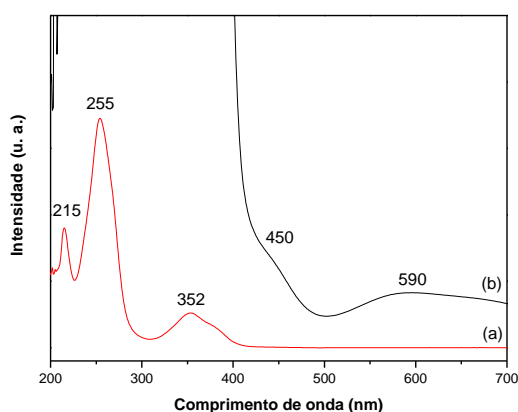
número de onda, e a atribuição para cada modo vibracional. Uma pequena diferença de energia das bandas de estiramento  $\nu(\text{M-N})$  e  $\nu(\text{M-O})$  é notada já que existe uma pequena diferença de densidade eletrônica entre os átomos de Cobre e Cobalto, diferenciando estas energias.

Tabela 10 – Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Número de onda / $\text{cm}^{-1}$		$[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
1	1632	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
2	1551	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
3	1327	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
4	1111	$\nu(\text{Cl}-\text{O})$	$\nu(\text{Cl}-\text{O})$
5	625	$\nu(\text{Cl}-\text{O})$	$\nu(\text{Cl}-\text{O})$
6*	598	–	$\nu(\text{Co}-\text{O})$
6	594	$\nu(\text{Cu}-\text{O})$	–
7*	521	-	$\nu(\text{Co}-\text{N})$
7	519	$\nu(\text{Cu}-\text{N})$	–

#### 5.4.3. Espectroscopia na região do UV-Visível dos complexos $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

O espectro eletrônico do complexo de cobre(II)  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em acetonitrila é mostrado na Figura 31.



Comprimento de onda (nm)	Absortividade molar ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
215	$3,43 \cdot 10^4$
255	$9,33 \cdot 10^4$
352	$1,36 \cdot 10^4$
450	$1,5 \cdot 10^3$
590	83

Figura 31 – A esquerda: o espectro de absorção na região do UV-Vis do  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em diferentes concentrações: (a)  $1,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e (b)  $2,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . A direita: absortividade molar calculada das bandas.



As bandas de maior energia (215, 255 e 352 nm), também observadas nos complexos de magnésio e chumbo, foram atribuídas como transições  $\pi-\pi^*$  internas do ligante tetraiminodifenólico<sup>101</sup>. A banda em 450 nm foi atribuída a uma transição de transferência de carga do metal para o ligante (TCML). A última banda, em 590 nm, é atribuída como sendo uma transição do tipo d-d. Em função de seu caráter assimétrico, provavelmente é um somatório de várias transições de energia similar. Estudos realizados em amim-complexos de cobre(II) atribuíram a natureza da banda alargada entre 500 e 600 nm como a sobreposição de três bandas referentes às transições  $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ ,  $xy \rightarrow x^2-y^2$  e  $(xz, yz) \rightarrow x^2-y^2$ .<sup>103</sup>

O espectro eletrônico do complexo de cobalto(II)  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em acetonitrila é mostrado na Figura 32.

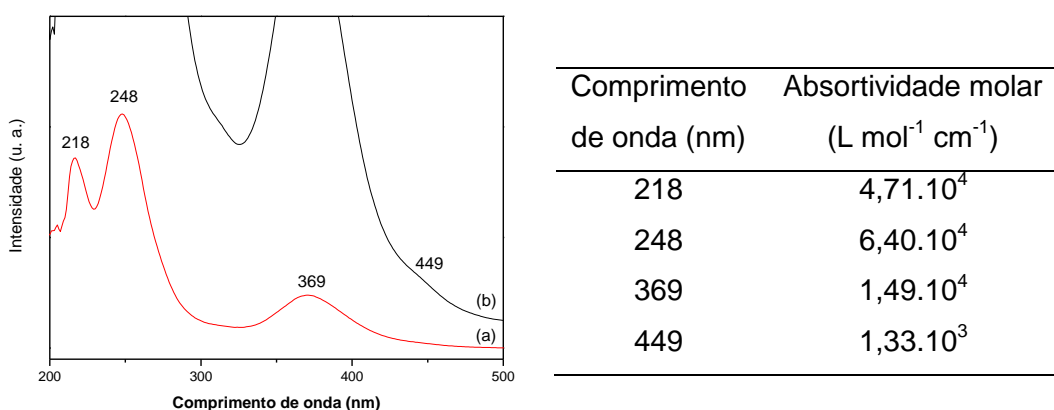


Figura 32 – A esquerda: espectro de absorção na região do UV-Vis do  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em diferentes concentrações: (a)  $1,53 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e (b)  $1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . A direita: absortividade molar calculada das bandas.

As atribuições das transições para o complexo de cobalto(II) são similares às atribuições feitas para o complexo de cobre(II): transição  $\pi-\pi^*$  internas do ligante tidf (218, 248 e 369 nm) e transição de transferência de carga metal ligante (TCLM)  $d_\pi(\text{Co}^{\text{II}}) \rightarrow p_\pi\text{-tidf}$  em 449 nm. O estudo de espectroeletróquímica deste sistema forneceu suporte para essas atribuições, como veremos na próxima seção.

#### 5.4.4. Espectroeletróquímica do complexo $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Como já discutido no tópico anterior, no espectro visível do complexo  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  foram observadas quatro bandas em 218, 248 e 369 nm e um

ombro em 449 nm, as três primeiras atribuídas a transições internas do ligante e essa última a uma transição TCLM ( $d_{\pi}(\text{Co}^{\text{II}}) \rightarrow p_{\pi}\text{-tidf}$ ).

O voltamograma do complexo do  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em acetonitrila mostra um par de ondas com  $E_{\text{pa}} = 0.49 \text{ V vs Ag/Ag}^+$  com separação de picos ( $\Delta E_p$ ) de 150 mV a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (Figura 33) Este processo de transferência eletrônica *quasi-reversível* é atribuído ao par redox  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ . A espectroeletróquímica desse complexo, quando realizada em potenciais positivos (entre +0.01 e +0.70 V), não apresenta mudanças significativas nas bandas em 218, 248 e 369 nm, confirmando que estas bandas são referentes às transições internas do ligante tipo  $\pi\text{-}\pi^*$ .<sup>102</sup>

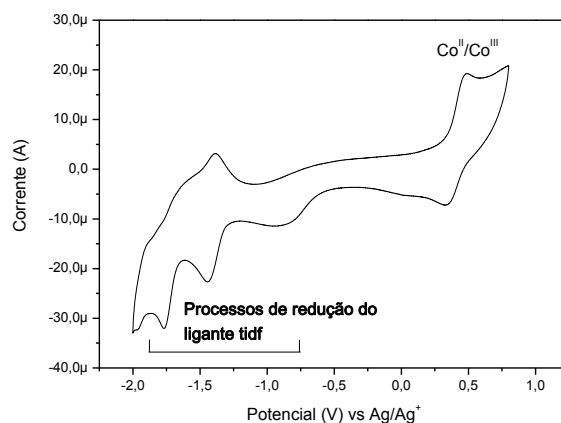


Figura 33 – Voltamograma cíclico do complexo  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em acetonitrila.

Quando se submeteu o complexo a varredura catódica entre +0,01 e -1,8 V, a banda em 218 nm tem sua intensidade severamente aumentada e a banda em 248 nm pouco aumentada, enquanto a banda em 369 nm tem sua intensidade diminuída. (Figura 33). Estes processos de transferência eletrônica são irreversíveis, uma vez que, quando retornado ao potencial inicial de +0,01 V (Figura 34 legenda “e”), as intensidades não voltaram à situação original. Este fato é consistente com as atribuições das bandas de transições internas do ligante e, após a redução, a persistência das bandas é devido às transições  $\pi\text{-}\pi^*$  do complexo macrocíclico reduzido.<sup>102</sup>

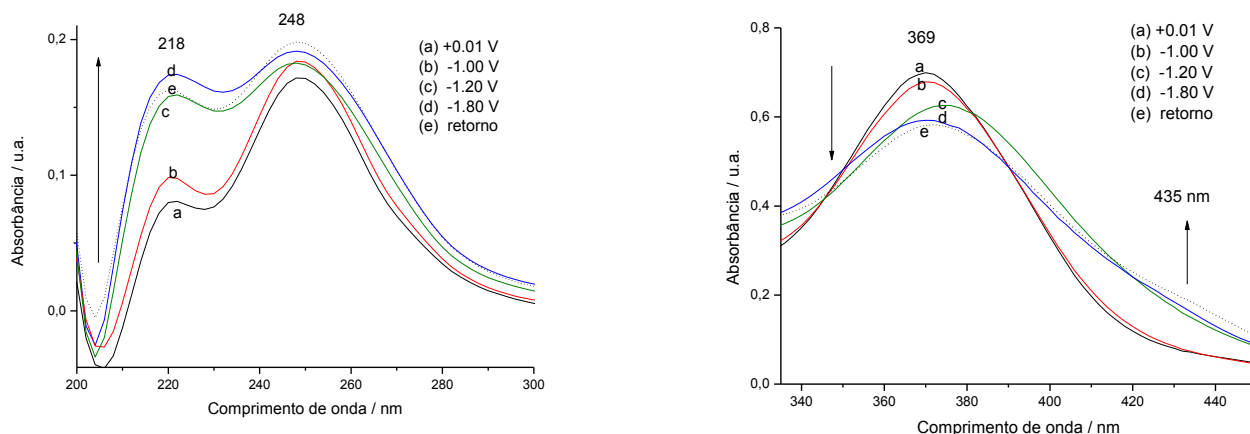


Figura 34 – Espectroeletróquímica do complexo em acetonitrila, com força iônica  $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{TBAPF}_6$ , vs  $\text{Ag/Ag}^+$  (0,503 V vs EPH).

Observando, agora, o ombro na região de 450 nm, nota-se que, quando em potenciais negativos (+0,01 a -1,8 V), este se desloca para a região de 435 nm e tem a intensidade aumentada (Figura 34). Além disso, a banda em 449 nm desaparece quando o complexo é oxidado. Este fato é concordante com a atribuição da banda em 449 nm como um transição de carga metal-ligante  $d_\pi(\text{Co}^{\text{II}}) \rightarrow p_\pi \text{ tidf}$  (LUMO).

Considerando que, com a redução do ligante, o orbital LUMO é ocupado, e observa-se que a transição se desloca para uma região de maior energia, pode-se atribuir a transição em 435 nm com sendo uma transição  $d_\pi(\text{Co}^{\text{II}}) \rightarrow p_\pi \text{ tidf}$  (LUMO+1). (Figura 35)<sup>102</sup>

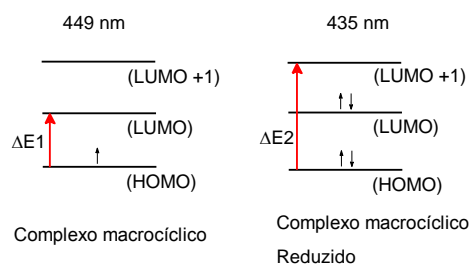


Figura 35 – Orbitais de fronteira e representação das transições TCML  $d_\pi(\text{Co}^{\text{II}}) \rightarrow p_\pi \text{ tidf}$  (LUMO) e  $d_\pi(\text{Co}^{\text{II}}) \rightarrow p_\pi \text{ tidf}$  (LUMO+1)

A Figura 35 mostra uma redução via inserção de três elétrons nos orbitais do átomo de cobalto(II). Este fato é concordante com os três processos de redução irreversíveis observados no voltamograma cíclico do complexo (Figura 33).

É esperado para um complexo de cobalto(II) a presença de transições de campo ligante do tipo d-d. Contudo, estas bandas provavelmente estão sendo sobrepostas pelas transições  $\pi-\pi^*$  internas do ligante e TCML, que possuem intensidades bem maiores.

#### 5.4.5. Magnetoquímica do complexo $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

A interpretação das propriedades magnéticas de complexos de cobalto(II) spin alto é bastante difícil. As distorções axiais, contribuições do momento angular orbital, acoplamento spin-órbita e anisotropia magnética são muito significantes, tornando difícil o desenvolvimento de expressões empíricas para racionalização das medidas experimentais.<sup>104</sup>

Sakayama desenvolveu um software específico para complexos de cobalto(II), utilizando equações com base nas interações anisotrópicas. Este programa calcula valores teóricos de susceptibilidade magnética e momento magnético efetivo utilizando as equações de cinco modelos<sup>105</sup>. Neste caso, foi utilizado o modelo para complexos binucleares de cobalto(II) com distorção octaédrica axial. Os valores dos parâmetros  $J$  (parâmetro de troca magnética (acoplamento magnético para  $S=3/2$ )),  $k$  (fator de redução orbital, cuja origem está na covalência da ligação metal-ligante e mede a proximidade dos níveis de energia  $^4T_1(^4F)$  e  $^4T_1(^4P)$  - para íons cobalto(II) spin-alto o valor médio de  $k$  está entre 0,70 e 0,95),  $\lambda$  (acoplamento spin-órbita) e  $v$  (parâmetro de distorção definido como  $\Delta/k\lambda$ , sendo  $\Delta$  o fator de desdobramento axial, veja Esquema 9) foram determinados pela análise de susceptibilidade molar ( $\chi_M$ ) através do Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck.<sup>102;104-107</sup>

As medidas magnéticas foram obtidas com amostra pulverizada do complexo  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  entre as temperatura de 2 a 300 K. Os dados de susceptibilidade magnética e momento magnético efetivo em função da temperatura podem ser vistos na Figura 36.<sup>102</sup>

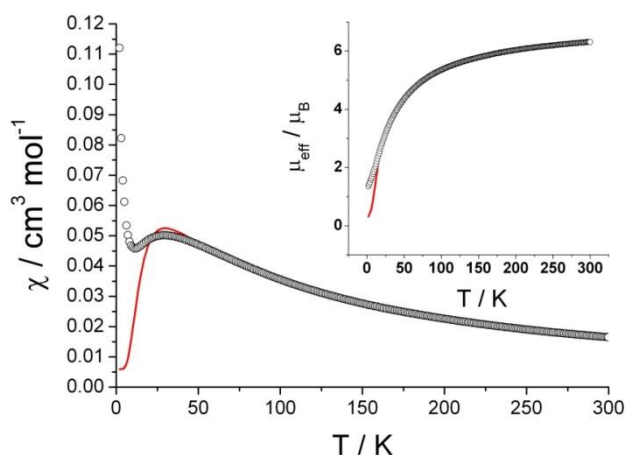


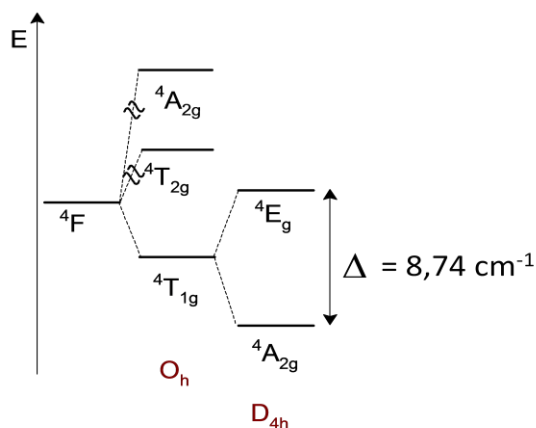
Figura 36 – Susceptibilidade magnética do complexo  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em função da temperatura. A linha vermelha é a melhor adaptação da curva experimental.

Com a diminuição da temperatura observa-se um aumento da  $\chi_M$ , com máximo em 29 K. Após esse ponto a susceptibilidade diminui, com mínimo em 11,6 K. O aumento da susceptibilidade após esse mínimo é atribuído à presença de impurezas paramagnéticas.

O momento magnético  $\mu_{\text{eff}}$  por centro de cobalto(II) do complexo  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  à temperatura ambiente é  $3,15 \mu_B$ , valor menor que o esperado para valores de spin-only para cobalto(II) spin alto ( $3,87 \mu_B$ ). Este fato é consequência da contribuição do momento angular orbital na magnetização total do sistema. O valor de  $\mu_{\text{eff}}$  diminuiu até 1,35 a 2 K sob um campo de 500 Oe devido ao acoplamento magnético entre os centros de cobalto(II).<sup>102</sup>

Os valores calculados para os parâmetros são:  $J = -10,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{iso}} = 2,00$ ,  $g_z = 4,21$ ,  $g_x=g_y=4,32$ ,  $\lambda = -92 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k = 0,95$ ,  $\Delta = 8,74 \text{ cm}^{-1}$ , TIP (temperatura independente do paramagnetismo) =  $5,92 \times 10^{-3} \text{ mL}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $\nu = -0,1$  com  $R\chi = \frac{\sum(\chi_{\text{Mcalc}} - \chi_{\text{obs}})^2}{\sum(\chi_{\text{obs}})^2} = 9,11 \times 10^{-4}$  e  $R\mu = \frac{\sum(\mu_{\text{effcalc}} - \mu_{\text{effobs}})^2}{\sum(\mu_{\text{effobs}})^2} = 8,26 \times 10^{-5}$  ( $R\chi$  e  $R\mu$  medem o grau de concordância entre valores experimentais e calculados. Quanto menor forem os valores, maior é a concordância). Estes valores estão em concordância com a pequena interação antiferromagnética entre os centros de cobalto(II) através da ponte fenolato. O valor de  $J = -10,3 \text{ cm}^{-1}$  mostra um acoplamento antiferromagnético oriundo da interação entre os estados eletrônicos dos átomos de Cobalto via ponte fenóxido.

Para elucidar melhor os outros valores calculados, pode-se ter como base o diagrama de estados eletrônicos para uma configuração  $d^7$  spin alto. Este diagrama pode ser visualizado no Esquema 9.



Esquema 9 - Diagrama de estados eletrônicos para uma configuração  $d^7$  spin alto mostrando o parâmetro de desdobramento axial do complexo binuclear de cobalto.

O parâmetro de desdobramento axial  $\Delta$  mostra a quebra de degenerescência do estado  $4T_{1g}$  em outros dois estados,  $4A_{2g}$  e  $4E_g$ . O valor desse parâmetro de  $8,74 \text{ cm}^{-1}$  indica uma pequena distorção axial nos centros de cobalto. Por comparação, a

separação entre os estados eletrônicos  ${}^4T_{1g}$  e  ${}^4T_{2g}$  é de cerca de  $19000\text{ cm}^{-1}$ , mostrando que o valor do desdobramento axial é muito pequeno. Como o valor de  $\Delta$  é muito pequeno, admite-se uma geometria praticamente octaédrica, com predominância do estado eletrônico  ${}^4T_{1g}$ . Neste estado, triplamente degenerado, espera-se que o valor do acoplamento spin-órbita seja elevado, pois a contribuição do momento angular na magnetização total é de primeira ordem. No caso do complexo binuclear de cobalto, o valor de  $\lambda = -92\text{ cm}^{-1}$  mostra que, com relação ao parâmetro de desdobramento axial, prevalece a contribuição do momento angular ( $\nu = -0,1$ ). Com o valor elevado de  $\lambda$ , a covalência das ligações cobalto – átomos doadores não é tão eficiente, resultando em um valor do fator de redução orbital próximo a 1 ( $k = 0,95$ ).

Os valores de tensor giromagnético  $g$  estão de acordo com a estrutura e com o parâmetro de distorção axial, pois como  $\Delta$  é positivo, espera-se que o tensor  $g$  axial tenha valor menor que os tensores perpendiculares ( $g_z = 4,21$ ,  $g_x=g_y=4,32$ ). Esses valores de  $g$  mostram uma leve distorção axial, que é evidenciada na difratometria de raios X.<sup>102</sup>

Resultados semelhantes foram descritos para o complexo  $[\text{Co}_2(2,2'$ -bipirimidina) $_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que apresenta  $\Delta = 0\text{ cm}^{-1}$ ,  $J = -5,4\text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = -103\text{ cm}^{-1}$  e  $k = 0,79$  consistente com centros de cobalto(II) em geometria octaédrica.<sup>104</sup> Em outro caso,  $[\text{Co}_2(\text{bhmp})_2(\text{OCOPh})_2]\text{BPh}_4$  (bhmp = 2,6-bis[bis(2-hidroximetil)aminometil]-4-metilfenolato), onde os centros de cobalto(II) também se comunicam por ponte fenóxido, observou-se uma distorção axial significativa, porém uma pequena interação magnética entre os centros metálicos, mostram os valores de  $\Delta = 552\text{ cm}^{-1}$  e  $J = -0,21\text{ cm}^{-1}$ ,  $k = 0,93$  e  $\lambda = -99\text{ cm}^{-1}$ .<sup>105</sup>

#### 5.4.6. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica do complexo binuclear de cobre(II) $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

As Figura 37 (A) e (B) mostram os espectros experimentais dos complexos  $[\text{Cu}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ <sup>101</sup> (em solução de acetonitrila congelada a 77 K) e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (pó à temperatura ambiente), respectivamente. A Figura 37 (A) inclui a simulação do espectro de RPE do complexo mononuclear, realizada utilizando-se o pacote de software EasySpin<sup>108</sup>, baseado na plataforma Matlab. Os parâmetros da simulação se encontram na Tabela 11.

O sinal de RPE observado no complexo  $[\text{Cu}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  provém da transição  $m_s = -1/2 \rightarrow m_s = 1/2$  correspondente ao estado de spin  $S = 1/2$  da configuração  $3d^9$  do  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . No complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , o acoplamento magnético dos dois spins  $S = 1/2$ , oriundos dos elétrons desemparelhados dos centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , leva a quatro estados magnéticos, três provenientes do tripleto  $S = 1$  ( $m_s = -1, 0, 1$ ) e um do singleto  $S = 0$  ( $m_s = 0$ ). Assim, o sinal de RPE observado neste complexo provém, basicamente, das transições  $m_s = -1 \rightarrow m_s = 0$  e  $m_s = 0 \rightarrow m_s = +1$  correspondentes ao estado de spin  $S = 1$  do dímero formado pelos dois centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  acoplados magneticamente. (Esquema 10)

Um acoplamento ferromagnético é caracterizado pela ocorrência de um estado fundamental paramagnético, enquanto um acoplamento antiferromagnético é observado quando o estado fundamental apresenta spin eletrônico nulo. No caso do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , o ordenamento dos níveis de energia de singleto e tripleto é determinado pelo sinal do acoplamento de Heisenberg,  $J_0$ , sendo positivo para um ordenamento ferromagnético e negativo para um ordenamento antiferromagnético.

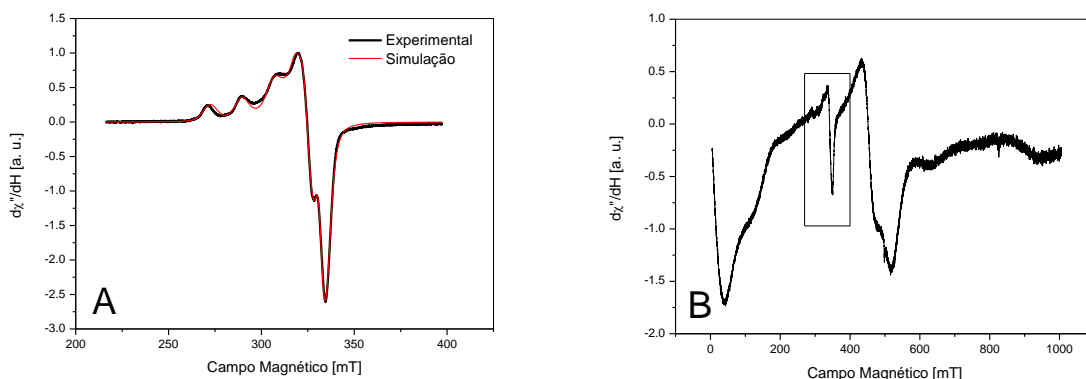


Figura 37 - (A) Espectro experimental de Ressonância Paramagnética Eletrônica do complexo  $[\text{Cu}(\text{tidf-H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  (mononuclear) em 77K (—) e simulação (—). (B) Espectro experimental do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em temperatura ambiente. O retângulo compreende o sinal de um resíduo mononuclear

Tabela 11 - Parâmetros da simulação do espectro de EPR do complexo mononuclear em 77 K.

Tensor Giromagnético				Tensor Hiperfino [MHz]				Largura de linha [mT]
$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{\text{iso}}$	$A_x$	$A_y$	$A_z$	$A_{\text{iso}}$	
$2,041 \pm$	$2,070 \pm$	$2,245 \pm$	$2,119 \pm$	$72,08 \pm$	$112,2 \pm$	$522,1 \pm$	$235,5 \pm$	$3,59 \pm 1,51$
0,006	0,007	0,01	0,008	25,24	14,13	21,27	20,21	

Para melhor estudo das transições decorrentes do complexo binuclear e melhor visualização do espectro, foi realizada a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica em banda Q. Os espectros experimental, simulado e residual podem ser observados na Figura 38.

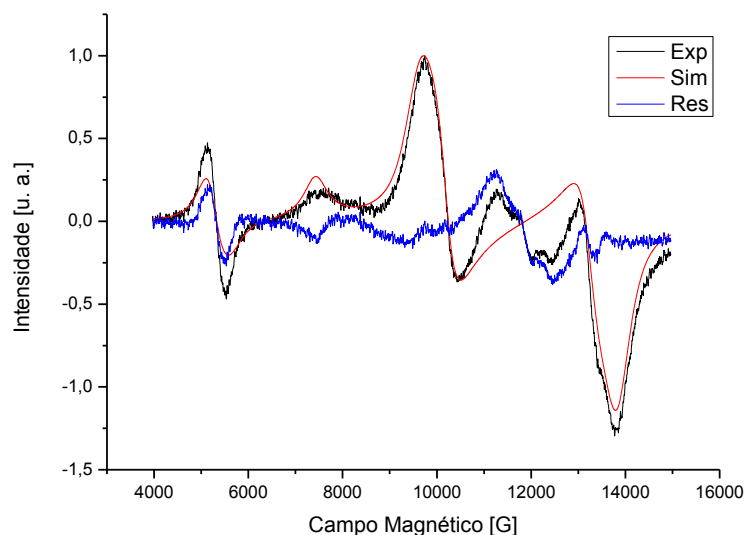


Figura 38 – Espectro dipolar Experimental de pó a temperatura ambiente(—), Simulado (—) e Residual (—) do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em banda Q.

Os valores dos tensores giromagnéticos  $g$  e Desdobramento de Campo Zero  $D$  podem ser visualizados na Tabela 12.

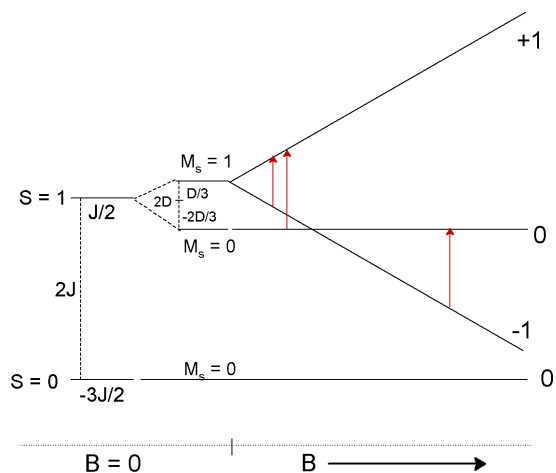
Tabela 12 - Os valores simulados dos tensores giromagnéticos  $g$  e Desdobramento de Campo Zero  $D$  para o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Tensor Giromagnético				Distorção de campo Zero / $\text{cm}^{-1}$
$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{\text{iso}}$	$D$
2,060623	2,063100	2,299823	2,141166	0,344

Como já citado anteriormente, o sinal de RPE observado neste complexo provém, basicamente, das transições  $m_s = -1 \rightarrow m_s = 0$  e  $m_s = 0 \rightarrow m_s = +1$  correspondentes ao estado de spin  $S = 1$  do dímero formado pelos dois centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  acoplados magneticamente. Outra transição, proibida por spin, mas que é característica de centros de Cobre(II) e aparece no espectro é a transição de campo metade, aproximadamente em 5000 G, que provém da transição  $m_s = +1 \rightarrow m_s = -1$ . Utilizando como base o Hamiltoniano de Troca e o Hamiltoniano de Desdobramento de Campo Zero<sup>111</sup> pode-se construir um diagrama de níveis de energia qualitativo para caracterizar as três diferentes



transições eletrônicas oriundas do estado de spin  $S = 1$  do complexo binuclear de Cobre(II). Este diagrama é visualizado no esquema 10.<sup>111</sup>



Esquema 10 – Diagrama das transições eletrônicas oriundas do estado de spin  $S = 1$  do complexo binuclear de cobre(II)

Para se estudar o acoplamento magnético entre os centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e calcular a constante de troca de Heisenberg,  $J$ , foi realizado um experimento de variação de temperatura, utilizando-se uma amostra padrão de quartzo irradiado para a normalização dos espectros. A Figura 39 mostra a dupla integral normalizada do espectro de RPE do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , proporcional à magnetização, em função da temperatura.

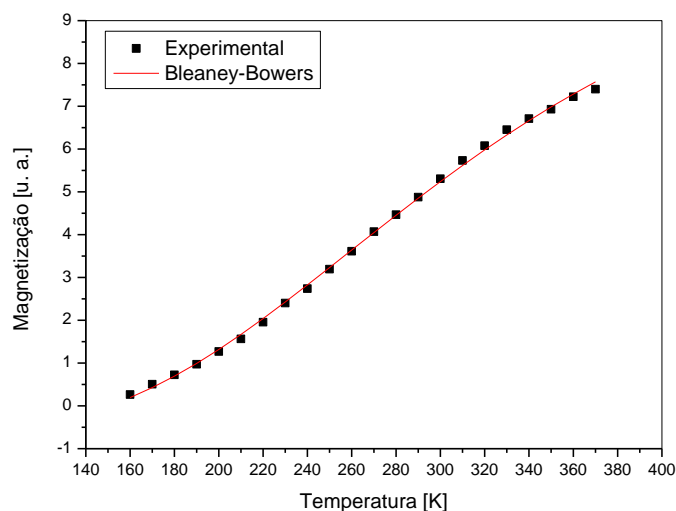


Figura 39 - Magnetização do complexo binuclear obtida pela dupla integração do espectro de RPE em função da temperatura. A curva em vermelho corresponde ao ajuste utilizado-se o modelo de Bleaney-Bowers.

Através do estudo da dependência da magnetização  $\chi$  com a temperatura para o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  pôde-se determinar a constante de acoplamento isotrópica da troca de Heisenberg,  $J_0$ , utilizando-se o modelo de Bleaney-Bowers<sup>109</sup>:

$$\chi(T) = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \left\{ \frac{1 - \rho}{[3 - \exp(-2J_0/k_B T)]} + \frac{1}{4} \rho \right\}$$

Esquema 11 - Modelo de Bleaney-Bowers para complexos de Cobre(II)

onde  $N_A$  é o número de Avogadro,  $g$  é o fator giromagnético da absorção em questão,  $\mu_B^2$  é o magneton de Bohr,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\rho$  é um fator de correção para a presença de espécies mononucleares paramagnéticas.

O ajuste do comportamento da magnetização em função da temperatura realizado através da equação de Bleaney-Bowers resultou em um valor de  $2J = -706,1 \pm 7,7 \text{ cm}^{-1}$ , correspondendo a um comportamento antiferromagnético muito forte (estado fundamental  $S = 0$ ) cuja intensidade está em acordo com o esperado para dímeros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  similares<sup>110</sup>.

Os valores principais do tensor- $g$  e do tensor- $A$  (tensor hiperfino) obtidos da simulação do espectro dos dois complexos de cobre ( $[\text{Cu}(\text{tidf}-\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ), correspondem a uma simetria axial levemente distorcida ( $g_x \sim g_y$  e  $A_x \sim A_y$ ). Os valores de  $g_z > g_{x,y}$  indicam que a distorção Jahn-Teller correspondente ocorre como alongação das ligações na direção  $z$ .<sup>111</sup>

A relação dos valores de  $A_{\parallel}/g_{\parallel}$  do complexo mononuclear apontam para uma coordenação mista do centro de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , com dois átomos de nitrogênio e dois de oxigênio no plano equatorial do centro de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .<sup>112</sup>

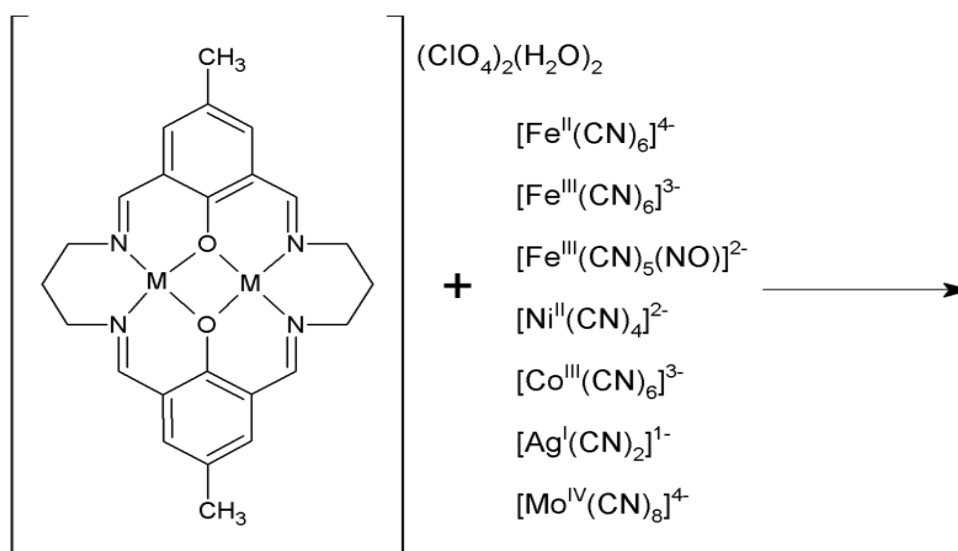
As informações obtidas da simulação do espectro de EPR do composto mononuclear estão em acordo com a estrutura esperada para o complexo binuclear (simetria axial forçada pelo plano macrocíclico e alongação tetragonal perpendicular ao referido plano).

A diminuição da intensidade dos espectros dipolares ( $S = 1$ ) de EPR do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  com a diminuição da temperatura, durante os experimentos, indicou que os centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  do complexo estariam acoplados antiferromagneticamente, o que se confirmou através do ajuste da curva de magnetização em função da temperatura pelo modelo de Bleaney-Bowers. O desaparecimento dos sinais de RPE em temperaturas relativamente altas ( $\sim 140 \text{ K}$ ) está em acordo com uma constante de

acoplamento de Heisenberg (J) grande. Abaixo dessas temperaturas, o sistema se encontra efetivamente no estado fundamental, cujo spin  $S = 0$  leva a um momento magnético nulo e, assim, à ausência de sinais de RPE.

### 5.5. Complexos polinucleares

Com os complexos binucleares sintetizados e caracterizados, parte-se para o objetivo principal do projeto: sintetizar e caracterizar complexos polinucleares mediados por ponte cianeto. Tendo em mão os complexos  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , parte-se para a reação destes com diversos cianometalatos. As alternativas de síntese, visando como produtos complexos polinucleares, podem ser vistas no Esquema 12.

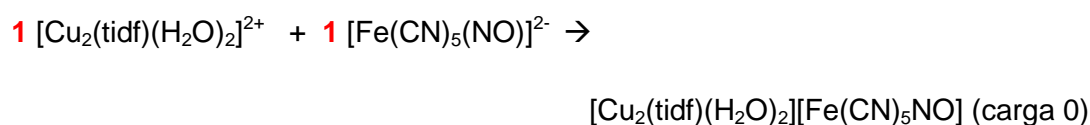
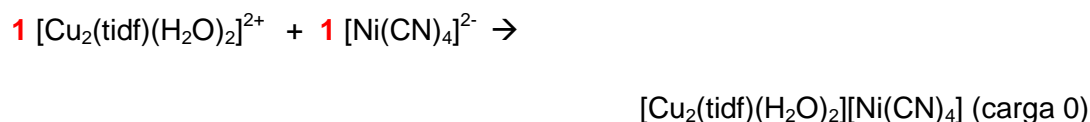
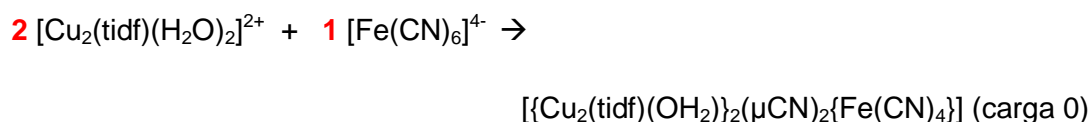


Esquema 12 –Esquema de síntese dos complexos polinucleares.  $M = \text{Co}^{\text{II}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Todas as possibilidades listadas no Esquema 12 foram testadas, mas apenas três obtiveram resultados significantes e que puderam ser estudados. Os três complexos polinucleares obtidos foram produtos da reação dos cianocomplexos  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  e  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com o complexo binuclear de cobre. Várias tentativas foram realizadas para sintetizar complexos polinucleares utilizando o complexo binuclear de cobalto como precursor, porém nenhuma obteve sucesso (precursores como produto). Das reações com o complexo binuclear de cobre, obtiveram-se, como produtos

os compostos:  $\{[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)]_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

Um fato muito importante que nota-se na síntese de complexos mediados por ponte cianeto é que, na maioria dos casos, a reação de unidades para a formação de um complexo polinuclear tende a uma anulação de carga. Para exemplificar, tem-se o complexo sintetizado  $\{[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)]_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Na síntese deste, temos como reagentes os complexos  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . As cargas são, portanto, 4- no  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e 2+ no  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Nota-se que, buscando a anulação da carga efetiva total, a tendência da reação é utilizar 2 mol do complexo catiônico para cada mol do complexo aniônico. O produto formado apresentou duas unidades de  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2]$  para cada unidade de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , formando o complexo pentanuclear  $\{[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)]_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Nas três reações de formação dos complexos polinucleares essa metodologia é respeitada. As equações químicas podem ser observadas no Esquema 13.



Esquema 13 – Equações Químicas das sínteses dos complexos polinucleares.

Nos tópicos seguintes são apresentadas as caracterizações e diferentes propriedades dos complexos polinucleares obtidos.

### 5.5.1. Difractometria de Raios X de monocristal dos complexos polinucleares

O complexo pentanuclear  $\{[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)]_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}\}$  cristaliza no sistema triclinico com grupo espacial *P*-1. A representação ORTEP da estrutura cristalina do composto pode ser observada na Figura 40. Os íons cobre(II) são pentacoordenados e

exibem geometria pirâmide de base quadrada, com os centros de cobre(II) levemente fora do plano do anel macrocíclico. O átomo de Cu1 está a 0,168(1) Å perpendicularmente acima do plano formado pelo átomos N1-N3-O1-O2 e o átomo de Cu2 a 0,287(1) Å fora do plano N2-N4-O1-O2(1) Å. O destaque desta estrutura é a comunicação dos centros de cobre(II) por duas pontes cianeto através do complexo hexacianoferrato(II), estabelecendo uma separação de 9,780 Å. Na Tabela 13 podem ser encontradas as principais distâncias e ângulos de ligação.

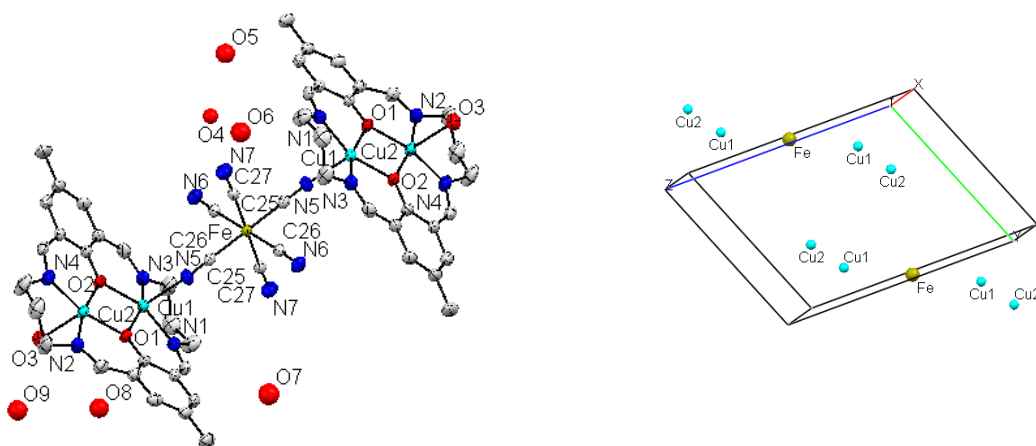


Figura 40 – Esquerda: Representação ORTEP do complexo  $[\{Cu_2(tidf)(OH_2)_2\}_2(\mu-CN)_2\{Fe(CN)_4\}].12H_2O$  Direita: Representação dos átomos de cobre(II) e ferro(II) na célula unitária.

Tabela 13 – Principais distâncias e ângulos de ligação do complexo  $[\{Cu_2(tidf)(OH_2)_2\}_2(\mu-CN)_2\{Fe(CN)_4\}].12H_2O$

Principais distâncias de ligação / Å				Principais Ângulos de ligação / °	
<b>Cu2 O1</b>	1,972(2)	<b>Cu1 N1</b>	1,986(2)	<b>O1 Cu2 O2</b>	76,3(1)
<b>Cu2 O2</b>	1,956(2)	<b>Cu1 N5</b>	2,215(3)	<b>O1 Cu2 N4</b>	165,1(1)
<b>Cu2 N4</b>	1,955(2)	<b>Fe C27</b>	1,923(3)	<b>O1 Cu1 N1</b>	90,6(1)
<b>Cu2 O3</b>	2,367(3)	<b>Fe C26</b>	1,920(3)	<b>O1 Cu1 N5</b>	102,6(1)
<b>Cu2 N2</b>	1,967(3)	<b>Fe C25</b>	1,923(4)	<b>C27 Fe C26</b>	87,5(1)
<b>Cu1 O1</b>	2,006(2)	<b>N5 C25</b>	1,159(5)	<b>C27 Fe C25</b>	89,4(1)
<b>Cu1 O2</b>	1,993(2)	<b>N6 C26</b>	1,162(4)	<b>Fe C25 N5</b>	178,6(3)
<b>Cu1 N3</b>	1,955(3)	<b>N7 C27</b>	1,150(5)	<b>Cu1 N5 C25</b>	134,9(2)

Destaca-se o comprimento da ligação axial Cu1-N5 de 2,214(3) Å que é bem menor do que os valores encontrados no complexo precursor binuclear de cobre(II), Cu-OH<sub>2</sub> 2,331(16) e Cu-OCIO<sub>3</sub> 2,622(17) Å. É importante notar também que os átomos Cu1, N5 e C25 formam um ângulo de 135,0(2)°, mostrando que os centros de cobre(II) que se comunicam por ponte cianeto não estão alinhados com o eixo das ligações N5-C25-Fe-

C25-N5, que exibe um ângulo de  $178,6(3)^\circ$ . Enfatiza-se ainda que a estrutura mostra comprimentos distintos para a ligação  $C\equiv N$ , como visualizado na Tabela 13. Este resultado tem implicações relevantes no espectro vibracional do composto, como se discutirá na seção 5.5.2.

Na figura 41 pode-se visualizar a arquitetura supramolecular unidimensional do complexo pentanuclear  $[\{Cu_2(tidf)(OH_2)\}_2(\mu-CN)_2\{Fe(CN)_4\}].12H_2O$  na direção “a” da célula unitária. As interações entre as unidades discretas se dão através das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água de cristalização e os ligantes cianeto, com valores de  $1,917(3)$  e  $1,802(3)$  Å. As moléculas de água coordenadas ao cobre(II) do ligante macrocíclico também interagem via ligação clássica de hidrogênio com as moléculas de água de hidratação de oxigênios O4 e O9, com distâncias de  $2,922(3)$  e  $2,865(2)$  Å.

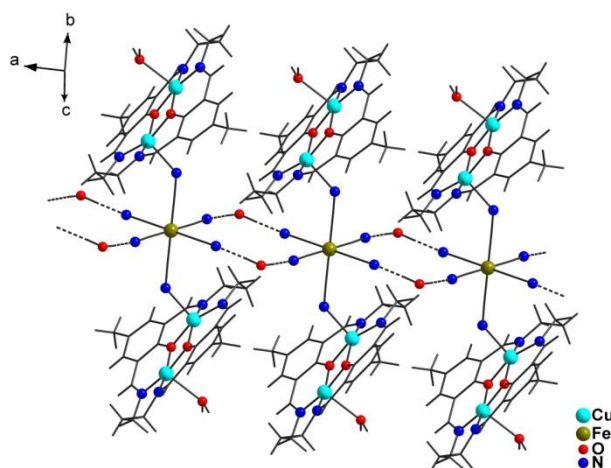


Figura 41 – Arquitetura supramolecular unidimensional do complexo pentanuclear  $[\{Cu_2(tidf)(OH_2)\}_2(\mu-CN)_2\{Fe(CN)_4\}].12H_2O$  na direção “a” da célula unitária.

Diferente do complexo  $[\{Cu_2(tidf)(OH_2)\}_2(\mu-CN)_2\{Fe(CN)_4\}].12H_2O$  que tem como bloco construtor o íon hexacianoferrato(II), os compostos  $[Cu_2(tidf)(H_2O)_2][Fe(CN)_5NO].H_2O$  e  $[Cu_2(tidf)(H_2O)_2][Ni(CN)_4]$  não apresentam ponte cianeto, utilizando os blocos construtores tetracianoniquelato e nitroprussiato. Porém, as estruturas desses complexos, a seguir discutidas, são muito interessantes devido aos arranjos espaciais, mantidos por interações de ligação de hidrogênio, caracterizando estruturas supramoleculares bi e tridimensionais.

O complexo  $[Cu_2(tidf)(H_2O)_2][Fe(CN)_5NO].H_2O$  se cristaliza com grupo espacial *P*-1. Os centros de cobre(II) apresentam-se pentacoordenados, com o ligante tidf no plano equatorial e uma molécula de água coordenada axialmente. O centro de ferro(II) se apresenta hexacoordenado. O complexo possui uma molécula de água de cristalização com grande desordem espacial, representada por três átomos de oxigênios distintos O6A, O6B e O6C. A representação ORTEP do complexo pode ser vista na Figura 42. Na

Tabela 14 podem-se encontrar as principais distâncias e os principais ângulos de ligação do complexo.

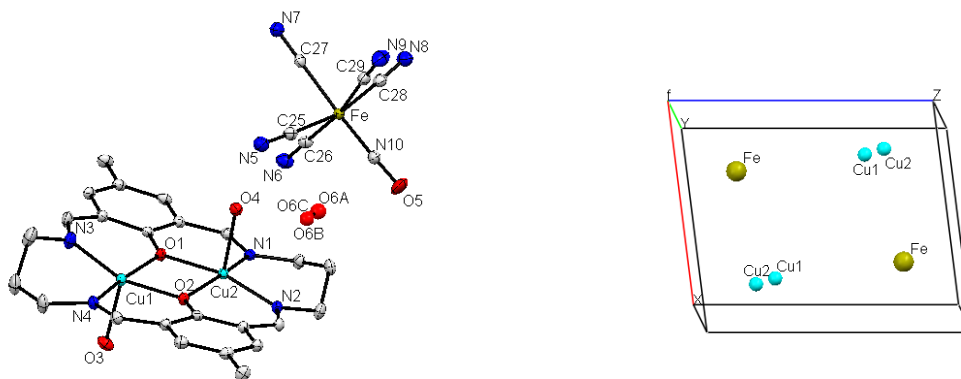


Figura 42 – Esquerda: Representação ORPET do complexo [Cu<sub>2</sub>(tidf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO].H<sub>2</sub>O  
Direita: Representação dos átomos de cobre(II) e ferro(II) na célula unitária.

Tabela 14 – Principais distâncias e ângulos de ligação do complexo  
[Cu<sub>2</sub>(tidf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO].H<sub>2</sub>O

Principais distâncias de ligação / Å				Principais Ângulos de ligação / °	
<b>Cu1-O1</b>	1,979(1)	<b>Fe-C26</b>	1,951(2)	O2 Cu2 O1	76,30(5)
<b>Cu1-O2</b>	1,970(1)	<b>Fe-C27</b>	1,935(2)	O2 Cu2 O4	93,57(5)
<b>Cu1-O3</b>	2,279(1)	<b>Fe-C28</b>	1,937(2)	N1 Cu2 N2	97,12(6)
<b>Cu2-O1</b>	1,982(1)	<b>Fe-C29</b>	1,926(2)	O2 Cu1 O1	76,79(5)
<b>Cu2-O2</b>	1,989(1)	<b>Fe-N10</b>	1,653(1)	O2 Cu1 O3	96,23(5)
<b>Cu2-O4</b>	2,196(1)	<b>N10-O5</b>	1,143(2)	N4 Cu1 N3	96,54(6)
<b>Cu1-N3</b>	1,962(2)	<b>C25-N5</b>	1,146(2)	<b>Fe N10 O5</b>	177,0(1)
<b>Cu1-N4</b>	1,972(1)	<b>C26-N6</b>	1,152(3)	<b>Fe C25 N5</b>	178,0(2)
<b>Cu2-N1</b>	1,978(1)	<b>C27-N7</b>	1,144(2)	<b>Fe C26 N6</b>	175,7(2)
<b>Cu2-N2</b>	1,968(1)	<b>C28-N8</b>	1,147(2)	<b>Fe C27 N7</b>	179,5(2)
<b>Fe-C25</b>	1,935(2)	<b>C29-N9</b>	1,149(3)	<b>Fe C28 N8</b>	174,9(2)
				<b>Fe C29 N9</b>	177,6(2)

O complexo apresenta os centros de cobre(II) em geometria de pirâmide de base quadrada e o centro de ferro(II) com geometria octaédrica distorcida. Podem-se enfatizar as diferentes distâncias de ligação carbono-nitrogênio dos ligantes cianeto coordenados ao centro de ferro(II) (C25-N5 ≠ C26-N6 ≠ C27-N7 ≠ C28-N8 ≠ C29-N9). Este complexo exibe uma estrutura bem organizada, porém muito complexa e caracterizada pelas interações de ligação de hidrogênio. A molécula de água coordenada ao Cu1 interage simultaneamente com um grupo cianeto e uma molécula de água de cristalização, com distâncias de ligação de 2,072(2) Å e 2,001(2) Å, respectivamente. A outra molécula de

água, coordenada ao Cu2, também interage simultaneamente com o grupo cianeto e com a água de cristalização, porém com distâncias menores de 1,980(2) Å e 1,864(5) Å. Há outras ligações de hidrogênio, menores ainda, entre os grupos cianeto e a molécula de água de cristalização, com distâncias de 1,761(2) Å e 1,814(2) Å. Assim, o arranjo cresce em três dimensões como ilustrado na Figura 43.

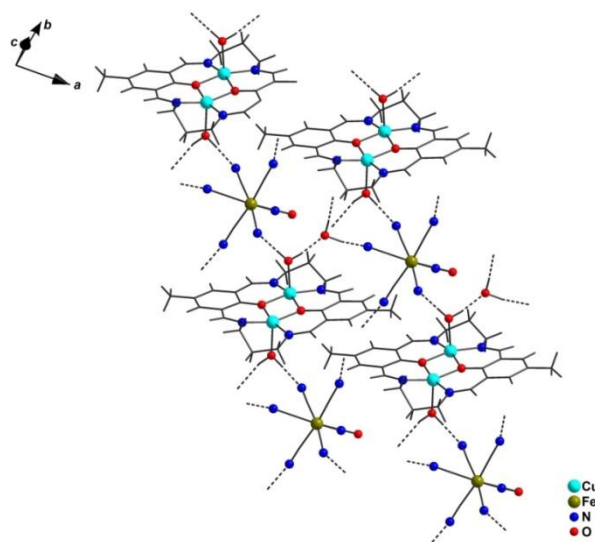


Figura 43 – Arquitetura tridimensional do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

O complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , assim como o anterior, se cristaliza com grupo espacial  $P-1$ . A célula unitária é do tipo CsCl e apresenta o complexo binuclear nos vértices e o complexo de níquel no centro do “cubo”. Os dois centros de cobre(II) apresentam-se em geometria pirâmide de base quadrada, com os átomos de cobre(II) ligados ao ligante tidf no plano equatorial e a uma molécula de água axialmente. O átomo de níquel(II) se encontra tetracoordenado e com geometria quadrado planar. A representação ORTEP do complexo pode ser vista na Figura 44. Na tabela 15 podem-se encontrar as principais distâncias e os principais ângulos de ligação do complexo.

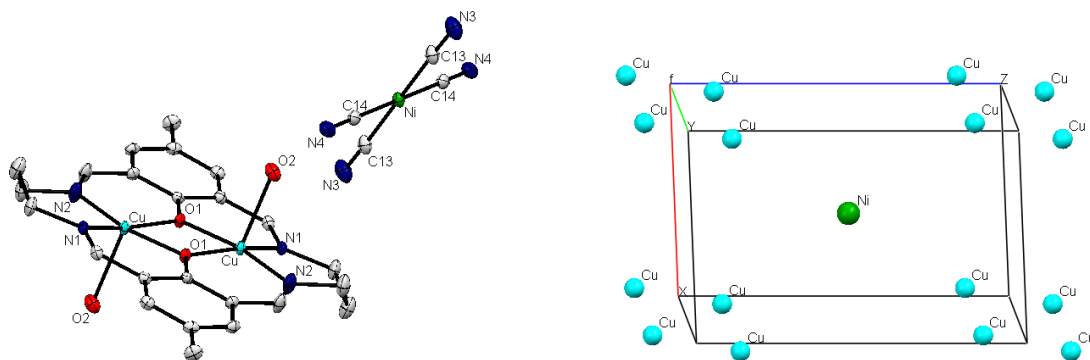


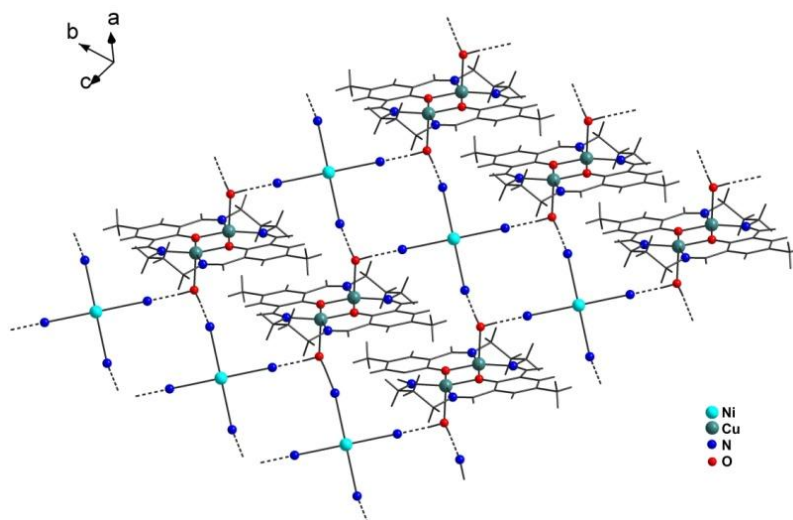
Figura 44 - Esquerda: Representação ORPET do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Direita: Representação dos átomos de cobre(II) e níquel(II) na célula unitária.



Tabela 15 – Principais distâncias e ângulos de ligação do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 

Principais distâncias de ligação / Å		Principais Ângulos de ligação / °	
<b>Cu-O1</b>	1,972(1)	O1 Cu O2	99,43(6)
<b>Cu-O2</b>	2,260(2)	O1 Cu N1	164,77(6)
<b>Cu-N1</b>	1,982(2)	N1 Cu O2	92,39(6)
<b>Cu-N2</b>	1,959(2)	O1 Cu O1	76,21(6)
<b>Ni-C13</b>	1,873(2)	O1 Cu N2	92,04(7)
<b>Ni-C14</b>	1,867(2)	N2 Cu N1	97,52(7)
<b>C13-N3</b>	1,151(3)	Ni C13 N3	178,2(2)
<b>C14-N4</b>	1,149(3)	Ni C14 N4	179,2(2)

Evidenciando as distâncias de ligação Cu-O do ligante macrocíclico, nota-se que a distância Cu-O2(axial) é maior que as ligações do plano macrocíclico. Esta distorção típica de centros de configurações eletrônicas de tipo  $d^9$ , como o cobre(II). Também se evidenciam duas distâncias de ligação diferentes  $\text{C}\equiv\text{N}$ , C13-N3 com 1,151(3) Å e C14-N4 com 1,149(3) Å. Os elementos da célula unitária se comunicam por ligação de hidrogênio, proporcionando uma estrutura supramolecular 2D bem organizada, formada pelas interações entre as águas coordenadas ao centro de cobre(II) e os ligantes cianeto (C13N3...H2A-O2 com 2.057(2) Å e C14N4...H2B-O2 com 1.995(2) Å) . A arquitetura bidimensional do complexo pode ser visualizada na Figura 45.

Figura 45 – Arquitetura bidimensional do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 

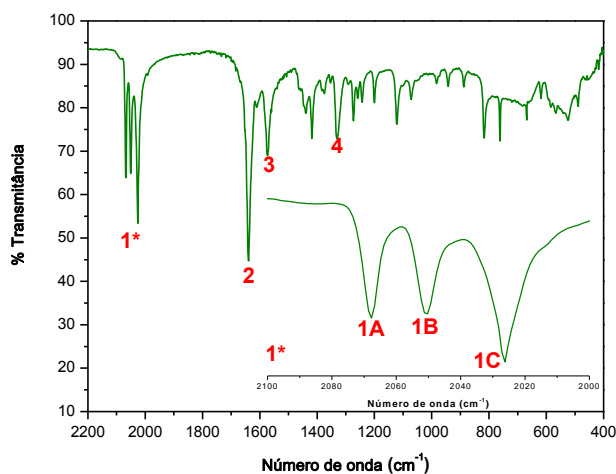
Poucas estruturas foram publicadas utilizando o macrocíclico tidf como precursor na busca por estruturas supramoleculares. Um exemplo é o complexo  $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})\}(\mu\text{-ClO}_4)_2]$ , sintetizado por Pan e colaboradores<sup>113</sup>. Este composto apresenta um arranjo polimérico em que o íon perclorato é responsável por interligar as moléculas do

macrocíclico binuclear de cobre(II). As distâncias encontradas no plano macrocíclico das ligações Cu-N e Cu-O(fenolato) são sempre na faixa de 1,963 e 1,969 Å e a distância entre os centros de cobre(II) e os ligantes axiais perclorato é de 2,575 Å. Outra estrutura possui muita semelhança com uma das estruturas supramoleculares aqui descritas. Trata-se do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .<sup>94</sup> (Observe que, neste caso, diferente dos complexos sintetizados, o ferro está com NOX = 3+) Este composto apresentou uma estrutura tridimensional baseada em ligações de hidrogênio entre as moléculas de água coordenadas, o ligante cianeto e as águas de cristalização (Figura 17). No plano macrocíclico, as distâncias de ligação desse complexo estão na faixa de 1,956 e 1,997 Å e as distâncias Cu-O(água) das posições axiais se encontram na faixa de 2,254(3) e 2,325(3) Å.

### 5.5.2. Espectroscopia na região do infravermelho dos complexos polinucleares

A característica marcante da espectroscopia de absorção no infravermelho aplicada aos compostos polinucleares com ponte cianeto é o desdobramento da banda referente ao modo estiramento do ligante cianeto. Devido à arquitetura das estruturas e das diferentes interações intermoleculares e intramoleculares essa banda se desdobra, diferente dos cianometalato complexos precursores que apresentam apenas uma banda, simétrica e intensa. Este aspecto foi discutido por Shriver,<sup>114</sup> comparando complexos polinucleares de rutênio mediados por ponte cianeto.

O espectro vibracional do complexo  $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Figura 46) apresenta as bandas características do complexo de partida binuclear de cobre(II) (bandas 2, 3 e 4), com exceção às bandas referentes aos modos de estiramento da ligação cloro-oxigênio, do íon  $\text{ClO}_4^-$ . Observa-se, ainda, um conjunto de três bandas próximas a  $2050 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação carbono-nitrogênio do ligante cianeto (banda 1). No composto  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  a banda de estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $2046 \text{ cm}^{-1}$ ) é simétrica e intensa.



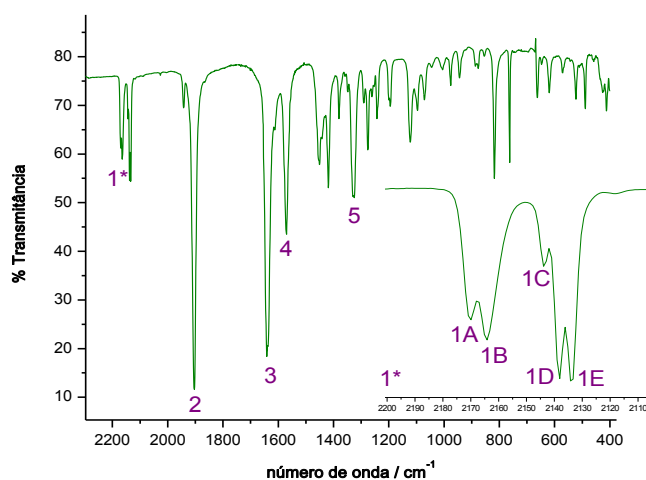
Atribuição	Número de Onda / $\text{cm}^{-1}$
1A $\nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{ponte}}$	2067
1B $\nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{term}}$	2050
1C $\nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{term}}$	2026
2 $\nu(\text{C}=\text{N})$	1639
3 $\nu(\text{C}=\text{C})$	1572
4 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1331

Figura 46 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH})_2]_2(\mu\text{-CN})_2[\text{Fe}(\text{CN})_4].12\text{H}_2\text{O}$  e principais modos vibracionais

Como observado na Figura 46, pode-se diferenciar o ligante cianeto em ponte (Banda 1A) dos cianetos terminais (bandas 1B e 1C). Os dados do espectro vibracional estão de acordo com os dados estruturais obtidos por difração de raios X de monocristal, que apontam três diferentes tipos de ligação carbono-nitrogênio do ligante cianeto (C25N5 1,159(5) Å; C26N6 1,162(4) Å; C27N7 1,150(5) Å). Como o cianeto em ponte (C25N5) possui ligações tanto no átomo de carbono como no de nitrogênio, a energia necessária para que ocorra a deformação axial  $\text{C}\equiv\text{N}$  é maior, por isso o número de onda da banda referente é maior ( $2067 \text{ cm}^{-1}$ ). Logo, os estiramentos  $\text{C}\equiv\text{N}$  de menor energia, em  $2026$  e  $2050 \text{ cm}^{-1}$ , são respectivos aos cianetos terminais C26N6 e C27N7 e estes, são diferenciados entre si pelas interações intermoleculares de magnitudes diferentes ocasionadas pelas ligações de hidrogênio.

Na Figura 47 pode-se observar o espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].\text{H}_2\text{O}$ . O espectro vibracional apresenta as bandas características do complexo precursor binuclear de cobre(II) (bandas 3, 4 e 5), com exceção às bandas referentes aos modos de estiramento da ligação cloro-oxigênio, do íon  $\text{ClO}_4^-$ . Pode-se notar, também, uma banda simétrica e bem intensa em  $1903 \text{ cm}^{-1}$ , a qual é característica do estiramento nitrogênio-oxigênio do grupo nitrosil do bloco construtor nitroprussiato. Mais uma vez é evidenciada a quebra da degenerescência das energias vibracionais dos estiramentos carbono-nitrogênio do ligante cianeto. Este complexo não apresenta ponte cianeto interligando os centros

metálicos, porém, devido ao complexo arranjo estrutural supramolecular, e às interações provenientes de ligações de hidrogênio, a diferenciação das bandas é notória.

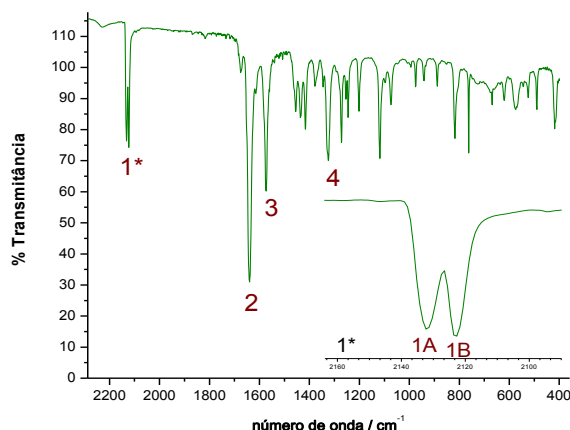


	Atribuição	Número de Onda / $\text{cm}^{-1}$
1A	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2169
1B	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2164
1C	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2143
1D	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2138
1E	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2133
2	$\nu(\text{N}=\text{O})$	1903
3	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1641
4	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1572
5	$\nu(\text{C}-\text{O})$	1329

Figura 47 - Espectro de absorção na região do infravermelho do  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e principais modos vibracionais

Este resultado é coerente com a difratometria de raios X desse complexo, como discutido na seção 4.2.1, e que aponta cinco diferentes distâncias de ligação C-N nos ligantes cianeto.

A Figura 48 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Mais uma vez, o espectro vibracional apresenta as bandas características do complexo precursor binuclear de cobre(II) (bandas 2, 3 e 4), e do desdobramento do modo  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  do ligante cianeto em duas bandas bem simétricas (bandas 1A e 1B).



Atribuição		Número de Onda / $\text{cm}^{-1}$
1A	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2132
1B	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2122
2	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1639
3	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1572
4	$\nu(\text{C}-\text{O})$	1324

Figura 48 - Espectro de absorção na região do infravermelho do  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  e principais modos vibracionais

Novamente, a espectroscopia na região do infravermelho está de acordo com os dados obtidos na difratometria de raios X, uma vez que foram observados dois valores distintos de distância de ligação C13N3 e C14N4.

### 5.5.3. Espectroscopia na região do UV-Visível dos complexos polinucleares

A Figura 49 mostra o espectro eletrônico de reflectância difusa do complexo  $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})\}_2-(\mu-\text{CN})_2-\text{Fe}(\text{CN})_4].12\text{H}_2\text{O}$  comparado com seus precursores. Este é bem semelhante quando comparado ao espectro do complexo binuclear de cobre(II), com as transições internas do ligante (entre 200 e 400 nm) e a transição de transferência de carga metal-ligante (em 450 nm) e em maiores comprimentos de onda, as bandas de transições do tipo d-d. Na Figura 49 pode-se ver, em detalhe, a região das transições d-d entre 500 e 800 nm.

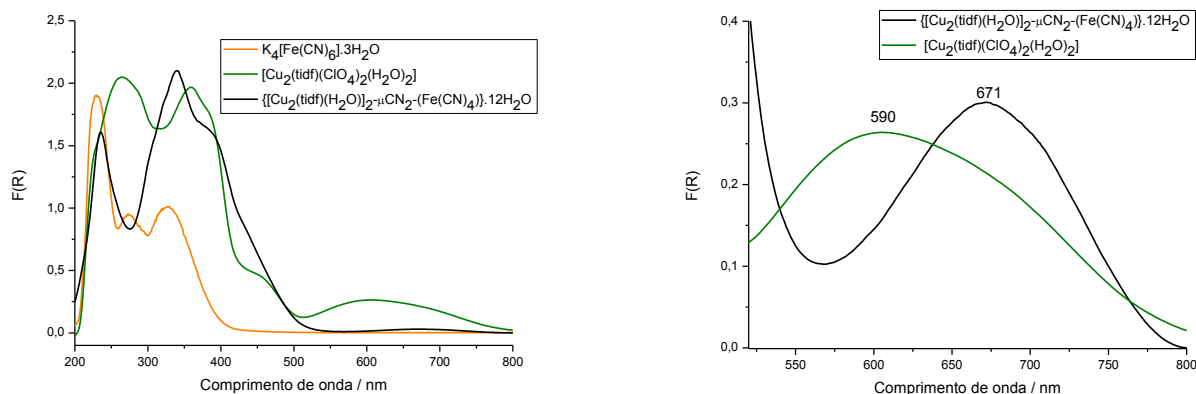


Figura 49 – Espectro eletrônico de reflectância difusa do complexo  $[\{Cu_2(tidf)(H_2O)\}_2(\mu-CN)_2\{Fe(CN)_4\}].12H_2O$  comparado com seus precursores

A banda d-d referente ao complexo  $[\{Cu_2(tidf)(H_2O)\}_2(\mu-CN)_2\{Fe(CN)_4\}].12H_2O$  apresenta-se deslocada para uma região de maior comprimento de onda (671 nm), ou seja, menor energia ( $14903\text{ cm}^{-1}$ ) quando comparada à banda d-d do complexo binuclear de cobre(II), 590 nm ( $16949\text{ cm}^{-1}$ ). Uma diferença de  $2046\text{ cm}^{-1}$ .

Tendo como base a Teoria do Campo Cristalino (TCC), onde a interação entre o centro metálico e o ligante é tratada de maneira eletrostática, a aproximação dos ligantes (considerados como cargas pontuais) quebra a degenerescência dos orbitais de valência do metal. Em função das diferentes orientações espaciais e simetrias, os orbitais d, por exemplo, podem ser estabilizados ou desestabilizados pela aproximação dos ligantes.

No caso do complexo de partida  $[Cu_2(tidf)(ClO_4)_2(H_2O)_2]$ , os centros de cobre(II), hexacoordenados, apresentam geometria tetragonal alongada no eixo z, característica da distorção de Jahn-Teller, típica de configuração eletrônica  $d^9$ . Na espécie pentanuclear os centros de cobre(II), agora pentacoordenados, apresentam geometria pirâmide de base quadrada, com o centro de cobre afastado do plano equatorial da molécula de  $0,162(1)$  a  $0,287(1)$  Å. A Figura 50 mostra, de maneira simplificada, as esferas de coordenação dos dois compostos. As distâncias de ligação entre os átomos de cobre e os átomos doadores dos ligantes axiais são representadas de maneira qualitativa. A Tabela 16 mostra as distâncias de ligação.

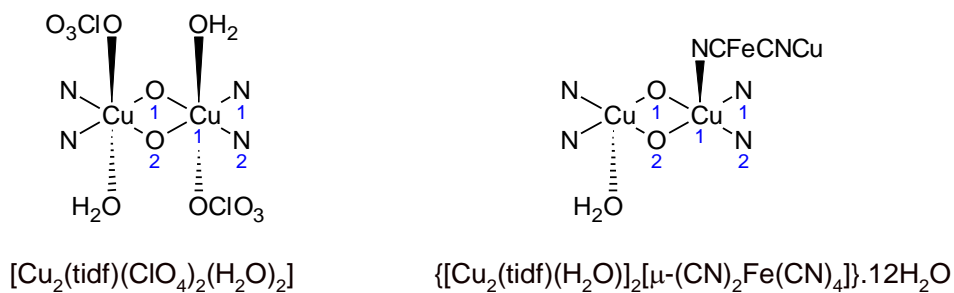


Figura 50 – Diferentes esferas de coordenação dos complexos  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $\{[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})]_2[\mu\text{-(CN)}_2\text{Fe(CN)}_4]\}.12\text{H}_2\text{O}$

Tabela 16 - Comparação entre os comprimentos de ligação entre os centros de cobre e os átomos doadores no plano equatorial do ligante tidf.

Ligação	Comprimento da ligação (Å)	
	$[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$	$\{[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})]_2[\mu\text{-(CN)}_2\text{Fe(CN)}_4]\}.12\text{H}_2\text{O}$
Cu1-N1	1,9696(17)	1,986(3)
Cu1-N2	1,9687(17)	1,955(3)
Cu1-O1	1,9753(14)	2,006(2)
Cu1-O2	1,9907(13)	1,993(2)

No complexo binuclear as distâncias das ligações axiais Cu-OH<sub>2</sub> e Cu-OCIO<sub>3</sub> são 2,331(16) e 2,622(17) Å, respectivamente. Já na espécie pentanuclear, as distâncias Cu-OH<sub>2</sub> e Cu-NC são 2,367(3) e 2,214(3) Å. A maior proximidade do ligante cianeto ao centro de cobre(II) é significativa, levando ao deslocamento do centro metálico para fora do plano do ligante macrocíclico em 0,287(1) Å e ao mesmo tempo aumentando a repulsão ao longo da direção “z”. Como consequência, as ligações no plano equatorial entre o centro de cobre(II) e os átomos doadores do ligante tidf são enfraquecidas e na média conferem menor energia de estabilização ao composto, justificando a absorção da banda d-d em maior comprimento de onda, como ilustra a Figura 51.

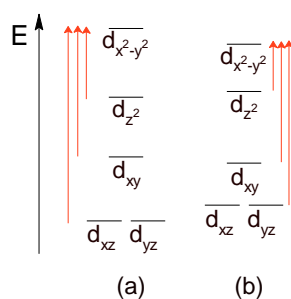


Figura 51 - Diagrama de desdobramento de campo cristalino: (a)  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e (b)  $\{[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})]_2[\mu\text{-(CN)}_2\text{Fe(CN)}_4]\}.12\text{H}_2\text{O}$

Nas Figuras 52 e 53 podem-se observar os espectros eletrônicos de reflectância difusa dos complexos  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  respectivamente. A discussão a seguir é válida para ambos os compostos.

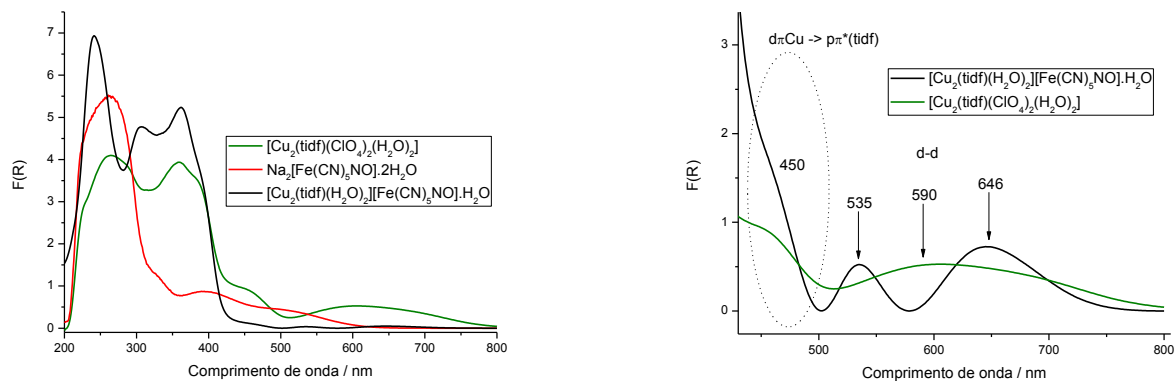


Figura 52 – Espectro eletrônico de reflectância difusa do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  comparado com seus precursores

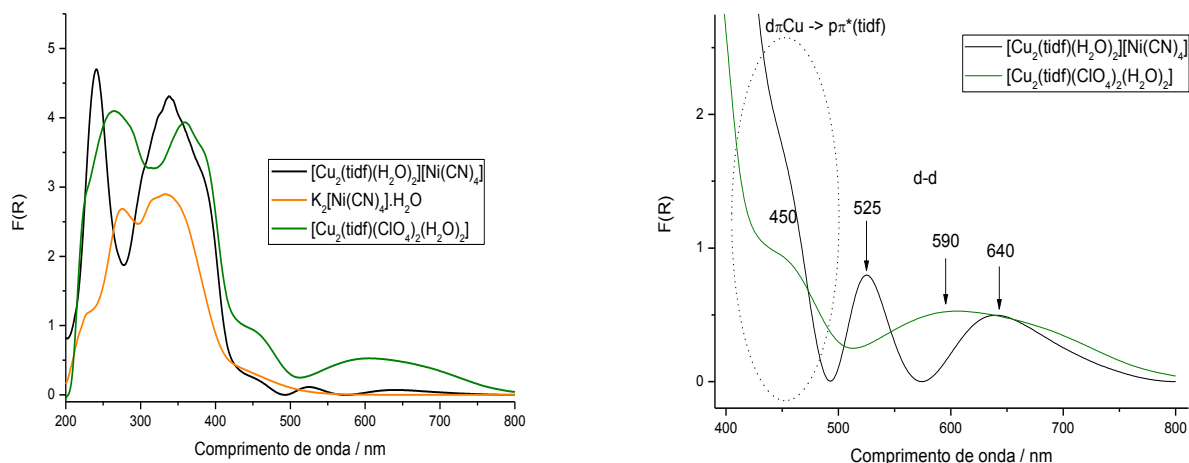


Figura 53 – Espectro eletrônico de reflectância difusa do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  comparado com seus precursores

Pode-se observar uma semelhança do espectro eletrônico do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  com o espectro eletrônico do complexo binuclear de cobre(II) na região de 200 a 400 nm. Note-se que em 244 nm ocorre um aumento de intensidade relativa da banda, ocasionada pela sobreposição da transição  $\pi-\pi^*$  do ligante tidf com a transição de transferência de carga metal-ligante  $d\pi\text{Fe} \rightarrow p\pi^*(\text{CN})$  do ânion cianometalato. Na região de 400 a 800 nm, observamos que a transição de transferência de carga  $d\pi\text{Cu} \rightarrow p\pi^*(\text{tidf})$ , oriunda do complexo precursor binuclear de cobre(II) não



sobre deslocamento, permanecendo em 450 nm. Por outro lado, observou-se uma mudança no perfil do envelope de bandas d-d.

No complexo precursor binuclear de cobre(II) a banda larga está centrada em 590 nm e é o resultado da sobreposição de três transições:  $(xz,yz) \rightarrow x^2-y^2$ ,  $xy \rightarrow x^2-y^2$  e  $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ . O complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  mostrou um desdobramento das bandas d-d e exibe uma transição em 535 nm e duas outras sobrepostas em 646 nm. Neste composto os centros de cobre(II) apresentam-se pentacoordenados, com geometria pirâmide de base quadrada, diferente do complexo de partida  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em que os centros de cobre(II), hexacoordenados, apresentam geometria tetragonal alongada no eixo z.

Utilizando-se argumentos da Teoria do Campo Cristalino (TCC), podemos afirmar que, com a saída de um ligante axial, no caso o ligante perclorato, ocorre uma maior estabilização dos orbitais axiais do metal no complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . E como consequência a transição  $(xz,yz) \rightarrow x^2-y^2$  sofre um deslocamento hipsocrômico como observado na Figura 54. Já as duas outras transições  $xy \rightarrow x^2-y^2$  e  $z^2 \rightarrow x^2-y^2$  apresentam-se sobrepostas e mudam muito pouco de posição.

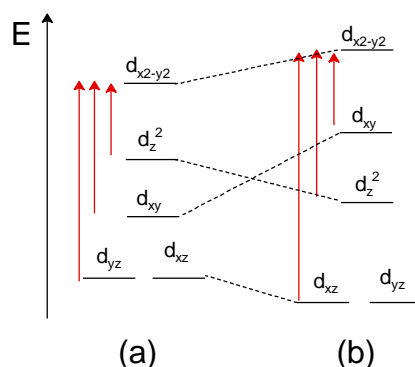
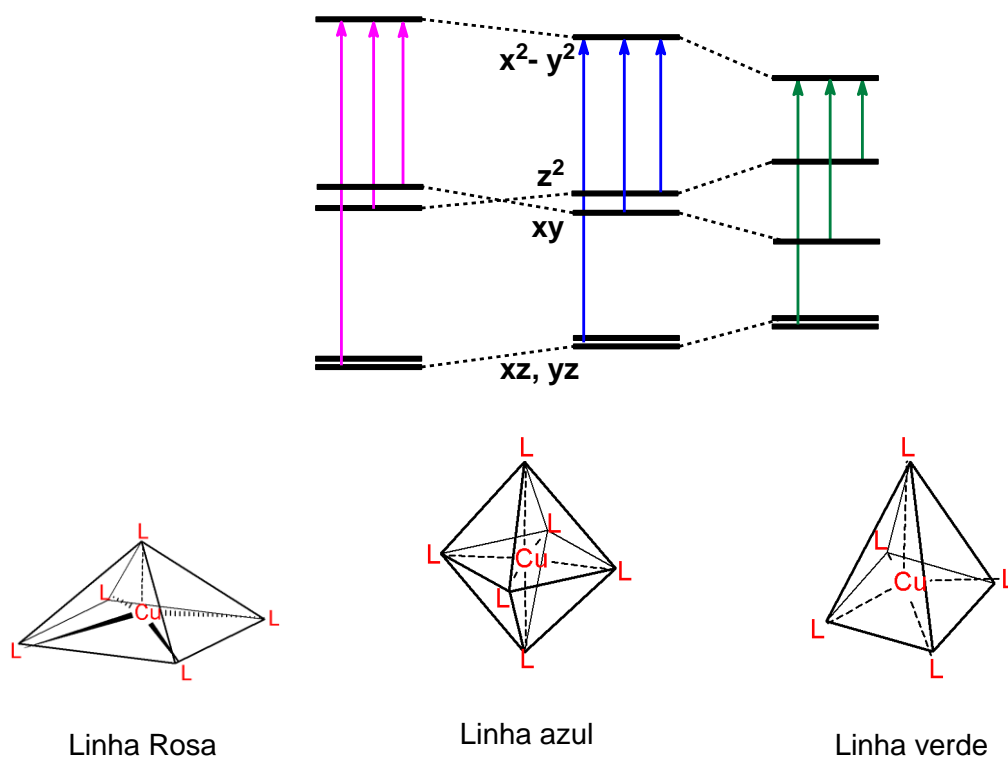


Figura 54 – Esquema de desdobramento cristalino dos centros de cobre(II) nos complexos (a)  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e (b)  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

Portanto, em relação às diferentes geometrias e distorções dos complexos polinucleares, em comparação com o complexo binuclear de cobre, o Esquema 14 mostra um diagrama qualitativo das energias dos orbitais d do centro de cobre e das transições do tipo d-d.



Esquema 14 – Diagrama qualitativo de energia das diferentes transições d-d e geometrias dos complexos  $(-)[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ,  $(-)[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $\{[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

As linhas azuis, ao centro, representam as transições d-d do complexo binuclear de cobre  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , precursor da síntese dos complexos polinucleares. À direita, em verde oliva, são representadas as transições d-d do complexo pentanuclear  $\{[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . É notória a diminuição de energia que faz com que a banda de transição d-d do centro de cobre se desloque para uma região de menor energia (maior comprimento de onda 671 nm). Já a esquerda, em rosa, pode-se visualizar as transições d-d dos complexos  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Nota-se agora que um aumento de energia das transições, mas principalmente da transição  $xz, yz \rightarrow x^2-y^2$ .

#### 5.5.4. Espectroscopia Mössbauer dos complexos $\{[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)\}_2\mu\text{-}(\text{CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

O efeito Mössbauer<sup>115</sup> envolve a emissão de radiação gama em uma transição de estado nuclear. Esse efeito foi primeiramente constatado quando se descobriu o isótopo  $\text{Ir}^{191}$ , porém, a difusão no campo da química só se deu quando da descoberta do efeito no

isótopo  $Fe^{57}$ . As principais interações de interesse do efeito Mössbauer são o desdobramento de quadrupolo (q.s.) e o deslocamento isomérico (i.s.).

O deslocamento isomérico resulta da interação eletrostática entre a distribuição de carga no núcleo do átomo e os elétrons mais próximos ao núcleo. Esta interação faz com que os níveis hiperfinos excitados sejam levemente deslocados quanto aos mesmos níveis no estado fundamental. Embora essas mudanças sejam atribuídas aos elétrons em orbitais *s*, observam-se mudanças nos parâmetros também quando ocorrem mudanças nos elétrons em orbitais *p* e *d*. O desdobramento de quadrupolo mede a separação entre duas linhas com quebra de degenerescência e é proporcional ao gradiente de campo elétrico que interage com o momento de quadrupolo do núcleo. Diferentes gradientes de campo elétrico são encontrados em diferentes ligantes e em diferentes átomos doadores, e também com relação a torções na geometria do centro metálico.

Em resumo, diferentes ligantes e diferentes geometrias geram mudanças das interações elétron-núcleo, ocasionando diferentes valores de q.s. e i.s.

No espectro de Mössbauer a 80 K do complexo  $\{[Cu_2(tidf)(H_2O)]_2-\mu CN_2-[Fe(CN)_4]\}.12H_2O$  (Figura 55) os valores de deslocamento isomérico (i.s.) e desdobramento de quadrupolo (q.s.) são  $0,03$  e  $0,22$   $mm^{-1}$ , respectivamente. Este resultado é coerente com o esperado para um centro de ferro(II) spin baixo quando comparado ao complexo  $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ , que apresenta deslocamento isomérico (i.s.) de  $-0,02$   $mms^{-1}$  e desdobramento de quadrupolo (q.s.) de  $0,0$   $mms^{-1}$ .

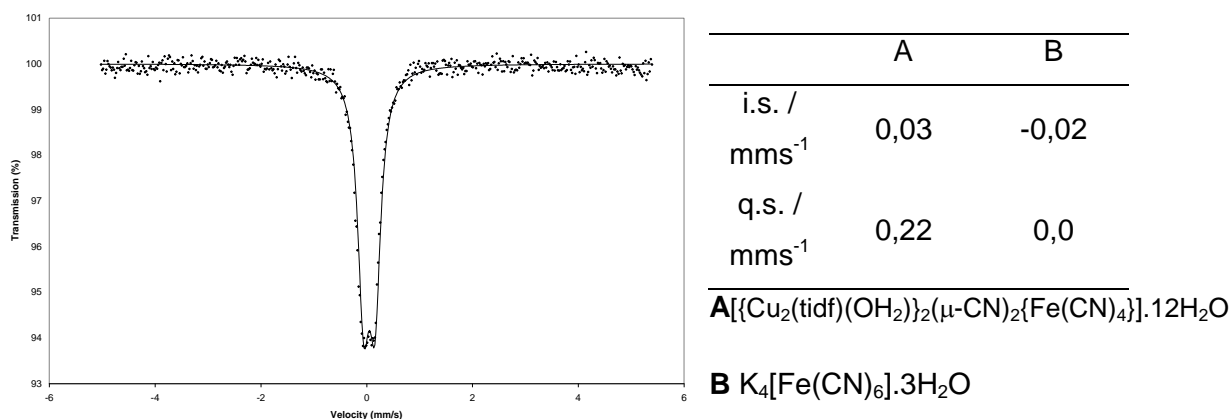
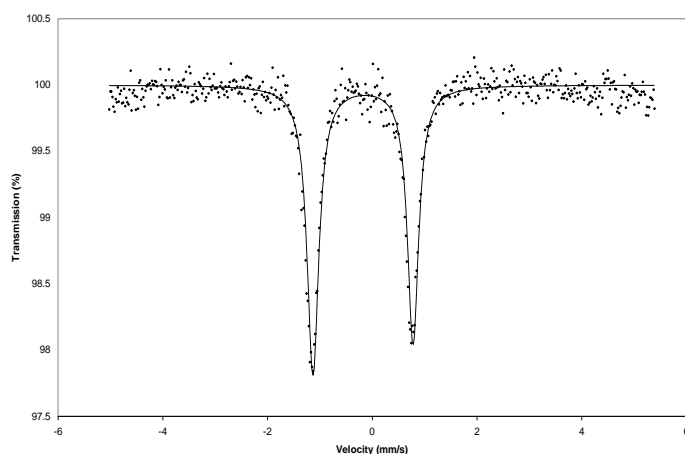


Figura 55 – Espectro Mössbauer do complexo  $\{[Cu_2(tidf)(OH_2)]_2(\mu-CN)_2[Fe(CN)_4]\}.12H_2O$  a 80 K.

Um fato muito interessante fica a vista quando comparamos os valores de desdobramento de quadrupolo do complexo pentanuclear com seu precursor hexacianoferrato. Nota-se que, para o precursor hexacianoferrato(II), o valor q.s. =  $0$   $mms^{-1}$  indica que a geometria ao redor do centro de ferro é esfericamente simétrica, com vetor de gradiente de campo elétrico nulo. Este fato se deve às ligações cianeto com o

ferro serem todas iguais e simétricas. Quanto ao complexo pentanuclear, as ligações cianeto (relembrando a estrutura e a espectroscopia na região do infravermelho) são diferentes devido às diferentes interações de hidrogênio, apresentando três diferentes distâncias e ângulos de ligação. Essa quebra de simetria das ligações faz com que se gere um gradiente de campo elétrico, pois agora o vetor gradiente de campo elétrico não pode ser nulo. Por esse fato o valor do desdobramento de quadrupolo (q.s.) é diferente de zero e assume o valor de  $0,22 \text{ mms}^{-1}$ .

Para o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , o espectro Mössbauer pode ser visto na Figura 56. Os valores de deslocamento isomérico (i.s.) de  $-0,20 \text{ mms}^{-1}$  e desdobramento de quadrupolo (q.s.) de  $1,91 \text{ mms}^{-1}$  são concordantes com um centro de ferro(II) spin baixo quando comparados com os valores do complexo  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



	A	B
i.s. / $\text{mms}^{-1}$	-0,20	-0,26
q.s. / $\text{mms}^{-1}$	1,91	1,71
<b>A</b> $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$		
<b>B</b> $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		

Figura 56 – Espectro Mössbauer do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

O complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  também apresenta valores de deslocamento isomérico e desdobramento de quadrupolo diferentes do seu precursor nitroprussiato. Este fato, mais uma vez, é função das diferentes torções geométricas dos ligantes cianeto via ligação de hidrogênio. Essas torções ocasionam mudanças no gradiente de campo elétrico e nas geometrias dos núcleos de ferro(II), gerando valores de q.s. e i.s. diferentes. Neste caso, o valor de q.s. é muito maior que no complexo pentanuclear devido à assimetria gerada pela presença de um ligante diferente coordenado ao íon de ferro(II), o ligante nitrosila,  $\text{NO}^+$ .

### 5.5.5. Medidas magnéticas dos complexos polinucleares

As medidas magnéticas foram obtidas com amostras pulverizadas dos complexos  $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}].12\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].\text{H}_2\text{O}$  entre as temperaturas de 2 e 300 K. Os gráficos de susceptibilidade magnética molar ( $\chi_M$ ) e ( $\chi_M T$ ) versus a temperatura podem ser encontrados na Figura 57. Os três complexos polinucleares apresentam susceptibilidades magnéticas molares a 300 K inferiores aos valores esperados para centros magnéticos não correlacionados (isolados). O complexo  $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}].12\text{H}_2\text{O}$  apresentou valor de susceptibilidade magnética molar a 300 K de  $\chi_M = 0,53 \text{ emuKmol}^{-1}$ , o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  apresenta  $\chi_M = 0,16 \text{ emuKmol}^{-1}$  e o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].\text{H}_2\text{O}$  apresenta  $\chi_M = 0,15 \text{ emuKmol}^{-1}$ , todos abaixo do valor de  $\chi_M = 0,75 \text{ emuKmol}^{-1}$  esperado para a contribuição de dois centros de  $\text{Cu}^{2+}$  isolados. Além desses dados, o acoplamento antiferromagnético entre os centros de cobre, através da ponte fenóxido promovida pelo ligante tidf, é realçado pela diminuição da susceptibilidade magnética molar  $\chi_M$  em função da temperatura.

Para os complexos  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].\text{H}_2\text{O}$ , a susceptibilidade tem seu valor diminuído para  $0,05 \text{ emuKmol}^{-1}$  a 150 K e chega a  $0,03 \text{ emuKmol}^{-1}$  a 50 K. Um comportamento mais complicado é evidenciado para o  $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}].12\text{H}_2\text{O}$ , que apresenta valor de susceptibilidade magnética molar  $\chi_M$  mais elevada à temperatura ambiente. Com valor de  $\chi_M = 0,53 \text{ emuKmol}^{-1}$  a 300 K, passando para  $\chi_M = 0,34 \text{ emuKmol}^{-1}$  a 150 K e, finalmente,  $\chi_M = 0,15 \text{ emuKmol}^{-1}$  a 50 K. Esse comportamento diferente do esperado é atribuído à presença de uma impureza paramagnética, provavelmente  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Como observamos na Figura 57, esta impureza presente na amostra não segue a lei de Curie, ou seja, não apresenta magnetização nula, ou quase nula, à temperatura próxima de zero absoluto.

A fim de avaliar a força da interação entre os centros de cobre(II) via ponte fenóxido do ligante tidf, foi realizado um estudo dos gráficos de susceptibilidade magnética em função da temperatura utilizando a equação de Bleaney-Bowers, devidamente modificada, para levar em conta as impurezas paramagnéticas presentes em as amostras.<sup>116</sup>

$$\chi_M = (1 - \rho) \left( \frac{2Ng^2\beta^2}{k_B T} \right) \left( \frac{1}{3 + e^{-\frac{2J}{k_B T}}} \right) + \rho \left( \frac{Ng^2\beta^2}{2k_B T} \right) + TIP$$

Nesta equação,  $\rho$  é a fração molar de impurezas de centros paramagnéticos de Cu(II),  $g$  é o fator giromagnético (fator de Landé) para Cu(II), fixado com valor de 2,1,  $\beta$  é o magnéton de Bohr,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e TIP é o paramagnetismo independente da temperatura. O valor energético  $-2J$  corresponde à diferença de energia entre os estados singlete e tripleto decorrentes da interação magnética isotrópica entre os dois íons de cobre, de acordo com o Hamiltoniano de spin<sup>111</sup>. Os melhores resultados de ajuste da equação são mostrados na Figura 57.

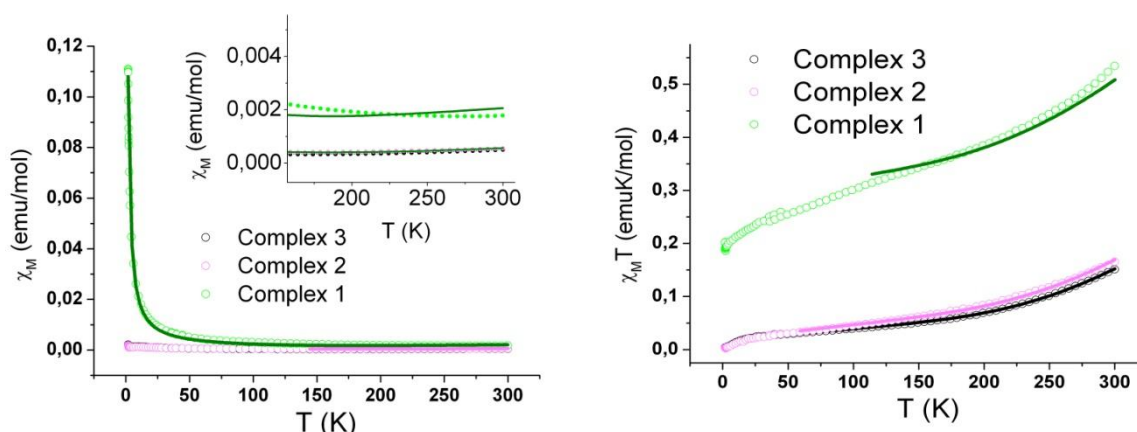


Figura 57 – Susceptibilidade Magnética Molar ( $\chi_M$ ) e  $\chi_M T$  versus a temperatura: Legenda:  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (complexo 1) /  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (complexo 2) /  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (complexo 3)

Os valores da constante de troca calculados ( $2J$ ) foram  $-783 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-913 \text{ cm}^{-1}$  e  $-905 \text{ cm}^{-1}$  para os complexos  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  respectivamente. Estes valores estão de acordo com uma interação antiferromagnética muito forte entre os centros metálicos de cobre(II) via ponte fenóxido do ligante tidf. Convém salientar, no entanto, que a força das interações nos impediu de acompanhar o magnetismo dos sistemas até o regime de íons não correlacionados (sem interações), ou mesmo para detectar o máximo da susceptibilidade magnética molares em função da temperatura. Neste caso, os valores extrapolados para o cálculo da constante de troca  $J$  devem ser considerados como indicativo, e não como resultados quantitativos definitivos das interações. As fortes interações antiferromagnéticas observadas impedem que sejam observadas outras interações magnéticas, como por exemplo, as interações Cu-Fe e Cu-Cu via ponte cianeto do  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

O forte acoplamento magnético desses complexos é explicada, principalmente, por suas estruturas. Devido à estrutura do ligante tidf, os centros metálicos nele coordenados se comunicam via ponte fenóxido, com uma estreita ligação, com valor médio de 3,119 Å. Em consequência, outras interações magnéticas mais fracas ou qualquer interação entre os centros de cobre a distâncias maiores são mascaradas pelo acoplamento antiferromagnético dos centros de cobre via ponte tidf.

Em comparação com alguns compostos citados na literatura, Andruh<sup>94</sup> e coautores mostraram que as interações magnéticas no complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  não sofrem influência do centro de Ferro(III) de configuração  $d^5$  spin baixo. A constante de acoplamento encontrada para o cátion binuclear  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  que apresenta valor de  $-2J = 836 \text{ cm}^{-1}$ , é praticamente a mesma do complexo cobre-cobalto  $\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2\}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $-2J = 834 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>93</sup> e do  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , que apresenta um valor de  $-2J = 850 \text{ cm}^{-1}$  segundo Mohanta et al.<sup>67</sup> É interessante notar que, quando comparado com os complexos 2 e 3 e com os complexos anteriormente citados, o complexo 1 apresenta uma certa diminuição no valor da constante de acoplamento, com valor de  $-2J = 783 \text{ cm}^{-1}$ . Este fato ocorre, provavelmente, devido ao fato dos íons cobre estarem deslocado para fora do plano macrocíclico cerca de 0,168 Å e 0,287 Å. Este acoplamento prejudica a sobreposição orbital e o acoplamento magnético.

#### 5.5.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica dos Complexos Polinucleares

Os espectros de RPE em banda X dos complexos polinucleares, à temperatura ambiente, são praticamente idênticos. Além disso, são praticamente sobreponíveis ao espectro de banda X do precursor binuclear de cobre(II). Os espectros mostram um desdobramento de campo zero, proveniente do acoplamento magnético, por interação dipolar, entre os momentos magnéticos dos dois centros de cobre(II). No entanto, todos os espectros de banda X dos complexos polinucleares apresentam, assim como o precursor binuclear, pequenos sinais de impurezas de centros isolados de cobre(II). Além disso, os espectros aparecem truncados, ou seja, devido ao fato de que a energia dos fótons de microondas em banda X é menor que a energia de campo zero, parte do espectro (transições) não pode ser excitada, inviabilizando qualquer simulação para fins de determinação dos parâmetros magnéticos eletrônicos. Devido a esse fato, os espectros de banda X dos complexos polinucleares foram utilizados apenas para fins qualitativos de análise. Os respectivos espectros podem ser visualizados na Figura 58.

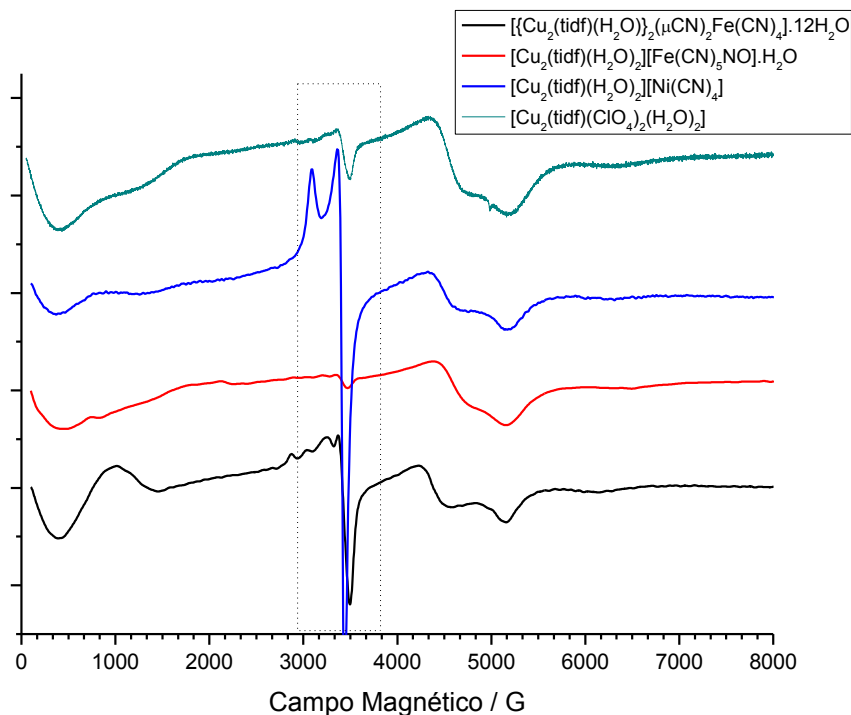


Figura 58 – Espectros de RPE de banda X dos complexos polinucleares e do complexo binuclear de cobre(II). O retângulo indica o sinal de impurezas paramagnéticas.

Comparando com o espectro do complexo binuclear, fica claro que a interação eletrônica mais intensa é a que ocorre entre os centros de cobre vizinhos e coordenados ao ligante tidf. Nota-se a grande semelhança das linhas em todos os espectros da Figura 58, principalmente entre 0 e 500 G e 4000 e 6000 G. As diferenças encontradas nos espectros são oriundas das diferentes geometrias dos centros metálicos e das pequenas diferenças de distâncias de ligação, principalmente para o complexo  $[\{Cu_2(tidf)(OH_2)\}_2(\mu-CN)_2\{Fe(CN)_4\}].12H_2O$ .

Agora, utilizando a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica em banda Q, foi possível obter um espectro completo, passível de ser utilizado em simulações matemáticas. O uso da banda Q deu-se, principalmente, porque a intensidade da microonda de banda X não é suficiente para que todas as transições eletrônicas e a transição de campo metade sejam visualizadas. Lembrando que todos os espectros eletrônicos são idênticos, utilizou-se, para fins de cálculos de parâmetros, como exemplo o composto  $[Cu_2(tidf)(H_2O)_2][Ni(CN)_4]$ . A Figura 59 mostra o espectro eletrônico à temperatura ambiente do complexo  $[Cu_2(tidf)(H_2O)_2][Ni(CN)_4]$ .



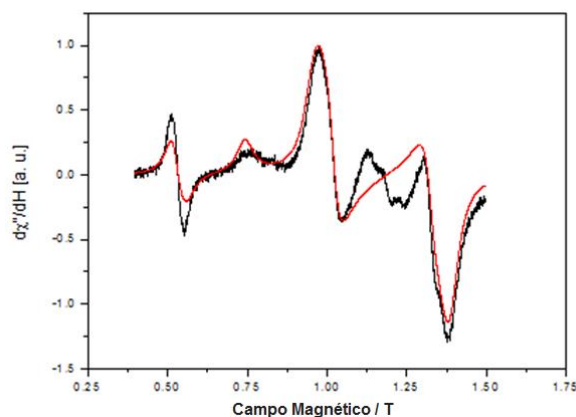


Figura 59 – Espectro de RPE em banda Q do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

Observa-se, mais uma vez, que o espectro consiste no mesmo padrão encontrado no complexo binuclear de cobre(II), com ênfase nos pontos máximos e mínimos em 1,0 T e 1,3 T, representando as duas transições do espectro. A linha próxima a 0,5 T corresponde à transição de campo metade, como já discutido no tópico 5.4.6, originária da transição com  $\Delta m_s = \pm 2$ . A simulação dos valores do tensor-g (tensor giromagnético) são coerentes com uma geometria do centro de cobre(II) pirâmide de base quadrada. Os valores do tensor-g estão dispostos na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores calculados dos parâmetros para o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

$g_x$	$g_y$	$g_z$	$D / \text{cm}^{-1}$
<b>2,063</b>	2,060	2,300	0,344

O valor esperado para o parâmetro de distorção de campo zero (D) é de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a uma distância Cu-Cu de  $3,119 \text{ \AA}$ .<sup>111</sup> A diferença encontrada é resultado da influência do acoplamento spin-órbita na interação entre os átomos de cobre(II), originando um valor maior do parâmetro D. Com a diminuição da temperatura, observa-se uma diminuição nos espectros dipolares de EPR, de maneira que, em 77 K, não se observa mais nenhum sinal. De acordo com os dados de magnetoquímica e com os dados de RPE do complexo binuclear, o desaparecimento do sinal está de acordo com o comportamento antiferromagnético desses complexos, já que, à temperatura baixa, o estado  $S = 0$ , não magnético, é o único eletronicamente populado (Veja Esquema 10).

## 6. Conclusão e Considerações Finais

As caracterizações dos complexos binucleares  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  realizadas mostraram que, em ambos, existem posições axiais em que se coordenam moléculas lábeis (água e íon perclorato) quando comparadas ao ligante cianeto. Este fato é importante para a síntese de estruturas supramoleculares de alta nuclearidade mediadas por ponte cianeto.

Utilizando o complexo binuclear de cobre(II), obteve-se êxito na síntese de dois compostos trinucleares e um pentanuclear. O complexo pentanuclear apresenta dois centros de cobre(II) comunicando-se por ponte cianeto e separados por 9,780 Å. Os complexos trinucleares apresentaram estruturas supramoleculares bi e tridimensionais obtidas por complexas interações de ligação hidrogênio entre os ligantes cianeto e moléculas de água.

Nos complexos polinucleares ficou evidente a quebra de degenerescências dos modos vibracionais do ligante cianeto quando em estruturas supramoleculares e também a mudança das energias dos orbitais *d* dos centros de cobre(II) dirigidas pelas diferenças nas esferas de coordenação.

O estudo das medidas magnéticas e de ressonância paramagnética eletrônica dos compostos preparados mostrou que as interações antiferromagnéticas entre os centros de cobre(II) prevalecem, com valores de 2J de  $-783 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-913 \text{ cm}^{-1}$  e  $-905 \text{ cm}^{-1}$  para os complexos  $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}].12\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  e  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].\text{H}_2\text{O}$  respectivamente. Devido a essas fortes interações, outras propriedades podem ter sido mascaradas, como por exemplo, aquelas devido a um acoplamento magnético a longa distância entre os centros de cobre(II) do complexo pentanuclear, cuja distância Cu-Cu é de 9,780 Å.

Tendo em vista o sucesso na preparação dos compostos polinucleares e a possibilidade de correlacionar suas propriedades com as respectivas estruturas cristalinas, destaca-se a potencialidade da estratégia de síntese para a obtenção de outras estruturas com novas características, principalmente magnéticas. Poderemos, assim, utilizar outros íons com uma configuração eletrônica mais adequada para aumentar a intensidade da comunicação entre os centros através da ponte cianeto. Destacamos íons paramagnéticos em ambiente octaédrico e com os orbitais  $t_{2g}$  semipreenchidos como por exemplo, cromo(III), vanádio(II) e manganês(IV). A interação de retrodoação com os orbitais  $t_{2g}$  dos íons cianeto favorecerá a comunicação intermetálica. Esta estratégia está sendo testada em nosso laboratório.

## 7. Referências Bibliográficas

1. MEYER, T. J. Optical and thermal electron transfer in metal complexes. **Acc. Chem. Res.**, v. 11, p. 94, (1978).
2. GÜTLICH, P.; GARCIA, Y.; WOIKE, T. Photoswitchable coordination compound. **Coord. Chem. Rev.**, v. 219, p. 839, (2001).
3. MCCLEVERTY, J. A.; WARD, M. D. The role of bridging ligands in controlling electronic and magnetic properties in polynuclear complexes. **Acc. Chem. Res.**, v. 31, p. 842, (1998).
4. D'ALESSANDRO, D. M.; KEENE, F. R. Intervalence charge transfer in trinuclear and tetranuclear complexes of iron, ruthenium and osmium. **Chem. Rev.**, v. 106, p. 2270, (2006).
5. WARD, M. Molecular switches. **Chem. Ind.**, v. 20, p. 22, (2002).
6. HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; IYODA, T.; SATO, O.; GU, Z. Spin effect in nickel nitroprusside: design of a molecular spin device based on spin exchange interaction. **Chem. Mater.**, v. 9, p. 1092, (1997).
7. HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; OHKOSHI, S. Transparent and colored magnetic thin films:  $(\text{Fe}^{\text{II}}_x\text{Cr}^{\text{II}}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ . **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p. 5349, (1998).
8. YOU, X.; ZENG, R. R.; The Observation of superparamagnetic behavior in molecular nanowires. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, p. 2534, (2005).
9. MILLER, J. S.; MANSON, J. L. Designer magnets containing cyanides and nitriles. **Acc. Chem. Res.**, v. 34, p. 563, (2001).
10. PATEL, R. N.; SINGH, N.; SHUKLA, K. K.; GUNDLA, V. L. N. E.S.R., Magnetic, electronic and superoxide dismutase studies of imidazolate-bridged Cu(II)-Cu(II) complexes with ethylenediamine as capping ligand. **Spectrochim. Acta A.**, v. 61, p. 1893, (2005).
11. PATEL, R. N.; SINGH, N.; SHUKLA, K. K.; GUNDLA, V. L. N.; CHAUHAN, U. K. Spectroelectrochemistry of copper-zinc superoxide dismutase. **Inorg. Chem.**, v. 31, p. 925, (1992).
12. SOLOMON, E. I.; BRUNOLD, T. C.; DAVIS, M. I.; KEMSLEY, J. N.; LEE, S. K.; LEHNERT, N.; NEESE, F.; SKULAN, A. J.; YANG, Y. S.; ZHOU, J. Geometric and electronic structure/function correlations in non-heme iron enzymes. **Chem. Rev.**, v. 100, p. 235, (2000).

13. CAVICHILO, L. J.; HÖRNER, M.; CRESPIAN, E. R.; VAZ, M. G. F., EVANS, D. J.; NUNES, F. S. Z. Synthesis, structure and properties of a trinuclear  $\mu$ -cyano tetracyanodinitrosylferrate copper complex. **Anorg. Allg. Chem.** v. 634, p. 1613, (2008).
14. ISHIRUJI, F. H. O.; EVANS, D. J.; BENEDITO, F. L.; NUNES, F. S. A new pentanuclear cyano-bridged complex  $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tetraazamacrocyclo})\}_3\{\mu\text{-NC-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\}_2]$ : synthesis, spectroscopic and magnetic characterization **Spectrochim. Acta A**, v. 70, p. 1029, (2008).
15. SAMANTA, B.; CHAKRABORTY, J.; SINGH, R. K. B.; SAHA, M. K.; BATTEN, S. R.; JENSEN, P.; FALLAH, P. M. S. E.; MITRA, S. Hexacyanometallate anions as precursors of two new trinuclear heterobimetallic assemblies: syntheses, structures and cryomagnetic properties. **Polyhedron**, v. 26, p. 4354, (2007).
16. CHEN, W-T; GUO, G-C.; WANG, M-S; XU, G.; CAI, L-Z.; AKITSU, T.; AKITA-TANAKA, M.; MATSUHITA, A.; HUANG, J-S. Self-assembly and characterization of cyano-bridged bimetallic [Ln-Fe] and [Ln-Co] complexes (Ln = La, Pr, Nd and Sm). Nature of the magnetic interactions between the  $\text{Ln}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions. **Inorg. Chem.** v. 46, p. 2105, (2007).
17. SHATRUK, M.; DRAGULESCU-ANDRASI, A.; CHAMBERS, K. E.; STOIAN, S. A.; BOMINAAR, E.L.; ACHIM, C.; DUNBAR, K. R. Properties of prussian blue materials manifested in molecular complexes: observation of cyanide linkage isomerism and spin-crossover behavior in pentanuclear cyanide clusters. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 129, p. 6104, (2007).
18. RODRÍGUEZ-DIÉGUEZ, A.; KIVEKÄS, R.; SAKIYAMA, H.; DEBDOUBI, A.; COLACIO, E. A novel 3D cyano-bridged mixed-valence Co-II/Co-III canted antiferromagnet constructed from defective cubanes. Synthesis, x-ray structure and magnetic properties. **Dalton Trans.**, p. 2145, (2007).
19. BERNHARDT, P. V.; BOZOGLIAN, F.; GONZALEZ, G.; MARTINEZ, M.; MACPHERSON, B. P.; SIENRA, B. Dinuclear cyano-bridged Co-III-Fe-II complexes as precursors for molecular mixed-valence complexes of higher nuclearity. **Inorg. Chem.**, v. 45, p. 74, (2006).
20. ATANASOV, M.; COMBA, P.; FÖRSTER, S.; LINTI, G.; MALCHEREK, T.; MILETICH, R.; PRIKHOD'KO, A. I.; WADEPOHL, H. Tuning of inter- versus intrachain magnetic interactions in cyano-bridged  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$  (M = Cr, Fe, Co) chain complexes. **Inorg. Chem.** v. 45, p. 7722, (2006).

21. PARASCHIV, C.; ANDRUH, M.; JOURNAUX, Y.; ZAK, Z.; KYRITSAKAS, N.; RICARD, L. Trinuclear magnetic clusters based on cyanide metal complexes: synthesis, crystal structures, and magnetic properties of four new  $[\text{Mn}(\text{II})_2\text{M}(\text{III})]$  complexes ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ). **J. Mater. Chem.** v. 16, p. 2660, (2006).
22. FIGUEROLA, A.; RIBAS, J.; LUNELL, M.; CASANOVA, D.; MAESTRO, M.; ALVAREZ, S.; DIAZ, C. Magnetic properties of cyano-bridged  $\text{Ln}^{3+}\text{-M}^{3+}$  complexes. Part I: trinuclear complexes ( $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $\text{M}^{3+} = \text{FeLS}, \text{Co}$ ) with bpy as blocking ligand. **Inorg. Chem.** v. 44, p. 6939, (2005).
23. FIGUEROLA, A.; RIBAS, J.; CASANOVA, D.; MAESTRO, M.; ALVAREZ, S.; DIAZ, C. Magnetism of cyano-bridged  $\text{Ln}^{3+}\text{-M}^{3+}$  complexes. Part II: one-dimensional complexes ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ;  $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$  or  $\text{Co}$ ) with bpy as blocking ligand. **Inorg. Chem.** v. 44, p. 6949, (2005).
24. CHEN, X.-Y.; SHI, W.; XIA, J.; CHENG, P.; ZHAO, B.; SONG, H.-B.; WANG, H.-G.; YAN, S.-P.; LIAO, D.-Z.; JIANG, Z.-H. Effect of the semirigid capping ligand on the structure formation of cyano-bridged bimetallic assemblies: syntheses, crystal structures, and magnetic properties. **Inorg. Chem.** v. 44, p. 4263, (2005).
25. RODRIGUEZ, A.; SAKIYAMA, H.; MASCIOCCHI, N.; GALLI, S.; GÁLVEZ, N.; LLORET, F.; COLACIO, E. Hexacyanocobaltate(III) anions as precursors of  $\text{Co}(\text{II})\text{-Ni}(\text{II})$  cyano-bridged multidimensional assemblies: hydrothermal syntheses, crystal and powder x-ray structures, and magnetic properties. **Inorg. Chem.** v. 44, p. 8399, (2005).
26. MONDAL, N.; DEY, D. K.; MITRA, S.; GRAMLICH, V. Synthesis and characterization of cyano-bridged polynuclear  $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  and trinuclear  $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  complexes. **Polyhedron.** v. 20, p. 607, (2000).
27. FERBINTEANU, M.; TANASE, S.; ANDRUH, M.; JOURNAUX, Y.; CIMPOESU, F.; STRENGER, I.; RIVIÈRE, E. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the cyano-bridged heteropolynuclear complex  $[\{(\text{Cu}(\text{dien}))_2\text{Co}(\text{CN})_6\}_n][\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{CN})_6]_n \cdot 5n\text{H}_2\text{O}$ . **Polyhedron.** v. 18, p. 3019, (1999).
28. STEEL, P. J. Ligand design in multimetallic architectures: six lessons learned. **Acc. Chem. Res.** v. 38, p.243, (2005).
29. BELTRAN, L. M.; LONG, J. R. Directed assembly of metal-cyanide cluster magnets. **Acc. Chem. Res.** v. 38, p. 325, (2005).

30. LEHN, J.M.; Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. **VHC** New York (1995)
31. NEWCOMB, T. P.; GODFREY, M. R.; HOFFMAN, B. M.; Structural and Charge Transport Properties of Bis[(5,10,15,20-tetramethylporphyrinato)nickel(II)] Perrhenate, [Ni(tmp)<sub>2</sub>][ReO<sub>4</sub>]. **Inorg. Chem.** v. 23; p.223; (1990)
32. ATWOOD, J. L.; STEED, J. W.; Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, **Marcel Dekker Inc.**; v. 1; p. 326; (2004)
33. NETTO; A. V. G.; FREM, G. C.; MAURO, A. E.; A Química Supramolecular de complexos pirazólicos. **Quim. Nova**, v. 31, p. 1208; (2008)
34. BUSHMANN, W. E.; MILLER, J. S. Magnetic ordering and spin-glass behavior in first-row transition metal hexacyanomanganate(IV) prussian blue analogues. **Inorg. Chem.**, v. 39, p. 2411, (2000).
35. MILLER, J. S.; NELSON, K. J.; DANIELS, M. C.; REIFF, W. M.; TROFF, S. A. [CrIII(NCMe)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> - a labile CrIII source enabling formation of Cr[M(CN)<sub>6</sub>] (M = V, Cr, Mn, Fe) prussian blue-type magnetic materials. **Inorg. Chem.**, v. 46, p. 10093, (2007).
36. VERDAGUER, M.; BLEUZEN, A.; MARVAUD, V.; VAISSERMANN, J.; SEULEIMAN, M.; DESPLANCHES, C.; SCUILLER, A.; TRAIN, C.; GARDE, R.; GELLY, G.; LOMENECH, C.; ROSENMAN, I.; VEILLET, P.; CARTIER, C.; VILLAIN, F. Molecules to build solids: high TC molecule-based magnets by design and recent revival of cyano complexes chemistry. **Coord. Chem. Rev.**, v. 190-192, p. 1023, (2000).
37. MILLER, J. S.; DRILLON, M. Magnetism: Molecules to Materials. V. Wiley – **VHC**, Weinheim, (2004).
38. MALLAH T., THIEBAUT S., VERDAGUER M., VEILLET P.; High-Tc Molecular-Based Magnets: Ferrimagnetic Mixed-Valence Chromium(III)-Chromium(II) Cyanides with Tc at 240 and 190 K. **Science**. v. 262 p. 1554 (1993)
39. GIROLAMI, G. S.; HOLMES, S. M., Sol-Gel Synthesis of KV<sup>II</sup>[Cr<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>].2H<sub>2</sub>O: A Crystalline Molecular Based Magnet with a Magnetic Ordering Temperature above 100 °C. **J. American Chem. Soc.**; v. 121, p. 5593, (1999)
40. BLEUZEN, A.; LOMENECH, C.; ESCAX, V.; Photoinduced Ferrimagnetic Systems in Prussian Blue Analogues **J. Am. Chem. Soc.** v. 122 p. 6648 (2000)
41. HANACK, M; POLLEY, R.; Synthesis of (2,3-naphthalocyanato) Ruthenium (II) and Reactions with Bidentate Ligands. **Inorg Chem.** v. 33, p.3201 (1994).
42. BERNHARDT, P. V.; MARTINEZ, M. The first structurally characterized discrete dinuclear μ-cyano hexacyanoferrate complex. **Inorg. Chem.** v. 38, p. 424, (1999).

43. D'ALESSANDRO, D. M.; KEENE, F. R. Intervalence charge transfer (IVCT) in trinuclear and tetranuclear complexes of iron, ruthenium, and osmium. **Chem. Rev.** v. 106, p. 2270, (2006).
44. MROZINSKI, J. New trends of molecular magnetism. **Coord. Chem. Rev.** v. 249, p. 2534, (2005)
45. SHEN, X.; LI, B.; ZOU, J.; HU, J.; XU, Z. The first cyano-bridged heptanuclear Mn(III)<sub>6</sub>Fe(III) cluster: crystal structure and magnetic properties of [Mn(salen).H<sub>2</sub>O]<sub>6</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].6H<sub>2</sub>O. **J. Mol. Struct.** v. 657, p. 325, (2003)
46. COLACIO, E.; DOMÍNGUEZ-VERA, J. M.; GHAZI, M.; KIVEKAS, R.; KLINGA, M.; MORENO, J. M. A cyano bridge iron(III) linear chain with alternateing Fe(CN)<sub>6</sub>-Fe(cyclam) (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) units and unexpected ferromagnetic behaviour. **Chem. Commun.**, p. 1071 (1998)
47. RUPAM, S.; KONER, S., A cyano-bridged bimetallic ferrimagnet: Synthesis, X-ray structure and magnetic study. **Polyhedron**, v. 29, p. 2762 (2010)
48. CAVICHILOLO, L. J.; HÖRNER, M.; CRESPIAN, E. R.; VAZ, M. G. F., EVANS, D. J. EVANS, NUNES, F. S.; Z. **Anorg. Allg. Chem.** v. 634; p. 1613 (2008)
49. ISHIRUJI, F. H. O.; EVANS, D. J.; BENEDITO, F. L.; NUNES, F. S. A new pentanuclear cyano-bridged complex [Fe<sup>II</sup>(tetraazamacrocycle)]<sub>3</sub>{μ-NC-Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>: synthesis, spectroscopic and magnetic characterization. **Spectrochim. Acta A**, v. 70, p. 1029, (2008)
50. CAVICHILOLO, L. J.; HÖRNER, M.; CRESPIAN, E. R.; VAZ, M. G. F., EVANS, D. J.; Nunes, F. S. Z. Synthesis, structure and properties of a trinuclear μ-cyano tetracyanodinitrosylferrate copper complex. **Anorg. Allg. Chem.** v. 634, p. 1613, (2008)
51. D'ALESSANDRO, D. M.; KEENE, F. R. Intervalence charge transfer (IVCT) in trinuclear and tetranuclear complexes of iron, ruthenium, and osmium. **Chem. Rev.** v. 106, p. 2270, (2006).
52. MROZINSKI, J. New trends of molecular magnetism. **Coord. Chem. Rev.** v. 249, p. 2534, (2005).
53. SHEN, X.; LI, B.; ZOU, J.; HU, J.; XU, Z. The first cyano-bridged heptanuclear Mn(III)<sub>6</sub>Fe(III) cluster: crystal structure and magnetic properties of [Mn(salen).H<sub>2</sub>O]<sub>6</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].6H<sub>2</sub>O. **J. Mol. Struct.** v. 657, p. 325, (2003).
54. ISHIJURI, F. H. O.; SPEZIALI, N. L.; VAZ, M. G. F.; NUNES, F. S. Synthesis, crystal structure and properties of the cyano-bridged heteropolynuclear [Cu(meso)]<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.9,5H<sub>2</sub>O compound **J. Braz. Chem. Soc.**, 2010 (no prelo).

55. CASELLATO, U.; TAMBURINI, S.; TOMASIN, P.; VIGATO, P. A.; Cyclic and acyclic compartmental Schiff bases, their reduced analogues and related mononuclear and heterodinuclear complexes. **Inorg. Chim. Acta**, v. 357, p. 4191, (2004).
56. SALAVATI-NIASARI, M.; Synthesis and properties of 16-membered hexaaza macrocycles complexes of copper(II) produced by one-pot template. **Inorg. Chem. Commun.** v. 7, p. 698, (2004).
57. BUSCH, D. H. Nickel (2) and cobalt (2) complexes of a new sexadentate macrocycle. **J. Am. Chem. Soc.** v. 91, p. 4690, (1969);
58. CURTIS, N. F. Macrocyclic coordination compounds formed by condensation of metal-amine complexes with aliphatic carbonyl compounds. **Coord. Chem. Rev.** v. 3, p. 3, (1968).
59. NELSON, S. M. Developments in the synthesis and coordination chemistry of macrocyclic Schiff base ligands. **Pure Appl. Chem.** v. 52, p. 2461, (1980).
60. MELSON, G. A. Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds. **New York**, Plenum Press, (1979).
61. BONADIO, F.; SENNA, M. C.; ENSLING, J.; SIEBER, A.; NEELS, A.; STOECKLI-EVANS H.; DECURTINS, S. Cyano-bridged structures based on [Mn-II(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-macrocycle)](2+): a synthetic, structural, and magnetic study. **Inorg. Chem.** v. 44, p. 969, (2005).
62. SUN, S. S.; LEES, A. Transition metal based supramolecular systems: synthesis, photophysics, photochemistry and their potential applications as luminescent anion chemosensors. **J. Coord. Chem. Rev.** v. 230, p. 171, (2002).
63. BYUN, J. C.; HAN, C. H.; KIN, K. J. Synthesis and Crystal Structure of a New Polymer Built from a Cyano Nickel(II) Oxa-Azamacrocyclic Complex, **Inorg. Chem. Com.**, v. 9, p. 171 (2006)
64. VIGATO, P. A.; TAMBURINI, S.; FENTON, D. E. The activation of small molecules by dinuclear complexes of copper and another metals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 106, p. 25-170, (1990).
65. NANDA, K. K.; DAS, R.; THOMPSON, L. K.; VENKATSUBRAMANIAM, K.; NAG, K. Combined effect of phenoxy and carboxylate bridges on magnetic properties of a series of macrocyclic dinickel(II) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 33, p. 5934-5939, (1994).
66. NANDA, K. K.; DUTTA, S. K.; BAITALIK, S.; VENKATSUBRAMANIAM, K.; NAG, K. Hydroxide-bridge diiron(III) complexes of tetraaminodiphenol macrocyclic ligands:



structure and properties. **Journal Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 1239, (1995).

67. MOHANTA, S.; NANDA, K. K.; GHOSH, S.; MUKHERJEE, M.; HELIWELL, M.; NAG, K. Macrocyclic dimeric vanadium(IV) and heterodinuclear vanadium(IV)-nickel(II) complexes. Structure, magnetic, electronic and redox properties. **Journal of Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 4233, (1996).

68. ATKINS, A. J.; BLACK, D.; BLAKE, A. J.; MARIN-BACERRA, A.; PARSONS, S.; RAMIREZ, L.; SCHÖDER, M. Schiff-base copartamental macrocyclic complexes. **Chemical Communications**, p. 457, (1996).

69. COLLISON, S. R.; FENTON, D. E. Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 148, p. 19, (1996).

70. DUTTA, S. K.; WERNER, R.; FLÖRKE, U.; MOHANTA, S.; NANDA, K. K.; HAASE, W.; NAG, K. Model compounds for iron proteins. Structures and magnetic, spectroscopic, and redox properties of  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}$  and  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}]_2\text{O}$  complexes with ( $\mu$ -carboxylato)bis( $\mu$ -phenoxo)dimetalate and ( $\mu$ -oxo)diiron(III) cores. **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 2292, (1996).

71. THOMPSON, L. K.; MANDAL, S. K.; TANDON, S. S.; BRIDSON, J. N.; PARK, M. K. Magnetostructural correlations in bis( $\mu_2$ -phenoxide)- bridge macrocyclic dinuclear copper(II) complexes. Influence of electron-withdrawing substituents on exchange coupling. **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 3117, (1996).

72. FENTON, D. E.; OKAWA, H. Unsymmetric dinucleating ligands of metalloprotein modelling. **Chemische Berichte**, v. 130, p. 433, (1997).

73. MOHANTA, S.; BAITALIK, S.; DUTTA, S. K.; ADHIKARY, B. Synthesis, characterization, magnetic and electrochemical studies of homo- and heterodinuclear complexes of a macrocyclic ligand with dissimilar compartments. **Polyhedron**, v. 17, n. 16, p. 2669, (1998).

74. DUTTA, S. K.; ENSLING, J.; WERNER, R.; FLÖRKE, U.; HAASE, W.; GÜTLICH, P.; NAG, K. Valence-delocalized and Valence trapped  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  complexes: drastic influence of the ligands. **Angewandte Chemie, International Edition English**, v. 36, p. 152, (1997).

75. DUTTA, S. K.; NANDA, K.; FLÖRKE, U.; BHADBJADE, M.; NAG, K. Homo- and hetero-dinuclear metal complexes of bridging ligands containing phenol and azole moieties. Structure, spectroscopy, electrochemical and magnetochemistry. **Journal Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 2371-2379, (1996).

76. RAIMONDI, A. C.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; NUNES, F. S. Synthesis and crystal structure of a novel tetraiminediphenolate iron(II) macrocyclic complex: A six-coordinate iron-protein model. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 32, n. 10, p. 363-367, (2002).
77. RAIMONDI, A. C.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; NUNES, F. S. Synthesis and crystal structure of a novel tetraiminediphenolate diiron(II) macrocyclic complex: A six-coordinate iron-protein model. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 34, p. 83-87, (2004).
78. RAIMONDI, A. C.; SOUZA, V. de; TOMA, H. E.; MANGRICH, A. S.; HASEGAWA, T.; NUNES, F. S. An unusual vanadium(II) promoted hydrogenation of a magnesium tetraiminediphenolate compound yielding na asymmetric oxovanadium(IV) macrocyclic complex. **Polyhedron**, v. 23, p. 2069-2074, (2004).
79. RAIMONDI, A. C.; SOUZA, V. de; TOMA, H. E.; EVANS, D. J.; HASEGAWA, T.; NUNES, F. S. Spectroscopic, redox and magnetic properties of a tetraiminediphenolate iron(II) macrocyclic complex: a model compound for iron proteins. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy**, v. 61, p. 1929-1932, (2005).
80. RAIMONDI, A. C.; EVANS, D. J.; HASEGAWA, T.; DRECHSEL, S. M.; NUNES, F. S. Diruthenium, diiron and mixed ruthenium-iron tetraiminediphenolate macrocyclic complexes: synthetic route, spectroscopy, molecular mechanics and redox properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy**, v. 67, p. 145-149, (2007).
81. GUERRIERO, P.; TAMBURINI, S.; VIGATO, P. A. From mononuclear to polynuclear macrocyclic or macrocyclic complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 139, p. 17-243, (1995).
82. RAIMONDI, A. C.; EVANS, D. J.; NUNES, F. S. Mössbauer analysis of substituted diiron(II) tetraiminediphenolate macrocyclic complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy**, v. 70, p. 651-654, (2008).
83. ROBSON, R.; PILKINGTON, N. H., Complexes of binucleating ligands. **Australian Journal of Chemistry**, v. 23, p. 2225 (1970)
84. OKAWA, S. K.; KIDA, S. Binuclear metal complexes. III. Preparations and properties of mononuclear and binuclear copper(II) and nickel(II) complexes of new macrocycles and their relates ligands. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 45, p. 1759-1764, (1972).
85. LAMBERT, S. L.; HENDRIKSON, D. N. Magnetic Exchange interactions in binuclear transition-metal complexes. 20. Variation in magnetic exchange interaction for a

series of metal(II) complexes of binucleating ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 18, p. 2683-2686, (1979).

86. GAGNÉ, R. R.; HENLING, L. M.; KISTENMACHER, T. J. Crystal and molecular structure of mixed-valent copper(II)-copper(I)-macrocyclic ligand complex. **Inorganic Chemistry**, v. 19, p. 1226-1231, (1980).

87. SPIRO, C. L.; LAMBERT, S. L.; SMITH, T. J.; DUESLER, E. N.; GAGNÉ, R. R.; HENDRICKSON, D. N. Binuclear complexes of macrocyclic ligands: variation of magnetic exchange interaction in a series of six-coordinating iron(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 20, p. 1229-1237, (1981).

88. GAGNÉ, R. R.; SPIRO, C. L.; SMITH, T. J.; HAMANN, C. A.; THIES, W. R.; SHIEMKE, A. K. The synthesis, redox properties, and ligand binding of heterobinuclear transition-metal macrocyclic ligand complexes. Measurement of an apparent delocalization energy in a mixed-valent  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$  complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, p. 4073-4081, (1981).

89. FENTON, D. E.; CASELLATO, U.; VIGATO, P. A.; VIDALI, M. The evolution of binucleating ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 62, p. 57-66, (1982).

90. FENTON, D. E.; CASELLATO, U.; VIGATO, P. A.; VIDALI, M. Acyclic and macrocyclic Schiff base complexes of lanthanides and actinides. **Inorganica Chimica Acta**, v. 95, p. 187-193, (1984).

91. FENTON, D. E. Tetraimine Schiff base macrocyclics derivate from heterocyclic dicarbonyls. **Pure Applied Chemistry**, v. 58, p. 1437-1444, (1986)

92. PAN, J.; CHENG, L.; Two new coordination polymers of Robson-type macrocycle bridged by perchlorate anions: Structure, electrochemistry and magnetism; **Polyhedron**. v. 29; p. 1588. (2010)

93. OKAWA, H. MIYAZATO, O., Structures of Bimetallic Assemblies Derived from a Macrocyclic Dinuclear Copper(II) Complex and  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  or  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  **Bull. Chem. Soc. Jpn.** v. 78, p. 1646 (2005)

94. GRASA. G.; TUNA. F.; ANDRUH. M.; Supramolecular heteropolymetallic assemblies constructed from binuclear complexes and hexacyanometallate anions. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of  $[\text{Cu}_2(\text{fsal-33})(\text{H}_2\text{O})_2]_3$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.8}\text{H}_2\text{O}$ . **New Journal of Chem.** v. 24; p. 615 (2000).

95. ALVES, O. L.; Técnicas de síntese em atmosfera inerte. **Quím. Nova**, v. 9, p. 276 (1986)

96. PROTASIEWYCK, G. M. Síntese e Caracterização Espectroscópica de Complexos Macrocíclicos Iminofenólicos de Cobre(II), Ferro(II) e Vanádio(II/III/IV) **Dissertação de mestrado**, UFPR, Curitiba (2005)
97. BRAUER, G. **Handbook of Preparative Inorganic Chemistry**; v. 1; p.1559; Academic Press, New York (1963)
98. BRAUER, G. **Handbook of Preparative Inorganic Chemistry**; v. 2; p.1965; Academic Press, New York (1963)
99. ULLMANN, F.; BRITTONER, K. Preparation of hydroxyuvitic aldehyde from p-cresol. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**. v. 42, p. 2539, (1909)
100. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, (2006)
101. MANDAL, S.K.; THOMPSON, L.K.; NEWLANDS, M.J.; GABE, E.J.; Structural, magnetic, and electrochemical studies on macrocyclic dicopper(II) complexes with varying chelate ring size. **Inorg. Chem.**, v. 28, p. 3707, (1989)
102. SAMULEWSKI, R. B.; ROCHA, J. C.; FUGANTI, O.; STIELER, R.; VAZ, M. G. F.; R. R.; LANG, E. S.; NUNES; F. S.; Structure, spectroelectrochemistry and magnetic properties of a dicobalt(II)-tetraaminodiphenolate complex. **Journal of Molecular Structure**; v. 984; p. 354 (2010)
103. PROCTER, I. M.; HATHAWAY, B. J.; NICHOLLIS, P. Electronic properties and stereochemistry of copper(II) ion. I. bis(ethylenediamine)copper(II) complex. **J. Chem. Soc. A**. v. 7, p. 1678-1684, (1968)
104. LLORET, F.; JULVE, M.; CANO, J.; RUIZ-GARCÍA, R.; PARDO, E.; Magnetic properties of six-coordinated high-spin cobalt(II) complexes: Theoretical background and its application; **Inorg. Chim. Acta** v. 361; p. 3432 (2008).
105. SAKIYAMA, H.; Development of MagSaki(A) Software for the Magnetic Analysis of Dinuclear High-spin Cobalt(II) Complexes Considering Anisotropy in Exchange Interaction; **J. Comput. Chem. Jpn**, v. 6; p. 123 (2007).
106. SAKIYAMA, H.; Magnetic susceptibility equation for dinuclear high-spin cobalt(II) complexes considering the exchange interaction between two axially distorted octahedral cobalt(II) ions; **Inorg. Chim. Acta**; v. 359; p. 2097 (2006).
107. SAKIYAMA, H.; Amendment to "Magnetic susceptibility equation for dinuclear high-spin cobalt(II) complexes considering the exchange interaction between two axially distorted octahedral cobalt(II) ions"; **Inorg. Chim. Acta**; v. 360; p. 715 (2007).

108. STOLL, S.; SCHWEIGER, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 178, n. 1, p. 42-55, **(2006)**
109. ABRAGAN, A.; BLEANEY, B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Oxford, **(1970)**
110. BENCINI, A., GATTESCHI, D. Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **(1990)**
111. POOLE, C.P., FARACH, H. A. The Theory of Magnetic Resonance. **New York:** John Wiley & Sons Inc., **(1972)**
112. PEISACH, J.; BLUMBERG, W. E. Structural Implications Derived from Analysis of Electron-Paramagnetic Resonance-Spectra of Natural and Artificial Copper Proteins. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 165, n. 2, p. 691, **(1974)**
113. PAN, J. CHENG, L.; ZHOU, H.; PAN, Z.;HUANG, Q.; HUA, X.; Two new coordination polymers of Robson-type macrocycle bridged by perchlorate anions: Structure, electrochemistry and magnetism. **Polyhedron** v. 29; p; 1588 **(2010)**
114. SHRIVER, D. F. Preparation and Structures of Metal Cyanide-Lewis Acid Bridge Compounds. **J. Am. Chem. Soc**; v. 85; p. 1405 **(1963)**
115. HERBER, R. H.; The Mössbauer effect and its applications in chemistry. Advances in chemistry series. **J. Am. Chem. Soc** ; N. 68 **(1967)**
116. KAHN, O., Magnetochemistry, **VCH**, New York **(1993)**

## ANEXO I

Demonstração da construção do diagrama de desdobramento dipolar para caracterização por Ressonância Paramagnética Eletrônica dos complexos de cobre(II), tendo como base os Hamiltonianos de Troca e de Campo Zero.

$$\text{Hamiltoniano de Troca: } \hat{H} = -2J \cdot \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$\text{Hamiltoniano de Campo Zero: } \hat{H} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$$

$$1. \quad \text{Equacionando o Hamiltoniano de Troca } \hat{H} = -2J \cdot \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$\hat{H} = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

$$\vec{S} \cdot \vec{S} = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \cdot (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)$$

$$\vec{S} \cdot \vec{S} = \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_2 + 2 \cdot \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$S(S + 1) = S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1) + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$2 \cdot \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S(S + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)$$

$$\text{Como: } H\Psi = E\Psi$$

$$E = J[S(S + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)]$$

## 2. Equacionando o Hamiltoniano de Campo Zero $\hat{H} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$

$$\hat{H} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} = Dx Sx^2 + Dy Sy^2 + Dz Sz^2$$

$$\text{Como: } Dx = Dy = -\frac{1}{3}D \quad e \quad Dz = \frac{2}{3}D$$

$$E: S^2 = Sx^2 + Sy^2 + Sz^2, \quad Sx^2 + Sy^2 = S^2 - Sz^2$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{3}D(Sx^2) - \frac{1}{3}D(Sy^2) + \frac{2}{3}D(Sz^2)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{3}D(Sx^2 + Sy^2) + \frac{2}{3}D(Sz^2)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{3}D(S^2 - Sz^2) + \frac{2}{3}D(Sz^2)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{3}D(S^2) + \frac{1}{3}D(Sz^2) + \frac{2}{3}D(Sz^2)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{3}D(S^2) + D(Sz^2)$$

$$\hat{H} = D[(Sz^2) - \frac{1}{3}(S^2)]$$

$$\text{Como: } H\Psi = E\Psi / S^2 = S(S+1) / S_z = M_s$$

$$\text{Tem-se: } E_D = [Ms^2 - \frac{1}{3}S(S+1)]$$

Utilizando as duas equações obtidas a partir dos Hamiltonianos:

Para um acoplamento de dois centros de cobre(II)  $d^9$  com  $m_s = 1/2$ ,  $S = 1$  e  $0$ .

$$E = J[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)]$$

$$S = 1 \text{ e } 0, S_1 = \frac{1}{2} \text{ e } S_2 = \frac{1}{2}.$$

$$\text{Para } S = 0, E_0 = J[0(0+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)] \rightarrow E_0 = -3J/2$$

Para  $S = 1$ ,  $E_1 = J[1(1+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)] \rightarrow E_1 = J/2$

$$E_D = [M_S^2 - \frac{1}{3}S(S + 1)]$$

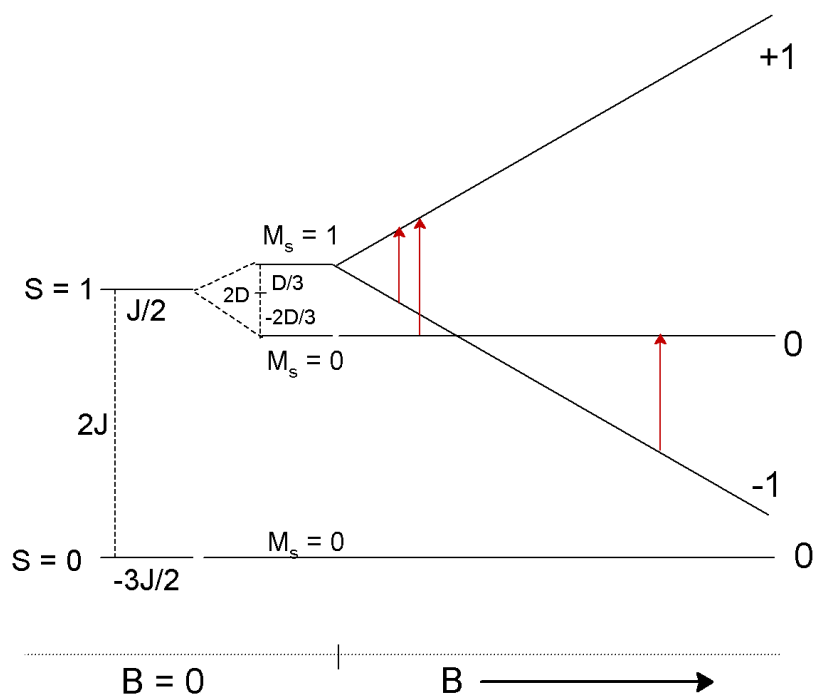
Para  $S = 0$ ,  $M_S = 0$ , não existindo desdobramento de campo zero  $E_D = 0$

Para  $S = 1$ ,  $M_S = 0$  e  $1$ .

Com  $M_S = 0$ ,  $E_D = [0^2 - 1/3 \cdot 1(1+1)] \rightarrow E_D = -2D/3$

Com  $M_S = 1$ ,  $E_D = [1^2 - 1/3 \cdot 1(1+1)] \rightarrow E_D = D/3$

Para o diagrama de níveis de energia das transições eletrônicas temos:





## ANEXO II

**Dados cristalográficos refinados para o complexo [Cu<sub>2</sub>(tidf)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**


---

Código de identificação	p21c	
Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	
Massa molar	764.50	
Temperatura	100(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c	
Dimensões da célula unitária	a = 16.4849(11) Å	α = 90°.
	b = 12.3409(8) Å	β = 105.520(2)°.
	c = 14.4653(10) Å	γ = 90°.
Volume	2835.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidade (calculada)	1.791 Mg/m <sup>3</sup>	
Coeficiente de absorção	1.760 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2835.5(3) Å <sup>3</sup>	
Tamanho do cristal	4	
Faixa de θ para coleta de dados	1.791 Mg/m <sup>3</sup>	
Índice de faixas	-23<=h<=22, -15<=k<=17, -18<=l<=20	
Reflexões coletadas	31466	
Reflexões independentes	8332 [R(int) = 0.0157]	
Integralidade para θ = 30.12°	99.5 %	

---

---

Transmissão máxima e mínima	0.7540 and 0.4981
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	8332 / 2 / 491
Perfeição do ajuste em F <sup>2</sup>	1.034
Índices R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0739
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0758
Maior diferença entre pico e vale	1.450 and -0.644 e.Å <sup>-3</sup>

---

Distâncias e ângulos de ligação para o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
C(1)-C(33)	1.508(3)	N(11)-C(11)-C(12)	110.89(17)
C(2)-C(19)	1.507(3)	C(13)-C(12)-C(11)	112.54(19)
C(11)-N(11)	1.477(2)	N(12)-C(13)-C(12)	114.07(17)
C(11)-C(12)	1.510(3)	N(12)-C(15)-C(16)	128.51(18)
C(12)-C(13)	1.503(3)	C(18)-C(16)-C(17)	120.34(18)
C(13)-N(12)	1.491(3)	C(18)-C(16)-C(15)	115.12(17)
C(15)-N(12)	1.285(3)	C(17)-C(16)-C(15)	124.53(18)
C(15)-C(16)	1.445(3)	O(12)-C(17)-C(16)	121.79(17)
C(16)-C(18)	1.410(3)	O(12)-C(17)-C(21)#1	121.35(17)
C(16)-C(17)	1.416(3)	C(16)-C(17)-C(21)#1	116.86(17)
C(17)-O(12)	1.330(2)	C(19)-C(18)-C(16)	122.81(18)
C(17)-C(21)#1	1.417(3)	C(22)#1-C(19)-C(18)	116.43(18)
C(18)-C(19)	1.387(3)	C(22)#1-C(19)-C(2)	121.32(19)
C(19)-C(22)#1	1.383(3)	C(18)-C(19)-C(2)	122.25(19)
C(20)-N(11)	1.283(3)	N(11)-C(20)-C(21)	128.44(18)
C(20)-C(21)	1.445(3)	C(22)-C(21)-C(17)#1	120.39(18)
C(21)-C(22)	1.403(3)	C(22)-C(21)-C(20)	114.79(17)
C(21)-C(17)#1	1.417(3)	C(17)#1-C(21)-C(20)	124.79(17)
C(22)-C(19)#1	1.383(3)	C(19)#1-C(22)-C(21)	123.14(19)
C(23)-N(21)	1.474(2)	N(21)-C(23)-C(24)	110.25(16)
C(23)-C(24)	1.521(3)	C(25)-C(24)-C(23)	112.49(17)
C(24)-C(25)	1.511(3)	N(22)-C(25)-C(24)	114.08(16)
C(25)-N(22)	1.489(2)	N(22)-C(27)-C(28)	128.96(18)

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
C(27)-N(22)	1.284(2)	C(34)#2-C(28)-C(29)	120.45(17)
C(27)-C(28)	1.451(3)	C(34)#2-C(28)-C(27)	115.27(17)
C(28)-C(34)#2	1.407(2)	C(29)-C(28)-C(27)	124.08(17)
C(28)-C(29)	1.415(3)	O(22)-C(29)-C(28)	121.26(16)
C(29)-O(22)	1.327(2)	O(22)-C(29)-C(31)#2	121.64(17)
C(29)-C(31)#2	1.421(3)	C(28)-C(29)-C(31)#2	117.09(17)
C(30)-N(21)	1.282(3)	N(21)-C(30)-C(31)	127.71(18)
C(30)-C(31)	1.445(3)	C(32)-C(31)-C(29)#2	120.09(18)
C(31)-C(32)	1.405(3)	C(32)-C(31)-C(30)	115.35(17)
C(31)-C(29)#2	1.421(3)	C(29)#2-C(31)-C(30)	124.54(17)
C(32)-C(33)	1.387(3)	C(33)-C(32)-C(31)	123.03(18)
C(33)-C(34)	1.388(3)	C(32)-C(33)-C(34)	116.64(17)
C(34)-C(28)#2	1.407(2)	C(32)-C(33)-C(1)	121.46(18)
N(11)-Cu(1)	1.9696(17)	C(34)-C(33)-C(1)	121.90(18)
N(12)-Cu(1)	1.9687(17)	C(33)-C(34)-C(28)#2	122.68(18)
N(21)-Cu(2)	1.9549(16)	C(20)-N(11)-C(11)	114.58(17)
N(22)-Cu(2)	1.9707(16)	C(20)-N(11)-Cu(1)	122.94(14)
O(1)-Cu(1)	2.3860(16)	C(11)-N(11)-Cu(1)	122.21(13)
O(2)-Cu(2)	2.3310(18)	C(15)-N(12)-C(13)	113.44(17)
O(3)-Cl(1)	1.4416(17)	C(15)-N(12)-Cu(1)	123.34(14)
O(4)-Cl(1)	1.435(2)	C(13)-N(12)-Cu(1)	122.93(14)
O(5)-Cl(1)	1.428(2)	C(30)-N(21)-C(23)	116.50(16)
O(6)-Cl(1)	1.4448(16)	C(30)-N(21)-Cu(2)	124.69(14)

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
O(7)-Cl(2)	1.4288(19)	C(23)-N(21)-Cu(2)	118.80(12)
O(8)-Cl(2)	1.4351(19)	C(27)-N(22)-C(25)	113.07(16)
O(9)-Cl(2)	1.4234(19)	C(27)-N(22)-Cu(2)	122.12(14)
O(10)-Cl(2)	1.4640(19)	C(25)-N(22)-Cu(2)	124.61(12)
O(12)-Cu(1)	1.9753(14)	C(17)-O(12)-Cu(1)	127.75(12)
O(12)-Cu(1)#1	1.9907(13)	C(17)-O(12)-Cu(1)#1	126.88(12)
O(22)-Cu(2)	1.9734(13)	Cu(1)-O(12)-Cu(1)#1	103.56(6)
O(22)-Cu(2)#2	1.9837(14)	C(29)-O(22)-Cu(2)	127.88(12)
Cu(1)-O(12)#1	1.9907(13)	C(29)-O(22)-Cu(2)#2	127.76(12)
Cu(2)-O(22)#2	1.9837(14)	Cu(2)-O(22)-Cu(2)#2	103.21(6)
-	-	O(5)-Cl(1)-O(4)	110.62(16)
-	-	O(5)-Cl(1)-O(3)	109.90(14)
-	-	O(4)-Cl(1)-O(3)	109.70(13)
-	-	O(5)-Cl(1)-O(6)	109.14(12)
-	-	O(4)-Cl(1)-O(6)	109.05(12)
-	-	O(3)-Cl(1)-O(6)	108.39(11)
-	-	O(9)-Cl(2)-O(7)	111.38(13)
-	-	O(9)-Cl(2)-O(8)	110.51(14)
-	-	O(7)-Cl(2)-O(8)	109.04(12)
-	-	O(9)-Cl(2)-O(10)	107.75(13)
-	-	O(7)-Cl(2)-O(10)	107.95(12)
-	-	O(8)-Cl(2)-O(10)	110.17(13)
-	-	N(12)-Cu(1)-N(11)	97.09(7)

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
-	-	N(12)-Cu(1)-O(12)	93.30(6)
-	-	N(11)-Cu(1)-O(12)	168.59(6)
-	-	N(12)-Cu(1)-O(12)#1	168.53(7)
-	-	N(11)-Cu(1)-O(12)#1	92.76(6)
-	-	O(12)-Cu(1)-O(12)#1	76.44(6)
-	-	N(12)-Cu(1)-O(1)	97.77(7)
-	-	N(11)-Cu(1)-O(1)	92.68(6)
-	-	O(12)-Cu(1)-O(1)	90.57(6)
-	-	O(12)#1-Cu(1)-O(1)	87.58(6)
-	-	N(21)-Cu(2)-N(22)	97.43(7)
-	-	N(21)-Cu(2)-O(22)	169.50(6)
-	-	N(22)-Cu(2)-O(22)	92.85(6)
-	-	N(21)-Cu(2)-O(22)#2	92.78(6)
-	-	N(22)-Cu(2)-O(22)#2	168.56(6)
-	-	O(22)-Cu(2)-O(22)#2	76.79(6)
-	-	N(21)-Cu(2)-O(2)	88.74(7)
-	-	N(22)-Cu(2)-O(2)	99.29(7)
-	-	O(22)-Cu(2)-O(2)	91.67(6)
-	-	O(22)#2-Cu(2)-O(2)	86.02(6)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x,-y+2,-z+1;  
#2 -x+1,-y,-z+1

## ANEXO III

**Dados cristalográficos refinados para o complexo [Co<sub>2</sub>(tidf)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

Código de identificação	Teste1	
Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	
Massa molar	755.28	
Temperatura	296(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c	
Dimensões da célula unitária	a = 16.8127(2) Å	α = 90°.
	b = 12.36210(10) Å	β = 105.598(10)°
	c = 14.5489(2) Å	γ = 90°.
Volume	2912.48(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidade (calculada)	1.722 Mg/m <sup>3</sup>	
Coeficiente de absorção	1.393 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1544 Å <sup>3</sup>	
Tamanho do cristal	0.14 x 0.14 x 0.12	
Faixa de θ para coleta de dados	2.07–26.03 °	
Índice de faixas	-20 ≤ h ≤ 20, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexões coletadas	23,990	
Reflexões independentes	5747 [R(int) = 0.0448]	
Integralidade para θ = 26.03°	99.9 %	

---

Transmissão máxima e mínima	0.8507 and 0.8289
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	5747 / 2 / 397
Perfeição do ajuste em F <sup>2</sup>	1.097
Índices R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0493, wR2 = 0.1397
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0794, wR2 = 0.1750
Maior diferença entre pico e vale	1.373 and -1.184 e.Å <sup>-3</sup>

---



Distâncias e ângulos de ligação para o complexo  $[\text{Co}_2(\text{tidf})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 

Átomos		Distância / Å	Átomos			Ângulo / °
Co1	O1	2.021(4)	O1	Co1	O3	82.1(2)
Co1	O3	2.376(7)	O1	Co1	N1	170.1(2)
Co1	N1	2.038(4)	O1	Co1	N2	90.8(2)
Co1	N2	2.034(5)	O1	Co1	O6	89.7(2)
Co1	O6	2.126(5)	O1	Co1	O1	80.3(1)
Co1	O1	2.034(3)	O1	Co1	Co1	40.3(1)
Co1	Co1	3.0985(9)	O3	Co1	N1	93.8(2)
O1	C1	1.314(6)	O3	Co1	N2	88.7(2)
O1	Co1	2.034(3)	O3	Co1	O6	171.5(2)
C6	C5	1.402(8)	O3	Co1	O1	85.0(2)
C6	C8	1.442(8)	O3	Co1	Co1	81.5(2)
C6	C1	1.420(7)	N1	Co1	N2	98.2(2)
O5	Cl1	1.391(8)	N1	Co1	O6	94.1(2)
Cl1	O3	1.394(7)	N1	Co1	O1	90.4(2)
Cl1	O2	1.414(6)	N1	Co1	Co1	130.3(1)
Cl1	O4	1.37(1)	N2	Co1	O6	93.2(2)
C12	H12	0.930(5)	N2	Co1	O1	169.7(2)
C12	N1	1.268(7)	N2	Co1	Co1	130.9(1)
C12	C2	1.460(7)	O6	Co1	O1	91.8(2)
C7	H7A	0.960(7)	O6	Co1	Co1	91.0(1)
C7	H7B	0.960(8)	O1	Co1	Co1	40.0(1)
C7	H7C	0.960(7)	Co1	O1	C1	130.0(3)
C7	C4	1.512(9)	Co1	O1	Co1	99.7(1)
C5	H5	0.930(6)	C1	O1	Co1	129.2(3)
C5	C4	1.377(9)	C5	C6	C8	115.2(5)
N1	C11	1.484(7)	C5	C6	C1	119.5(5)
C8	H8	0.930(6)	C8	C6	C1	125.2(5)
C8	N2	1.283(8)	O5	Cl1	O3	110.5(5)
C2	C3	1.402(8)	O5	Cl1	O2	106.1(5)
C2	C1	1.421(7)	O5	Cl1	O4	112.9(5)
C2	C12	1.460(7)	O3	Cl1	O2	108.5(4)
C11	H11A	0.970(7)	O3	Cl1	O4	108.8(5)
C11	H11B	0.970(7)	O2	Cl1	O4	109.9(5)
C11	C10	1.42(1)	H12	C12	N1	115.2(6)
C9	H9A	0.970(9)	H12	C12	C2	115.3(5)
C9	H9B	0.970(7)	N1	C12	C2	129.5(5)
C9	N2	1.465(8)	H7A	C7	H7B	109.5(7)
C9	C10	1.33(1)	H7A	C7	H7C	109.4(7)
O6	H6A	0.998(4)	H7A	C7	C4	109.4(6)
O6	H6B	0.991(4)	H7B	C7	H7C	109.5(7)
C3	H3	0.929(6)	H7B	C7	C4	109.5(6)
C3	C4	1.371(9)	H7C	C7	C4	109.5(6)
C10	H10A	0.97(2)	C6	C5	H5	118.5(6)
C10	H10B	0.969(8)	C6	C5	C4	122.9(6)

Átomos		Distância / Å	Átomos			Ângulo / °
O1	C1	1.314(6)	H5	C5	C4	118.5(6)
O1	Co1	2.021(4)	Co1	O3	Cl1	146.9(4)
C6	C5	1.402(8)	Co1	N1	C12	123.1(4)
C6	C8	1.442(8)	Co1	N1	C11	121.3(4)
C6	C1	1.420(7)	C12	N1	C11	115.3(5)
C12	H12	0.930(5)	C6	C8	H8	115.4(6)
C12	N1	1.268(7)	C6	C8	N2	129.0(6)
C7	H7A	0.960(7)	H8	C8	N2	115.6(6)
C7	H7B	0.960(8)	C3	C2	C1	119.7(5)
C7	H7C	0.960(7)	C3	C2	C12	115.9(5)
C7	C4	1.512(9)	C1	C2	C12	124.4(5)
C5	H5	0.930(6)	N1	C11	H11A	108.4(5)
C5	C4	1.377(9)	N1	C11	H11B	108.4(5)
N1	C11	1.484(7)	N1	C11	C10	115.8(7)
N1	Co1	2.038(4)	H11A	C11	H11B	107.4(6)
C8	H8	0.930(6)	H11A	C11	C10	108.3(7)
C8	N2	1.283(8)	H11B	C11	C10	108.2(7)
C2	C3	1.402(8)	H9A	C9	H9B	107.2(7)
C2	C1	1.421(7)	H9A	C9	N2	107.9(6)
C11	H11A	0.970(7)	H9A	C9	C10	107.9(8)
C11	H11B	0.970(7)	H9B	C9	N2	107.9(6)
C11	C10	1.42(1)	H9B	C9	C10	107.9(8)
C9	H9A	0.970(9)	N2	C9	C10	117.6(7)
C9	H9B	0.970(7)	Co1	N2	C8	123.6(4)
C9	N2	1.465(8)	Co1	N2	C9	118.3(4)
C9	C10	1.33(1)	C8	N2	C9	118.1(5)
N2	Co1	2.034(5)	Co1	O6	H6A	128.0(3)
C3	H3	0.929(6)	Co1	O6	H6B	119.8(3)
C3	C4	1.371(9)	H6A	O6	H6B	96.2(4)
C10	H10A	0.97(2)	C2	C3	H3	118.5(6)
C10	H10B	0.969(8)	C2	C3	C4	122.9(6)
Co1	O3	2.376(7)	H3	C3	C4	118.6(6)
Co1	O6	2.126(5)	O1	C1	C6	121.1(4)
O5	Cl1	1.391(8)	O1	C1	C2	121.4(4)
Cl1	O3	1.394(7)	C6	C1	C2	117.6(4)
Cl1	O2	1.414(6)	C7	C4	C5	121.2(6)
Cl1	O4	1.37(1)	C7	C4	C3	121.3(6)
O6	H6A	0.998(4)	C5	C4	C3	117.5(6)
O6	H6B	0.991(4)	C11	C10	C9	134(1)
Co2	O11	2.029(3)	C11	C10	H10A	104(1)
Co2	N3	2.031(5)	C11	C10	H10B	104(1)
Co2	N4	2.052(5)	C9	C10	H10A	104(1)
Co2	O12	2.133(5)	C9	C10	H10B	104(1)
Co2	O11	2.021(4)	H10A	C10	H10B	105(1)
Co2	Co2	3.104(1)	Co1	O1	C1	129.2(3)
O11	C13	1.315(6)	Co1	O1	Co1	99.7(1)

Átomos		Distância / Å	Átomos			Ângulo / °
O11	Co2	2.021(4)	C1	O1	Co1	130.0(3)
N3	C22	1.488(8)	C5	C6	C8	115.2(5)
N3	C23	1.277(8)	C5	C6	C1	119.5(5)
N4	C09	1.276(8)	C8	C6	C1	125.2(5)
N4	C20	1.472(8)	C2	C12	H12	115.3(5)
C16	C17	1.373(9)	C2	C12	N1	129.5(5)
C16	C15	1.367(8)	H12	C12	N1	115.2(6)
C16	C19	1.521(9)	H7A	C7	H7B	109.5(7)
C14	C09	1.440(8)	H7A	C7	H7C	109.4(7)
C14	C15	1.406(8)	H7A	C7	C4	109.4(6)
C14	C13	1.420(7)	H7B	C7	H7C	109.5(7)
C17	H17	0.930(6)	H7B	C7	C4	109.5(6)
C17	C18	1.405(8)	H7C	C7	C4	109.5(6)
C09	H09	0.930(5)	C6	C5	H5	118.5(6)
C22	H22A	0.970(9)	C6	C5	C4	122.9(6)
C22	H22B	0.971(8)	H5	C5	C4	118.5(6)
C22	C21	1.47(1)	C12	N1	C11	115.3(5)
C20	H20A	0.970(6)	C12	N1	Co1	123.1(4)
C20	H20B	0.971(7)	C11	N1	Co1	121.3(4)
C20	C21	1.44(1)	C6	C8	H8	115.4(6)
O12	H12A	0.909(4)	C6	C8	N2	129.0(6)
O12	H12B	0.897(4)	H8	C8	N2	115.6(6)
C15	H15	0.930(6)	C12	C2	C3	115.9(5)
C23	H23	0.930(5)	C12	C2	C1	124.4(5)
C23	C18	1.442(8)	C3	C2	C1	119.7(5)
C13	C18	1.426(7)	N1	C11	H11A	108.4(5)
C19	H19A	0.959(7)	N1	C11	H11B	108.4(5)
C19	H19B	0.961(8)	N1	C11	C10	115.8(7)
C19	H19C	0.961(8)	H11A	C11	H11B	107.4(6)
C21	H21A	0.971(8)	H11A	C11	C10	108.3(7)
C21	H21B	0.97(1)	H11B	C11	C10	108.2(7)
C18	C23	1.442(8)	H9A	C9	H9B	107.2(7)
O11	C13	1.315(6)	H9A	C9	N2	107.9(6)
O11	Co2	2.029(3)	H9A	C9	C10	107.9(8)
N3	C22	1.488(8)	H9B	C9	N2	107.9(6)
N3	C23	1.277(8)	H9B	C9	C10	107.9(8)
N3	Co2	2.031(5)	N2	C9	C10	117.6(7)
N4	C09	1.276(8)	C8	N2	C9	118.1(5)
N4	C20	1.472(8)	C8	N2	Co1	123.6(4)
N4	Co2	2.052(5)	C9	N2	Co1	118.3(4)
C16	C17	1.373(9)	C2	C3	H3	118.5(6)
C16	C15	1.367(8)	C2	C3	C4	122.9(6)
C16	C19	1.521(9)	H3	C3	C4	118.6(6)
C14	C09	1.440(8)	O1	C1	C6	121.1(4)
C14	C15	1.406(8)	O1	C1	C2	121.4(4)
C14	C13	1.420(7)	C6	C1	C2	117.6(4)

Átomos		Distância / Å	Átomos			Ângulo / °
C17	H17	0.930(6)	C7	C4	C5	121.2(6)
C17	C18	1.405(8)	C7	C4	C3	121.3(6)
C09	H09	0.930(5)	C5	C4	C3	117.5(6)
C22	H22A	0.970(9)	C11	C10	C9	134(1)
C22	H22B	0.971(8)	C11	C10	H10A	104(1)
C22	C21	1.47(1)	C11	C10	H10B	104(1)
C20	H20A	0.970(6)	C9	C10	H10A	104(1)
C20	H20B	0.971(7)	C9	C10	H10B	104(1)
C20	C21	1.44(1)	H10A	C10	H10B	105(1)
C15	H15	0.930(6)	Co1	Co1	O1	40.0(1)
C23	H23	0.930(5)	Co1	Co1	O1	40.3(1)
C13	C18	1.426(7)	Co1	Co1	N1	130.3(1)
C19	H19A	0.959(7)	Co1	Co1	N2	130.9(1)
C19	H19B	0.961(8)	Co1	Co1	O3	81.5(2)
C19	H19C	0.961(8)	Co1	Co1	O6	91.0(1)
C21	H21A	0.971(8)	O1	Co1	O1	80.3(1)
C21	H21B	0.97(1)	O1	Co1	N1	90.4(2)
Co2	O12	2.133(5)	O1	Co1	N2	169.7(2)
O12	H12A	0.909(4)	O1	Co1	O3	85.0(2)
O12	H12B	0.897(4)	O1	Co1	O6	91.8(2)
O10	Cl2	1.442(6)	O1	Co1	N1	170.1(2)
Cl2	O7	1.425(5)	O1	Co1	N2	90.8(2)
Cl2	O8	1.411(7)	O1	Co1	O3	82.1(2)
Cl2	O9	1.401(9)	O1	Co1	O6	89.7(2)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x,-y+2,-z+1;  
#2 -x+1,-y,-z+1

## ANEXO IV

Dados cristalográficos refinados para o complexo  $[\{\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{OH}_2)\}_2(\mu\text{-CN})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 

Código de identificação	shelxl	
Fórmula empírica	$\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.50}\text{N}_7\text{O}_9$	
Massa molar	761.67	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclinic	
Grupo espacial	P-1	
Dimensões da célula unitária	$a = 8.2693(2)$ Å	$\alpha = 112.1200(10)^\circ$ .
	$b = 12.6961(3)$ Å	$\beta = 100.7620(10)^\circ$ .
	$c = 16.7011(5)$ Å	$\gamma = 92.1910(10)^\circ$ .
Volume	1584.40(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidade (calculada)	1.597 Mg/m <sup>3</sup>	
Coeficiente de absorção	1.625 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	788	
Tamanho do cristal	0.179 x 0.145 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Faixa de $\theta$ para coleta de dados	1.74 to 29.70°.	
Índice de faixas	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflexões coletadas	31808	
Reflexões independentes	8948 [R(int) = 0.0444]	
Integralidade para $\theta = 29.70^\circ$	99.3 %	

Correção da absorção	Gaussian
Transmissão máxima e mínima	1 and 0.8879
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em $F^2$
Dados / restrições / parâmetros	8948 / 0 / 382
Perfeição do ajuste em $F^2$	1.035
Índices R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1137
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0782, wR2 = 0.1297
Maior diferença entre pico e vale	1.075 e -0.708 e.Å <sup>-3</sup>

Distâncias e ângulos de ligação para o complexo  $[\{Cu_2(tidf)(OH_2)\}_2(\mu-CN)_2\{Fe(CN)_4\}].12H_2O$

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
Cu(2)-N(4)	1.955(3)	N(4)-Cu(2)-O(2)	93.73(10)
Cu(2)-O(2)	1.956(2)	N(4)-Cu(2)-N(2)	96.80(12)
Cu(2)-N(2)	1.967(3)	O(2)-Cu(2)-N(2)	166.55(10)
Cu(2)-O(1)	1.972(2)	N(4)-Cu(2)-O(1)	165.06(11)
Cu(2)-O(3)	2.367(3)	O(2)-Cu(2)-O(1)	76.32(8)
Cu(1)-N(3)	1.954(3)	N(2)-Cu(2)-O(1)	91.67(10)
Cu(1)-N(1)	1.986(3)	N(4)-Cu(2)-O(3)	90.55(11)
Cu(1)-O(2)	1.993(2)	O(2)-Cu(2)-O(3)	93.47(10)
Cu(1)-O(1)	2.006(2)	N(2)-Cu(2)-O(3)	94.78(11)

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
Cu(1)-N(5)	2.214(3)	O(1)-Cu(2)-O(3)	101.03(9)
Fe-C(26)	1.920(3)	N(3)-Cu(1)-N(1)	97.30(11)
Fe-C(26)#1	1.920(3)	N(3)-Cu(1)-O(2)	92.48(10)
Fe-C(27)#1	1.923(3)	N(1)-Cu(1)-O(2)	159.30(10)
Fe-C(27)	1.923(3)	N(3)-Cu(1)-O(1)	160.27(10)
Fe-C(25)	1.924(3)	N(1)-Cu(1)-O(1)	90.66(10)
Fe-C(25)#1	1.924(3)	O(2)-Cu(1)-O(1)	74.72(8)
O(1)-C(1)	1.332(3)	N(3)-Cu(1)-N(5)	95.13(11)
O(2)-C(16)	1.340(4)	N(1)-Cu(1)-N(5)	92.27(11)
N(3)-C(23)	1.271(4)	O(2)-Cu(1)-N(5)	105.02(10)
N(3)-C(12)	1.483(4)	O(1)-Cu(1)-N(5)	102.60(10)
N(4)-C(24)	1.286(4)	C(26)-Fe-C(26)#1	180.000(1)
N(4)-C(15)	1.480(5)	C(26)-Fe-C(27)#1	92.48(13)
C(2)-C(3)	1.407(4)	C(26)#1-Fe-C(27)#1	87.52(13)
C(2)-C(1)	1.408(4)	C(26)-Fe-C(27)	87.52(13)
C(2)-C(9)	1.435(5)	C(26)#1-Fe-C(27)	92.48(13)
C(19)-C(18)	1.374(5)	C(27)#1-Fe-C(27)	180.00(19)
C(19)-C(20)	1.386(5)	C(26)-Fe-C(25)	89.57(12)
C(19)-C(22)	1.508(5)	C(26)#1-Fe-C(25)	90.43(12)
N(2)-C(9)	1.284(4)	C(27)#1-Fe-C(25)	90.60(13)
N(2)-C(13)	1.477(4)	C(27)-Fe-C(25)	89.40(13)
N(1)-C(8)	1.275(4)	C(26)-Fe-C(25)#1	90.43(12)
N(1)-C(10)	1.497(4)	C(26)#1-Fe-C(25)#1	89.57(12)

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
N(5)-C(25)	1.158(4)	C(27)#1-Fe-C(25)#1	89.40(13)
C(23)-C(17)	1.458(5)	C(27)-Fe-C(25)#1	90.60(13)
C(1)-C(6)	1.412(4)	C(25)-Fe-C(25)#1	180.000(1)
C(16)-C(21)	1.405(4)	C(1)-O(1)-Cu(2)	128.65(19)
C(16)-C(17)	1.409(4)	C(1)-O(1)-Cu(1)	125.66(18)
C(5)-C(4)	1.377(5)	Cu(2)-O(1)-Cu(1)	103.93(9)
C(5)-C(6)	1.401(4)	C(16)-O(2)-Cu(2)	127.67(19)
C(6)-C(8)	1.446(5)	C(16)-O(2)-Cu(1)	127.32(19)
N(7)-C(27)	1.150(4)	Cu(2)-O(2)-Cu(1)	105.00(9)
N(6)-C(26)	1.162(4)	C(23)-N(3)-C(12)	115.5(3)
C(24)-C(21)	1.435(5)	C(23)-N(3)-Cu(1)	123.8(2)
C(20)-C(21)	1.407(4)	C(12)-N(3)-Cu(1)	120.3(2)
C(17)-C(18)	1.402(4)	C(24)-N(4)-C(15)	113.7(3)
C(4)-C(3)	1.375(5)	C(24)-N(4)-Cu(2)	123.3(2)
C(4)-C(7)	1.509(4)	C(15)-N(4)-Cu(2)	122.8(2)
C(12)-C(11)	1.489(6)	C(3)-C(2)-C(1)	120.1(3)
C(13)-C(14)	1.503(6)	C(3)-C(2)-C(9)	116.0(3)
C(14)-C(15)	1.490(6)	C(1)-C(2)-C(9)	123.7(3)
C(10)-C(11)	1.477(6)	C(18)-C(19)-C(20)	116.9(3)
-	-	C(18)-C(19)-C(22)	122.2(4)
-	-	C(20)-C(19)-C(22)	120.9(3)
-	-	C(9)-N(2)-C(13)	115.6(3)
-	-	C(9)-N(2)-Cu(2)	124.2(2)



Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
-	-	C(13)-N(2)-Cu(2)	120.0(2)
-	-	C(8)-N(1)-C(10)	114.5(3)
-	-	C(8)-N(1)-Cu(1)	121.8(2)
-	-	C(10)-N(1)-Cu(1)	123.0(2)
-	-	C(25)-N(5)-Cu(1)	135.0(2)
-	-	N(3)-C(23)-C(17)	128.4(3)
-	-	O(1)-C(1)-C(2)	121.8(3)
-	-	O(1)-C(1)-C(6)	120.9(3)
-	-	C(2)-C(1)-C(6)	117.3(3)
-	-	O(2)-C(16)-C(21)	121.2(3)
-	-	O(2)-C(16)-C(17)	120.7(3)
-	-	C(21)-C(16)-C(17)	118.2(3)
-	-	C(4)-C(5)-C(6)	123.2(3)
-	-	C(5)-C(6)-C(1)	119.8(3)
-	-	C(5)-C(6)-C(8)	116.3(3)
-	-	C(1)-C(6)-C(8)	123.7(3)
-	-	N(4)-C(24)-C(21)	128.3(3)
-	-	N(1)-C(8)-C(6)	128.9(3)
-	-	C(19)-C(20)-C(21)	122.3(3)
-	-	C(18)-C(17)-C(16)	119.4(3)
-	-	C(18)-C(17)-C(23)	115.9(3)
-	-	C(16)-C(17)-C(23)	124.6(3)
-	-	C(3)-C(4)-C(5)	116.7(3)

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
-	-	C(3)-C(4)-C(7)	121.6(3)
-	-	C(5)-C(4)-C(7)	121.4(3)
-	-	C(16)-C(21)-C(20)	119.9(3)
-	-	C(16)-C(21)-C(24)	125.1(3)
-	-	C(20)-C(21)-C(24)	115.0(3)
-	-	N(3)-C(12)-C(11)	112.9(3)
-	-	C(4)-C(3)-C(2)	122.7(3)
-	-	N(7)-C(27)-Fe	176.9(3)
-	-	N(6)-C(26)-Fe	175.9(3)
-	-	N(2)-C(9)-C(2)	128.2(3)
-	-	C(19)-C(18)-C(17)	123.3(3)
-	-	N(2)-C(13)-C(14)	111.3(3)
-	-	N(5)-C(25)-Fe	178.6(3)
-	-	C(15)-C(14)-C(13)	112.8(4)
-	-	C(11)-C(10)-N(1)	114.0(3)
-	-	N(4)-C(15)-C(14)	115.3(3)
-	-	C(10)-C(11)-C(12)	114.0(4)

---

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y,-z+1

## ANEXO V

Dados cristalográficos refinados para o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

Código de identificação	shelxl	
Fórmula empírica	$\text{C}_{14.50}\text{H}_{16}\text{CuFe}_{0.50}\text{N}_5\text{O}_3$	
Massa molar	399.79	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensões da célula unitária	$a = 10.0764(14)$ Å	$\alpha = 86.998(5)^\circ$ .
	$b = 12.7160(18)$ Å	$\beta = 82.847(4)^\circ$ .
	$c = 12.9909(19)$ Å	$\gamma = 83.511(4)^\circ$ .
Volume	1639.8(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidade (calculada)	1.619 Mg/m <sup>3</sup>	
Coeficiente de absorção	1.780 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	816	
Tamanho do cristal	0.256 x 0.199 x 0.157 mm <sup>3</sup>	
Faixa de $\theta$ para coleta de dados	1.58 to 28.78°.	
Índice de faixas	-13 $\leq$ h $\leq$ 13, -17 $\leq$ k $\leq$ 17, -17 $\leq$ l $\leq$ 17	
Reflexões coletadas	30645	
Reflexões independentes	8533 [R(int) = 0.0247]	
Integralidade para $\theta = 28.78^\circ$	99.6 %	
Correção da absorção	Gaussiana	

---

Transmissão máxima e mínima	1 and 0.9296
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	8533 / 0 / 436
Perfeição do ajuste em F <sup>2</sup>	1.056
Índices R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0264, wR2 = 0.0711
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0741
Maior diferença entre pico e vale	0.755 e -0.513 e.Å <sup>-3</sup>

---

Distâncias e ângulos de ligação para o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
Cu(2)-N(2)	1.9676(14)	N(2)-Cu(2)-N(1)	97.12(6)
Cu(2)-N(1)	1.9782(14)	N(2)-Cu(2)-O(1)	165.21(5)
Cu(2)-O(1)	1.9823(12)	N(1)-Cu(2)-O(1)	92.61(5)
Cu(2)-O(2)	1.9888(11)	N(2)-Cu(2)-O(2)	92.07(5)
Cu(2)-O(4)	2.1964(13)	N(1)-Cu(2)-O(2)	165.20(5)
Cu(1)-N(3)	1.9624(15)	O(1)-Cu(2)-O(2)	76.30(5)
Cu(1)-O(2)	1.9703(12)	N(2)-Cu(2)-O(4)	97.22(5)
Cu(1)-N(4)	1.9720(14)	N(1)-Cu(2)-O(4)	96.75(5)
Cu(1)-O(1)	1.9792(11)	O(1)-Cu(2)-O(4)	92.66(5)
Cu(1)-O(3)	2.2795(13)	O(2)-Cu(2)-O(4)	93.57(5)
Fe-N(10)	1.6528(15)	N(3)-Cu(1)-O(2)	160.37(6)
Fe-C(29)	1.9257(19)	N(3)-Cu(1)-N(4)	96.54(6)
Fe-C(27)	1.9345(18)	O(2)-Cu(1)-N(4)	93.10(5)
Fe-C(25)	1.9352(18)	N(3)-Cu(1)-O(1)	91.51(6)
Fe-C(28)	1.9367(18)	O(2)-Cu(1)-O(1)	76.79(5)
Fe-C(26)	1.9511(18)	N(4)-Cu(1)-O(1)	168.35(5)
N(4)-C(20)	1.286(2)	N(3)-Cu(1)-O(3)	99.81(6)
N(4)-C(21)	1.492(2)	O(2)-Cu(1)-O(3)	96.23(5)
O(2)-C(13)	1.3332(18)	N(4)-Cu(1)-O(3)	95.47(5)
O(1)-C(1)	1.3287(18)	O(1)-Cu(1)-O(3)	91.42(5)
C(17)-C(16)	1.387(2)	N(10)-Fe-C(29)	92.86(8)
C(17)-C(18)	1.407(2)	N(10)-Fe-C(27)	177.01(8)
N(10)-O(5)	1.143(2)	C(29)-Fe-C(27)	84.25(7)

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
N(1)-C(8)	1.281(2)	N(10)-Fe-C(25)	96.99(7)
N(1)-C(9)	1.487(2)	C(29)-Fe-C(25)	88.74(8)
C(10)-C(9)	1.513(2)	C(27)-Fe-C(25)	83.77(7)
C(10)-C(11)	1.519(2)	N(10)-Fe-C(28)	95.92(7)
C(22)-C(21)	1.503(3)	C(29)-Fe-C(28)	87.50(8)
C(22)-C(23)	1.507(3)	C(27)-Fe-C(28)	83.19(7)
N(2)-C(12)	1.286(2)	C(25)-Fe-C(28)	166.72(7)
N(2)-C(11)	1.479(2)	N(10)-Fe-C(26)	96.22(7)
C(2)-C(3)	1.400(2)	C(29)-Fe-C(26)	170.72(7)
C(2)-C(1)	1.413(2)	C(27)-Fe-C(26)	86.70(7)
C(2)-C(8)	1.443(2)	C(25)-Fe-C(26)	88.24(7)
N(3)-C(24)	1.284(2)	C(28)-Fe-C(26)	93.47(7)
N(3)-C(23)	1.480(2)	C(20)-N(4)-C(21)	113.19(14)
N(5)-C(25)	1.146(2)	C(20)-N(4)-Cu(1)	123.38(12)
N(7)-C(27)	1.144(2)	C(21)-N(4)-Cu(1)	123.42(11)
N(8)-C(28)	1.147(2)	C(13)-O(2)-Cu(1)	128.45(10)
C(3)-C(4)	1.390(2)	C(13)-O(2)-Cu(2)	126.79(10)
C(4)-C(5)	1.383(2)	Cu(1)-O(2)-Cu(2)	103.50(5)
C(4)-C(7)	1.505(2)	C(1)-O(1)-Cu(1)	127.86(10)
C(18)-C(13)	1.417(2)	C(1)-O(1)-Cu(2)	128.67(10)
C(18)-C(20)	1.445(2)	Cu(1)-O(1)-Cu(2)	103.41(5)
C(5)-C(6)	1.412(2)	C(16)-C(17)-C(18)	122.86(15)
C(6)-C(1)	1.411(2)	O(5)-N(10)-Fe	177.02(16)

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
C(6)-C(24)	1.449(2)	C(8)-N(1)-C(9)	113.45(13)
C(14)-C(15)	1.408(2)	C(8)-N(1)-Cu(2)	123.45(12)
C(14)-C(13)	1.409(2)	C(9)-N(1)-Cu(2)	123.05(10)
C(14)-C(12)	1.443(2)	C(9)-C(10)-C(11)	111.80(15)
N(6)-C(26)	1.152(2)	C(21)-C(22)-C(23)	113.36(17)
N(9)-C(29)	1.149(3)	C(12)-N(2)-C(11)	114.72(14)
C(19)-C(16)	1.508(2)	C(12)-N(2)-Cu(2)	123.18(12)
C(15)-C(16)	1.384(2)	C(11)-N(2)-Cu(2)	121.92(10)
O(6A)-O(6C)	0.660(9)	N(4)-C(21)-C(22)	114.17(15)
-	-	N(1)-C(9)-C(10)	113.76(14)
-	-	C(3)-C(2)-C(1)	120.35(15)
-	-	C(3)-C(2)-C(8)	114.98(15)
-	-	C(1)-C(2)-C(8)	124.66(14)
-	-	C(24)-N(3)-C(23)	116.58(15)
-	-	C(24)-N(3)-Cu(1)	124.57(13)
-	-	C(23)-N(3)-Cu(1)	118.67(12)
-	-	C(4)-C(3)-C(2)	122.91(16)
-	-	C(5)-C(4)-C(3)	116.58(15)
-	-	C(5)-C(4)-C(7)	122.46(16)
-	-	C(3)-C(4)-C(7)	120.95(16)
-	-	C(17)-C(18)-C(13)	120.09(15)
-	-	C(17)-C(18)-C(20)	115.47(14)
-	-	C(13)-C(18)-C(20)	124.39(14)

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
-	-	C(4)-C(5)-C(6)	122.57(16)
-	-	C(5)-C(6)-C(1)	120.33(15)
-	-	C(5)-C(6)-C(24)	115.53(15)
-	-	C(1)-C(6)-C(24)	123.99(15)
-	-	C(15)-C(14)-C(13)	120.50(15)
-	-	C(15)-C(14)-C(12)	114.76(14)
-	-	C(13)-C(14)-C(12)	124.62(14)
-	-	N(2)-C(12)-C(14)	128.07(15)
-	-	N(5)-C(25)-Fe	178.01(16)
-	-	N(4)-C(20)-C(18)	128.66(15)
-	-	C(16)-C(15)-C(14)	122.71(16)
-	-	N(3)-C(24)-C(6)	127.29(16)
-	-	C(15)-C(16)-C(17)	116.64(15)
-	-	C(15)-C(16)-C(19)	121.02(16)
-	-	C(17)-C(16)-C(19)	122.30(15)
-	-	O(2)-C(13)-C(14)	121.29(14)
-	-	O(2)-C(13)-C(18)	121.51(14)
-	-	C(14)-C(13)-C(18)	117.17(14)
-	-	N(6)-C(26)-Fe	175.71(15)
-	-	N(1)-C(8)-C(2)	128.92(15)
-	-	N(7)-C(27)-Fe	179.52(18)
-	-	N(2)-C(11)-C(10)	111.42(14)
-	-	O(1)-C(1)-C(6)	121.58(14)



Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
-	-	O(1)-C(1)-C(2)	121.25(14)
-	-	C(6)-C(1)-C(2)	117.16(14)
-	-	N(8)-C(28)-Fe	174.91(17)
-	-	N(9)-C(29)-Fe	177.56(17)
-	-	N(3)-C(23)-C(22)	109.63(17)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x,-y+2,-z+1;  
#2 -x+1,-y,-z+1

## ANEXO VI

Dados cristalográficos refinados para o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 

Código de identificação	shelxl	
Fórmula empírica	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{CuN}_4\text{Ni}_{0.50}\text{O}_2$	
Massa molar	364.20	
Temperatura	296(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensões da célula unitária	$a = 7.3938(4)$ Å	$\alpha = 85.698(2)^\circ$
	$b = 8.4882(5)$ Å	$\beta = 87.737(3)^\circ$
	$c = 11.5358(7)$ Å	$\gamma = 78.658(2)^\circ$
Volume	707.62(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidade (calculada)	1.709 Mg/m <sup>3</sup>	
Coeficiente de absorção	2.199 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	372	
Tamanho do cristal	0.34 x 0.27 x 0.13 mm <sup>3</sup>	
Faixa de $\theta$ para coleta de dados	1.77 to 28.81°	
Índice de faixas	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflexões coletadas	13109	
Reflexões independentes	3660 [R(int) = 0.0186]	
Integralidade para $\theta = 28.81^\circ$	99.3 %	

Correção da absorção	Gaussiana
Transmissão máxima e mínima	0.7631 and 0.5219
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em $F^2$
Dados / restrições / parâmetros	3660 / 0 / 196
Perfeição do ajuste em $F^2$	1.062
Índices R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0754
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0769
Maior diferença entre pico e vale	1.572 and -0.582 e.Å <sup>-3</sup>

Distâncias e ângulos de ligação para o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{tidf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$

Ligação	Distância / Å	Ligação	Ângulo / °
O(2)-Cu	2.2596(16)	C(14)-Ni-C(14)#1	180.000(1)
Ni-C(14)	1.867(2)	C(14)-Ni-C(13)	89.74(9)
Ni-C(14)#1	1.867(2)	C(14)#1-Ni-C(13)	90.26(9)
Ni-C(13)	1.874(2)	C(14)-Ni-C(13)#1	90.26(9)
Ni-C(13)#1	1.874(2)	C(14)#1-Ni-C(13)#1	89.74(9)
Cu-N(2)	1.9588(19)	C(13)-Ni-C(13)#1	180.000(1)
Cu-O(1)	1.9716(14)	N(2)-Cu-O(1)	167.25(7)
Cu-N(1)	1.9821(17)	N(2)-Cu-N(1)	97.54(7)
Cu-O(1)#2	1.9858(14)	O(1)-Cu-N(1)	93.02(6)
C(3)-C(4)	1.385(3)	N(2)-Cu-O(1)#2	92.04(7)
C(3)-C(2)	1.406(3)	O(1)-Cu-O(1)#2	76.20(6)
N(3)-C(13)	1.150(3)	N(1)-Cu-O(1)#2	164.78(7)
C(12)-N(2)	1.279(3)	N(2)-Cu-O(2)	90.16(8)

C(12)-C(6)#2	1.434(3)	O(1)-Cu-O(2)	96.53(6)
C(9)-N(1)	1.489(3)	N(1)-Cu-O(2)	92.38(6)
C(9)-C(10)	1.528(3)	O(1)#2-Cu-O(2)	99.43(6)
N(2)-C(11)	1.472(3)	C(4)-C(3)-C(2)	122.97(19)
C(6)-C(5)	1.406(3)	N(2)-C(12)-C(6)#2	127.9(2)
C(6)-C(1)	1.414(3)	N(1)-C(9)-C(10)	113.69(17)
C(6)-C(12)#2	1.434(3)	C(12)-N(2)-C(11)	116.37(19)
C(5)-C(4)	1.381(3)	C(12)-N(2)-Cu	125.41(16)
C(4)-C(7)	1.507(3)	C(11)-N(2)-Cu	118.11(15)
C(1)-O(1)	1.333(2)	C(5)-C(6)-C(1)	120.52(18)
C(1)-C(2)	1.411(3)	C(5)-C(6)-C(12)#2	114.95(18)
C(10)-C(11)	1.500(4)	C(1)-C(6)-C(12)#2	124.49(18)
N(1)-C(8)	1.284(3)	C(4)-C(5)-C(6)	122.68(19)
N(4)-C(14)	1.149(3)	C(5)-C(4)-C(3)	116.61(18)
O(1)-Cu#2	1.9858(14)	C(5)-C(4)-C(7)	121.51(19)
C(8)-C(2)	1.446(3)	C(3)-C(4)-C(7)	121.87(19)
		O(1)-C(1)-C(2)	121.30(17)
		O(1)-C(1)-C(6)	121.68(17)
		C(2)-C(1)-C(6)	117.02(17)
		C(11)-C(10)-C(9)	113.1(2)
		N(2)-C(11)-C(10)	110.7(2)
		C(8)-N(1)-C(9)	112.94(17)
		C(8)-N(1)-Cu	122.00(14)
		C(9)-N(1)-Cu	124.44(13)
		N(3)-C(13)-Ni	178.2(2)
		C(1)-O(1)-Cu	127.56(12)
		C(1)-O(1)-Cu#2	128.40(12)
		Cu-O(1)-Cu#2	103.80(6)

N(4)-C(14)-Ni	179.23(19)
N(1)-C(8)-C(2)	128.83(18)
C(3)-C(2)-C(1)	120.18(18)
C(3)-C(2)-C(8)	115.02(18)
C(1)-C(2)-C(8)	124.73(17)

---

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: #1  $-x+1,-y+3,-z+1$ ; #2  $x+2,-y+2,-z$