

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós-Graduação em Química
Mestrado em Química

Lívia Batista Lopes Escobar

Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de compostos de coordenação envolvendo metais da primeira série de transição, ligantes nitrogenados aromáticos e ânions polinitrilas.

Juiz de Fora

2013

Lívia Batista Lopes Escobar

Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de compostos de coordenação envolvendo metais da primeira série de transição, ligantes nitrogenados aromáticos e ânions polinitrilas.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química Inorgânica, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Dra. Flávia Cavaliere Machado

Co-orientadora: Profa. Dra. Renata Diniz

Juiz de Fora

2013

*Dedico este trabalho à minha
querida mãe Norma e ao meu
amado esposo Victor.*

*Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive.*

Fernando Pessoa

Coração de Estudante

Milton Nascimento

*Quero falar de uma coisa
Adivinha onde ela anda
Deve estar dentro do peito
Ou caminha pelo ar
Pode estar aqui do lado
Bem mais perto que pensamos
A folha da juventude
É o nome certo desse amor*

*Já podaram seus momentos
Desviaram seu destino
Seu sorriso de menino
Quantas vezes se escondeu
Mas renova-se a esperança
Nova aurora, cada dia
E há que se cuidar do broto
Pra que a vida nos dê
Flor flor o o e fruto*

*Coração de estudante
Há que se cuidar da vida
Há que se cuidar do mundo
Tomar conta da amizade
Alegria e muito sonho
Espalhados no caminho
Verdes, planta e sentimento
Folhas, coração,
Juventude e fé.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela minha vida e por ter me dado forças para correr atrás dos meus objetivos.

À minha orientadora Flávia Cavalieri Machado que é uma profissional super capaz, inteligente e ótima professora por todos os anos de orientação, apoio, dedicação e uma amizade muito especial que pra mim será eterna.

À minha coorientadora Renata Diniz, pessoa de caráter sem igual e exemplo de profissional por todos os ensinamentos que desde a graduação sempre contribuíram muito para minha formação.

À amiga Charlane Cimini Corrêa (UFJF) que me ensinou a dar os primeiros passos no laboratório pelos ensinamentos, conselhos e medidas de difração de raios X por monocristal realizadas no LabCri da UFMG.

Aos professores Miguel A. Novak (UFRJ), Maria G. Fialho Vaz (UFF) e Guilherme P. Guedes (UFRRJ) pelas medidas magnéticas e tratamento dos dados.

Ao professor Klaus Krambrock (UFMG) pelos espectros de EPR e análise dos dados.

À professora Maria Irene Yoshida (UFMG) pelas análises térmicas.

À professora Mara R. C. Couri (UFJF) pela sua boa vontade e atenção ao longo de todos estes anos.

Aos queridos amigos do laboratório Elgte e Lippy pelas análises elementares, térmicas e discussões científicas além dos momentos de alegria e descontração; Felipe (querido padrinho), Victor Hugo, Naiara e Anderson pela amizade, companheirismo e muitos momentos felizes.

A UFJF e aos órgãos de fomento (CAPES, CNPq e FAPEMIG) pelo apoio financeiro.

A toda minha família, em especial minha mãe Norma que sempre me apoiou e me incentivou a estudar e ao meu esposo Victor pelo carinho e compreensão nos vários momentos de renúncia.

OBRIGADA!

RESUMO

Neste trabalho serão apresentados doze compostos de coordenação envolvendo os metais de transição Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , os ânions polinitrilas dicianamida (**dca**) e 2,2-diciano-1-etoxietenolato (**dcne**) e os ligantes nitrogenados aromáticos 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridina (**dmdpy**) e 1,10-fenantrolina (**fen**).

Estes compostos foram caracterizados por análise elementar de CHN, análise térmica (TG/DTA), espectroscopia vibracional na região do IV e difração de raios X por monocristal. O composto **Zndcadmdpy** além de ser caracterizado pelas técnicas listadas acima também foi caracterizado por RMN de 1H e de ^{13}C .

Os doze compostos estão agrupados de acordo com os ligantes utilizados. Desta forma, foram descritas quatro séries de compostos (**Mdcadmdpy**, **Mdcafen**, **Mdcnedmdpy**, **MdmdpyNO₃**) e um composto independente (**[Cu₂(dmdpy)₂Cl₄]**). Observou-se que todos os compostos da série **Mdcadmdpy** e o **Cudcafen** são polímeros de coordenação enquanto que os demais compostos são apenas complexos.

Através de medidas de magnetização em função da temperatura e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) foram observadas a presença de fracas interações antiferromagnéticas entre os sítios metálicos de alguns compostos.

Todos os compostos são inéditos, exceto o **Cudcadmdpy** e o **Cudcafen** que já foram relatados pela literatura.^{1,2}

Palavras-chave: Metais de transição, compostos de coordenação e propriedades magnéticas.

ABSTRACT

In this work, twelve coordination compounds involving transition metals Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} , polinitriles anions dicyanamide (**dca**) and 2,2-dicyano-1-ethoxyethenolate (**dcne**) and the aromatic nitrogen ligands 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridine (**dmdpy**) and 1,10-phenanthroline (**phen**) are presented.

These compounds were characterized by elemental analysis (CHN), thermal analysis (TG/DTA), IR spectroscopy, and single crystal X-ray diffraction analysis. In addition, compound **ZnCdmdpy** was also characterized by 1H and ^{13}C NMR.

These twelve compounds are grouped according to the ligands used. Thus, four series of compounds (**Mdcadmdpy**, **Mdcafen**, **Mdcnedmdpy**, **MdmdpyNO₃**) and an independent compound (**[Cu₂(dmdpy)₂Cl₄]**) have been described. It was observed that all compounds in the **Mdcadmdpy** series and **Cudcafen** are coordination polymers while other compounds are only complex.

Through measurements of magnetization as a function of temperature and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) observed the presence of weak antiferromagnetic interactions among metal sites of certain compounds.

All compounds are novel, except **Cudcadmdpy** and **Cudcafen** already been reported in the literature.^{1,2}

Keywords: Transitions metals, coordination compounds and magnetic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ilustração de um arranjo supramolecular formado por interações π em um composto contendo Fe^{2+} , o ânion 2-dicianometileno-1,1,3,3-tetracianopropanodiida e o ligante 4-amino-3,5-bis(piridin-2-il)-1,2,4-triazol. ¹³	2
Figura 2- Exemplo de um polímero de coordenação 1D contendo Pb^{2+} (em rosa), o ligante 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridina e o ânion nitrato. ¹⁷	3
Figura 3- Exemplo de um polímero de coordenação que se estende em uma determinada direção através de ligações entre Cd^{2+} (esferas pretas) e o ânion dicianamida. ¹⁹	4
Figura 4- Exemplo de algumas geometrias adotadas pelos metais de transição.	5
Figura 5- Estrutura dos ligantes dmdpy e fen.....	6
Figura 6- Polímero 2D formado através de ligações entre o ânion dcne e Mn^{2+} , com fracas interações antiferromagnéticas entre os sítios de Mn^{2+} (esferas pretas). ⁴¹	9
Figura 7- Exemplo de um composto com fracas interações magnéticas entre os sítios de Fe^{2+} (esferas verdes). ¹⁴	9
Figura 8- Estrutura dos polímeros de coordenação 3D isomorfos contendo o ligante dca. Esferas pretas: Co^{2+} , Ni^{2+} ou Cu^{2+} ; esferas cinzas: átomos de nitrogênio do dca; esferas brancas: átomos de carbono do dca. ³⁹	10
Figura 9- Curva de magnetização versus temperatura, T_c – temperatura crítica, M_s – magnetização de saturação. ⁵¹	11
Figura 10- Representação Esquemática dos arranjos dos momentos magnéticos nos diferentes tipos de substâncias. ⁵³	13
Figura 11- χ^{-1} versus T para um composto que obedece a lei de Curie-Weiss. ¹⁰	14
Figura 12- χT versus T para um composto que obedece a lei de Curie-Weiss com $C = 0,375\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. ¹⁰	15
Figura 13- Comportamento magnético em função da temperatura. ⁵³	15
Figura 14- Níveis de energia de um elétron em função do campo magnético aplicado H . E_1 e E_2 representam as energias dos estados e ΔE a diferença de energia E_1-E_2 . A seta representa o campo magnético onde ocorre a ressonância. ⁵⁶	17
Figura 15- Desdobramento hiperfino para $S=I=1/2$, ilustrando a transição de ressonância magnética com acoplamento hiperfino. ⁶⁰	18
Figura 16- Espectros vibracionais dos compostos Mdcadmdpy.	24
Figura 17- Análises Térmicas dos compostos Mdcadmdpy.....	26

Figura 18- Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto ZnCdmdpy	27
Figura 19- Espectro de RMN de ^{13}C (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto ZnCdmdpy .	28
Figura 20- Fragmento da estrutura cristalina do composto MnCdmdpy . Códigos de simetria: $i(1-x,y,1,5-z)$; $ii(1-x,1-y,1-z)$ e $iii(x,1-y,0,5+z)$. Elipsóides a 50% de probabilidade.	31
Figura 21- Extensão da cadeia ao longo do eixo cristalográfico c	32
Figura 22- Arranjo 2D formado por fracas interações π	32
Figura 23- Fragmento da estrutura cristalina dos compostos CoCdmdpy e NiCdmdpy ($M = \text{Co}^{2+}$ ou Ni^{2+}). Códigos de simetria: $i(0,5-x,0,5-y,z)$; $ii(1-x,0,5+y,0,5-z)$ e $iii(-0,5+x,-y,0,5-z)$. Elipsóides a 30% de probabilidade.	33
Figura 24- Rede 2D dos compostos CoCdmdpy e NiCdmdpy	34
Figura 25- Interações $\text{CH}\cdots\pi$ na rede do composto CoCdmdpy	34
Figura 26- Fragmentos das estruturas cristalinas dos compostos CuCdmdpy e ZnCdmdpy . Código de simetria: $i(-1+x, y, z)$. Elipsóides a 50% de probabilidade. ...	35
Figura 27- Extensão da cadeia por ligações Cu-dca do composto CuCdmdpy	36
Figura 28- Extensão da cadeia por ligações Zn-dca do composto ZnCdmdpy	36
Figura 29- Distâncias e ângulos entre os centros magnéticos de Mn^{2+}	37
Figura 30- Dependência do produto $\chi_M T$ e χ_M^{-1} em função de T para o composto MnCdmdpy	38
Figura 31- Distâncias e ângulos entre os centros magnéticos de Co^{2+}	39
Figura 32- Dependência do produto $\chi_M T$ e χ_M^{-1} em função de T para o composto CoCdmdpy	40
Figura 33- Efeito combinado da distorção tetragonal e do acoplamento spin-órbita nos níveis de energia de um íon Co^{2+} com spin alto. ⁶⁴	41
Figura 34- Distâncias e ângulos de ligação entre os centros magnéticos de Ni^{2+}	42
Figura 35- Dependência do produto de $\chi_M T$ e χ_M^{-1} em função de T para o composto NiCdmdpy	43
Figura 36- Distâncias e ângulos entre os centros magnéticos de Cu^{2+}	43
Figura 37- Dependência do produto $\chi_M T$ e χ_M^{-1} em função de T para o composto CuCdmdpy	44
Figura 38- Espectro vibracional na região do IV do complexo MnCdcafen	47
Figura 39- Análise térmica do composto MnCdcafen	48

Figura 40- Fragmentos das estruturas cristalinas dos compostos Mndcafen e Cudcafen. Código de simetria: $i(x, 1,5-y, -0,5+z)$	50
Figura 41- Ligações de hidrogênio ao longo do eixo c no composto Mndcafen.	51
Figura 42- Extensão do composto Cudcafen ao longo do eixo c	51
Figura 43- Espectros de EPR de pó do composto Mndcafen em função da temperatura.	52
Figura 44- Espectros de EPR de pó medido a 300K e calculados do composto Mndcafen.	53
Figura 45- Espectros de EPR de pó medido a 10K e calculados do composto Mndcafen.	53
Figura 46- Espectros vibracionais dos compostos Mdcnedmdpy.	57
Figura 47- Análise térmica dos compostos Mdcnedmdpy.	58
Figura 48- Fragmento da estrutura cristalina do composto Mdcnedmdpy. Código de simetria: $i(1-x,y,1,5-z)$. Elipsóides a 50% de probabilidade.	60
Figura 49- Interação π no composto Mdcnedmdpy.	62
Figura 50- Fragmento da estrutura cristalina do composto Cudcnedmdpy. Elipsóides a 50% de probabilidade.	63
Figura 51- Ligações de hidrogênio no composto Cudcnedmdpy.	64
Figura 52- Espectros de EPR do composto Mdcnedmdpy em função da temperatura.	65
Figura 53- Espectros de EPR medido e calculado em 50K para o composto Mdcnedmdpy.	65
Figura 54- Espectros de EPR medido e calculado em 10K para o composto Mdcnedmdpy.	66
Figura 55- Espectros de EPR de pó e monocristal orientado do composto Cudcnedmdpy.	67
Figura 56- Dependência angular dos espectros de EPR do composto Cudcnedmdpy. ...	68
Figura 57- Espectros de EPR de pó medido e calculado do composto Cudcnedmdpy. .	69
Figura 58- Espectros vibracionais dos compostos MdmdpyNO ₃	73
Figura 59- Análise térmica dos compostos MdmdpyNO ₃	74
Figura 60- Fragmento da estrutura cristalina do composto MdmdpyNO ₃ , Código de simetria: $i(1-x,y,1,5-z)$. Elipsóides a 50% de probabilidade.	76
Figura 61- Esfera de coordenação do íon Mn ²⁺ evidenciando a geometria trigonal prismática.	76

Figura 62 -Interações π no composto MndmdpyNO_3	77
Figura 63 -Fragmento da estrutura cristalina do composto CudmdpyNO_3 . Elipsóides a 50% de probabilidade.	78
Figura 64 -Ligações de hidrogênio no composto CudmdpyNO_3	79
Figura 65 -Espectro de IV do complexo $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$	82
Figura 66 -Análise térmica do complexo $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$	83
Figura 67 -Fragmento da estrutura cristalina do composto $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2(\text{Cl})_4]$, Código de simetria: $i(1-x,-y,-z)$. Elipsóides a 50% de probabilidade.	85
Figura 68 -Interação π - π no composto $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$	86
Figura 69 -Espectros de EPR de monocristal e policristal do composto $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2(\text{Cl})_4]$	87
Figura 70 -Dependência angular dos espectros de EPR.....	87
Figura 71 - Espectros de EPR de pó medido e calculado para o composto $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})\text{Cl}_4]$	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tentativa de atribuição das principais bandas observadas nos espectros vibracionais de infravermelho dos compostos Mdcadmpy (em cm^{-1}).....	23
Tabela 2- Dados cristalográficos dos polímeros Mndcadmpy, Codcadmpy e Nidcadmpy...	29
Tabela 3- Dados cristalográficos dos polímeros Cudcadmpy e Zndcadmpy.	30
Tabela 4- Principais distâncias e ângulos de ligação no composto Mndcadmpy.....	31
Tabela 5- Principais distâncias e ângulos de ligação nos compostos Codcadmpy e Nidcadmpy.....	33
Tabela 6- Principais distâncias e ângulos de ligação nos compostos Cudcadmpy e Zndcadmpy.....	36
Tabela 7- Dados cristalográficos dos compostos Mndcafen e Cudcafen.	49
Tabela 8- Principais distâncias e ângulos dos compostos Mdcafen.	50
Tabela 9- Tentativa de atribuição das principais bandas observadas nos espectros vibracionais de infravermelho dos compostos Mdcnedmpy (em cm^{-1}).....	56
Tabela 10- Dados cristalográficos dos complexos Mdcnedmpy e Cudcnedmpy.....	59
Tabela 11- Principais distâncias e ângulos de ligação nos compostos Mdcnedmpy.....	62
Tabela 12- Valores do tensor g e ângulos polares.....	68
Tabela 13- Tentativa de atribuição das principais bandas observadas nos espectros vibracionais de infravermelho dos compostos MdmdpyNO ₃ (em cm^{-1}).....	72
Tabela 14- Dados cristalográficos dos compostos MdmdpyNO ₃	75
Tabela 15- Principais distâncias e ângulos de ligação dos compostos MdmdpyNO ₃	77
Tabela 16- Tentativa de atribuição das principais bandas observadas nos espectros vibracionais de infravermelho do composto [Cu ₂ (dmdpy) ₂ Cl ₄] (em cm^{-1}).....	81
Tabela 17- Dados cristalográficos do complexo [Cu ₂ (dmdpy) ₂ Cl ₄].....	84
Tabela 18- Principais distâncias e ângulos do complexo [Cu ₂ (dmdpy) ₂ Cl ₄].....	85
Tabela 19- Valores do tensor g e ângulos polares.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

dca = ânion dicianamida

dcne = ânion 2,2-diciano-1-etoxietenolato

dea = dicianoceteno etileno acetal

dmdpy = 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridina

fen = 1,10-fenantrolina

tcpd = ânion 2-dicianometileno-1,1,3,3-tetracianopropanodiida

tce = ânion 1,2,2-tricianoetenolato

DMSO-_{d6} = dimetilsulfóxido deuterado

1D = unidimensional

2D = bidimensional

3D = tridimensional

ν = estiramento

γ = deformação fora do plano

δ = deslocamento químico

χ_M = suscetibilidade magnética molar

IV = infravermelho

TG = análise termogravimétrica

DTA = Análise térmica diferencial

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

KBr = Brometo de potássio

M = Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺

m = média

F = forte

o = ombro

f = fraca

mf = muito fraca

mF = muito forte

H = hamiltoniano de spin

H = campo magnético

ZFS = zero Field splitting

EPR = Ressonância Paramagnética Eletrônicaⁱ

ⁱ A sigla utilizada vem do nome em inglês: Electron Paramagnetic Resonance (EPR).

MATERIAIS E MÉTODOS

✓ Reagentes e Solventes

O ligante **dea** foi sintetizado de acordo com procedimento descrito na literatura.³ Os demais reagentes foram obtidos comercialmente, Aldrich®, sendo especificados como de alto teor de pureza (PA). A água utilizada neste trabalho foi purificada por osmose reversa.

✓ Equipamentos e Métodos Utilizados:

Balança Analítica

A balança analítica utilizada na realização deste trabalho foi uma SHIMADZU, modelo AY220, com carga máxima de 220g e precisão de 10^{-5} g, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Análise Elementar (CHN)

Para os compostos **Mndcadmdpy**, **Codcadmdpy** e **Cudcadmdpy** as análises elementares de C, H e N foram realizadas em um analisador Perkin-Elmer 2400 série II, no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais e para os demais compostos foram realizadas em um aparelho Perkin-Elmer 2400 pertencente à central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram realizados em um espectrômetro Bomem FTIR MB 102, na região compreendida do espectro eletromagnético de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, com um número médio de 64 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm^{-1} , utilizando como suporte pastilhas de KBr. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Análise Térmica (TG/DTA)

Para o composto **Mndcadmdpy** os dados das análises térmicas (TG / DTA) foram coletados em um instrumento TA SDT Q600 do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais utilizando 2,7 mg acondicionadas em cadinho de

alumina. A amostra foi aquecida a 10° C / min da temperatura ambiente a 1000 °C em uma atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão = 50 mL / min). Para os compostos **Codcadmpy** e **Cudcadmdpy** as análises foram feitas em um aparelho Shimadzu TG-60 do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora utilizando 5,0 mg acondicionadas em cadinho de platina. As amostras foram aquecidas a 10 °C / min da temperatura ambiente a 900 °C em uma atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão = 100 mL / min). Para os demais compostos as análises foram coletadas em um equipamento Shimadzu TG-60 do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais utilizando de 1,5 a 2,5 mg acondicionadas em cadinho de alumina. Estas amostras foram aquecidas a 10° C / min da temperatura ambiente a 850 °C em uma atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão = 50 mL / min).

Difração de raios X por Monocristal

As medidas de difração de raios X por monocristais dos compostos foram realizadas utilizando-se um difratômetro Oxford GEMINI A Ultra com radiação MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), à temperatura ambiente no Laboratório de Cristalografia (LabCri) do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. A coleta dos dados, redução e refinamento das células unitárias foram realizados utilizando o programa CrysAlis RED, Oxford diffraction Ltda – Versão 1.171.32.38⁴. As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando o pacote de programas SHELX-97⁵. O parâmetro empírico x de correção de extinção isotrópica foi refinado, de acordo com o método descrito por Larson⁶. Foi aplicada a correção de absorção multiscan⁷. Foram atribuídos os parâmetros de deslocamento anisotrópico a todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram localizados a partir dos mapas da diferença de Fourier e os parâmetros de deslocamento isotrópico foram refinados em grupo ou fixados. As estruturas foram desenhadas utilizando os programas ORTEP-3 for Windows⁸ e MERCURY⁹.

Medidas de magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas na faixa de temperatura de 2-300 K sob um campo magnético de 1000 Oe em um magnetômetro Cryogenics SX-600 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) no Instituto de Física da

Universidade Federal do Rio de Janeiro com a colaboração do Professor Miguel A. Novak. As medidas foram realizadas em amostras com a massa variando entre 10 e 20 mg. Os dados foram interpretados usando-se as massas molares obtidas a partir das análises químicas. Para a análise dos resultados, a correção do diamagnetismo presente no porta-amostra (cápsula) e da amostra foi realizada. Para se estimar a contribuição diamagnética da amostra utilizou-se a seguinte equação (1).

$$\chi_d = kM \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (1)$$

Onde M é peso molecular do composto e k um fator que varia entre 0,4 e 0,5.

Em tais casos esta contribuição é de fato pequena e pode se tornar desprezível a baixas temperaturas.¹⁰

Em compostos paramagnéticos de baixo peso molecular a equação (1) pode ser suficiente para se estimar a contribuição diamagnética χ_d . Adicionalmente, a quantificação do valor da constante de acoplamento entre os sítios portadores de momento magnético de spin foi feita utilizando uma equação apropriada que será descrita na seção 3.4.

Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de EPR foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais com a colaboração do professor Klaus Krambrock. Utilizou-se um equipamento de construção própria equipado com cavidade cilíndrica Bruker, operando na frequência de 9-11 GHz de um Varian 500mW, um eletromagneto com amplitude do campo máxima de 800T e um fluxo de He (Oxford) para medidas de baixa temperatura. Para o melhoramento do sinal utilizou-se um campo modulado de 100 kHz e um detector *lock-in* EG&G Princeton. 2,2-Difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) foi usado na calibração, com o valor de $g = 2,0037$. As amostras sólidas foram colocadas em tubos de borosilicato cilíndrico (Wilmad).

Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram realizados em um equipamento Bruker AC-300 operando-se nas frequências de 300,13 e 75,43 MHz respectivamente, pertencente ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

SUMÁRIO

1-OBJETIVOS	1
2-INTRODUÇÃO	2
2.1-QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	2
2.2- POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E METAIS DE TRANSIÇÃO	3
2.3-LIGANTES NITROGENADOS AROMÁTICOS	5
2.4-ÂNIONS POLINITRILAS	6
2.5-PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	10
3-SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTRUTURA CRISTALINA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO MDCADMDPY	20
3.1 – SÍNTESE DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO MDCADMDPY	20
3.1.1- Síntese do polímero $\{[Mn(dca)_2(dmdpy)]\}_n$ (Mndcadmdpy)	20
3.1.2- Síntese do polímero $\{[Co(dca)_2(dmdpy)]\}_n$ (Codcadmdpy)	21
3.1.3- Síntese do polímero $\{[Ni(dca)_2(dmdpy)]\}_n$ (Nidcadmdpy)	21
3.1.4- Síntese do polímero $\{[Cu(dca)_2(dmdpy)]\}_n$ (Cudcadmdpy)	22
3.1.5- Síntese do polímero $\{[Zn(dca)_2(dmdpy)]\}_n$ (Zndcadmdpy)	22
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO MDCADMDPY	23
3.2.1- Análise vibracional dos polímeros Mdcadmdpy	23
3.2.2- Análise térmica dos polímeros Mdcadmdpy	25
3.2.3- Espectro de RMN do polímero Zndcadmdpy	27
3.3- ESTRUTURA CRISTALINA DOS POLÍMEROS MDCADMDPY	29
3.3.1- Estrutura cristalina do polímero Mndcadmdpy	30
3.3.2- Estruturas cristalinas dos polímeros Codcadmdpy e Nidcadmdpy	32
3.3.3- Estruturas cristalinas dos polímeros Cudcadmdpy e Zndcadmdpy	34
3.4-PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS POLÍMEROS MDCADMDPY	37
3.4.1 – Propriedades magnéticas do polímero Mndcadmdpy	37
3.4.2-Propriedades magnéticas do polímero Codcadmdpy	39
3.4.3-Propriedades magnéticas do polímero Nidcadmdpy	42
3.4.4-Propriedades magnéticas do polímero Cudcadmdpy	43
4-SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTRUTURA CRISTALINA DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO MDCAFEN E ESPECTRO DE EPR DO COMPOSTO MnDCAFEN	45
4.1- SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO MDCAFEN	45

4.1.1- Síntese do complexo $[Mn(dca)_2(fen)_2]$ (Mndcafen)	45
4.1.2- Síntese do polímero $\{[Cu(dca)_2(fen)]\}_n$ (Cudcafen).....	45
4.2- CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO MnDCAFEN	46
4.2.1 – Análise vibracional do complexo Mndcafen.....	46
4.2.2 – Análise térmica do complexo Mndcafen.....	47
4.3-ESTRUTURA CRISTALINA DOS COMPOSTOS MDCAFEN	49
4.4-ESPECTRO DE EPR DO COMPOSTO MnDCAFEN	51
5-SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTRUTURA CRISTALINA E ESPECTROS DE EPR DOS COMPOSTOS MDCNEDMDPY	54
5.1-SÍNTESE DOS COMPLEXOS MDCNEDMDPY	55
5.1.1- Síntese do complexo $[Mn(dcne)_2(dmpy)_2]$ (Mndcnedmdpy)	55
5.1.2- Síntese do complexo $[Cu_2(dcne)_2(dmpy)_2(H_2O)_2]NO_3(tce)$ (Cudcnedmdpy)	55
5.2-CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS MDCNEDMDPY.....	56
5.2.1- Análise vibracional dos complexos Mdcnedmdpy	56
5.2.2- Análise térmica dos complexos Mdcnedmdpy	57
5.3-ESTRUTURA CRISTALINA DOS COMPLEXOS MDCNEDMDPY.....	58
5.3.1-Estrutura cristalina do complexo Mndcnedmdpy	59
5.3.2-Estrutura cristalina do complexo Cudcnedmdpy	63
5.4-ESPECTROS DE EPR DOS COMPLEXOS MDCNEDMDPY	64
5.4.1-Espectro de EPR do complexo Mndcnedmdpy	64
5.4.2-Espectro de EPR do complexo Cudcnedmdpy	66
6-SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTRUTURA CRISTALINA DOS COMPLEXOS MDMDPYNO₃	70
6.1- SÍNTESE DO DICIANOCETENO ETILENO ACETAL (DEA).....	70
6.2- SÍNTESE DOS COMPLEXOS MDMDPYNO ₃	71
6.2.1-Síntese do complexo $[Mn(dmpy)_2(NO_3)]$ (MndmdpyNO ₃).....	71
6.2.2- Síntese do complexo $[Cu(dmpy)(H_2O)_2NO_3]NO_3 \cdot H_2O$ (CudmdpyNO ₃)... 71	
6.3- CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS MDMDPYNO ₃	72
6.3.1- Análise vibracional dos complexos MdmdpyNO ₃	72
6.3.2- Análise térmica dos complexos MdmdpyNO ₃	73
6.4- ESTRUTURA CRISTALINA DOS COMPLEXOS MDMDPYNO ₃	75
6.4.1– Estrutura cristalina do complexo MndmdpyNO ₃	75
6.4.2– Estrutura cristalina do complexo CudmdpyNO ₃	78

7-SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTRUTURA CRISTALINA E ESPECTRO DE EPR DO COMPLEXO [Cu₂(dmdpy)₂Cl₄]	80
7.1- SÍNTESE DO COMPLEXO [Cu ₂ (dmdpy) ₂ Cl ₄]	80
7.2- CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Cu ₂ (dmdpy) ₂ Cl ₄]	81
7.2.1- Análise vibracional do complexo [Cu ₂ (dmdpy) ₂ Cl ₄].....	81
7.2.2- Análise térmica do complexo [Cu ₂ (dmdpy) ₂ Cl ₄].....	82
7.3-ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPLEXO [Cu ₂ (dmdpy) ₂ Cl ₄]	84
7.4-ESPECTRO DE EPR DO COMPLEXO [Cu ₂ (dmdpy) ₂ Cl ₄].....	86
8-CONCLUSÕES	90
9-REFERÊNCIAS	91
APÊNDICE	98
ANEXO	99

1-OBJETIVOS

Neste trabalho buscou-se a preparação de compostos de coordenação contendo os metais da primeira série de transição Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . O Zn^{2+} foi escolhido porque não havia nenhum composto deste íon com os ligantes **dca** e **dmdpy** descrito na literatura e os demais íons metálicos por apresentarem o subnível *d* incompleto, o que permite o estudo de propriedades magnéticas.

Foram escolhidos os ânions polinitrilas dicianamida (**dca**), tetracianoetileno (**tetra**) e dicianoceteno etileno acetal (**dea**) como ligantes, pois eles apresentam alta deslocalização eletrônica o que contribui para “transmissão” da interação magnética entre os centros metálicos; além da grande variedade de modos de coordenação. E como ligantes auxiliares foram escolhidos o 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridina (**dmdpy**) e 1,10-fenantrolina (**fen**).

Através de medidas de magnetização em função da temperatura e espectros de EPR buscou-se o estudo de propriedades magnéticas destes compostos.

2-INTRODUÇÃO

2.1-QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

A Química Supramolecular é atualmente uma das áreas mais promissoras da pesquisa em química. Ela foi definida por Jean-Marie Lehn como a "química além da molécula."¹¹ Enquanto a química tradicional se concentra nas ligações que mantêm os átomos unidos em uma molécula, a química supramolecular examina as interações mais fracas que mantêm grupos de moléculas unidas. Conceitos importantes que têm sido abordados pela química supramolecular incluem automontagem molecular, reconhecimento molecular, química hóspede-hospedeiro entre outros.¹² Ela está relacionada a entidades organizadas de alta complexidade, resultantes da associação de duas ou mais espécies químicas, moléculas e/ou íons, unidas por ligações metal-ligante e/ou interações intermoleculares não covalentes, tais como interações eletrostáticas, empilhamento π (Figura 1), ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, entre outras.¹¹

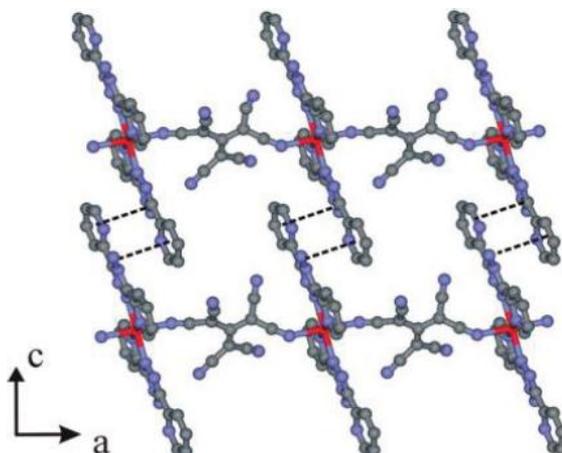


Figura 1- Ilustração de um arranjo supramolecular formado por interações π em um composto contendo Fe^{2+} , o ânion 2-dicianometileno-1,1,3,3-tetracianoopropanodiida e o ligante 4-amino-3,5-bis(piridin-2-il)-1,2,4-triazol.¹³

Desta forma, muitos estudos têm sido realizados para elaboração e preparação de compostos supramoleculares envolvendo metais de transição com estruturas de redes multidimensionais por causa de suas fascinantes propriedades e potenciais aplicações. Assim, a preparação de materiais cristalinos apresentando algumas características

estruturais e topológicas desejadas torna-se um desafio interessante, pois implica o controle sobre as propriedades físicas e químicas relacionadas.¹⁴

2.2- POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E METAIS DE TRANSIÇÃO

O primeiro polímero de coordenação da história foi sintetizado acidentalmente por Diesbach em 1704, e ficou conhecido como Azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) devido a sua forte coloração azul.¹⁵ Os polímeros de coordenação são arranjos supramoleculares específicos, provenientes de reações de auto-organização entre íons metálicos e ligantes polidentados envolvendo a formação de ligações de coordenação metal-ligante em um arranjo infinito¹⁶ como observado no polímero 1D da Figura 2.

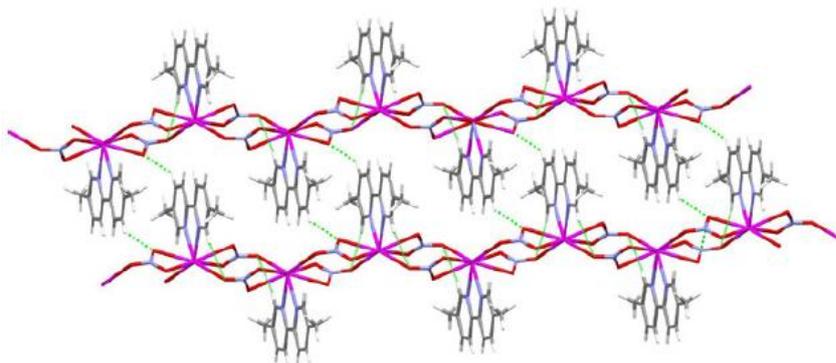


Figura 2-Exemplo de um polímero de coordenação 1D contendo Pb^{2+} (em rosa), o ligante 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridina e o ânion nitrato.¹⁷

A auto-montagem do íon metálico com espaçadores orgânicos como os ligantes nitrogenados aromáticos e apropriadas unidades em ponte é uma abordagem eficiente para a preparação de polímeros de coordenação (Figura 3). Pseudo-haletos como azida, tiocianato e cianato e dicarboxilatos têm sido amplamente utilizados como unidades em ponte para a obtenção de tais polímeros.¹⁸

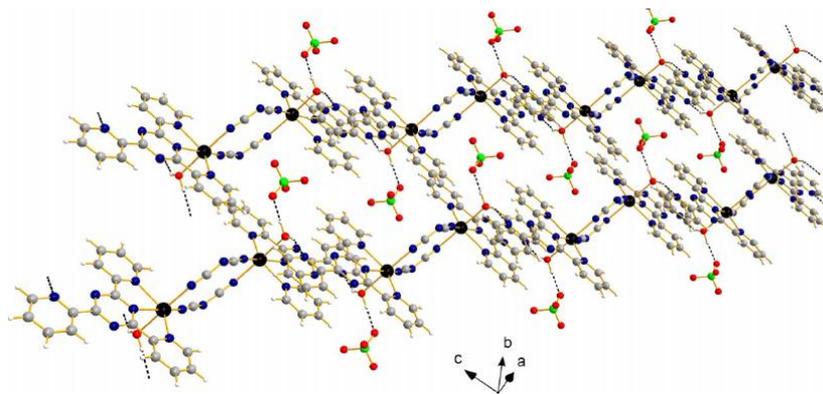


Figura 3- Exemplo de um polímero de coordenação que se estende em uma determinada direção através de ligações entre Cd^{2+} (esferas pretas) e o ânion dicianamida.¹⁹

Os metais de transição podem ser usados como blocos construtores para direcionar uma determinada topologia de rede e/ou podem ser escolhidos com base em suas funcionalidades eletrônicas, tais como o magnetismo ou potencial redox.

Os termos metais do bloco *d* e metais de transição são frequentemente usados indistintamente. Entretanto, eles não significam a mesma coisa. Os metais de transição são definidos pela IUPAC como “um elemento cujo átomo possui um subnível *d* incompleto ou que possa vir a formar cátions com um subnível *d* incompleto.”²⁰ Seus íons e compostos são todos coloridos em pelo menos um, se não em todos os estados de oxidação. Devido às subcamadas não preenchidas é muito comum a formação de compostos paramagnéticos.²¹

A maioria dos metais de transição comumente relatados em polímeros de coordenação são aqueles que mostram ligações lábeis metal-ligante, tais como ferro, manganês, cobalto, níquel, cobre, zinco, paládio, prata, cádmio, ouro e mercúrio. Um certo número destes metais existem em mais de um estado de oxidação, *i.e.*, $\text{Mn}^{2+/3+}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$ e Cu^{+2+} , de modo que uma gama ainda maior de opções existe. Apesar da variedade de opções, para a síntese de polímeros de coordenação são mais utilizados os metais da primeira série de transição devido à abundância e baixo custo.

As geometrias típicas de coordenação adotadas pelos metais de transição em polímeros de coordenação incluem linear, trigonal, quadrática plana, bipirâmide trigonal, pirâmide de base quadrada, tetraédrica, prismática trigonal e octaédrica (e distorções dentro de cada um destas), algumas destas geometrias são mostradas na Figura 4.

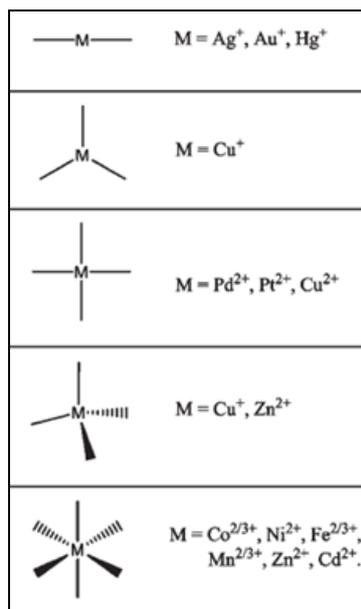


Figura 4- Exemplo de algumas geometrias adotadas pelos metais de transição.

Um recurso adicional que é comumente usado na química de polímeros de coordenação para permitir uma gama ainda maior de variações da geometria de coordenação do metal de transição é usar uma mistura de ligantes orgânicos em ponte e terminais de tal forma que alguns dos sítios metálicos divergentes sejam bloqueados.²²

2.3-LIGANTES NITROGENADOS AROMÁTICOS

Nos últimos anos ligantes multidentados derivados piridínicos apresentam-se como promissores constituintes no planejamento e síntese de compostos com estruturas e topologias definidas. Neste contexto, a bipyridina e ligantes análogos como a 1,10-fenantrolina (**fen**) e o 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridina (**dmdpy**) são muito utilizados na formação de diferentes complexos com uma grande variedade de metais de transição e no campo de polímeros de coordenação estes ligantes têm sido utilizados com o objetivo de se obter compostos de baixa dimensionalidade e que contendo outros ligantes que transmitam a interação magnética entre os sítios metálicos possam apresentar um ordenamento magnético de longo alcance.²³⁻²⁸

O ligante **dmdpy** possui dois átomos de nitrogênio piridínicos mais básicos do que seu análogo 2,2'-Dipiridina devido a presença dos grupos metil (Figura 5), fato que o torna mais reativo. Os ligantes ancilares **fen** e **dmdpy** atuam como agentes quelantes dando origem geralmente a compostos monoméricos e contribuem de forma significativa na formação do arranjo supramolecular devido à presença dos anéis

piridínicos que frequentemente estão envolvidos em interações de empilhamento π .^{1, 29-}

32

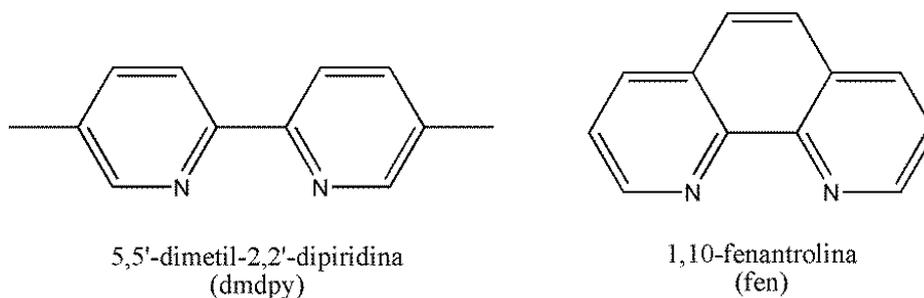
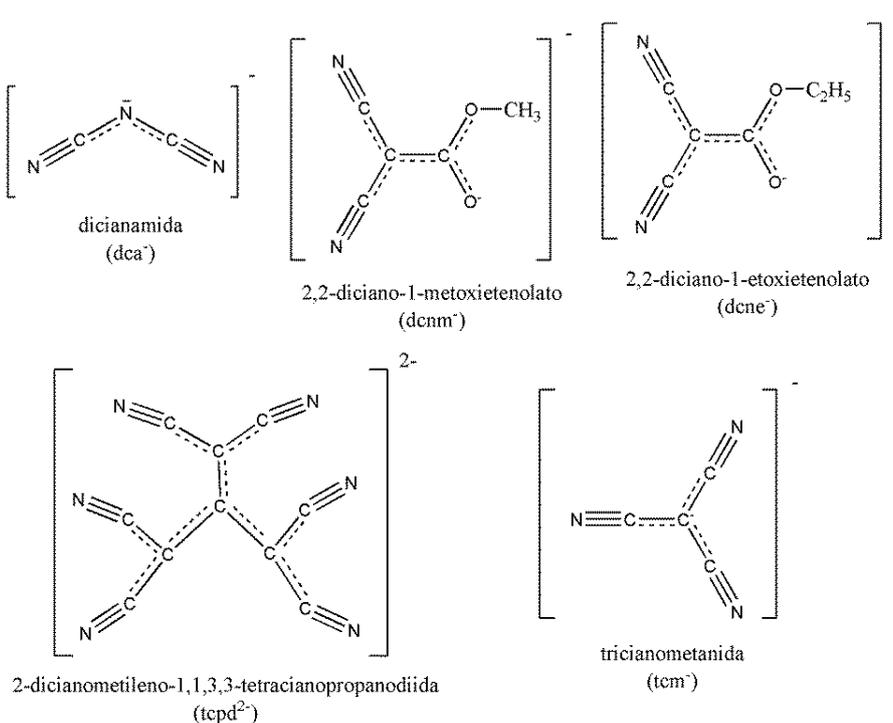


Figura 5-Estrutura dos ligantes **dmdpy** e **fen**.

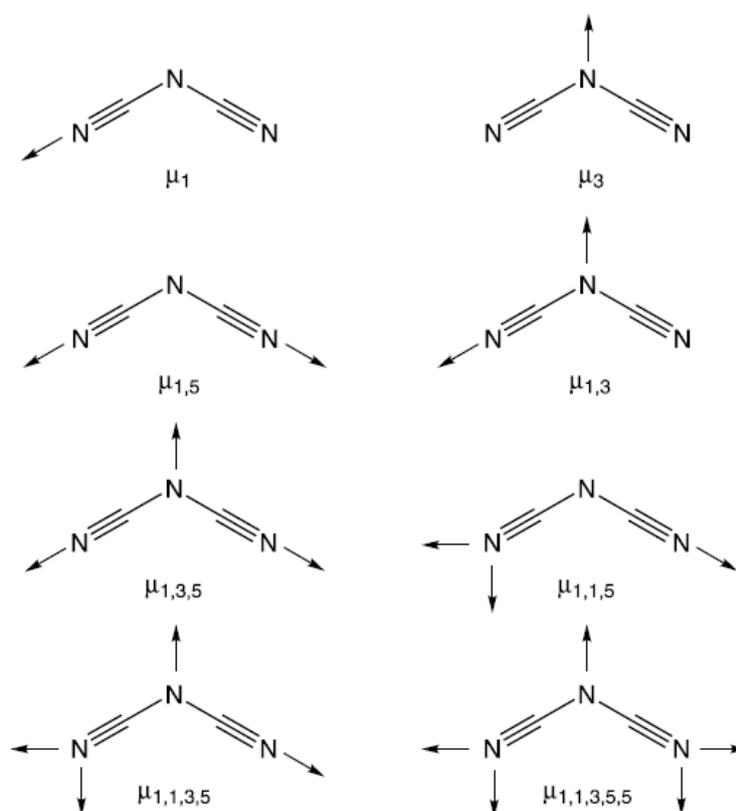
2.4-ÂNIONS POLINITRILAS

Ânions Polinitrilas (Esquema 1) têm despertado há alguns anos, um interesse considerável no campo da química de coordenação e em materiais moleculares.³³⁻³⁵ Estes ânions orgânicos são interessantes devido à sua alta deslocalização eletrônica (o que possibilita a transmissão de interações magnéticas entre sítios portadores de momentos magnéticos de spin) e por sua capacidade de se coordenar de diferentes modos ao sítio metálico. Assim, as reações destes ânions com metais de transição geram fascinantes estruturas moleculares estendidas com diferentes dimensionalidades e propriedades magnéticas.^{13, 36, 37}



Esquema 1- Exemplos de alguns ânions polinitrilas.

Dentre estes ânions podemos destacar a dicianamida (**dca**) que atua como ligante em ponte em diversos modos de coordenação: monodentado através de um átomo de nitrogênio, em ponte com os dois átomos de nitrogênio, tris-monodentado em ponte com três átomos metálicos, bem como uma forma não comum de coordenação (μ_4) onde um átomo de nitrogênio nitrilo se liga a dois átomos metálicos (Esquema 2)³⁸. Diferentes grupos de pesquisa relataram uma boa variedade de polímeros de coordenação de íons metálicos de transição com dca em conjunto com diversos co-ligantes, que mostram uma rica diversidade em propriedades magnéticas, como o ferromagnetismo, antiferromagnetismo, etc.¹⁸



Esquema 2- Modos de coordenação da dicianamida.³⁹

Outro ânion que merece destaque é o 2,2-diciano-1-etoxietenolato (**dcne**) que apresenta diferentes sítios de coordenação, porém ainda é pouco explorado.^{40, 41} Vários outros ânions polinitrilas como o 2-dicianometileno-1,1,3,3-tetracianopropanodiida (**tcpd**) e 2,2-diciano-1-(2-hidroxi-etoxi)etenolato (**dcno**) têm sido usados na síntese de compostos de coordenação com propriedades magnéticas nos últimos tempos.⁴²

Os compostos que apresentam propriedades magnéticas tem potencial para aplicação nos mais diferentes campos como: dispositivos de armazenamento de dados, motores elétricos, partículas carreadoras de fármacos, sensores entre outros.⁴³ Diante disso, nos dias atuais a busca e preparação de compostos com tais características têm impulsionado um grande avanço tecnológico e a pesquisa de novos materiais com propriedades ajustáveis tem se tornado cada vez mais intensa.⁴⁴

Os estudos da relação estrutura-propriedade de uma série de compostos magnéticos tem sido reconhecidos como a principal estratégia para compreensão dos princípios que regem o acoplamento magnético entre os sítios portadores de momento magnético de spin em materiais metálicos inorgânicos ou metalóxidos, radicais puramente orgânicos e em compostos de coordenação.⁴⁵ Neste contexto, é interessante ressaltar que para se obter uma ordem magnética de longo alcance, a presença de interações magnéticas entre spins não é uma condição suficiente. Para que um sistema seja considerado “ordenado” magneticamente ele deve conter momentos magnéticos que estejam em interação e o comprimento ao longo do qual dois spins interagem deve tender a infinito quando a temperatura aproxima-se de uma temperatura crítica T_c .⁴⁶ Desta forma, dependendo da dimensionalidade magnética e da dimensionalidade cristalina do sistema estudado, podem ser obtidos compostos com ordem magnética de longo alcance.^{47, 48} O fato de um determinado composto ser um polímero de coordenação não significa que ele apresentará um ordenamento magnético de longo alcance, como exemplo podemos citar o composto de coordenação mostrado na Figura 6 que se estende em duas direções através de ligações entre Mn^{2+} e os ligantes **dcne** e 2,2'-Bipiridina dando origem a uma rede polimérica 2D, porém apesar de apresentar um arranjo infinito as interações magnéticas entre os sítios de Mn^{2+} são fracas e portanto não foi observado um ordenamento magnético de longo alcance.⁴¹

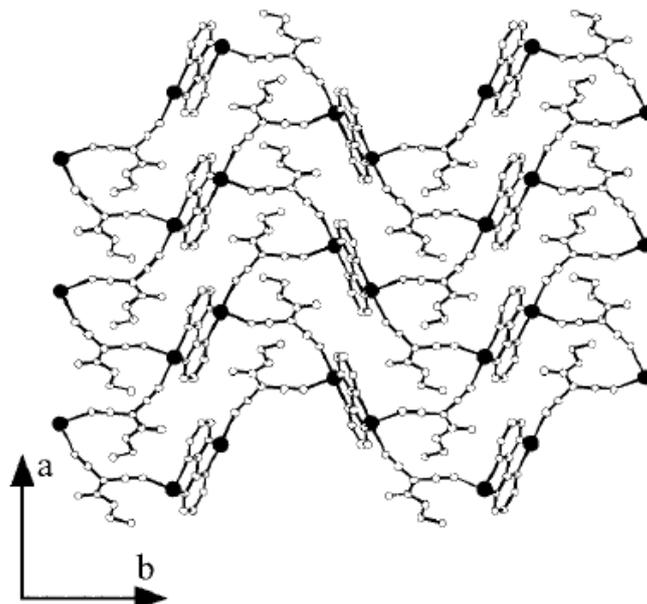


Figura 6- Polímero 2D formado através de ligações entre o ânion **dca** e Mn^{2+} , com fracas interações antiferromagnéticas entre os sítios de Mn^{2+} (esferas pretas).⁴¹

O mesmo ocorre no composto ilustrado na Figura 7, apesar dos sítios de Fe^{2+} estarem triplamente conectados através dos ligantes **dca** e bpa (1,2-bis(4-piridil)etano) em um arranjo infinito, não foi observado um ordenamento magnético de longo alcance, apenas fracas interações antiferromagnéticas entre os sítios de ferro.¹⁴

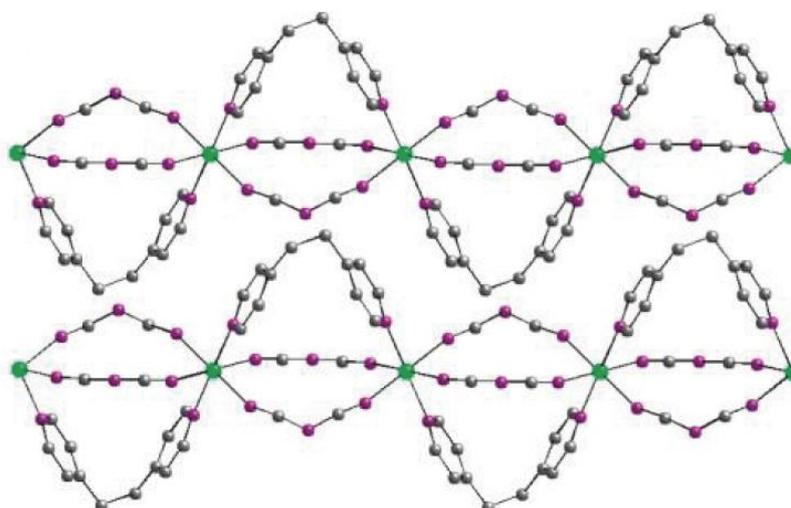


Figura 7- Exemplo de um composto com fracas interações magnéticas entre os sítios de Fe^{2+} (esferas verdes).¹⁴

Diferentemente dos compostos citados acima, os compostos da série $\alpha-M(dca)_2$ apresentados por Baten e colaboradores³⁹ são polímeros de coordenação 3D (Figura 8) e apresentam ordenamento magnético de longo alcance devido a fortes interações

ferromagnéticas transmitidas pelo ligante **dca** coordenado de modo bidentado em ponte $\mu_{1,3}$ aos sítios metálicos de Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} .

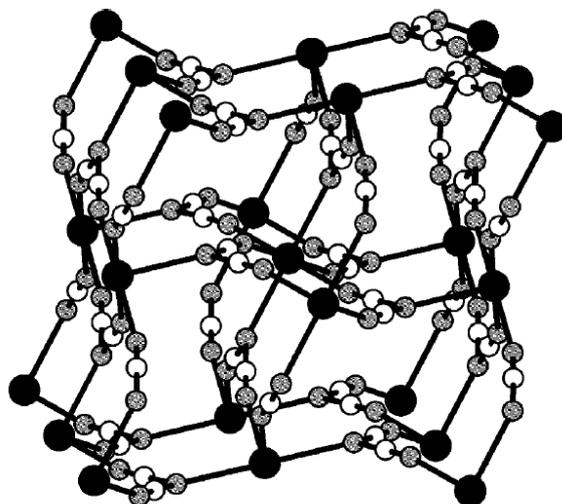


Figura 8- Estrutura dos polímeros de coordenação 3D isomorfos contendo o ligante dca. Esferas pretas: Co^{2+} , Ni^{2+} ou Cu^{2+} ; esferas cinzas: átomos de nitrogênio do dca; esferas brancas: átomos de carbono do dca.³⁹

Como podemos perceber através dos exemplos supracitados, fatores como o modo de coordenação do ligante, os diferentes íons metálicos, a presença de interações intermoleculares, entre outros, estão intimamente ligados à natureza das interações magnéticas entre os sítios portadores de spin e várias estratégias podem ser adotadas para obtenção de compostos com propriedades magnéticas diferentes.

2.5-PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

A origem de todos os fenômenos magnéticos pode ser atribuída ao movimento de cargas.⁴⁹ O magnetismo é uma ciência que estuda o spin eletrônico e nuclear e suas interações, ou seja, estuda substâncias capazes de atrair ou repelir outras. Diferentes materiais respondem de modos distintos à presença de um campo magnético e esta diversidade de comportamentos depende da configuração eletrônica dos íons presentes no composto e também das interações entre eles.

Dentre os experimentos realizados na área de magnetismo, as medidas de magnetização em função da temperatura são muito comuns. A magnetização (M) adquirida por um material na presença de um campo magnético pode ser dada por^{10, 50}:

$$M = \chi \mathbf{H} \quad (1)$$

Onde

χ = suscetibilidade magnética e \mathbf{H} = Campo magnético.

Quando a interação magnética é forte o suficiente para se sobrepor à agitação térmica, os momentos magnéticos tendem a ficar alinhados coletivamente resultando numa magnetização. Por outro lado, se a temperatura é aumentada, a desordem térmica aumenta e a magnetização diminui, tendendo bruscamente a zero em uma temperatura de transição (T_c) conforme mostrado na Figura 9.

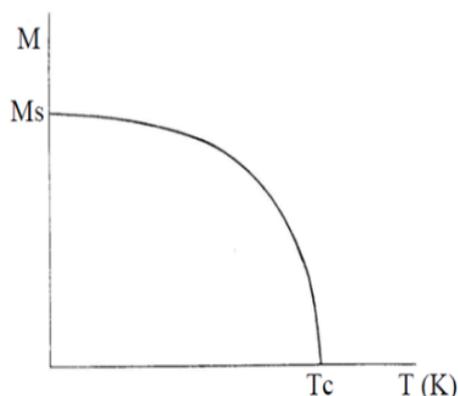


Figura 9-Curva de magnetização versus temperatura, T_c – temperatura crítica, M_s –magnetização de saturação.⁵¹

A suscetibilidade magnética (χ) é a capacidade que tem um material de ficar magnetizado sob a ação de um campo magnético. Ela pode ser interpretada como uma medida da força com que as atrações ou repulsões magnéticas ocorrem. Esta grandeza pode ser determinada pela **medida dc** onde são usados pequenos campos estáticos suficientes para obter-se uma boa relação sinal/ruído ou pela **medida ac** na qual usam-se pequenas excitações alternadas, utilizando detecção síncrona.

O **diamagnetismo** é caracterizado pela fraca magnetização do material numa direção contrária ao campo magnético aplicado, o que gera uma repulsão do material em relação ao campo. Esta é uma propriedade que todos os materiais que têm cargas em movimento apresentam quando sujeitas a um campo externo ou a sua variação. Compostos com essa propriedade apresentam uma pequena susceptibilidade negativa e independente da temperatura e é característico de substâncias que possuem elétrons emparelhados.

O **paramagnetismo** é produzido por elétrons desemparelhados em uma amostra. Os movimentos de spins e orbitais desses elétrons dão origem a momentos magnéticos permanentes que tendem a se alinhar com um campo aplicado. Por ser muito maior do que o efeito diamagnético, o efeito paramagnético se sobrepõe a ele. Assim, mesmo substâncias com apenas um elétron não emparelhado por molécula irão mostrar uma atração em relação ao campo magnético. O efeito paramagnético é observado apenas na

presença de um campo externo: quando o campo é removido, os momentos moleculares individuais se tornam aleatórios devido ao movimento térmico e a amostra não terá um momento global. Quando um campo está presente, há uma competição entre a tendência térmica para aleatoriedade e a capacidade do campo para forçar o alinhamento. Consequentemente, os efeitos paramagnéticos diminuem em magnitude quando a temperatura é aumentada.⁵²

É interessante ressaltar que a suscetibilidade magnética corresponde à soma das contribuições diamagnética e paramagnética e que correções devem ser feitas nos dados experimentais de modo a se obter apenas o valor da contribuição paramagnética.

$$\chi = \chi_p + \chi_d \quad (2)$$

Quando os momentos magnéticos de um composto paramagnético não interagem, e quando o campo aplicado é tal que a magnetização do sistema está longe da saturação, a suscetibilidade paramagnética varia com a temperatura seguindo a lei de Curie (equação 3):

$$\chi_p = \frac{Ng^2\mu_B}{3k_B T} S(S+1) = \frac{C}{T} \quad (3)$$

Onde

N = número de Avogadro, g = fator de Landé, μ_B = magnéton de Bohr, k_B = constante de Boltzman, T = temperatura, S = momento magnético de spin e C = constante de Curie.

Para um composto paramagnético ideal, o produto $\chi_p T$ é constante e o conhecimento da constante de Curie permite determinar o valor de S. Geralmente os compostos que exibem este comportamento apresentam grandes distâncias entre os centros magnéticos o que impede a sobreposição dos orbitais magnéticos ou interações dipolares.^{10, 50}

As propriedades diamagnéticas ou paramagnéticas são características de átomos individuais. Já as propriedades como o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo dependem das interações entre os spins dos elétrons de muitos átomos (efeito cooperativo). Se a interação entre os dipolos magnéticos em átomos vizinhos tendem a assumir um alinhamento paralelo, trata-se do **ferromagnetismo**. Se, por outro lado, houver um arranjo antiparalelo, um acoplamento **antiferromagnético** é observado entre os momentos magnéticos de spins. Caso os momentos magnéticos estejam orientados de forma antiparalela e apresentem magnitudes diferentes e, portanto, não havendo um

cancelamento completo destes, o resultado é a existência de um momento magnético líquido que chamamos de **ferrimagnetismo**.⁵³ Os diferentes arranjos dos momentos magnéticos são mostrados na Figura 10.

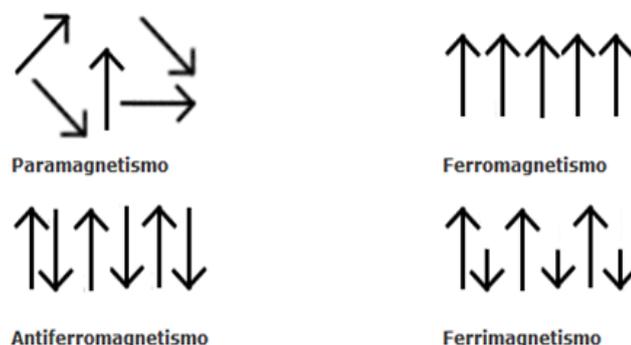


Figura 10-Representação Esquemática dos arranjos dos momentos magnéticos nos diferentes tipos de substâncias.⁵³

Quando os momentos magnéticos interagem entre si, essa interação tem que ser levada em conta, pois ela modifica a resposta magnética do sistema. E a lei de Curie pode ser modificada para tratar o caso destas interações intermoleculares. Logo, o problema pode ser resolvido utilizando-se a aproximação do campo molecular médio proposta por P. Weiss.

Em 1907 Weiss postulou a existência de um campo interno H_w proporcional à magnetização

$$H_w = \lambda M \quad (4)$$

Onde λ é a constante de campo molecular.

Isto é, a interação de cada momento magnético atômico com todos os outros vizinhos é substituída por um campo médio de origem “molecular” dado por λM adicionado ao campo externo aplicado. Podemos então, para temperaturas altas, substituir o campo externo por este campo total, e usar os resultados do paramagnetismo já conhecidos, ou seja⁵⁴:

$$M = \chi_p (H + \lambda M) = \frac{C(H + \lambda M)}{T} \quad (5)$$

Logo, com $|\lambda M| \ll H$:

$$\chi_{cw} = \frac{M}{H} = \frac{C}{(T - C\lambda)} = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (6)$$

A equação (6) é conhecida como Lei de Curie-Weiss e pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\chi_{CW} = \frac{N\mu_B^2 g^2 S(S+1)}{(3K_B T - zJS(S+1))} \quad (7)$$

J é a constante de acoplamento entre duas espécies magnéticas vizinhas mais próximas e z é o número de vizinhos mais próximos em torno de uma dada molécula magnética na rede cristalina. Neste trabalho utilizaremos a convenção que o valor positivo de J caracteriza uma interação intermolecular ferromagnética e o valor negativo de J caracteriza uma interação antiferromagnética.

Na equação (6), θ é denominado temperatura ou constante de Weiss. O gráfico do inverso de χ por T para um sistema que obedece a lei de Curie-Weiss fornece uma linha reta cuja inclinação é C^{-1} e o intercepto com o eixo das temperaturas fornece o valor e o sinal de θ . Os valores de θ positivo e negativo indicam a presença de interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas respectivamente, conforme mostrado na Figura 11.

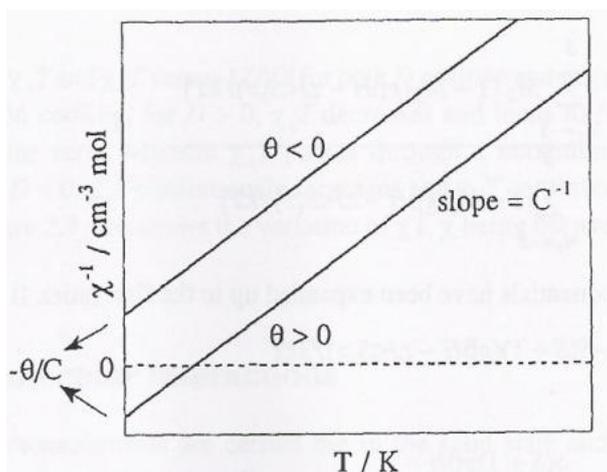


Figura 11- χ^{-1} versus T para um composto que obedece a lei de Curie-Weiss.¹⁰

Se os dados magnéticos forem representados na forma do produto χT versus T, com o resfriamento, o valor positivo de θ leva a um aumento do valor de χT e o valor negativo de θ leva a uma diminuição deste valor¹⁰, conforme mostrado na Figura 12.

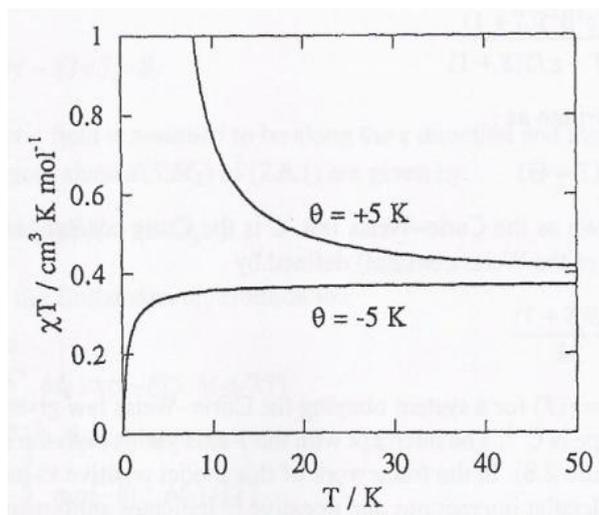


Figura 12- χT versus T para um composto que obedece a lei de Curie-Weiss com $C = 0,375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.¹⁰

A transição de um composto com ordem ferromagnética para o paramagnetismo ocorre na temperatura de Curie (T_C), e do comportamento antiferromagnético para paramagnético ocorre na temperatura de Néel (T_N) conforme mostrado na Figura 13.

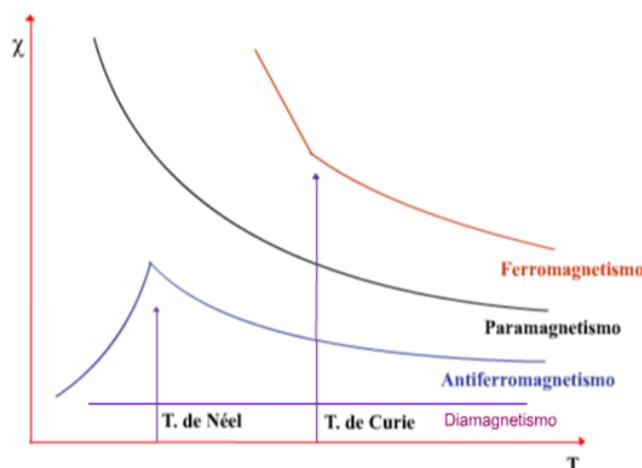


Figura 13- Comportamento magnético em função da temperatura.⁵³

Conhecendo os dados estruturais de um composto (ângulos e distâncias de ligação), o tipo de acoplamento pode ser previsto com base em considerações de sobreposição de orbitais: caso os orbitais contendo os elétrons desemparelhados (orbitais magnéticos) dos centros magnéticos tenham significativa sobreposição, o acoplamento é antiferromagnético, enquanto que se eles são ortogonais entre si o acoplamento é ferromagnético.⁴⁶

Com o objetivo de quantificar as interações presentes em um determinado composto, utiliza-se uma equação para se fazer o ajuste de uma curva calculada aos dados experimentais. Esta equação é deduzida a partir da equação de Van Vleck¹⁰ e

depende das características de cada composto, como o sítio metálico e do arranjo destes íons na estrutura cristalina.

Outro experimento também muito utilizado na área de magnetismo é a Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) descoberta em 1944⁵⁵ cujo princípio básico está no fato de que um elétron quando submetido a um campo magnético perde a degenerescência dos seus níveis de energia desdobrando-se em dois níveis. Com a variação do campo magnético, a absorção da radiação ocorre quando o campo magnético aplicado é igual ao campo de ressonância H_{res} .⁵⁶

O momento magnético associado ao spin eletrônico é dado por:

$$\mu_e = -g \mu_B S \quad (8)$$

Se aplicarmos um campo magnético constante H sobre o sistema, haverá uma interação entre o campo e o momento magnético. Esta interação é descrita por um hamiltoniano de spin:

$$H = -\mu_e H = g\mu_B H S_z \quad (9)$$

onde, por convenção, o eixo z se toma na direção do campo magnético aplicado. Como $S = 1/2$ para o elétron, teremos duas orientações permitidas para o spin, chamadas de paralela ou de antiparalela ao campo H . As duas funções de spin eletrônico são rotuladas $|\alpha_e\rangle$ e $|\beta_e\rangle$ com números quânticos de spin $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$. Se S é o operador de spin, então

$$S_z |\alpha_e\rangle = +1/2 |\alpha_e\rangle \quad (10)$$

$$S_z |\beta_e\rangle = -1/2 |\beta_e\rangle \quad (11)$$

Aplicando o hamiltoniano de spin,

$$H|\alpha_e\rangle = E_\alpha |\alpha_e\rangle = 1/2 g\mu_B H |\alpha_e\rangle \quad (12)$$

$$H|\beta_e\rangle = E_\beta |\beta_e\rangle = -1/2 g\mu_B H |\beta_e\rangle \quad (13)$$

Temos então dois valores possíveis de energia, $E_{\alpha\beta} = \pm 1/2 g\mu_B H$. A diferença de energia $\Delta E = g\mu_B H$ entre estes níveis aumenta linearmente com o campo magnético e é igual à energia da radiação $h\nu_0$, onde ν_0 é a frequência da radiação aplicada e h é a constante de Planck.^{57, 58}

$$h\nu_0 = \Delta E = g\mu_B H_{res} \quad (14)$$

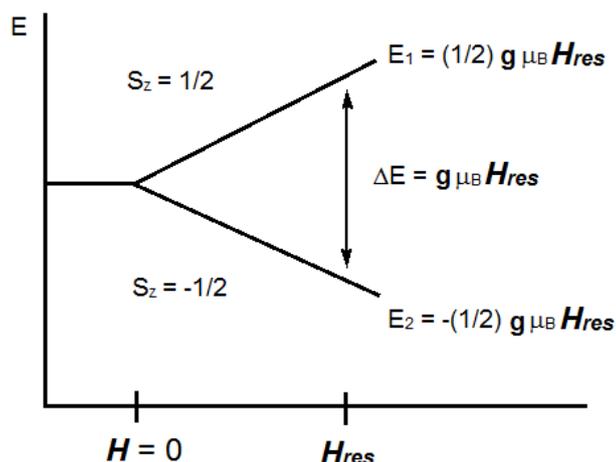


Figura 14- Níveis de energia de um elétron em função do campo magnético aplicado H . E_1 e E_2 representam as energias dos estados e ΔE a diferença de energia $E_1 - E_2$. A seta representa o campo magnético onde ocorre a ressonância.⁵⁶

O EPR é muitas vezes utilizado para se investigar sistemas em que os elétrons têm ambos os momentos angular orbital e de spin que requerem a utilização de um fator de escala para considerar o acoplamento entre estes dois momentos. Este fator é o fator g , e está associado com o momento angular total J (onde $J = L+S$) através da fórmula de Landé (equação 15).^{58, 59}

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - (L(L+1) + S(S+1))}{2J(J+1)} \quad (15)$$

Em um experimento de EPR utiliza-se normalmente uma frequência na região de microondas e varia-se o campo magnético aplicado. O fator g é obtido através da frequência utilizada e do campo de ressonância observado e o valor obtido para o elétron livre é de 2,0023.

Os núcleos também apresentam momento magnético de spin, a interação entre o momento magnético de spin dos elétrons desemparelhados e o momento magnético de spin nuclear chamado I gera o desdobramento das linhas de ressonância em várias componentes conhecido como interação hiperfina. O hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$H = gS\mu_B H + SA I \quad (16)$$

Onde A é o tensor de interação hiperfina (representa a separação entre os níveis de energia).

Os níveis de energia para os novos estados podem ser expressos por

$$E(m_S, m_I) = 1/2 g \mu_B H - m_S m_I A \quad (17)$$

onde m_S e m_I são os números quânticos de spin eletrônico e nuclear:

$$E_{(1/2, 1/2)} = 1/2 g \mu_B H + 1/4 A_0 \quad (18)$$

$$E_{(1/2, -1/2)} = 1/2 g \mu_B H - 1/4 A_0 \quad (19)$$

$$E_{(-1/2, 1/2)} = -1/2 g \mu_B H - 1/4 A_0 \quad (20)$$

$$E_{(-1/2, -1/2)} = -1/2 g \mu_B H + 1/4 A_0 \quad (21)$$

Devido às regras de seleção $\Delta m_S = \pm 1$ e $\Delta m_I = 0$, duas transições são permitidas:

$$\Delta E_1 = E_{(1/2, 1/2)} - E_{(-1/2, 1/2)} = g \mu_B H + 1/2 A_0 \quad (22)$$

$$\Delta E_2 = E_{(1/2, -1/2)} - E_{(-1/2, -1/2)} = g \mu_B H - 1/2 A_0 \quad (23)$$

Desta forma a energia do sistema será descrita como:

$$h\nu_0 = g \mu_B H \pm 1/2 A_0/2 \quad (24)$$

Neste caso o espectro consistirá em duas transições, cujos sinais possuem a mesma intensidade separadas por A_0 .^{56, 57, 60}

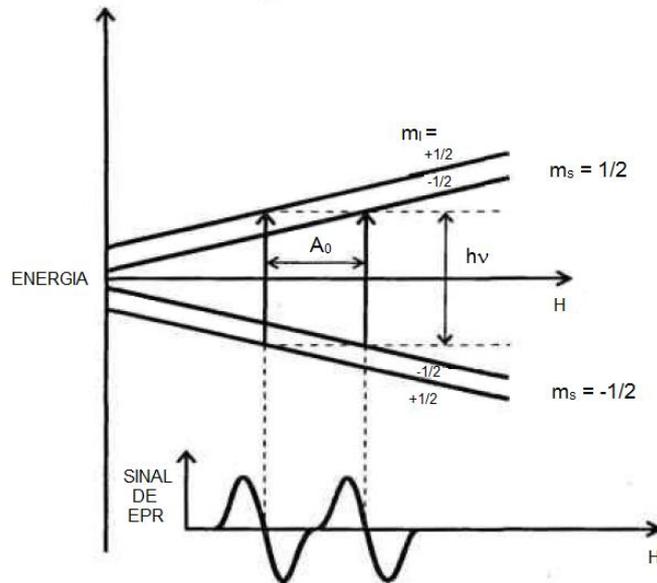


Figura 15-Desdobramento hiperfino para $S=I=1/2$, ilustrando a transição de ressonância magnética com acoplamento hiperfino.⁶⁰

Para um elétron em um átomo no cristal o valor medido de g pode mostrar um desvio em relação ao valor para o elétron livre, provocado pelo efeito do campo

crystalino e a interação spin-órbita. Muitas vezes o valor do fator g fornece um meio de identificação da espécie paramagnética e permite conhecer o estado fundamental do íon no sistema.⁵⁷

O sinal de EPR pode ser isotrópico ou apresentar anisotropia no tensor g . A anisotropia pode ser do tipo axial, onde $g_x \approx g_y \neq g_z$ ou rômica $g_x \neq g_y \neq g_z$. Na simetria axial, $g_x \approx g_y$ são conhecidos como a componente perpendicular do espectro de EPR (g_{\perp}). A outra direção do tensor é chamada de componente paralela (g_{\parallel}). O espectro de EPR pode apresentar a componente do tensor g na direção paralela maior do que a componente na direção perpendicular ($g_{\perp} < g_{\parallel}$) ou o oposto ($g_{\perp} > g_{\parallel}$). O valor de g médio para um sinal isotrópico será o próprio valor de g observado experimentalmente. No caso de sistemas com anisotropia axial o g médio é igual a $g_m = 1/3(2 g_{\perp} + g_{\parallel})$ enquanto que para o sistema rômico é igual a $1/3(g_x + g_y + g_z)$.

Os espectros de EPR podem ser obtidos para diferentes tipos de amostras e cada um dos estados físicos da amostra pode trazer diferentes informações. Os espectros de policristais fornecem informações sobre a anisotropia dos tensores g e A e é possível determinar a magnitude destes tensores, mas não as suas direções principais. Os espectros em monocristal possuem uma variação no campo de ressonância, e em alguns casos, da forma do sinal em função do ângulo de rotação. É possível determinar a direção e a magnitude dos tensores. A simetria da molécula e o grupo de espaço são importantes na interpretação dos dados.⁵⁶

Neste trabalho serão apresentados doze compostos de coordenação contendo os metais da primeira série de transição Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} ; o ânion **dca**, o ânion **dcne** e os ligantes auxiliares **dmdpy** e **fen**. Todos os compostos são inéditos exceto o **Cudcadmdpy** e o **Cudcafen** que já foram relatados pela literatura.^{1, 2} Para alguns compostos foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura e espectros de EPR.

3-SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTRUTURA CRISTALINA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO MDCADMDPY

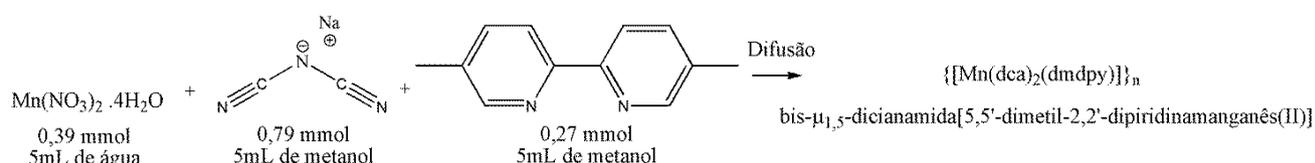
Nesta seção serão apresentados cinco polímeros de coordenação envolvendo os metais Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} o ânion **dca** e o ligante auxiliar **dmdpy**. Foram estudadas as propriedades magnéticas destes compostos através de medidas de magnetização em função da temperatura.

3.1 – SÍNTESE DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO MDCADMDPY

As sínteses dos polímeros de coordenação foram feitas por difusão, sobre a solução aquosa contendo o sal metálico foi adicionada primeiramente uma solução metanólica de **dca** e em seguida uma solução metanólica de **dmdpy**. Na síntese dos compostos **Nidcadmdpy** e **Cudcadmdpy**, sobre a mistura reacional foi adicionada uma solução contendo éter etílico e metanol na proporção de 1:1.

Estas sínteses estão resumidas nos esquemas abaixo.

3.1.1- Síntese do polímero $\{[Mn(dca)_2(dmdpy)]\}_n$ (**Mndcadmdpy**)



Esquema 3- Síntese do composto **Mndcamdpy**.

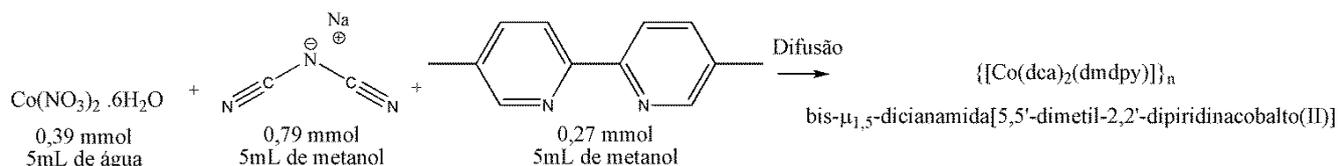
Após dois dias foram obtidos monocristais incolores com rendimento de 58%.

Análise Elementar: Experimental: C, 51,6; H, 2,8; N, 27,6%.

Calculado: C, 51,8; H, 3,3; N, 30,2% para $C_{16}H_{12}N_8Mn$.

IV (cm^{-1}): 3582(f), 3070(f), 3030(f), 2419 (f), 2303(F), 2236(F), 2205(F), 2170(mF), 1607(f), 1577(m), 1498(f), 1473(F), 1381(m), 1358(F), 1308(m), 1229(m), 1162(m), 1040(F), 979(f), 930(f), 826(F).

3.1.2- Síntese do polímero $\{[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{dmdpy})]\}_n$ (**Codcamdpy**)



Esquema 4- Síntese do composto **Codcamdpy**.

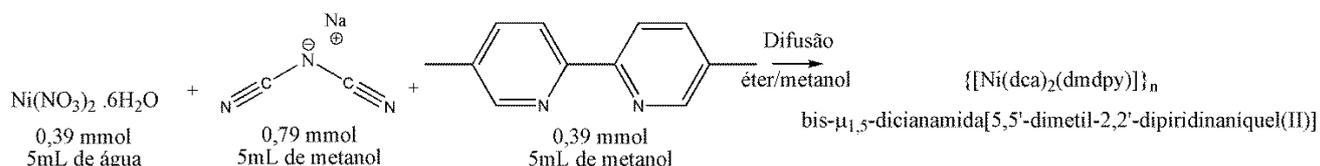
Após dois dias foram obtidos monocristais rosas com rendimento de 35%.

Análise Elementar: Experimental: C, 51,1; H, 2,7; N, 27,8%.

Calculado: C, 51,2; H, 3,2; N, 29,9% para $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{Co}$.

IV (cm^{-1}): 3603(f), 3091(mf), 2416(mf), 2309(F), 2250(F), 2214(F), 2180(mF), 1607(mf), 1571(f), 1507(mf), 1480(m), 1363(F), 1290(mf), 1235(f), 1046(m), 924(f), 835(m).

3.1.3- Síntese do polímero $\{[\text{Ni}(\text{dca})_2(\text{dmdpy})]\}_n$ (**Nidcamdpy**)



Esquema 5- Síntese do composto **Nidcamdpy**.

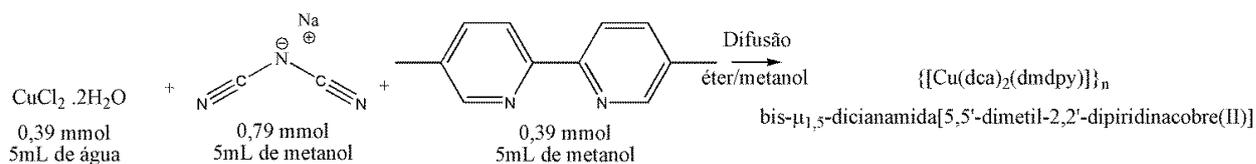
Três dias depois foram obtidos monocristais azuis com rendimento de 38%.

Análise Elementar: Experimental: C, 50,3; H, 3,2; N, 28,6%.

Calculado: C, 51,2; H, 3,2; N, 29,8 % para $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{Ni}$.

IV (cm^{-1}): 3091(f), 2406(mf), 2310(F), 2255(F), 2219(F), 2187(mF), 1608(f), 1574(f), 1504(mf), 1479(m), 1365(F), 1288(mf), 1244(f), 1049(m), 927(f), 833(m).

3.1.4- Síntese do polímero $\{[\text{Cu}(\text{dca})_2(\text{dmdpy})]\}_n$ (**Cudcadmdpy**)



Esquema 6- Síntese do composto **Cudcamdpy**.

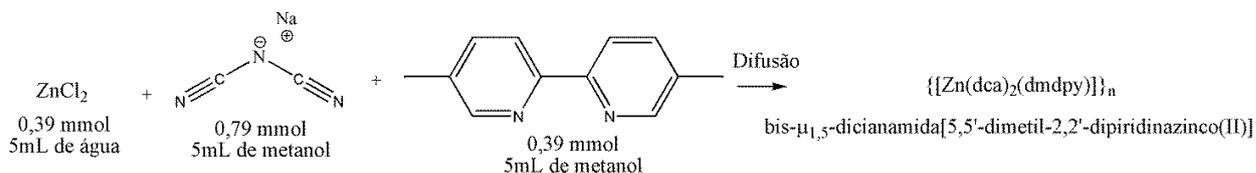
Um dia depois foram obtidos monocristais azuis com rendimento de 57%.

Análise Elementar: Experimental: C, 50,3; H, 2,8; N, 28,1%.

Calculado: C, 50,6; H, 3,2; N, 29,5 % para $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{Cu}$.

IV (cm^{-1}): 3463(F), 3054(f), 2297(F), 2248(m), 2230(m), 2178(mF), 2163(F), 1647(f), 1614(f), 1583(mf), 1510(f), 1480(F), 1369(F), 1351(F), 1297(f), 1243(f), 1052(F), 936(mf), 845(F).

3.1.5- Síntese do polímero $\{[\text{Zn}(\text{dca})_2(\text{dmdpy})]\}_n$ (**Zndcadmdpy**)



Esquema 7- Síntese do composto **Zndcamdpy**.

Depois de três dias foram obtidos monocristais incolores com rendimento de 59%.

Análise Elementar: Experimental: C, 50,2; H, 3,1; N, 29,2%.

Calculado: C, 50,3; H, 3,2; N, 29,4 % para $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{Zn}$.

IV (cm^{-1}): 3053(f), 2448(mf), 2338(F), 2283(F), 2258(F), 2227(F), 2182(mF), 1609(f), 1581(f), 1484(F), 1392(F), 1347(m), 1249(f), 1052(m), 929(f), 832(m).

3.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO MDCADMDPY

Nesta seção serão apresentados os dados referentes às técnicas espectroscópicas e analíticas utilizadas para caracterizar os compostos **Mdcadmdpy**.

3.2.1- Análise vibracional dos polímeros **Mdcadmdpy**

Tabela 1-Tentativa de atribuição das principais bandas observadas nos espectros vibracionais de infravermelho dos compostos **Mdcadmdpy** (em cm^{-1}).

Atribuições / cm^{-1}	Mndcadmdpy	Codcadmdpy	Nidcadmdpy	Cudcadmdpy	Zndcadmdpy	dmdpy	dca
$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$	3070f	3091mf	3091f	3054f	3053f	3010f	-
$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N}) + \nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$	2419f	2416(f)	2406mf	2297F	2338F	-	2286F
	2303F	2309F	2310F		-		
$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$	2236F	2250F	2255F	2248m	2258F	-	2232F
	-	-	2219F	2230m	2227F		
$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$	2205F	2214F	2187mF	2178mF	2182mF	-	2179mF
	2170mF	2180mF	-	2163F	-		
$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$	1607f	1607mf	1608f	1614f	1609f	1598m	-
	1577m	1571f	1574f	1583mf	1581f	1554f	
	1473F	1480m	1479m	1480F	1484F	1467F	
$\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$	1381m	1363F	1365F	1369m	1392F	-	1343F
	1358F	1319f	-	1351m	1347m		
$\delta_{\text{anel}} \nu_{\text{py}}$	1040F	1046m	1049m	1052F	1052m	1032m	-
$\nu_s(\text{C-N})$	930f	924f	927f	936f	929f	-	930F

Os compostos **Mdcadmdpy** foram obtidos de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.1. Observou-se a formação de complexos de proporção (1:2:1)/(M^{2+} :**dca**:**dmdpy**).

Os espectros vibracionais destes compostos são apresentados na Figura 16 sendo os principais modos vibracionais e suas respectivas atribuições descritas na Tabela 1. No espectro de IV dos compostos **Mdcadmdpy** as bandas em torno de 2300 cm^{-1} podem ser atribuídas à soma dos modos de estiramento simétrico e assimétrico $\text{C}\equiv\text{N}$ do ligante **dca**. As bandas referentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico $\text{C}\equiv\text{N}$ deste ligante aparecem nas regiões de 2258 a 2227 cm^{-1} e 2214 a 2158 cm^{-1} respectivamente e são de forte intensidade. Nota-se que em todos os compostos estas bandas foram deslocadas para maiores números de onda quando comparadas com as do ligante livre [$\nu_{\text{as}} + \nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$: 2286 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$: 2232 cm^{-1} e $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$: 2179 cm^{-1}]⁶¹ indicando que o ligante **dca** está coordenado de modo bidentado em ponte $\mu_{1,5}$ aos sítios de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Adicionalmente, nos compostos **Cudcadmdpy** e **Zndcadmdpy**

as bandas referentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico $C\equiv N$ do ligante **dca** também aparecem deslocadas para menores números de onda, sugerindo que além do modo de coordenação bidentado em ponte o ligante **dca** apresentou o modo de coordenação monodentado.

Em todos os espectros, a presença de bandas de intensidade média a forte na região de 1358 a 1390 cm^{-1} está relacionada com o estiramento assimétrico C-N do ligante **dca**, bem como a presença de bandas de fraca intensidade no intervalo de 924 a 940 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico C-N deste ligante. A presença do ligante **dmdpy** pode ser notada através das bandas na região de 1470 a 1614 cm^{-1} .^{17, 62} Estas bandas podem estar associadas aos modos de estiramento CC/CN do anel piridínico deste ligante, outras bandas relacionadas ao **dmdpy** são as bandas de forte intensidade na região de 1040 a 1055 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao modo de deformação angular do anel piridínico.

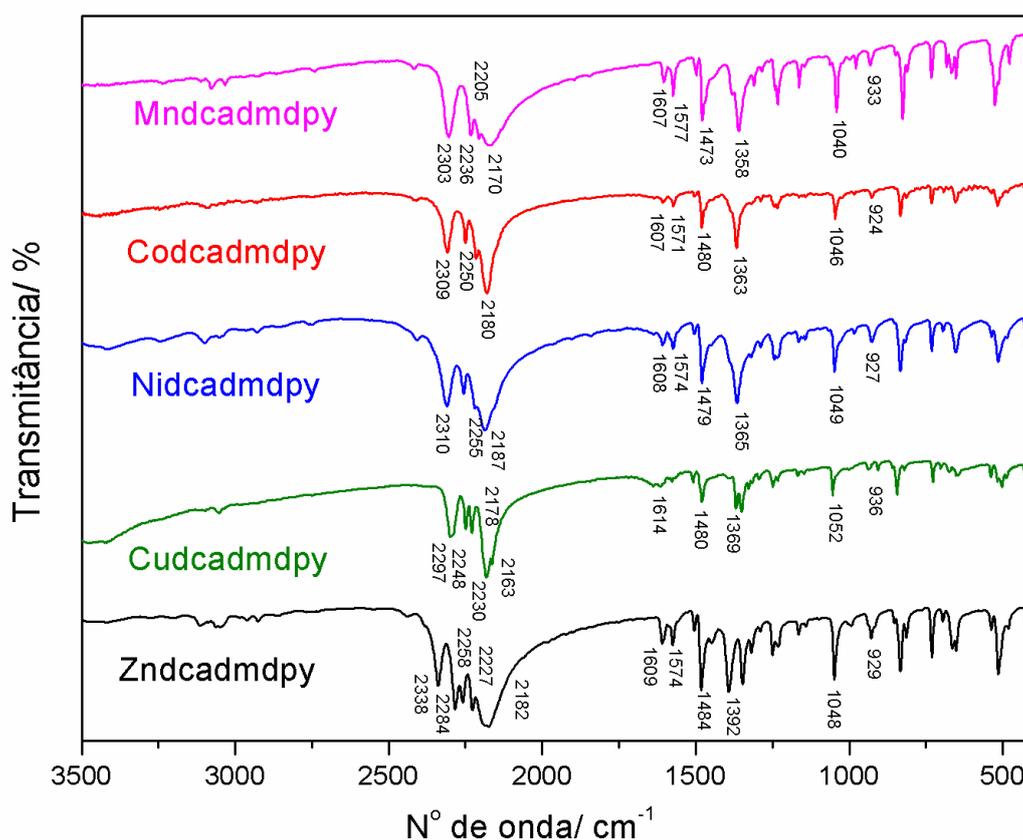


Figura 16-Espectros vibracionais dos compostos **Mdcadmdpy**.

3.2.2- Análise térmica dos polímeros **Mdcadmdpy**

A análise térmica dos compostos **Mdcadmdpy** é exibida na Figura 17. Analisando-se a curva TG podemos notar que os compostos **Mndcadmdpy**, **Codcadmdpy**, **Nidcadmdpy**, **Cudcadmdpy** e **Znccadmdpy** se apresentam estáveis termicamente até 278, 273, 329, 233 e 216 °C respectivamente.

Os compostos **Mndcadmdpy** e **Znccadmdpy** sofrem quatro eventos de perda de massa no intervalo de temperatura 216-900 °C referentes à termodecomposição de dois ligantes **dca** e fragmentos do ligante **dmdpy**. Para o composto **Mndcadmdpy** a soma das perdas de massa é 57,4% (Calc.: 56,3%) e para o composto **Znccadmdpy** é 71,8% (Calc.: 74,3%). Estes complexos não se decompõem completamente e os resíduos de 42,6 e 28,2% para **Mndcadmdpy** e **Znccadmdpy** respectivamente são correspondentes a um mol dos metais Mn e Zn e material carbonizado. O composto **Codcadmdpy** sofre quatro eventos de perda de massa no intervalo de temperatura de 273 a 852 °C referentes a termodecomposição de dois ligantes **dca** e um ligante **dmdpy** (Obs.: 85,1%; Calc.: 84,2%), o resíduo referente a 14,9% concorda com um mol de Co por mol do complexo.

Diferentemente dos compostos acima o **Nidcadmdpy** sofre a primeira perda de massa em torno de 329 °C (atribuída ao início da termodecomposição de um ligante **dca**) e a seguir, com o aumento da temperatura este composto perde massa continuamente. Sendo assim, a perda de massa total é referente à termodecomposição de dois ligantes **dca** e fragmentos do ligante **dmdpy** (Obs.: 76,9%, Calc.: 79,6%). O resíduo (23,1 %) é referente a um mol de Ni e material carbonizado.

O composto **Cudcadmdpy** sofre três eventos de perda de massa na faixa de temperatura de 233 a 735 °C (Obs.: 82,0%; Calc.: 83,2%) os quais podem ser atribuídos assim como nos compostos anteriores à termodecomposição de dois ligantes **dca** e um ligante **dmdpy**. Desta forma, o resíduo referente a 18% da massa do complexo é referente à sobra de um mol de Cu.

Para todos os compostos **Mdcadmdpy** as curvas DTA estão em perfeito acordo com dados referentes à TG. Podemos notar a presença de picos fortemente exotérmicos evidenciando os eventos de perda de massa sofridos por estes compostos conforme podemos notar na Figura 17.

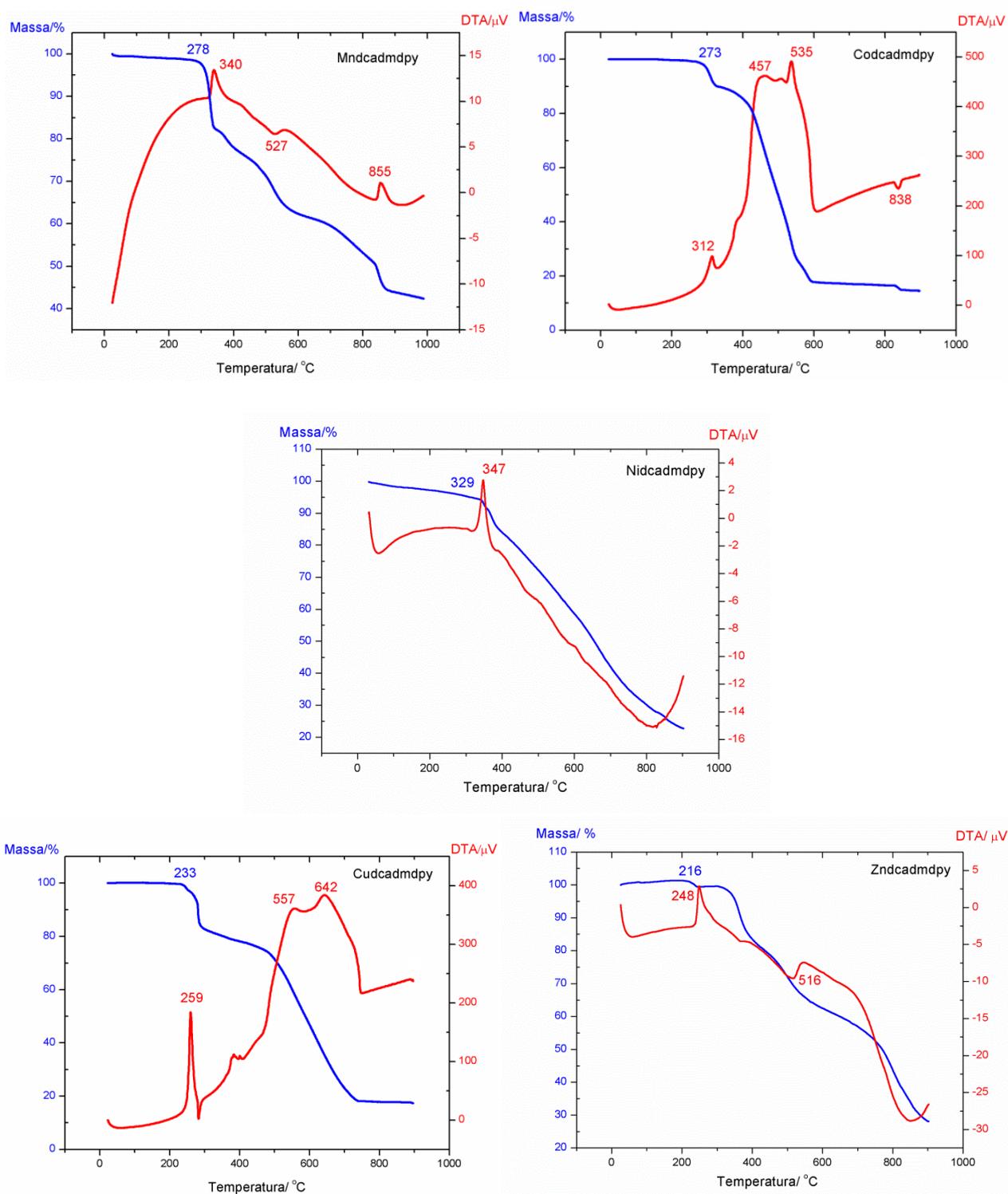


Figura 17-Análises Térmicas dos compostos **Mdcadmpy**.

3.2.3- Espectro de RMN do polímero **Zndcadmpy**

Como já havia sido sugerido pelo espectro vibracional, a presença dos ligantes dca e **dmdpy** na estrutura do composto **Zndcadmpy** fica confirmada através da análise dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C deste polímero. No espectro de RMN de ^1H (Figura 18) observa-se a presença de um simpleto em δ 2,46 referente aos átomos de hidrogênio do grupo metil do ligante **dmdpy**, um duplete em δ 8,12 associado aos átomos H2 e H9 e um multiplete em δ 8,53 referentes aos átomos H1/H8 e H6/H12 do anel piridínico. No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 19) observa-se a presença de sete sinais em δ 17,98; 118,58; 121,73; 136,81; 141,43; 146,05 e 147,73 referentes aos átomos de carbono C5/C11, C, C2/C8, C4/C10, C3/C9, C1/C7 e C6/C12 respectivamente. Estes valores de δ estão em acordo com valores encontrados na literatura de compostos semelhantes.^{17, 26, 29}

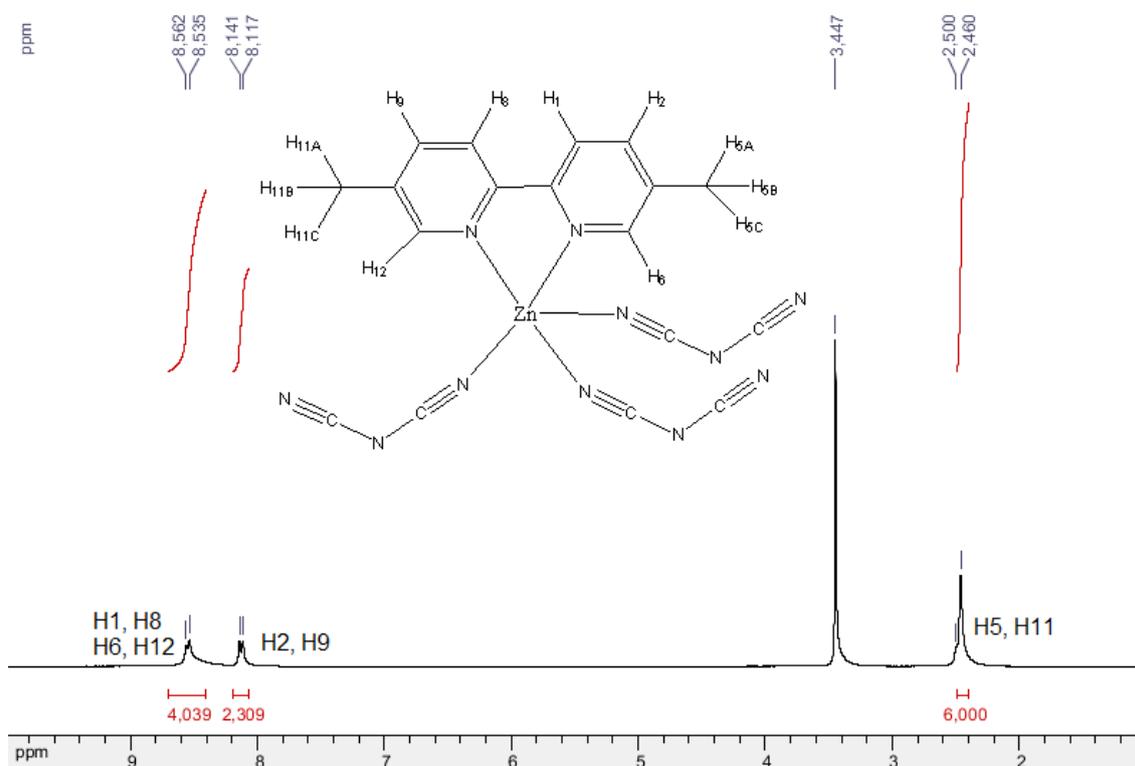


Figura 18- Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **Zndcadmpy**.

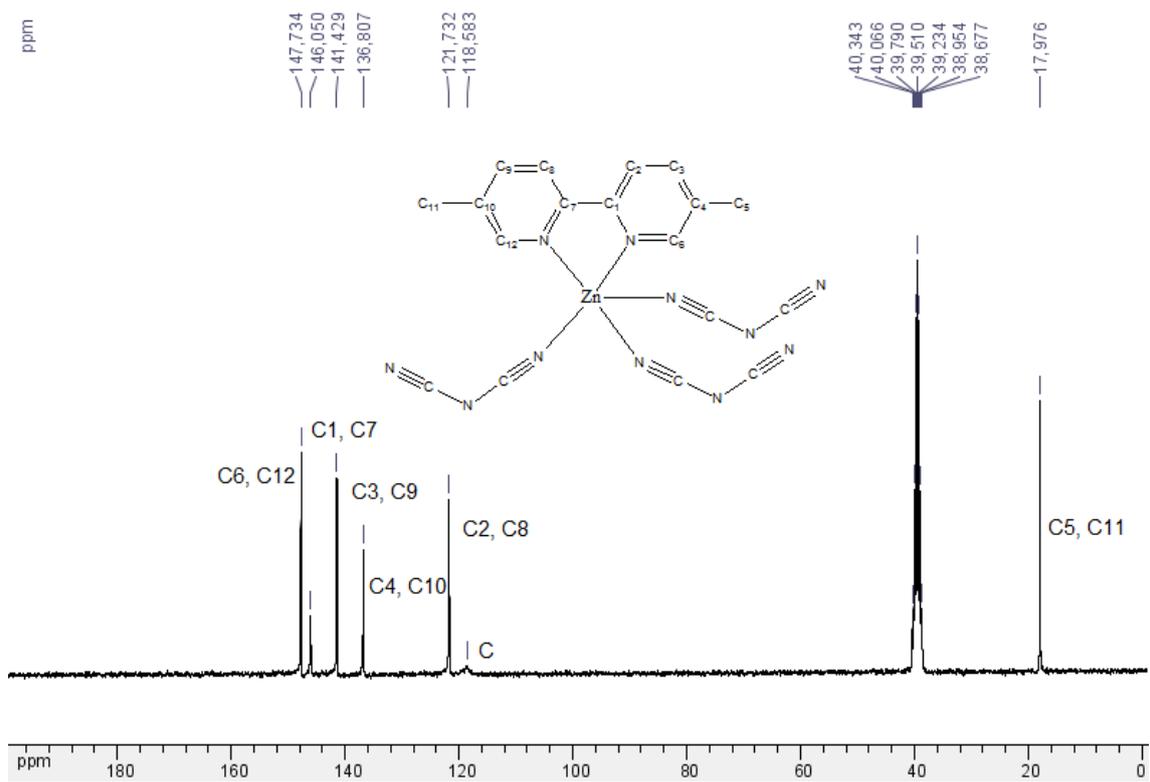


Figura 19-Espectro de RMN de ^{13}C (300 MHz, $DMSO-d_6$) do composto **Zn₂cadmpy**.

3.3- ESTRUTURA CRISTALINA DOS POLÍMEROS MDCADMDPY

Tabela 2-Dados cristalográficos dos polímeros **Mndcadmpy**, **Codcadmpy** e **Nidcadmpy**.

Composto	Mndcadmpy	Codcadmpy	Nidcadmpy
Fórmula	C ₁₆ H ₁₂ Mn N ₈	C ₁₆ H ₁₂ Co N ₈	C ₁₆ H ₁₂ Ni N ₈
Peso Molecular /g mol ⁻¹	371,28	375,27	375,05
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Grupo Espacial	C2/c	Pccn	Pccn
a /Å	7,2493(4)	8,1533(3)	8,1716(2)
b /Å	16,8151(6)	12,4592(5)	12,3047(2)
c /Å	13,8895(6)	17,8938(6)	17,6924(4)
α /°	90,00	90,00	90,00
β /°	96,875(5)	90,00	90,00
γ /°	90,00	90,00	90,00
V /Å ³	1680,92(13)	1817,72(12)	1778,95(7)
Z	4	4	4
Tamanho do cristal /mm	0,300 x 0,088 x 0,082	0,270 x 0,103 x 0,088	0,605x 0,260x 0,154
d _{calc} /g cm ⁻³	1,467	1,371	1,400
μ(Mo Kα) /cm ⁻¹	0,802	0,959	1,106
Fator de transmissão (min/max)	0,922/1,000	0,952/0,979	0,872/1,000
Reflections medidas/únicas	5659 / 1723	11605 /1870	76216 /1825
Reflexões Observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	1356	1370	1416
Nº de parâmetros refinados	115	115	115
R	0,0419	0,0421	0,0367
wR	0,1061	0,1053	0,0949
S	1,048	1,078	1,107
RMS /eÅ ⁻³	0,073	0,061	0,061

Z = número de moléculas presentes na célula unitária; I_o= intensidade observada; σ = erro da medida de intensidade.

$$R = \frac{\sum F_o^2 - k \sum F_c^2}{\sum F_o^2} \quad wR = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2}{\sum wF_o^4} \right]^{1/2} \quad S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2}{(\sum I_o - np)^2} \right]^{1/2} \quad w = \frac{1}{[\sigma_o^2 + (C_2 * I_o)^2]}$$

Tabela 3- Dados cristalográficos dos polímeros **Cudcadmdpy** e **Znccadmdpy**.

Composto	Cudcadmdpy	Znccadmdpy
Fórmula	C ₁₆ H ₁₂ Cu N ₈	C ₁₆ H ₁₂ Zn N ₈
Peso Molecular /g mol ⁻¹	379,88	381,71
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	P-1
a /Å	7,5802(3)	7,5469(3)
b /Å	23,7578(6)	9,3700(3)
c /Å	9,4502(3)	12,8380(4)
α /°	90,00	101,219(3)
β /°	105,751(3)	102,340(3)
γ /°	90,00	104,515(3)
V /Å ³	1637,97(9)	828,47(5)
Z	4	2
Tamanho do cristal /mm	0,264 x 0,176 x 0,015	0,315 x 0,259 x 0,066
d _{calc} /g cm ⁻³	1,540	1,530
μ(Mo Kα) /cm ⁻¹	1,609	1,499
Fator de transmissão (min/max)	0,728 / 0,976	0,954 / 1,000
Reflections medidas/únicas	31296 / 2853	18030 / 3384
Reflexões Observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	2238	2617
Nº de parâmetros refinados	227	226
R	0,0402	0,0452
wR	0,0874	0,0985
S	1,064	1,067
RMS /eÅ ⁻³	0,059	0,072

Z = número de moléculas presentes na célula unitária; I_o = intensidade observada; σ = erro da medida de intensidade.

$$R = \frac{\sum F_o^2 - kF_c^2}{\sum F_o^2} \quad wR = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2}{\sum wF_o^4} \right]^{1/2} \quad S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2}{(r_o - np)^{1/2}} \right] \quad w = \frac{1}{[\sigma_o^2 + (C_2 * I_o)^2]}$$

3.3.1- Estrutura cristalina do polímero **Mndcadmdpy**

A análise de difração de raios X por monocristal revela que o composto **Mndcadmdpy** é um polímero unidimensional e os dados e parâmetros cristalográficos deste composto são apresentados na Tabela 2. A Figura 20 mostra o fragmento da estrutura cristalina deste composto. O sítio metálico está coordenado a dois átomos de nitrogênio N1 e N1ⁱ do ligante **dmdpy** e a quatro do ligante **dca** (N2, N2ⁱ, N4ⁱⁱ e N4ⁱⁱⁱ), adotando uma geometria octaédrica distorcida conforme evidenciado pelos comprimentos e ângulos de ligação exibidos na Tabela 4.

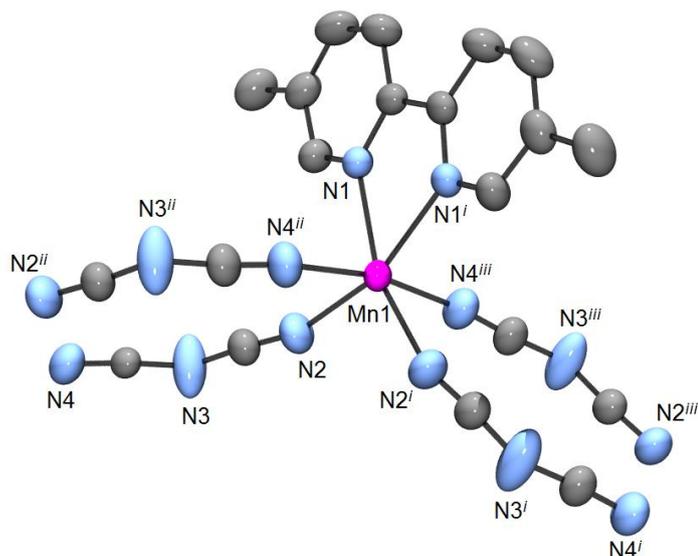


Figura 20- Fragmento da estrutura cristalina do composto **Mndcadmdp**. Códigos de simetria: *i*(1-x, y, 1,5-z); *ii*(1-x, 1-y, 1-z) e *iii*(x, 1-y, 0,5+z). Elipsóides a 50% de probabilidade.

Tabela 4- Principais distâncias e ângulos de ligação no composto **Mndcadmdp**.

Distância / Å		Ângulo / °	
Mn1-N1	2,295(2)	N1 ⁱ -Mn1-N2 ⁱ	91,61(8)
Mn1-N2	2,198(3)	N1-Mn1-N1 ⁱ	71,83(7)
Mn1-N1 ⁱ	2,295(2)	N1-Mn1-N2 ⁱ	162,50(8)
Mn1-N2 ⁱ	2,198(3)	N1-Mn1-N4 ⁱⁱ	96,58(8)
Mn1-N4 ⁱⁱ	2,224(3)	N1-Mn1-N4 ⁱⁱⁱ	91,86(8)
Mn1-N4 ⁱⁱⁱ	2,224(3)	N2-Mn1-N2 ⁱ	105,38(9)
Mn1...Mn1 ⁱⁱ	7,590(4)	N2 ⁱ -Mn1-N4 ⁱⁱⁱ	84,30(10)
		N2 ⁱ -Mn1-N4 ⁱⁱ	89,39(10)
		N4 ⁱⁱ -Mn1-N4 ⁱⁱⁱ	169,59(9)
		Mn1-N3-Mn1 ⁱⁱ	111,95(6)

O ligante **dmdp** está coordenado ao metal de modo bidentado quelato formando um anel estável de cinco membros e o ângulo entre N1-Mn-N1ⁱ é 71,83(7)°. Já o ligante **dca** está coordenado ao sítio metálico de modo bidentado em ponte $\mu_{1,5}$. Como já foi dito, este composto é um polímero de coordenação 1D e a extensão da cadeia por ligações metal-ligante (Figura 21) se dá através de pontes duplas entre o ligante **dca** e os íons de Mn²⁺.

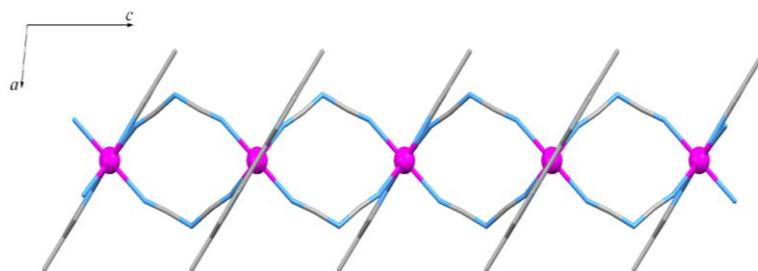


Figura 21- Extensão da cadeia ao longo do eixo cristalográfico *c*.

O arranjo supramolecular é formado por fracas interações π entre os anéis piridínicos do ligante **dmdpy** (Figura 22) sendo a distância centróide-centróide de 4,24(2)Å.

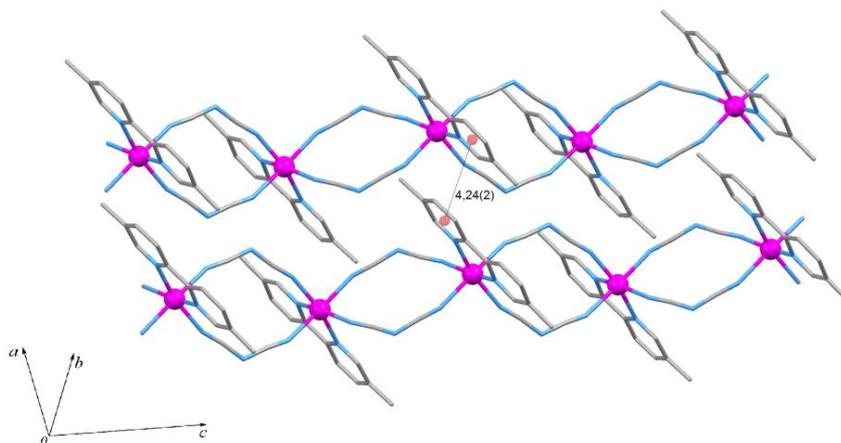


Figura 22- Arranjo 2D formado por fracas interações π .

3.3.2- Estruturas cristalinas dos polímeros **Codcadmdpy** e **Nidcadmdpy**

A Figura 23 mostra o fragmento da estrutura cristalina destes compostos, que são polímeros de coordenação bidimensionais que se cristalizaram no sistema ortorrômbico com grupo espacial Pccn e os demais dados cristalográficos estão exibidos na Tabela 3. Os sítios metálicos estão coordenados a dois átomos de nitrogênio N1 e N1ⁱ do ligante **dmdpy** e a outros quatro de nitrogênio N2, N2ⁱ, N3ⁱⁱ e N3ⁱⁱⁱ do ligante **dca** envolvidos em uma geometria octaédrica distorcida conforme podemos notar através das distâncias e ângulos de ligação mostrados na Tabela 5.

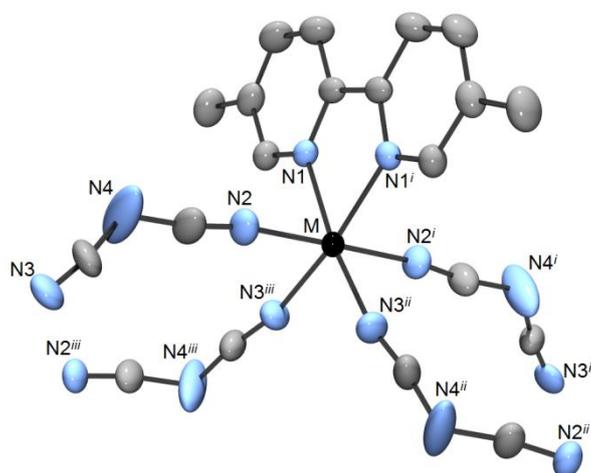


Figura 23-Fragmento da estrutura cristalina dos compostos **Codcadmdpy** e **Nidcadmdpy** ($M = \text{Co}^{2+}$ ou Ni^{2+}). Códigos de simetria: $i(0,5-x,0,5-y,z)$; $ii(1-x,0,5+y,0,5-z)$ e $iii(-0,5+x,-y,0,5-z)$. Elipsóides a 30% de probabilidade.

Como podemos notar os polímeros **Codcadmdpy** e **Nidcadmdpy** são isomorfos, pois apresentam a mesma estrutura e mesmos parâmetros cristalográficos.

Tabela 5- Principais distâncias e ângulos de ligação nos compostos **Codcadmdpy** e **Nidcadmdpy**.

Codcadmdpy		Nidcadmdpy	
Distância / Å	Ângulo / °	Distância / Å	Ângulo / °
Co1-N1	2,142(2)	Ni1-N1	2,092(2)
Co1-N2	2,114(2)	Ni1-N2	2,075(2)
Co1-N3	2,095(3)	Ni1-N3ⁱⁱ	2,062(3)
Co1-N1ⁱ	2,142(2)	Ni1-N1ⁱ	2,092(2)
Co1-N2ⁱ	2,114(2)	Ni1-N2ⁱ	2,075(2)
Co1-N3ⁱⁱ	2,095(3)	Ni1-N3ⁱⁱⁱ	2,062(3)
Co1...Co1ⁱⁱⁱ	8,102(4)	Ni1...Ni1ⁱⁱⁱ	8,035(2)
	N1-Co1-N2		N1-Ni1-N2
	89,41(10)		90,82(9)
	N1-Co1-N3ⁱⁱⁱ		N1-Ni1-N3ⁱⁱ
	95,01(10)		94,51(10)
	N1-Co1-N1ⁱ		N1-Ni1-N1ⁱ
	76,27(9)		78,14(9)
	N1ⁱ-Co1-N2		N1ⁱ-Ni1-N2
	91,06(10)		89,70(9)
	N1ⁱ-Co1-N3ⁱⁱⁱ		N1-Ni1-N3ⁱⁱⁱ
	171,23(10)		172,57(10)
	N2-Co1-N3ⁱⁱⁱ		N2-Ni1-N3ⁱⁱ
	87,96(10)		91,52(10)
	N2-Co1-N2ⁱ		N2-Ni1-N2ⁱ
	179,40(11)		179,33(10)
	N2ⁱ-Co1-N3ⁱⁱⁱ		N2-Ni1-N3ⁱⁱⁱ
	91,63(10)		88,02(10)
	N3ⁱⁱ-Co1-N3ⁱⁱⁱ		N3ⁱⁱ-Ni1-N3ⁱⁱⁱ
	93,74(11)		92,86(11)
	Co1-N4ⁱ-Co1ⁱⁱⁱ		Ni1-N4-Ni1ⁱⁱⁱ
	129,2(1)		129,1(1)

O ligante **dmdpy** está coordenado aos metais de modo bidentado quelato, enquanto o ligante **dca** está coordenado de modo bidentado em ponte $\mu_{1,5}$. Através de ligações **M-dca** estes compostos se estendem em duas direções formando uma rede polimérica 2D conforme pode ser visualizado na Figura 24, onde os sítios metálicos de Co^{2+} ou Ni^{2+} são representados por esferas pretas. Considerando os sítios metálicos como nós e os ligantes **dca** como conectores, a descrição topológica destas redes na notação matemática de Wells é $(4,4)$, ou seja, o menor caminho fechado apresenta 4 nós e estes nós são tetraconectados.

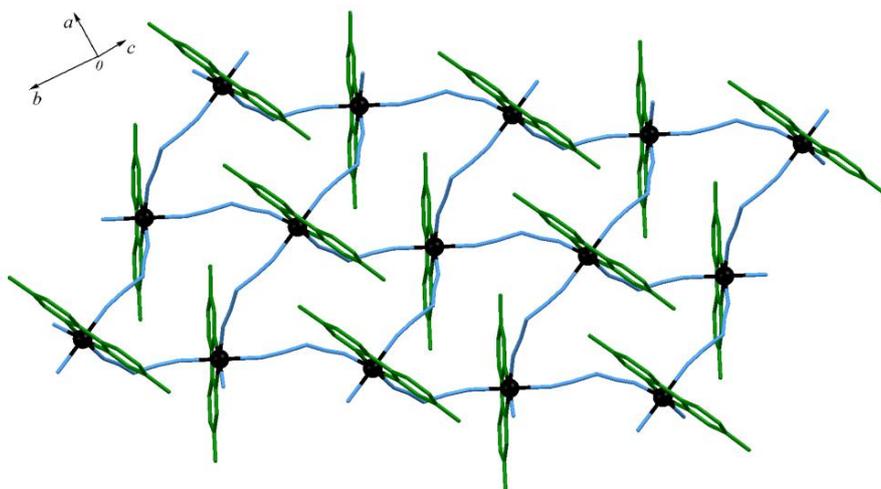


Figura 24-Rede 2D dos compostos **Codcadmdpy** e **Nidcadmdpy**.

Dentre as interações responsáveis pelo empacotamento cristalino nestes compostos podemos destacar as interações do tipo $\text{CH}\cdots\pi$ (Figura 25) entre um dos átomos de hidrogênio do grupo metil do ligante **dmdpy** e o anel piridínico de outro ligante **dmdpy**. Para o composto **Codcadmdpy** esta distância é de 2,895(2) Å e para o **Nidcadmdpy** é 2,852(4) Å.

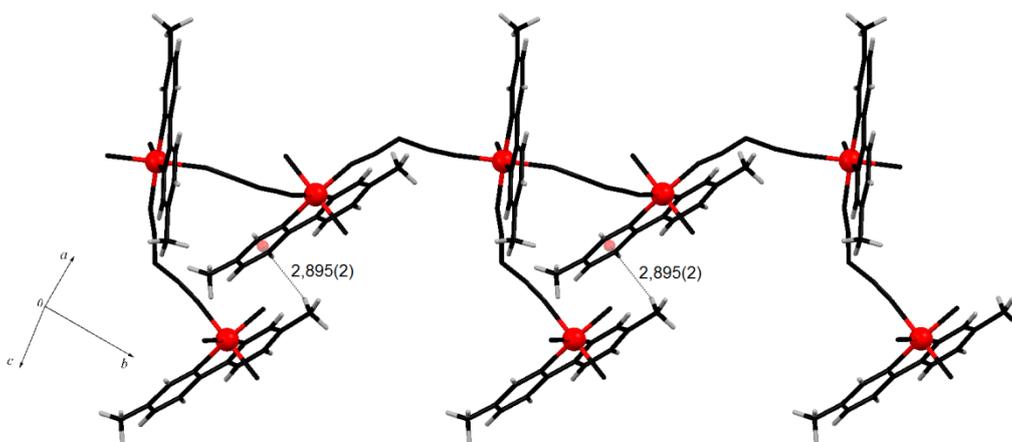


Figura 25-Interações $\text{CH}\cdots\pi$ na rede do composto **Codcadmdpy**.

3.3.3- Estruturas cristalinas dos polímeros **Cudcadmdpy** e **Zndcadmdpy**

As estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X por monocristal dos compostos **Cudcadmdpy** e **Zndcadmdpy** são exibidas na Figura 26, sendo ambos os complexos polímeros de coordenação unidimensionais. O composto **Cudcadmdpy** se cristalizou no sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/c$, já o composto **Zndcadmdpy** se cristalizou no sistema triclinico com grupo espacial P-1. Os demais

dados cristalográficos estão na Tabela 3. Os sítios de Cu^{2+} e Zn^{2+} se encontram pentacoordenados a dois átomos de nitrogênio piridínicos do ligante **dmdpy** N1 e N2 e a outros três do ligante **dca** N3, N4 e N5. Para se confirmar a geometria exata dos metais Cu1 e Zn1 foram calculados os índices de trigonalidade ($\tau = (\beta - \alpha)/60$), onde β é o maior ângulo basal e α é o segundo em magnitude; $\tau = 0$ e 1 representam as geometrias pirâmide de base quadrada perfeita e bipirâmide trigonal, respectivamente.⁴⁷ Os valores obtidos foram $\tau_{\text{Cu}} = 0,02$ e $\tau_{\text{Zn}} = 0,03$ e indicam que ambos os sítios estão envolvidos em uma geometria pirâmide de base quadrada levemente distorcida. Na Tabela 6 estão resumidos os principais ângulos e distâncias de ligação destes compostos.

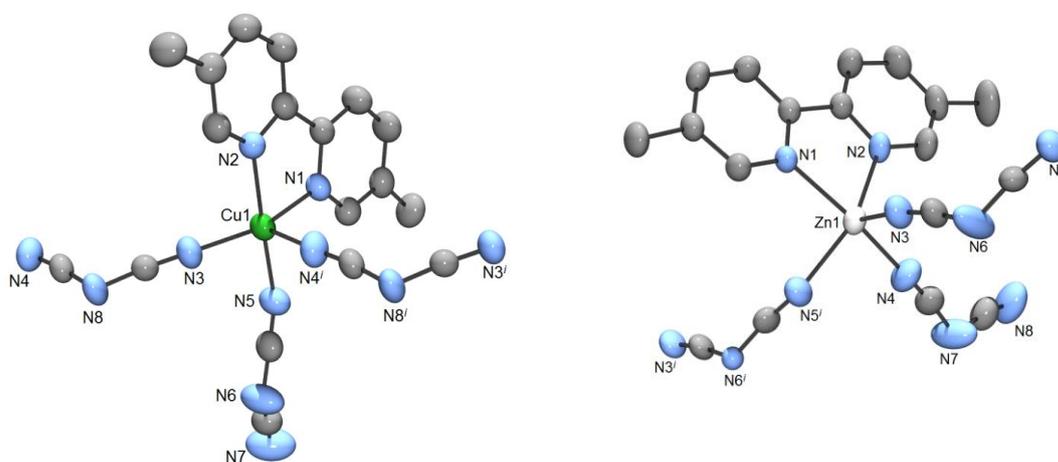


Figura 26-Fragmentos das estruturas cristalinas dos compostos **Cudcadmdpy** e **Zndcadmdpy**. Código de simetria: $i(-1+x, y, z)$. Elipsóides a 50% de probabilidade.

Como já era de se esperar, o ligante **dmdpy** está coordenado de modo bidentado quelato formando um anel estável de cinco membros e o ângulo entre N1-M-N2 é de $80,49(10)^\circ$ e $76,55(10)^\circ$ para os compostos **Cudcadmdpy** e **Zndcadmdpy** respectivamente.

Tabela 6- Principais distâncias e ângulos de ligação nos compostos **Cudcadmpy** e **Zndcadmpy**.

Cudcadmpy				Zndcadmpy			
Distância/Å	Ângulo/°			Distância/Å	Ângulo/°		
Cu1-N5	1,975(3)	N5 -Cu1-N3	91,01(12)	Zn1-N1	2,117(3)	N1-Zn1-N2	76,55(10)
Cu1-N3	1,986(3)	N5-Cu1-N2	173,28(11)	Zn1-N2	2,140(3)	N1-Zn1-N3	103,36(13)
Cu1-N2	2,007(2)	N3-Cu1- N2	93,02(11)	Zn1-N3	2,014(3)	N1-Zn1-N4	154,59(14)
Cu1-N1	2,017(2)	N5-Cu1-N1	93,93(11)	Zn1-N4	2,041(4)	N1-Zn1-N5ⁱ	89,25(12)
Cu1-N4ⁱ	2,261(3)	N3-Cu1-N1	159,86(11)	Zn1-N5ⁱ	2,086(4)	N2-Zn1-N3	105,62(12)
Cu1...Cu1ⁱ	7,580(7)	N2-Cu1-N1	80,49(10)	Zn1...Zn1ⁱ	7,547(7)	N2-Zn1-N4	91,13(13)
		N5-Cu1-N4ⁱ	94,47(11)			N2-Zn1-N5ⁱ	150,50(13)
		N3-Cu1-N4ⁱ	98,85(11)			N3-Zn1-N4	101,33(15)
		N2-Cu1-N4ⁱ	90,24(11)			N3-Zn1-N5ⁱ	102,74(13)
		N1-Cu1-N4ⁱ	100,21(11)			N4-Zn1-N5ⁱ	91,13(15)

O ligante **dca** está coordenado de dois modos, bidentado em ponte $\mu_{1,5}$ e monodentado. Através de ligações **M-dca** estes compostos se estendem ao longo do eixo cristalográfico *a* dando origem a uma cadeia polimérica 1D como mostrado na Figura 27 e na Figura 28.

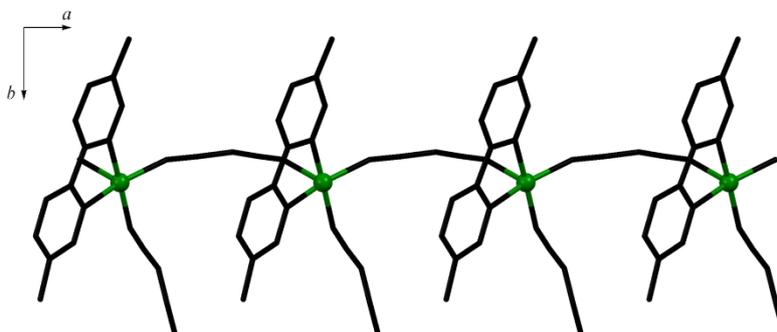


Figura 27-Extensão da cadeia por ligações Cu-dca do composto **Cudcadmpy**.

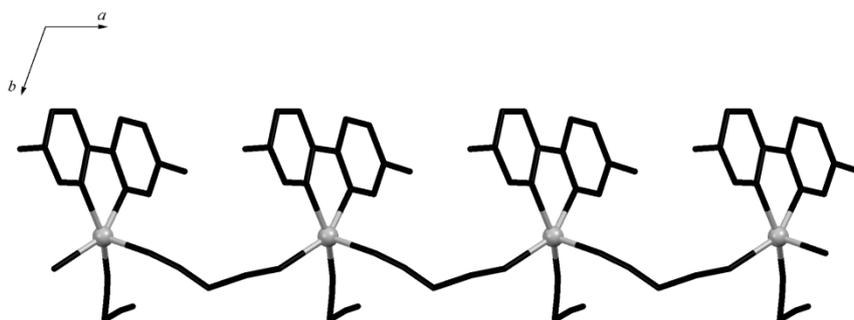


Figura 28-Extensão da cadeia por ligações Zn-dca do composto **Zndcadmpy**.

3.4-PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS POLÍMEROS **MDCADMDPY**

3.4.1 – Propriedades magnéticas do polímero **Mndcadmdpy**

Antes de discutirmos os dados das medidas magnéticas podemos inferir com base nos dados estruturais do composto, a natureza e magnitude das interações presentes. Observa-se na Figura 29 que a distância entre dois íons Mn^{2+} é grande (7,59(4) Å), indicando que provavelmente as interações existentes serão fracas. O ângulo entre Mn-N3-Mn é de 111,95(6)°, ou seja, não podemos esperar que haja uma superposição ortogonal entre os orbitais magnéticos (que é o caso para interações do tipo ferromagnéticas). Diante disso, podemos esperar a presença de interações antiferromagnéticas.

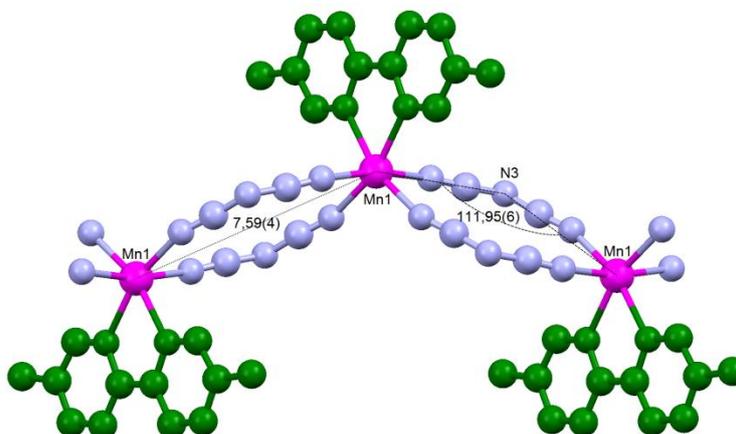


Figura 29-Distâncias e ângulos entre os centros magnéticos de Mn^{2+} .

As medidas magnéticas do composto **Mndcadmdpy**, representadas na forma do produto de $\chi_M T$ versus T e χ_M^{-1} versus T são mostradas na Figura 30. O valor de $\chi_M T$ à temperatura de 300 K é 4,36 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, próximo do valor calculado para o íon Mn^{2+} isolado com spin 5/2 e $g = 2$ (4,32 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$). Resfriando-se a amostra, o valor de $\chi_M T$ diminui até o mínimo de 1,65 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 2 K. Outra observação que pode ser feita é que o valor de χ_M^{-1} segue a lei de Curie-Weiss no intervalo de temperatura de 100 a 291 K com valor de $C = 4,33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ e $\theta = -1,31 \text{ K}$. O ajuste dos dados no gráfico do χ^{-1} por T geralmente é feito no intervalo de temperaturas mais altas por causa da tendência térmica para a orientação aleatória dos momentos magnéticos e a capacidade do campo em forçar o alinhamento destes momentos. Estes dados sugerem a

presença de interações antiferromagnéticas fracas entre os íons de Mn^{2+} através das pontes duplas feitas pelo ligante **dca**, conforme discutido anteriormente.

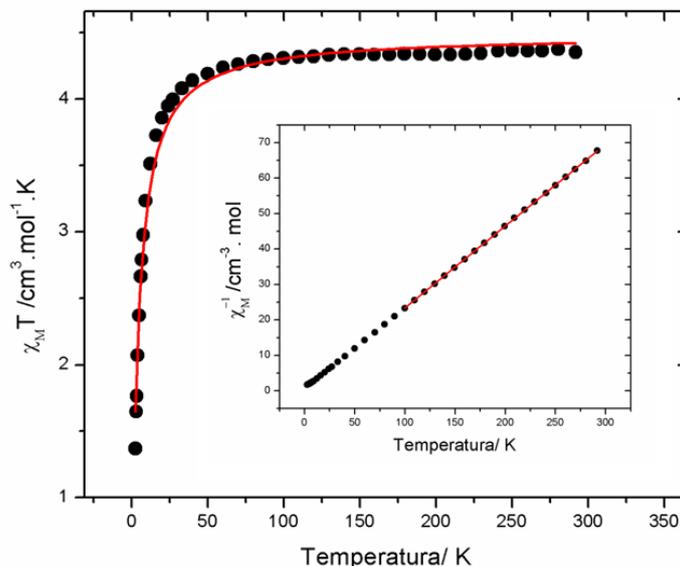


Figura 30-Dependência do produto $\chi_M T$ e χ_M^{-1} em função de T para o composto **Mndcadmdpy**.

Com o objetivo de se obter a magnitude dessas interações utilizou-se uma equação para ajustar os dados experimentais a uma curva calculada. Para cada caso, devemos levar em consideração a nuclearidade dos sistemas (monomérico, dimérico ou cadeia). No caso do composto **Mndcadmdpy** foi feito primeiramente um ajuste considerando uma equação que descreve a interação magnética isotrópica entre os íons de Mn^{2+} em uma cadeia, visto que este composto é um polímero 1D. Entretanto, devido a grande distância entre os íons Mn^{2+} , um melhor ajuste foi obtido utilizando-se a lei de Curie com aproximação do campo molecular para centros magnéticos com $S = 5/2$ (equação 25)⁶³:

$$\chi_m = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} S(S+1) \quad \chi_m^{MF} = \frac{\chi_m}{1 - zJ' \chi_m} \quad (25)$$

Onde zJ' representa a interação magnética entre vizinhos próximos.

O melhor ajuste dos dados experimentais (linha cheia na Figura 30) foi obtido com $zJ' = -0.65 \text{ cm}^{-1}$ e $g = 2.02$. Como se pode notar o valor da constante de troca é bem pequeno indicando que as interações antiferromagnéticas presentes neste composto são fracas, conforme evidenciado pela constante de Weiss.

3.4.2-Propriedades magnéticas do polímero **Codcadmdpy**

De forma semelhante ao composto anterior, podemos visualizar na Figura 31 que a distância entre os centros de Co^{2+} e o ângulo Co1-N4-Co1 sugerem a existência de fracas interações antiferromagnéticas.

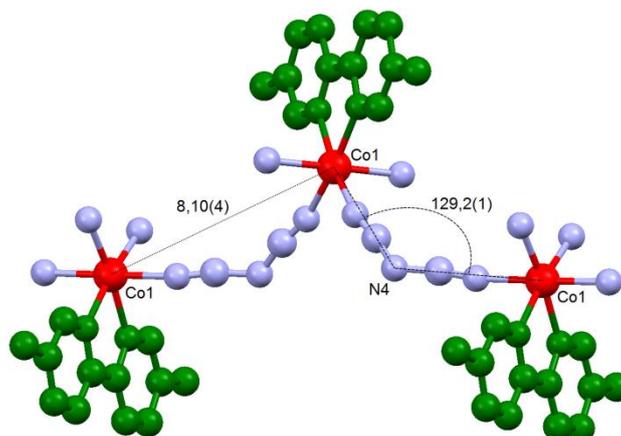


Figura 31-Distâncias e ângulos entre os centros magnéticos de Co^{2+} .

A dependência do produto $\chi_{\text{M}}T$ em relação à temperatura é mostrada na Figura 32. Observa-se que o valor de $\chi_{\text{M}}T$ a 290 K ($3,34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) é bem maior do que valor calculado considerando apenas a contribuição “spin-only” para um íon com $S = 3/2$ ($\chi_{\text{M}}T = 1,87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) indicando que existe uma importante contribuição spin-órbita, que é característica deste íon.

O valor de $\chi_{\text{M}}T$ decresce continuamente com a diminuição da temperatura, chegando a um valor mínimo de $2,03 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K. Podemos notar no *inset* da Figura 29, que o valor de χ_{M}^{-1} segue a lei Curie-Weiss no intervalo de 100 a 290 K com $C = 3,42 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ e $\theta = -4,62 \text{ K}$. A dependência do produto $\chi_{\text{M}}T$ com relação à temperatura juntamente com o valor negativo da constante de Weiss indicam a existência de interações antiferromagnéticas entre os íons Co^{2+} .

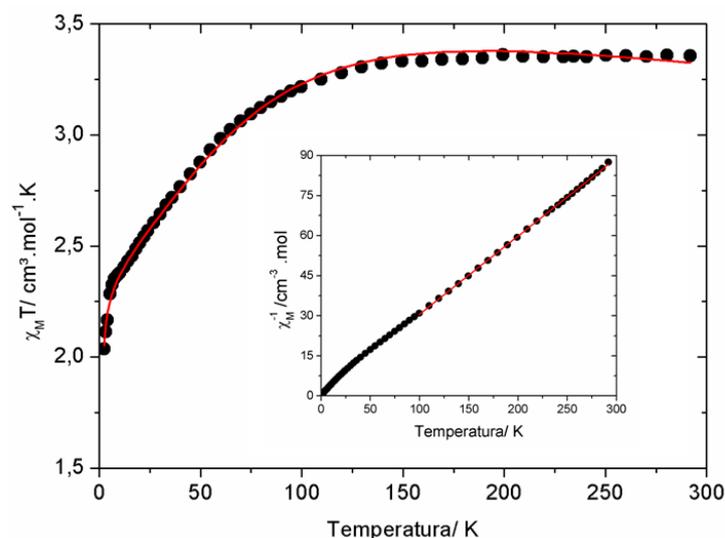


Figura 32- Dependência do produto $\chi_M T$ e χ_M^{-1} em função de T para o composto **Codcadmdpy**.

O íon Co^{2+} pode apresentar importantes peculiaridades nas propriedades magnéticas devido à contribuição orbital para o momento magnético total do composto. Se o spin do estado fundamental é $S \geq 1$, este estado pode se desdobrar em campo zero (zero-field splitting - ZFS). Este desdobramento surge a partir do acoplamento do estado fundamental com estados excitados via acoplamento spin-órbita. Muitas vezes, os efeitos de acoplamento spin-órbita ocorrem em conjunção com os efeitos de uma distorção de baixa simetria estrutural.⁶⁴

O efeito ZFS provoca a anisotropia magnética. Podemos dizer que esta anisotropia consiste no fato de um determinado sítio metálico apresentar um eixo preferencial de magnetização. Devido ao fato das funções de onda atômicas dos íons magnéticos muitas vezes não serem esféricas (tipo *d* nos metais de transição e principalmente *f* em íons de metais de terras raras), estas procuram se acomodar segundo o campo elétrico cristalino no sítio em que se encontra. Como decorrência disto existem eixos preferenciais ao longo dos quais os momentos magnéticos se alinham, chamados de eixos de fácil magnetização.⁵⁴

Em um campo octaédrico, um íon Co^{2+} isolado apresenta um estado fundamental ${}^4T_{1g}$ e pode-se esperar um comportamento magnético consistente com $S = 3/2$, com uma forte contribuição orbital a temperaturas elevadas. Quando há distorções da simetria octaédrica (O_h), a degenerescência do estado ${}^4T_{1g}$ é diminuída. Se a distorção é tetragonal (D_{4h}), o termo ${}^4A_{2g}$ torna-se o estado fundamental (Figura 33).

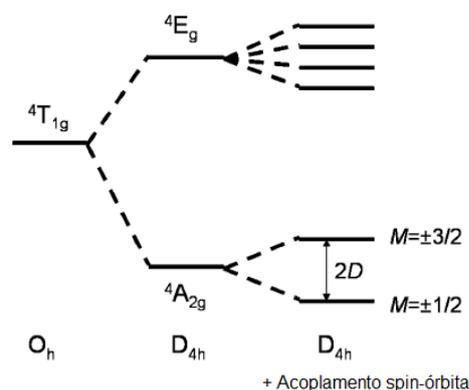


Figura 33-Efeito combinado da distorção tetragonal e do acoplamento spin-órbita nos níveis de energia de um íon Co^{2+} com spin alto.⁶⁴

A consideração do efeito do acoplamento spin-órbita sobre estes níveis resulta em seis dupletos de Kramers, com um estado fundamental $M = \pm 1/2$ e o primeiro estado excitado $M = \pm 3/2$. Quando a separação entre o estado ${}^4A_{2g}$ e o estado ${}^4E_{1g}$ é grande o suficiente, somente os dois dupletos de Kramers a partir de ${}^4A_{2g}$ com energias mais baixas são populados. A separação ($2D$) entre o estado fundamental $M = \pm 1/2$ e o primeiro estado excitado $M = \pm 3/2$ pode ser considerada como uma divisão a campo zero do estado quarteto. O momento orbital tem sido incorporado, em parte, em D que é o parâmetro axial ZFS.⁶⁴

Com o objetivo de se ajustar uma curva teórica aos dados experimentais utilizou-se uma equação na qual, os níveis de energia foram obtidos a partir de uma matriz de diagonalização do Hamiltoniano de spin (H)⁶⁵ (equação 26):

$$\hat{H}^s = \hbar^{-2} \left[D \left(\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2 / 3 \right) \right] + \hbar^{-1} \mu_B (\vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) \quad (26)$$

Onde $\hbar =$ constante de Plank/ 2π , $D =$ parâmetro axial ZFS, $S =$ momento magnético de spin, $\mu_B =$ magnéton de Bohr, $\vec{B} =$ vetor campo magnético e $\vec{g} =$ tensor g .

Estes cálculos foram realizados utilizando-se o programa MagProp, disponível no software DAVE⁶⁶. A fim de se quantificar as interações entre os centros de Co^{2+} foi levada em consideração a aproximação do campo médio. Os parâmetros com os quais se obteve o melhor ajuste foram: $g = 2,88$; $D = 95,37 \text{ cm}^{-1}$ e $\lambda = -0,11 \text{ emu mol}^{-1}$. A relação entre a interação magnética intermolecular zJ' e λ é dada pela equação 27⁶⁷:

$$\lambda = \frac{2zJ'}{Ng^2\mu_B^2} \quad (27)$$

O valor calculado de zJ' é $-0,08 \text{ cm}^{-1}$, confirmando um fraco acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos como observado no composto **Mndcadmdpy**. No entanto, devido à maior distância entre os íons metálicos neste composto, as interações magnéticas são mais fracas do que as observadas no composto **Mndcadmdpy**, como se esperava.

Uma última observação que pode ser feita é que a diminuição do produto $\chi_M T$ com o resfriamento é também devida ao parâmetro D, pois os estados com $S = 1/2$ passam a ser populados. Desta forma, a baixas temperaturas, é possível descrever o comportamento de íons Co^{2+} considerando $S = 1/2$.⁶⁴

3.4.3-Propriedades magnéticas do polímero **Nidcadmdpy**

Assim como no composto **Codcadmdpy** através da análise dos dados estruturais espera-se a presença de fracas interações antiferromagnéticas.

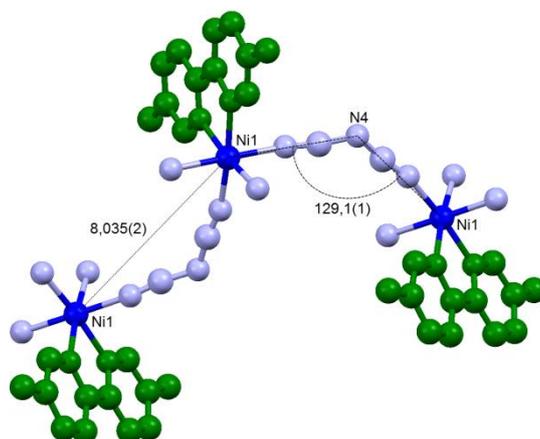


Figura 34- Distâncias e ângulos de ligação entre os centros magnéticos de Ni^{2+} .

Na Figura 35 são mostrados a dependência do produto $\chi_M T$ e χ_M^{-1} em relação à temperatura, observa-se que o valor de $\chi_M T$ em $228 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1,052 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) está próximo ao valor calculado para o íon Ni^{2+} livre com $S = 1$ e $g = 2$ ($1,000 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Com o resfriamento o valor de $\chi_M T$ diminui até o mínimo de $0,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K . O valor de χ_M^{-1} segue a lei de Curie-Weiss no intervalo de temperatura de 100 a 228 K com

valor de $C = 1,05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ e $\theta = -0,10 \text{ K}$. Estes dados indicam a presença de fracas interações antiferromagnéticas entre os sítios de Ni^{2+} “conduzidas” pelo **dca**.

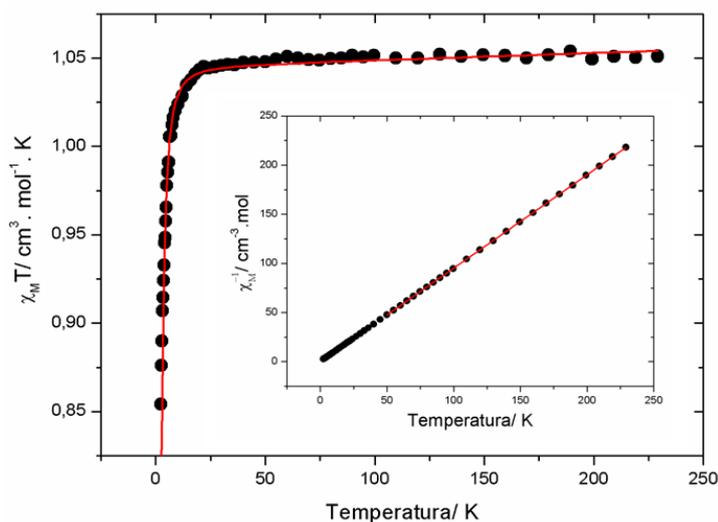


Figura 35- Dependência do produto de $\chi_M T$ e χ_M^{-1} em função de T para o composto **Nidcadmdpy**.

Da mesma forma que foi feita para o composto **Codcadmdpy** utilizou-se a equação 26 para se ajustar os dados experimentais a uma curva calculada. Os parâmetros com os quais se obteve o melhor ajuste foram: $g = 2,04$ e $D = 3,58 \text{ cm}^{-1}$. Através do valor de θ fica evidenciada a presença das fracas interações antiferromagnéticas como foi observado nos compostos anteriores.

3.4.4-Propriedades magnéticas do polímero **Cudcadmdpy**

Como se pode observar através da Figura 36, assim como nos compostos anteriores, a distância $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ e o ângulo Cu-N8-Cu sugerem a presença de fracas interações antiferromagnéticas.

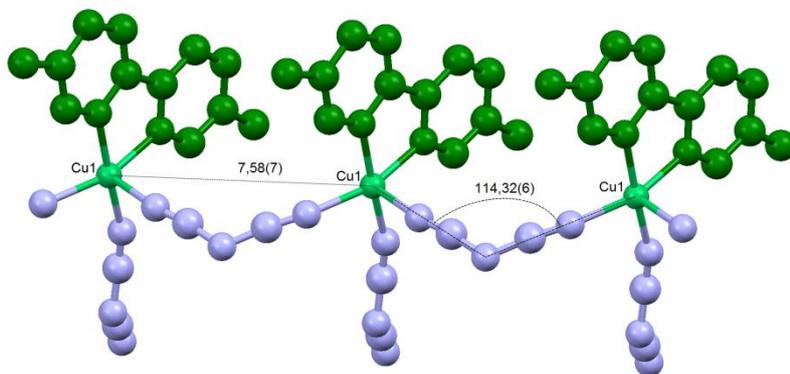


Figura 36- Distâncias e ângulos entre os centros magnéticos de Cu^{2+} .

A dependência da temperatura do produto $\chi_M T$ é apresentada na Figura 37. O valor experimental de $\chi_M T$ para o composto **Cudcadmdpy** a 290 K ($0,398 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) está próximo ao valor calculado para um íon com $S = 1/2$ e $g = 2,00$ ($0,375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Este valor sofre pouca variação na faixa de 290 a 20 K indicando um comportamento paramagnético neste intervalo de temperatura. O aumento de $\chi_M T$ no intervalo de temperatura de 18-8 K sugere a presença de uma fraca interação ferromagnética, porém na região de 7-4 K é observada uma diminuição deste valor indicando a presença de interações antiferromagnéticas entre os íons Cu^{2+} . O inverso da suscetibilidade em função da temperatura pode ser descrito pela lei de Curie-Weiss com $C = 0,39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ e $\theta = -1,13 \text{ K}$. O valor negativo da constante Weiss indica que as fracas interações antiferromagnéticas predominam. Devido ao comportamento praticamente paramagnético até 20 K, os dados magnéticos não foram ajustados como nos compostos anteriores.

Diante dos resultados obtidos através das medidas de magnetização da série de compostos **Mdcadmdpy** fica confirmada a pouca habilidade do ligante **dca** em mediar interações magnéticas entre os portadores de spin quando adota o modo de coordenação em ponte $\mu_{1,5}$.

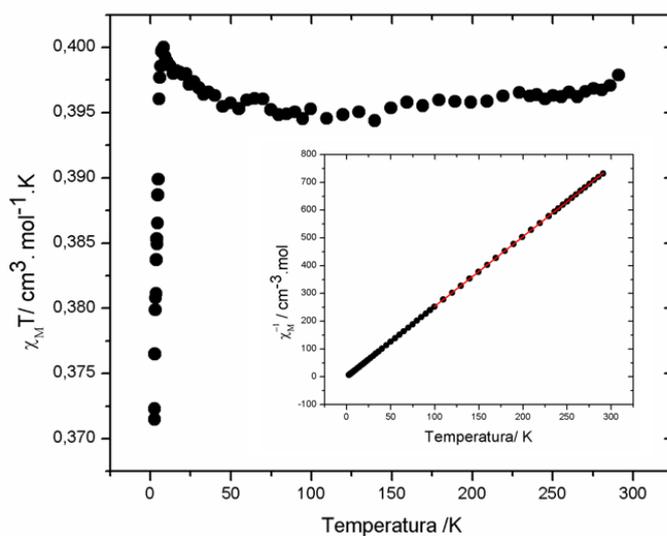


Figura 37-Dependência do produto $\chi_M T$ e χ_M^{-1} em função de T para o composto **Cudcadmdpy**.

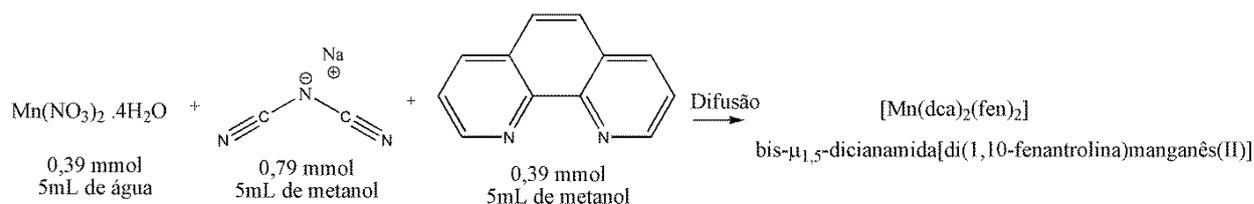
4-SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTRUTURA CRISTALINA DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO MDCAFEN E ESPECTRO DE EPR DO COMPOSTO MnDCAFEN

Nesta seção serão descritos dois compostos de coordenação contendo Mn^{2+} e Cu^{2+} , o ânion **dca** e o ligante auxiliar **fen**. O complexo **Mndcafen** é inédito e foram feitos espectros de EPR para se investigar a simetria local do sítio de Mn^{2+} .

4.1- SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO MDCAFEN

Estas sínteses também foram feitas por difusão, sobre a solução aquosa contendo o sal metálico foi adicionada primeiramente uma solução metanólica de **dca** e em seguida uma solução metanólica de **fen** conforme mostrado nos esquemas abaixo.

4.1.1- Síntese do complexo $[Mn(dca)_2(fen)_2]$ (**Mndcafen**)



Esquema 8- Síntese do composto **Mndcafen**.

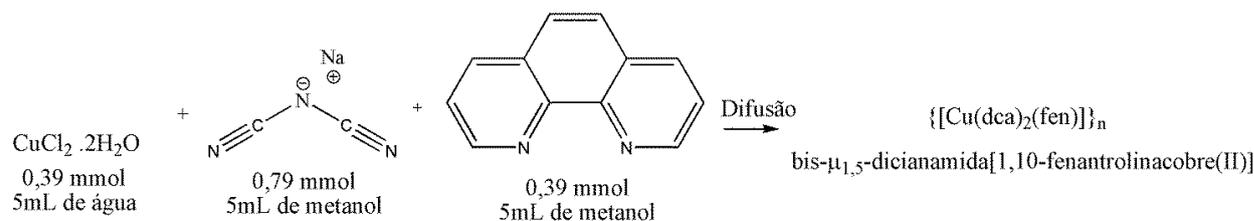
Um dia depois foram obtidos monocristais amarelos com rendimento de 40%.

Análise Elementar: Experimental: C, 57,5; H, 3,1; N, 28,7%.

Calculado: C, 61,4; H, 3,0; N, 25,6 % para $C_{28}H_{16}N_{10}Mn$.

IV (cm^{-1}): 3046(f), 2290(F), 2276(F), 2224(F), 2212(F), 2171(mF), 2154(mF), 1624(f), 1589(f), 1575(f), 1514(F), 1419(F), 1357(F), 1216(m), 1094(m), 911(f), 844(F), 778(m), 737(mF).

4.1.2- Síntese do polímero $\{[Cu(dca)_2(fen)]\}_n$ (**Cudcafen**)



Esquema 9- Síntese do composto **Cudcafen**.

Um dia depois foram obtidos monocristais azuis com rendimento de 80%. Para este composto não foram realizadas as análises elementar e térmica uma vez que ele já foi reportado pela literatura², desta forma, somente a análise estrutural será descrita.

4.2- CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO **MnDCAFEN**

4.2.1 – Análise vibracional do complexo **Mndcafen**

Tabela7-Tentativa de atribuição das principais bandas observadas nos espectros vibracionais de infravermelho do composto **Mndcafen** e seus ligantes (em cm^{-1}).

Atribuições / cm^{-1}	Mndcafen	fen	dca
$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$	3046f	3057m	-
$\nu\text{s}(\text{C}\equiv\text{N}) + \nu\text{s}(\text{C}\equiv\text{N})$	2290F 2276F	-	2286F
$\nu\text{s}(\text{C}\equiv\text{N})$	2224F 2212F	-	2232F
$\nu\text{s}(\text{C}\equiv\text{N})$	2171mF 2154mF	-	2179mF
$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$	1624f 1589f 1421F	1617m 1587m 1419mF	-
$\nu_{\text{anel carbocíclico}}$	1514F	1503F	-
$\nu\text{s}(\text{C-N})$	1357F	-	1343F
$\delta_{\text{anel py}}$	1094m	1090m	-
$\nu\text{s}(\text{C-N})$	911f	-	930F
γ_{CH}	768m 725F	778m 737mF	-

O espectro vibracional na região do IV deste complexo é mostrado na Figura 38 e os principais modos são exibidos na Tabela 7. Bandas características do ligante **dca** aparecem na região de 2290 a 2154 cm^{-1} onde é interessante destacar as bandas em 2276, 2224 e 2171 cm^{-1} atribuídas à soma dos modos de estiramento assimétrico e simétrico $\text{C}\equiv\text{N}$, estiramento assimétrico $\text{C}\equiv\text{N}$ e estiramento simétrico $\text{C}\equiv\text{N}$ respectivamente. Estas bandas foram deslocadas para menores números de onda quando comparadas com as do **dca** livre sugerindo que o modo de coordenação deste ligante ao sítio de Mn^{2+} foi monodentado. Em torno de 1357 cm^{-1} aparece uma banda que pode estar relacionada ao modo de estiramento assimétrico C-N do **dca** e a banda referente ao modo de estiramento simétrico C-N aparece em torno de 911 cm^{-1} . As bandas na região de 1624 a 1421 cm^{-1} caracterizam a presença do ligante **fen** na estrutura deste complexo, estas bandas podem ser atribuídas aos modos de estiramento CC/CN do anel piridínico do ligante **fen** bem como a presença de uma banda em 1514 cm^{-1} pode ser

associada ao modo de estiramento CC do anel carbocíclico do mesmo. Adicionalmente na região de 768 a 725 cm^{-1} aparecem bandas que podem estar relacionadas com modo γ_{CH} deste ligante. (ligante **fen** livre: $\nu_{\text{CC/CN}} = 1617$ e 1419 cm^{-1} ; $\nu_{\text{CC(anel carbocíclico)}} = 1503 \text{ cm}^{-1}$ e $\gamma_{\text{CH}} = 778$ e 734 cm^{-1}).⁶⁸

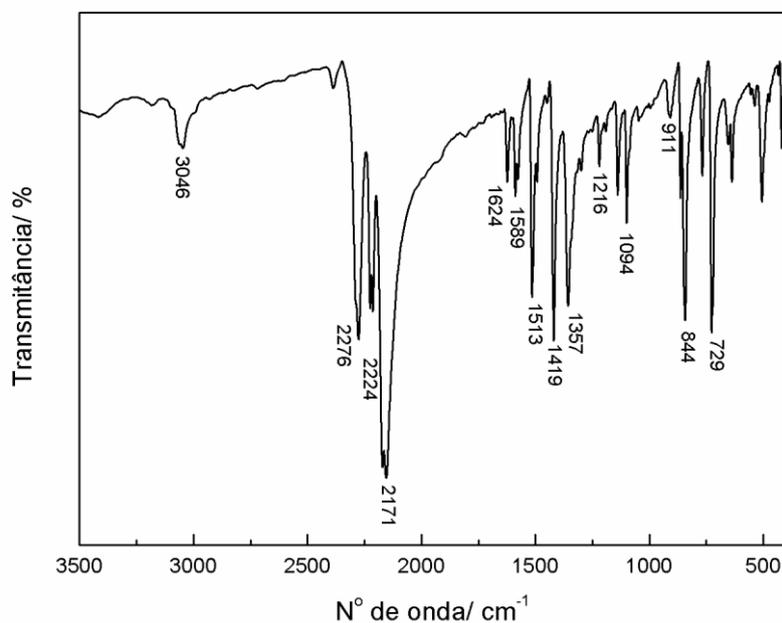


Figura 38-Espectro vibracional na região do IV do complexo **Mndcafen**.

4.2.2 – Análise térmica do complexo **Mndcafen**

A análise térmica deste composto é exibida na Figura 39, na qual através da curva TG podemos perceber que este composto apresenta estabilidade térmica até aproximadamente 230 °C. A curva TG apresenta somente um evento de perda de massa bem definido e a partir de 340 °C o composto perde massa continuamente. Desta forma, a perda total de massa sofrida pelo complexo foi atribuída a termodecomposição de dois ligantes **dca** e um ligante **fen** (calculado: 57,4%, observado: 54,1%). O resíduo de alta porcentagem (45,9%) em 850 °C indica que o composto **Mndcafen** não se decompôs completamente. Na curva DTA observa-se apenas um pico exotérmico em 323 °C referente ao primeiro evento de perda de massa.

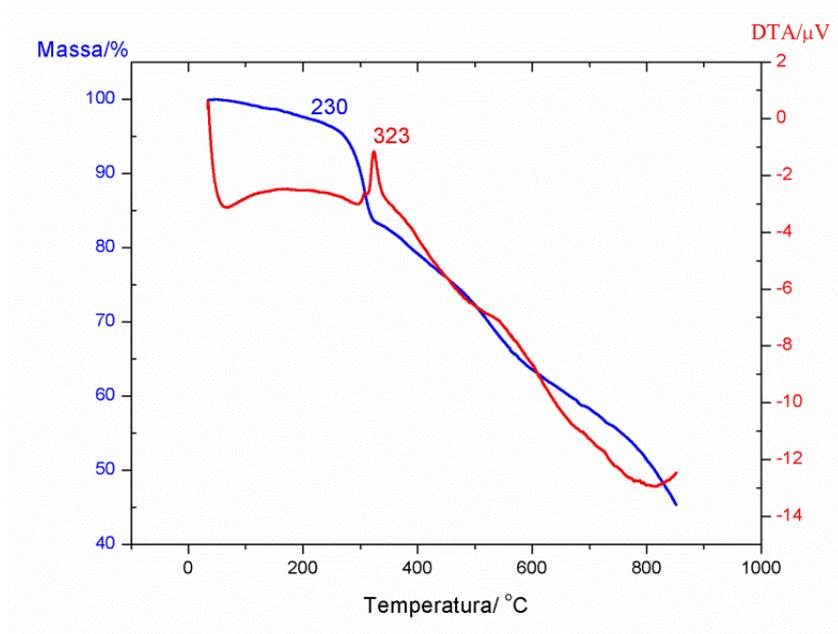


Figura 39-Análise térmica do composto **Mndcafen**.

4.3-ESTRUTURA CRISTALINA DOS COMPOSTOS **Mdcafen** e **Cudcafen**

Tabela 7- Dados cristalográficos dos compostos **Mndcafen** e **Cudcafen**.

Compostos	Mndcafen	Cudcafen
Fórmula	C ₂₈ H ₁₆ N ₁₀ Mn	C ₁₆ H ₈ N ₈ Cu
Peso Molecular /g mol ⁻¹	547,45	375,84
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a /Å	9,0713(4)	9,8402(4)
b /Å	14,4832(7)	11,2998(5)
c /Å	19,5808(7)	14,2349(5)
α /°	90,00	90,00
β /°	100,844(4)	100,976(4)
γ /°	90,00	90,00
V /Å ³	2526,6(2)	1553,9(1)
Z	4	4
Tamanho do cristal /mm	1,168x 0,374 x 0,068	0,867 x 0,159 x 0,017
d _{calc} /g cm ⁻³	1,439	1,607
μ(Mo Kα) /cm ⁻¹	0,562	1,422
Fator de transmissão (min/max)	0,705 / 1,000	0,745 / 1,000
Reflections medidas/únicas	27626 / 5163	28270 / 4067
Reflexões Observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	3606	2701
Nº de parâmetros refinados	354	226
R	0,0600	0,0483
wR	0,1486	0,1059
S	1,070	1,039
RMS /eÅ ⁻³	0,248	0,076

Z = número de moléculas presentes na célula unitária; I_o= intensidade observada; σ = erro da medida de intensidade.

$$R = \frac{\sum F_o^2 - kF_c^2}{\sum F_o^2} \quad wR = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2}{\sum wF_o^4} \right]^{1/2} \quad S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2}{(r_o - np)^2} \right] \quad w = \frac{1}{[\sigma_o^2 + (C_2 * I_o)^2]}$$

Ambos os compostos se cristalizaram no sistema monoclínico com grupo espacial P2₁/c e os demais dados cristalográficos estão resumidos na Tabela 7. Os fragmentos das estruturas cristalinas destes compostos são mostrados na Figura 40. Como podemos notar o sítio de manganês no composto **Mndcafen** está coordenado a quatro átomos de nitrogênio N1, N2, N3 e N4 do ligante **fen** e a dois átomos de nitrogênio N8 e N5 do **dca** envolvido em uma geometria octaédrica distorcida. Já o sítio de cobre no composto **Cudcafen** está coordenado a dois átomos de nitrogênio N1 e N2 do ligante **fen** e a três átomos de nitrogênio N3, N5 e N5ⁱ do ligante **dca** envolvido em uma geometria pirâmide de base quadrada conforme indicado pelo valor de τ = 0,01. Na Tabela 8 estão listados algumas distâncias e ângulos de ligação dos compostos **Mdcafen**.

CH15...N7, cujas distâncias são 2,711(4) e 2,529(4) Å, respectivamente, como mostrado na Figura 41.

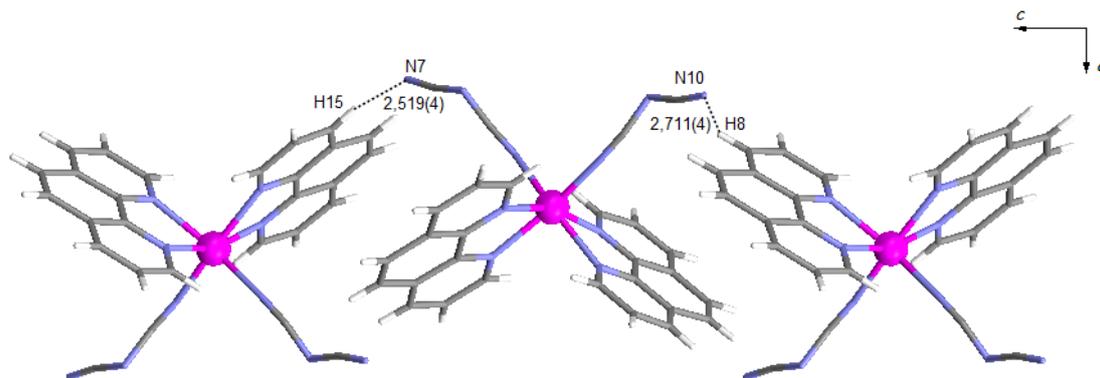


Figura 41- Ligações de hidrogênio ao longo do eixo *c* no composto **Mndcafén**.

Através de ligações Cu-dca o composto **Cudcafén** se estende ao longo do eixo cristalográfico *c* dando origem a um polímero de coordenação unidimensional exibido na Figura 42.

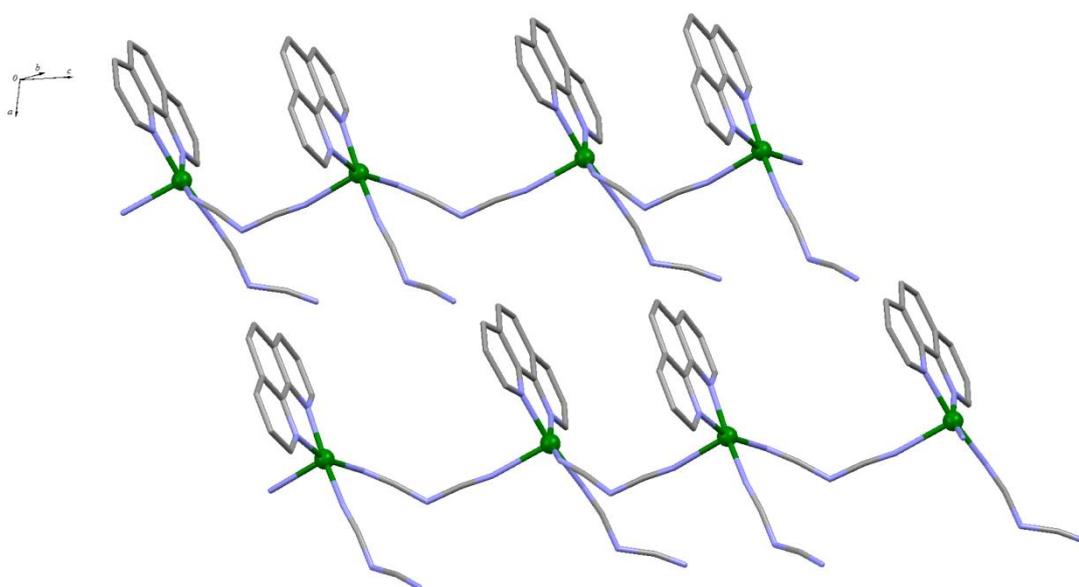


Figura 42- Extensão do composto **Cudcafén** ao longo do eixo *c*.

4.4-ESPECTRO DE EPR DO COMPOSTO **MnDCAFEN**

Os espectros de EPR de pó do composto **Mndcafén** que correspondem ao íon Mn²⁺ com spin eletrônico $S = 5/2$ e spin nuclear $I = 5/2$ (⁵⁵Mn 100% de abundância natural) são exibidos na Figura 43. Em princípio, esperava-se ver interação hiperfina e estrutura fina, porém ambas as interações não estão resolvidas no espectro. Como podemos observar a partir da temperatura ambiente até 100 K os espectros de EPR são

correspondentes a íons de Mn^{2+} fracamente acoplados. Em 45 K ocorre uma transição magnética com um acoplamento mais forte que aumenta ainda mais para temperaturas de 20 K e 10 K.

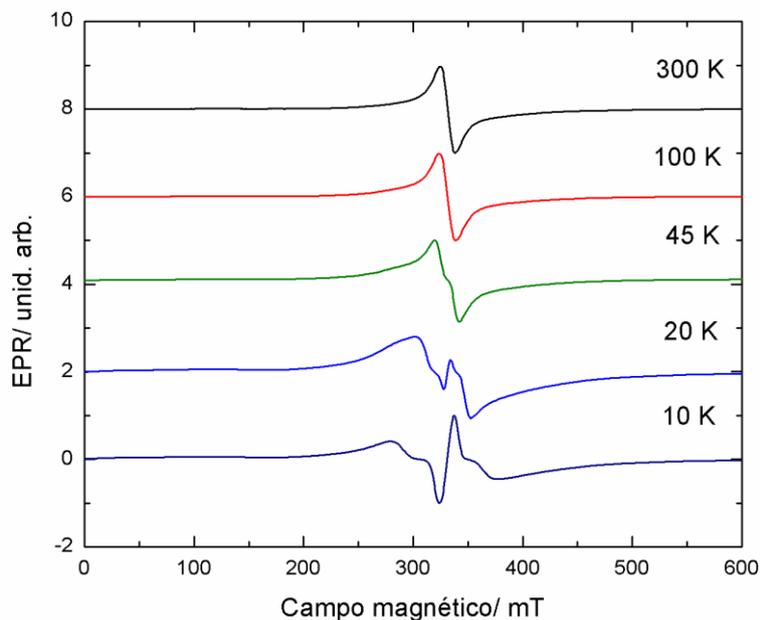


Figura 43- Espectros de EPR de pó do composto **Mndcafen** em função da temperatura.

A Figura 44 exibe os espectros de EPR experimental (medido em 300 K) e calculados do composto **Mndcafen**, que podem ser interpretados considerando-se o Mn^{2+} com um spin efetivo $S = 1/2$. O programa usado no ajuste dos dados foi o EPR-NMR.⁶⁹ Utilizou-se nos cálculos o seguinte Hamiltoniano de spin:

$$H = \mu_B \mathbf{H} g \mathbf{S} + J S_1 S_2 \quad (28)$$

O primeiro termo representa a interação eletrônica Zeeman e o segundo termo a interação de troca.

Foi considerado o valor de $g = 2,00$ que é típico de íons de Mn^{2+} . A interação de troca não axial é de aproximadamente 25 G em uma direção e 100 G em outra.

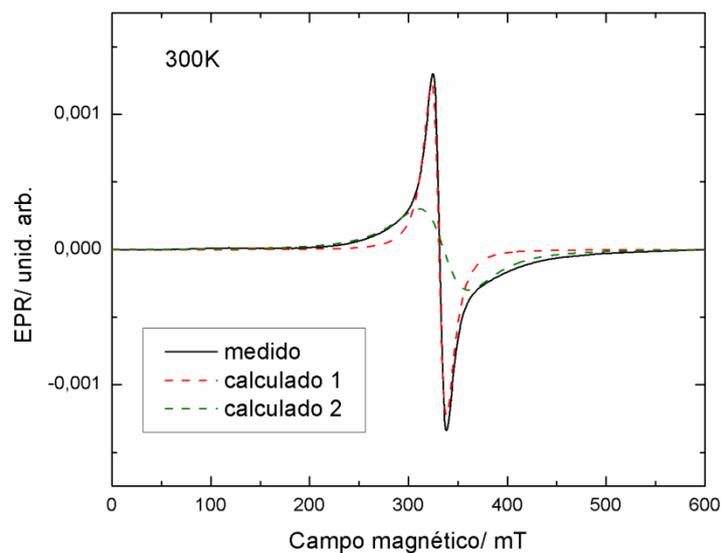


Figura 44- Espectros de EPR de pó medido a 300K e calculados do composto **Mndcafen**.

Na Figura 45 podemos visualizar os espectros de EPR experimental (medido em 10 K) e calculados. Como foi dito anteriormente em baixas temperaturas (20 K) observa-se uma transição magnética, desta forma o acoplamento magnético aumenta bastante com valor de $J \cong 250$ G. Os dados referentes aos espectros de EPR sugerem a presença de fracas interações antiferromagnéticas entre os sítios de Mn^{2+} .

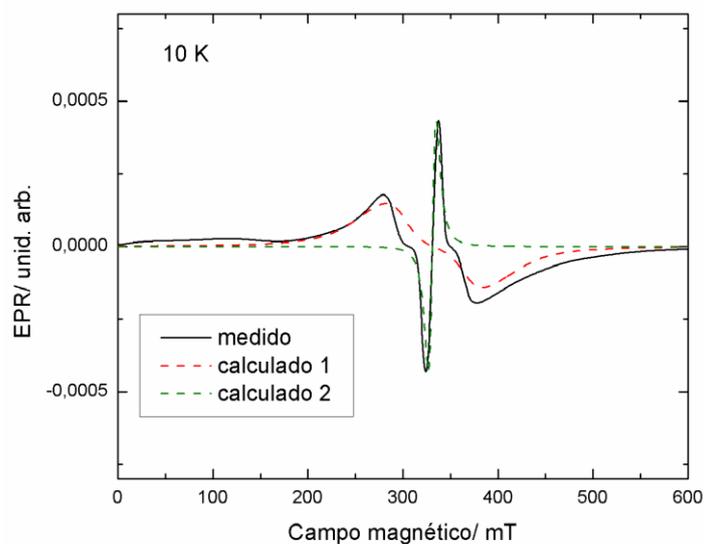
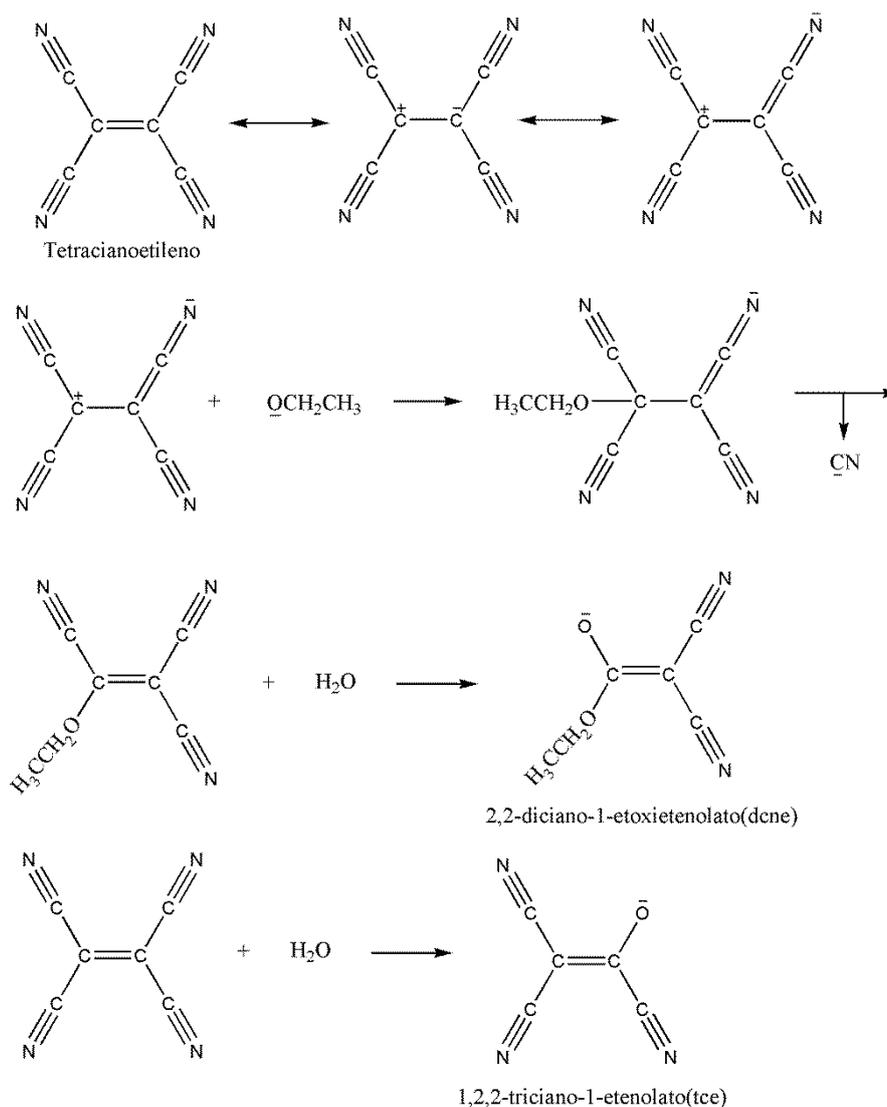


Figura 45- Espectros de EPR de pó medido a 10K e calculados do composto **Mndcafen**.

5-SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTRUTURA CRISTALINA E ESPECTROS DE EPR DOS COMPOSTOS MDCNEDMDPY

Foram sintetizados dois novos complexos contendo os metais Mn^{2+} e Cu^{2+} , o ligante **dmdpy** e o ânion **dcne**. O tetracianoetileno (**tetra**) foi utilizado como ligante, porém através da análise dos dados cristalográficos destes compostos observou-se que ele reagiu com etanol³ e água dando origem a dois ânions o 2,2-diciano-1-etoxietenolato (**dcne**) e o 1,2,2-tricianoetenolato (**tce**) conforme mostrado no esquema abaixo. É interessante ressaltar que durante a dissolução do **tetra** em etanol verificou-se uma mudança na coloração da solução que passou de incolor para amarela, o que poderia ser considerado um indício da reação deste ligante com o solvente. Para se investigar a simetria local dos centros metálicos foram feitos espectros de EPR de pó e monocristal destes compostos.

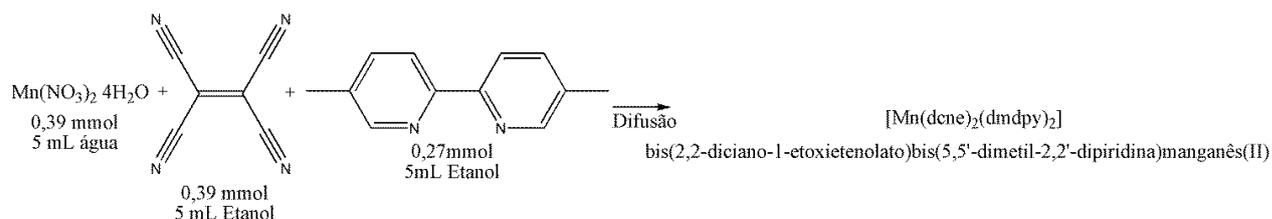


Esquema 10- Reações do tetracianoetileno com etanol e água.

5.1-SÍNTESE DOS COMPLEXOS MDCNEDMDPY

Assim como nos compostos anteriores o método sintético utilizado foi difusão, sobre a solução aquosa contendo o sal metálico foi adicionada primeiramente uma solução etanólica de tetracianoetileno e em seguida uma solução etanólica de **dmdpy** como mostrado nos esquemas a seguir.

5.1.1- Síntese do complexo $[\text{Mn}(\text{dcne})_2(\text{dmdpy})_2](\text{Mndcnedmdpy})$



Esquema 11- Síntese do composto **Mndcnedmdpy**.

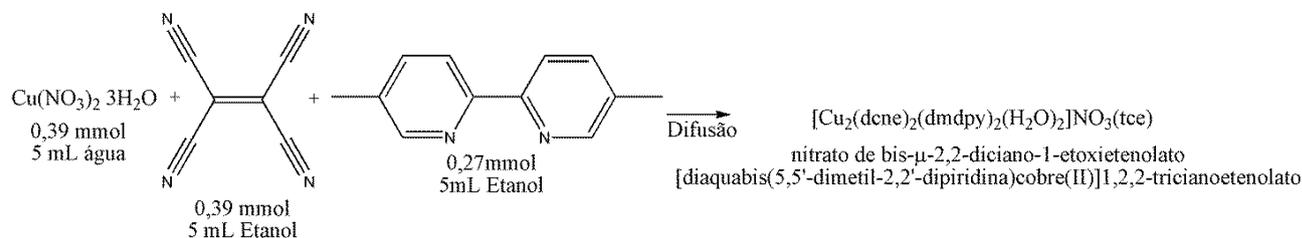
Depois de alguns dias foram obtidos monocristais amarelos com rendimento de 35%.

Análise Elementar: Experimental: C, 62,0; H, 5,2; N, 16,0%.

Calculado: C, 61,9; H, 4,9; N, 16,1 % para $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_4\text{Mn}$.

IV (cm^{-1}): 3064(f), 2974(f), 2206(F), 2170(mF), 1676(F), 1605(f), 1573(f), 1498(f), 1477(F), 1391(m), 1364(m), 1298(F), 1233(f), 1162(m), 1092(F), 831(F), 755(m).

5.1.2- Síntese do complexo $[\text{Cu}_2(\text{dcne})_2(\text{dmdpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3(\text{tce})$ (**Cudcnedmdpy**)



Esquema 12- Síntese do composto **Cudcnedmdpy**.

Depois de alguns dias foram obtidos monocristais verdes com rendimento de 40%.

Análise Elementar: Experimental: C, 49,6; H, 4,1; N, 18,1%.

Calculado: C, 49,9; H, 3,9; N, 17,1 % para $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{Cu}_2$.

IV (cm⁻¹): 3396(f), 3056(f), 2244(F), 2200(mF), 1688(F), 1581(F), 1500(f), 1481(F), 1385(m), 1368(m), 1368(F), 1317(F), 1286(F), 1135(F), 851(m), 852(m).

5.2-CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS **MDCNEDMDPY**

5.2.1- Análise vibracional dos complexos **Mdcnedmdpy**

Tabela 9- Tentativa de atribuição das principais bandas observadas nos espectros vibracionais de infravermelho dos compostos **Mdcnedmdpy** (em cm⁻¹).

Atribuições /cm ⁻¹	Mdcnedmdpy	Cudcnedmdpy	dmdpy	dcne
v (CH) _{arom}	3064f	3056f	3010f	-
v(C≡N)	2206F 2170mF	2244F 2200mF	-	2260F 2210F 2200F 2160F
v(C-O)	1676F	1688F	-	1680F
v(CC) + v(CN)	1605f 1573f 1477F	1581F 1500f 1480F	1598m 1554f 1467F	-
δ anel _{py}	1092F	1058m	1032m	-

Os espectros vibracionais dos compostos **Mdcnedmdpy** são mostrados na Figura 46 e na Tabela 9 estão resumidos os principais modos. No espectro do complexo **Cudcnedmdpy** aparece uma banda larga em torno de 3396 cm⁻¹ que pode ser atribuída aos modos de estiramento assimétrico e simétrico OH de moléculas de água presentes na estrutura. Em ambos os espectros podemos notar a presença de bandas de fraca intensidade na região 2974 a 3056 cm⁻¹, estas bandas podem estar associadas ao modo de estiramento CH alifáticos e aromáticos, respectivamente, do ligante **dmdpy**. A presença do ligante **dcne** nestas estruturas fica evidenciada através das bandas de forte intensidade que aparecem em torno de 2244 a 2170 cm⁻¹ que podem ser atribuídas ao modo de estiramento C≡N. Estas bandas foram deslocadas para maiores números de onda quando comparadas com as dos sais correspondentes de potássio e tetraetilamônio (K(**dcne**): 2160-2210 cm⁻¹ e [Et₄N](**dcne**): 2200-2260 cm⁻¹)⁴⁰ indicando que a coordenação ao sítio metálico se deu através dos grupos C≡N deste ligante. Outra evidência da presença do ligante **dcne** é a banda referente ao estiramento C=O em 1688 e 1676 cm⁻¹ para compostos de Mn²⁺ e Cu²⁺ respectivamente.

As bandas no intervalo de 1580 a 1390 cm⁻¹ provavelmente estão relacionadas com o modo de estiramento CC/CN do anel piridínico do **dmdpy**. Outras bandas associadas

ao **dmdpy** aparecem em torno de 1050 cm^{-1} e são referentes ao modo de deformação angular do anel piridínico.

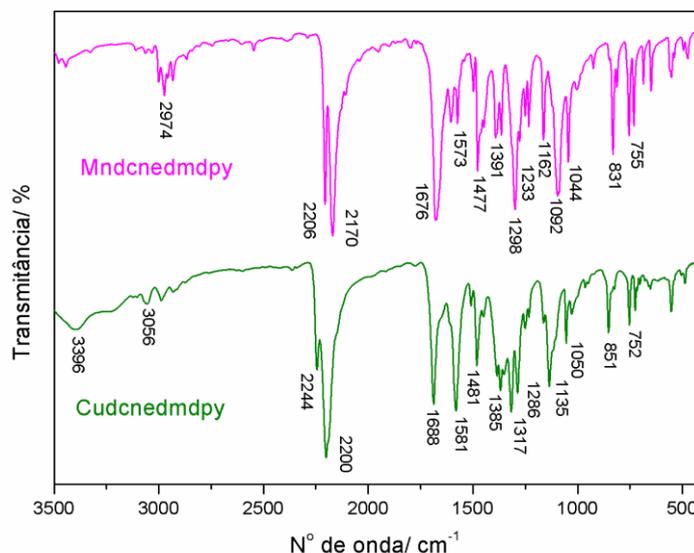


Figura 46-Espectros vibracionais dos compostos **Md cnedmdpy**.

5.2.2- Análise térmica dos complexos **Md cnedmdpy**

A análise térmica destes compostos (Figura 47) revela que o composto **Md cnedmdpy** é estável termicamente até $208\text{ }^{\circ}\text{C}$ e que no intervalo de 208 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ sofre dois eventos de perda de massa referentes a termodecomposição de um ligante **dcne** e dois ligantes **dmdpy** (calculado: $72,47\%$; observado: $72,75\%$). A primeira perda de massa acontece na faixa de 208 a $239\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pode estar relacionada com o início da termodecomposição de um ligante **dcne**. A segunda perda ocorre no intervalo de 245 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pode ser atribuída ao restante da decomposição do **dcne** e a termodecomposição dos dois ligantes **dmdpy**. Estes eventos são acompanhados pela curva DTA com a presença de um pico endotérmico em 227°C e um pico exotérmico em $299\text{ }^{\circ}\text{C}$. O resíduo ($27,25\%$) é referente a um mol de **MnO** e material carbonizado.

Já o composto **Cu dcnedmdpy** sofre quatro eventos de perda de massa no intervalo de 65 a $825\text{ }^{\circ}\text{C}$ referentes a desidratação e a termodecomposição de dois **dcne**, dois **dmdpy**, um tce e um nitrato (calculado: $87,05\%$; observado: $87,09\%$). O primeiro evento de perda de massa acontece na faixa de 65 a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e é correspondente a saída das duas moléculas de água coordenadas. A segunda e terceira perdas de massa acontecem no intervalo de 135 a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e podem estar relacionadas com a saída de dois ligantes

dcne, um tce, um NO_3^- e fragmentos do ligante **dmdpy**. E por fim, o último evento de perda de massa ocorre na região de 370 a 825 °C e pode ser atribuído ao restante da termodecomposição do ligante **dmdpy**. O resíduo (12,91%) concorda com dois mols de Cu. A curva DTA está em acordo com a curva TG apresentando um pico endotérmico em 84,4 °C referente a desidratação do complexo e dois picos exotérmicos em 143 e 180 °C relativos à termodecomposição do mesmo.

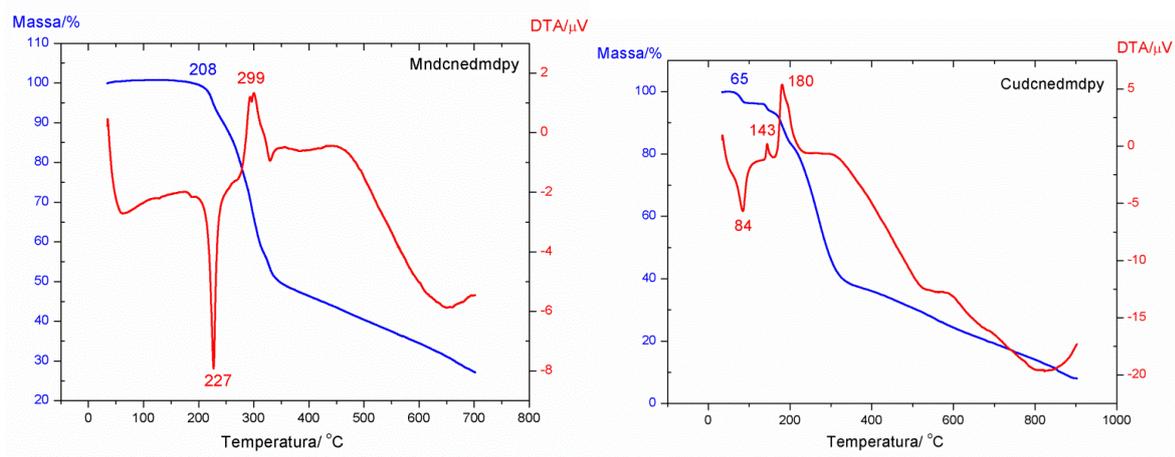


Figura 47-Análise térmica dos compostos **Mdcnedmdpy**.

5.3-ESTRUTURA CRISTALINA DOS COMPLEXOS **MDCNEDMDPY**

O composto **Mdcnedmdpy** se cristalizou no sistema monoclinico com grupo espacial $C2/c$, já o composto **Cudcnedmdpy** se cristalizou no sistema triclinico com grupo espacial $P-1$. Na Tabela 10 são mostrados os demais dados cristalográficos destes compostos.

Tabela 10- Dados cristalográficos dos complexos **Mndcnedmdpy** e **Cudcnedmdpy**.

Compostos	Mndcnedmdpy	Cudcnedmdpy
Fórmula	C ₃₆ H ₃₄ N ₈ O ₄ Mn	C ₄₁ H ₃₈ N ₁₂ O ₁₀ Cu ₂
Peso Molecular /g mol ⁻¹	697,65	985,91
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	C2/c	P-1
a /Å	22,8828(15)	11,3056(5)
b /Å	11,1194(6)	13,5559(7)
c /Å	14,8426(9)	17,0608(8)
α /°	90,00	69,219(5)
β /°	114,901(8)	89,199(4)
γ /°	90,00	70,831(4)
V /Å ³	3425,5(4)	2293,4(2)
Z	4	2
Tamanho do cristal /mm	0,290 x 0,218 x 0,110	0,596 x 0,258 x 0, 073
d _{calc} /g cm ⁻³	1,353	1,428
μ(Mo Kα) /cm ⁻¹	0,437	0,995
Fator de transmissão (min/max)	0,920 / 1,000	0,785 / 1,000
Reflections medidas/únicas	21323 / 3510	23635 / 9361
Reflexões Observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	2719	5458
Nº de parâmetros refinados	222	587
R	0,0426	0,0557
wR	0,0926	0,1391
S	1,076	1,044
RMS /eÅ ⁻³	0,069	0,091

Z = número de moléculas presentes na célula unitária; I_o= intensidade observada; σ = erro da medida de intensidade.

$$R = \frac{\sum F_o^2 - kF_c^2}{\sum F_o^2} \quad wR = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2}{\sum wF_o^4} \right]^{1/2} \quad S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2}{(r_o - np)^2} \right] \quad w = \frac{1}{[\sigma_o^2 + (C_2 * I_o)^2]}$$

5.3.1-Estrutura cristalina do complexo **Mndcnedmdpy**

A Figura 48 mostra o fragmento da estrutura cristalina do composto **Mndcnedmdpy**, no qual o sítio de manganês está coordenado a quatro átomos de nitrogênio (N1, N1ⁱ, N2 e N2^j) do ligante **dmdpy** e a dois (N3 e N3ⁱ) do ligante **dcne** envolvido em uma geometria octaédrica distorcida conforme evidenciado pelas distâncias e ângulos de ligação resumidos na Tabela 11.

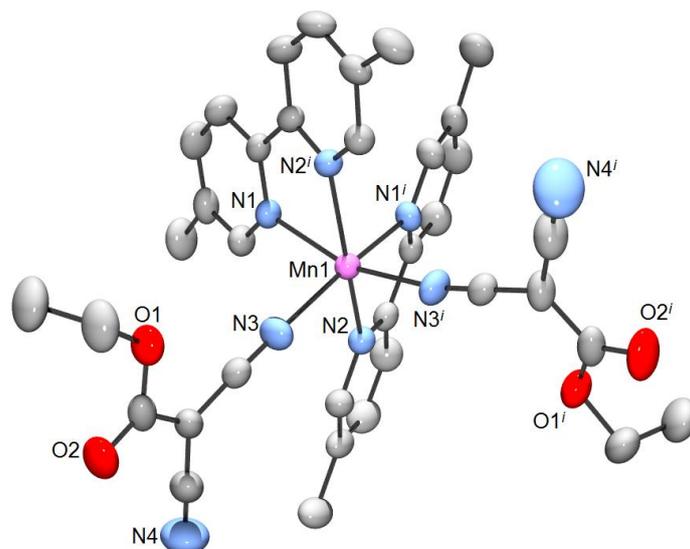
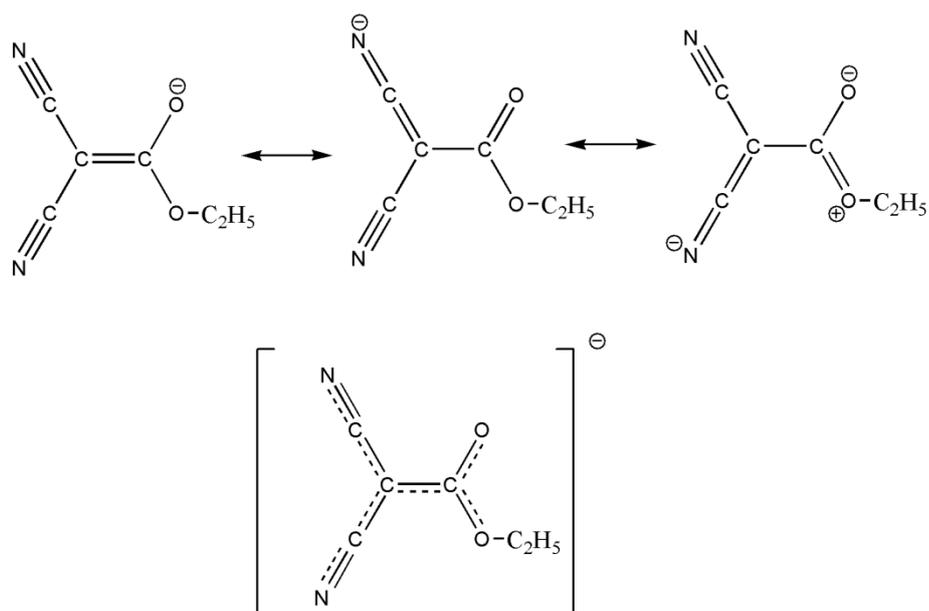


Figura 48-Fragmento da estrutura cristalina do composto **Mndncnedmdpy**. Código de simetria: $i(1-x, y, 1, 5-z)$. Elipsóides a 50% de probabilidade.

O ligante **dmdpy** está coordenado de modo bidentado quelato enquanto o ligante **dncne** está coordenado de modo monodentado através do átomo de nitrogênio N3 do grupo CN conforme havia sido sugerido pelo espectro vibracional.

De acordo com o princípio de Pearson, ácidos duros preferem se ligar a bases duras e no caso deste composto o íon Mn^{2+} é uma base dura e quanto mais duros os íons de metais de transição iniciais (poucos elétrons *d*) eles se ligam preferencialmente na ordem $O > N > S$ ⁷⁰. Sendo assim, poderia se esperar que a coordenação do ligante **dncne** ao sítio de manganês acontecesse através do átomo de oxigênio terminal O2, mas não foi isto que ocorreu. Uma justificativa plausível para este fato seria que o ligante **dncne** pode ser considerado um híbrido de ressonância e sua carga não está localizada principalmente no átomo de oxigênio terminal e sim deslocalizada no sistema conjugado como mostrado no esquema 13.



Esquema 13- Estruturas canônicas e representação do híbrido de ressonância **dcne**.

Como foi discutido no espectro vibracional, observou-se a presença de uma banda em torno de 1680 cm^{-1} referente ao estiramento C=O e através dos dados cristalográficos verificou-se que o comprimento da ligação C-O2 é de $1,22(3)\text{ \AA}$ (característico de carbonila). Estas informações sugerem que a estrutura canônica com maior contribuição é a que apresenta a carga negativa no átomo de nitrogênio (estrutura do meio na parte superior do esquema 13).

Uma das interações que contribuem para formação do arranjo supramolecular neste composto são as interações do tipo empilhamento π entre os anéis piridínicos do **dmdpy** cuja distância centróide-centróide é de $3,748(3)\text{ \AA}$ mostradas na Figura 49.

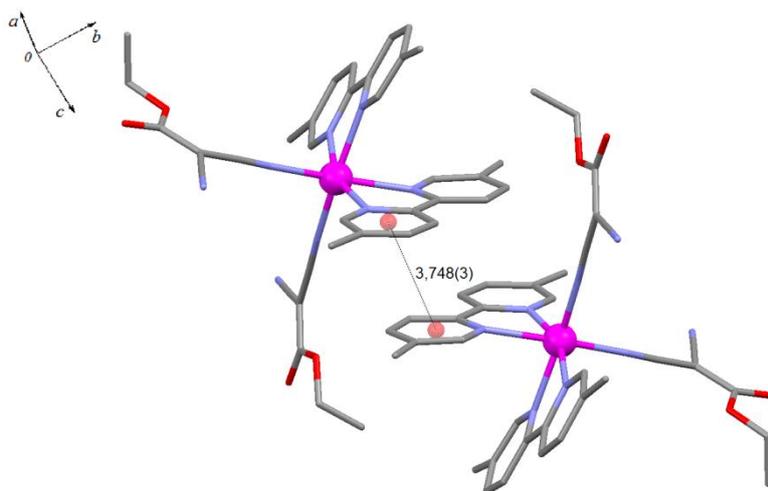


Figura 49-Interação π no composto **Mndcnedmdpy**.

Tabela 11- Principais distâncias e ângulos de ligação nos compostos **Mdcnedmdpy**.

Mndcnedmdpy				Cudcnedmdpy			
Distância / Å		Ângulo / °		Distância / Å		Ângulo / °	
Mn1-N1	2,281(17)	N1-Mn1-N2	91,29(7)	Cu1-O6	2,209(3)	O6-Cu1-N4	96,83(12)
Mn1-N2	2,242(19)	N1-Mn1-N3	91,60(7)	Cu1-N4	1,984(4)	O6-Cu1-N6	97,45(16)
Mn1-N3	2,188(2)	N1-Mn1-N1	81,78(6)	Cu1-N6	1,965(4)	O6-Cu1-N7	94,89(14)
Mn1-N1	2,281(17)	N1-Mn1-N2	72,33(7)	Cu1-N7	2,002(4)	O6-Cu1-N8	95,56(13)
Mn1-N2	2,242(2)	N1-Mn1-N3	163,41(8)	Cu1-N8	1,971(4)	N4-Cu1-N6	87,19(16)
Mn1-N3	2,188(2)	N2-Mn1-N3	92,74(8)	Cu2-O7	2,173(3)	N4-Cu1-N7	168,22(15)
Mn1...Mn1	8,107(5)	N1-Mn1-N2	72,33(7)	Cu2-N1	1,996(4)	N4-Cu1-N8	95,39(16)
		N2-Mn1-N2	158,57(7)	Cu2-N2	1,998(4)	N6-Cu1-N7	92,52(18)
		N2-Mn1-N3	101,23(8)	Cu2-N3	1,975(5)	N6-Cu1-N8	166,34(17)
		N1-Mn1-N3	163,41(8)	Cu2-N5	1,983(4)	N7-Cu1-N8	82,23(17)
		N2-Mn1-N3	101,23(8)	Cu1...Cu2	7,142(8)	O7-Cu2-N1	97,30(14)
		N3-Mn1-N3	98,56(8)			O7-Cu2-N2	96,34(13)
		N1-Mn1-N2	91,29(7)			O7-Cu2-N3	93,76(16)
		N1-Mn1-N3	91,60(7)			O7-Cu2-N5	96,91(13)
		N2-Mn1-N3	92,74(8)			N1-Cu2-N2	81,75(15)
						N1-Cu2-N3	168,65(17)
						N1-Cu2-N5	93,82(17)
						N2-Cu2-N3	94,58(17)
						N2-Cu2-N5	166,46(15)
						N3-Cu2-N5	87,31(18)
						Cu1-C15-Cu2	106,06(9)
						Cu1-C21-Cu2	105,97(9)

5.3.2-Estrutura cristalina do complexo **Cudcnedmdp**

O fragmento da estrutura cristalina do composto **Cudcnedmdp** (Figura 50) mostra que existem dois sítios de Cu^{2+} cristalograficamente independentes, o Cu1 está coordenado a dois átomos de nitrogênio N7 e N8 do ligante **dmdp**, a dois átomos de nitrogênio N4 e N6 do ligante **dcne** e a um átomo de oxigênio O6 de água envolvido em uma geometria pirâmide de base quadrada distorcida conforme indicado pelo valor de $\tau = 0,05$. O sítio de Cu2 apresenta o mesmo ambiente de coordenação, estando coordenado a dois átomos de nitrogênio N1 e N2 do **dmdp**, a dois do **dcne** (N3 e N5) e a um de oxigênio O7 de água envolvido em uma geometria pirâmide de base quadrada levemente distorcida ($\tau = 0,01$). Apesar de apresentarem o mesmo ambiente de coordenação estes dois sítios de cobre não são equivalentes, pois as distâncias e ângulos de ligação são diferentes como mostrado na Tabela 11.

Este composto é um dímero cuja distância $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ é de 7,142(8) Å. Como podemos observar na Figura 50, ainda existem um ânion nitrato e um ânion 1,2,2-tricianoetenolato (tce) não coordenados.

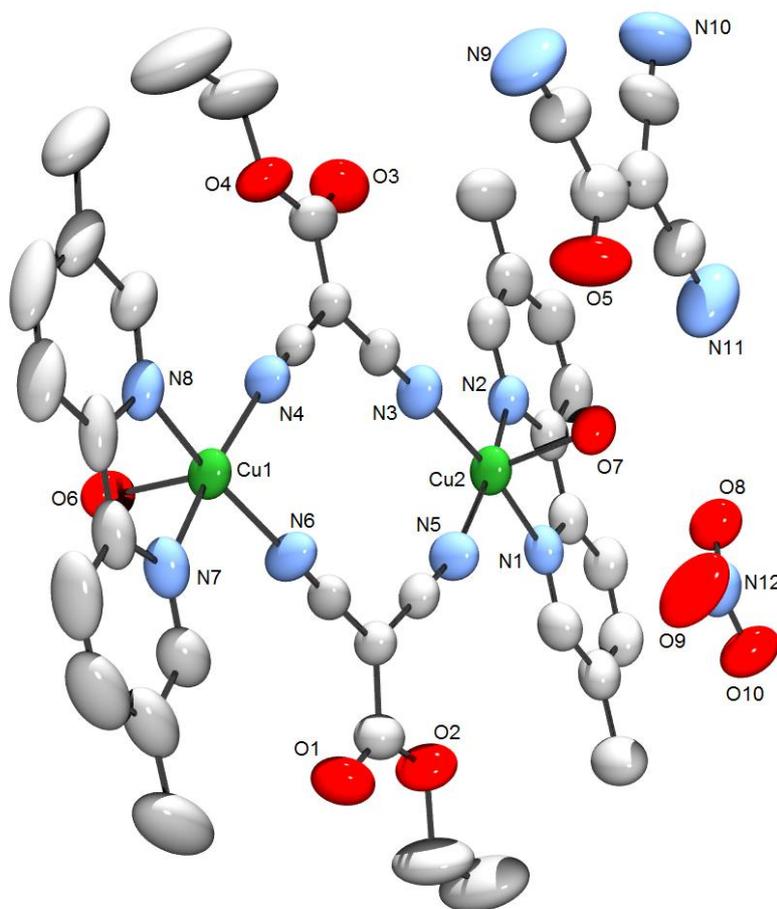


Figura 50-Fragmento da estrutura cristalina do composto **Cudcnedmdp**. Elipsóides a 50% de probabilidade.

O ligante **dmdpy** está coordenado de modo bidentado quelato e o ligante **dcne** está coordenado de modo bidentado em ponte através dos grupos $C\equiv N$ como sugerido pelo espectro vibracional, conectando os dois sítios de cobre.

É formado um arranjo supramolecular através de ligações de hidrogênio (Figura 51) entre um átomo de hidrogênio (H7A) da molécula de água coordenada ao Cu2 e um átomo de oxigênio (O5) do tce cuja distância é de 1,831(5) Å, um átomo de nitrogênio (N10) deste mesmo ânion e um de hidrogênio (H6B) da molécula de água coordenada ao Cu1 com a distância de 2,110(7) Å e entre um átomo de hidrogênio desta mesma molécula de água (H6A) e um átomo de oxigênio (O10) do ânion nitrato presente na rede com a distância de 2,075(3) Å.

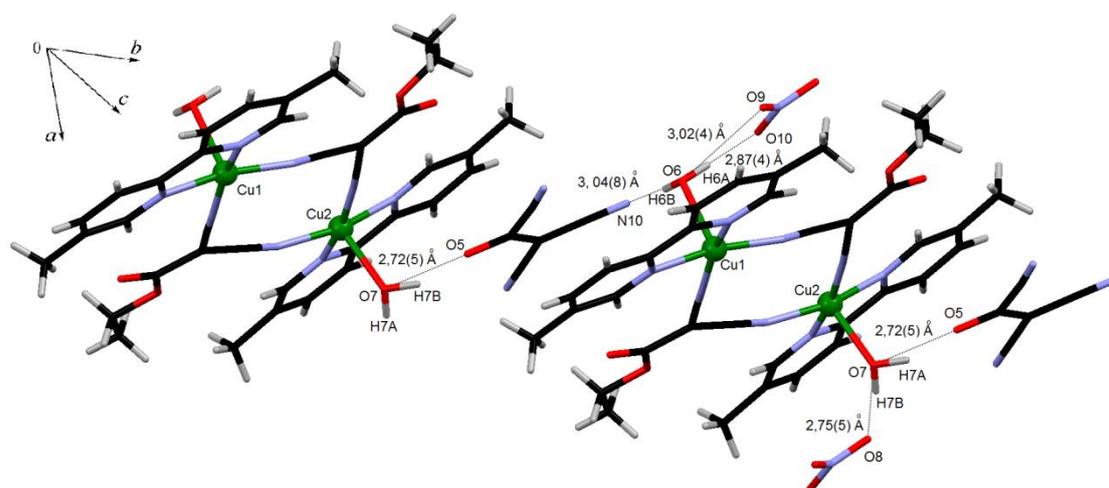


Figura 51-Ligações de hidrogênio no composto **Cudcnedmdpy**.

5.4-ESPECTROS DE EPR DOS COMPLEXOS **MDCNEDMDPY**

5.4.1-Espectro de EPR do complexo **Mndcnedmdpy**

Na Figura 52 são mostrados os espectros de EPR de pó do composto **Mndcnedmdpy** medidos em várias temperaturas. O espectro corresponde ao íon Mn^{2+} que tem $S = 5/2$ e $I = 5/2$ (^{55}Mn 100% de abundância natural). Os dados obtidos através dos espectros de EPR deste composto são bem semelhantes aos do composto **Mndcafén**. Também esperava-se ver interação hiperfina e estrutura fina, mas estas interações não estão resolvidas no espectro e para uma melhor descrição podemos considerar o íon Mn^{2+} com spin efetivo de $S = 1/2$ mostrando um acoplamento ou interação de troca J entre os spins.

Observando a Figura 52 podemos perceber que entre 300 K e 24 K os espectros são bem similares, no entanto, em 10 K ocorre uma mudança que pode indicar uma transição magnética.

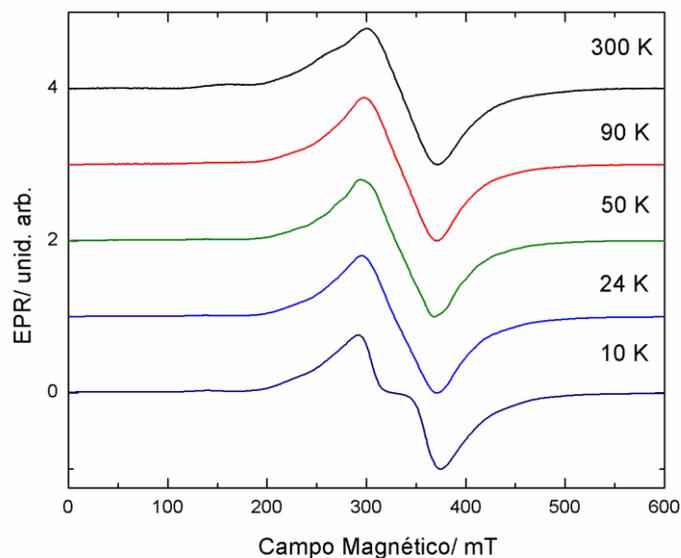


Figura 52- Espectros de EPR do composto **Mndcnedmdpy** em função da temperatura.

A Figura 53 e a Figura 54 mostram espectros de EPR medidos e calculados nas temperaturas de 50 e 10 K respectivamente para o composto **Mndcnedmdpy**. Os espectros foram calculados utilizando-se o mesmo hamiltoniano de spin descrito na equação 28. Em ambos os casos, assumimos um g isotrópico com valor de $g = 2.00$ que é típico para este íon. Para a interação de troca calculamos um valor de $J = 225$ G para temperatura de 10 K e $J = 150$ G para temperaturas até 300 K. Assim como no composto **Mndcafen**, foram assumidas fracas interações antiferromagnéticas entre os íons Mn^{2+} .

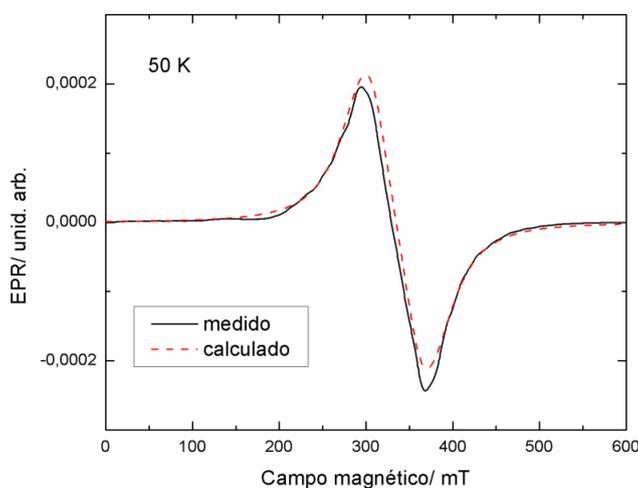


Figura 53- Espectros de EPR medido e calculado em 50K para o composto **Mndcnedmdpy**.

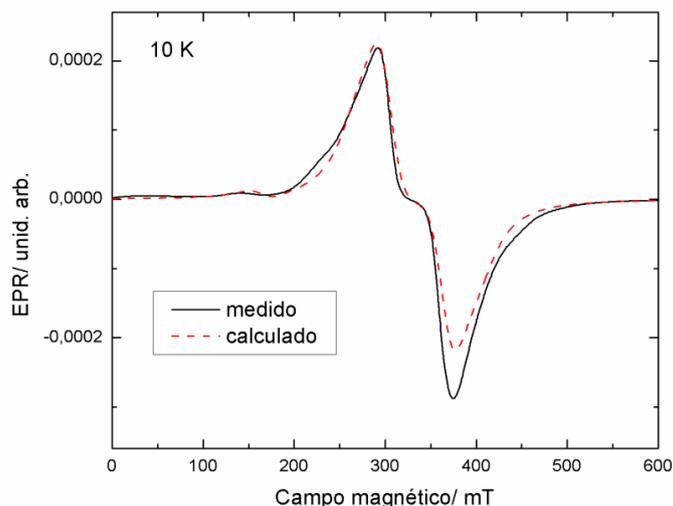


Figura 54-Espectros de EPR medido e calculado em 10K para o composto **Mndcndmdpy**.

Tanto para este, quanto para o composto **Mndcafen** citado anteriormente foram feitos espectros de EPR do monocristal orientado, porém a largura das linhas não permitiu a obtenção de dados detalhados.

5.4.2-Espectro de EPR do complexo **Cudcndmdpy**

Na Figura 55 são mostrados espectros de EPR de monocristal medidos à temperatura ambiente para algumas orientações de campo magnético selecionado em relação dos eixos cristalinos e comparados com o espectro de pó do composto **Cudcndmdpy**. Os espectros correspondem ao íon Cu^{2+} que tem spin eletrônico $S = 1/2$ e spin nuclear $I = 3/2$ (^{63}Cu 69,2% e ^{65}Cu 30,8% de abundância natural).

Podemos observar que a posição das linhas varia conforme a mudança na orientação do cristal o que indica uma dependência angular, ou seja, há uma mudança no campo de ressonância com a mudança da orientação do cristal.

As interações como a interação hiperfina e acoplamento magnético entre íons devem estar abaixo da largura de linha observada.

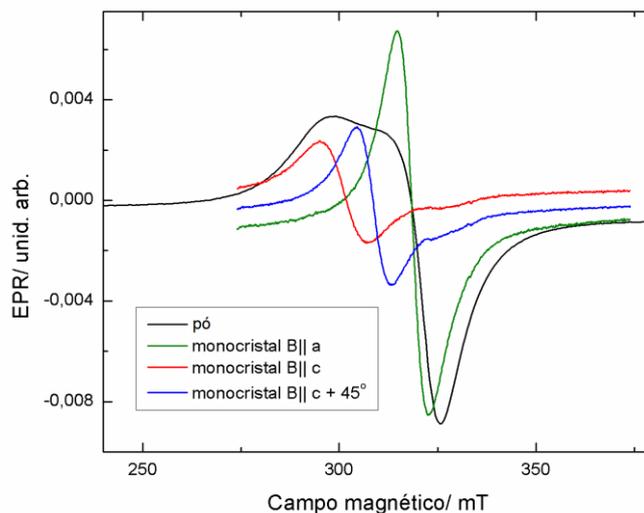


Figura 55- Espectros de EPR de pó e monocristal orientado do composto **Cudnedmdpy**.

Na Figura 56 são exibidas as dependências angulares dos espectros de EPR em dois planos (aca e aba). Os círculos representam as posições das linhas de EPR e as linhas sólidas um ajuste do Hamiltoniano de spin para o íon Cu^{2+} que está descrito abaixo:

$$H = \beta B g S - \beta_n B g_n I + S A I \quad (29)$$

O primeiro termo representa a interação eletrônica Zeeman, o segundo termo a interação nuclear Zeeman e o terceiro termo a interação hiperfina. Como as linhas não apresentaram desdobramento utilizou-se na análise das dependências angulares somente o primeiro termo da equação.

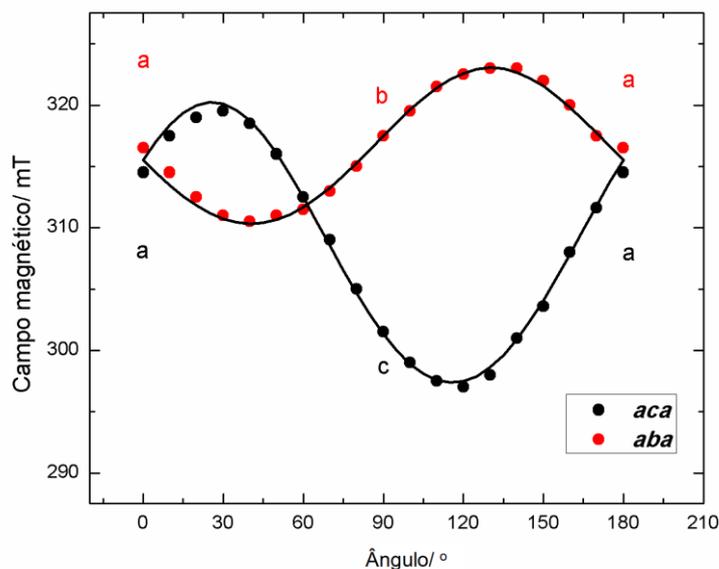


Figura 56- Dependência angular dos espectros de EPR do composto **Cudnedmdpy**.

O resultado do ajuste está resumido na Tabela 12, onde estão listados os três valores principais do tensor **g** com suas direções principais expressas em ângulos polares.

Tabela 12- Valores do tensor **g** e ângulos polares.

	g₁	g₂	g₃
g	2.249(1)	2.123(2)	2.057(2)
Θ	30(1)°	65(1)°	105(1)°
φ	22(1)°	237(1)°	320(1)°

O tensor **g** reflete a simetria local do sistema. Os eixos do sistema podem ser ou não equivalentes aos eixos cristalográficos do monocristal.

Conforme podemos observar na Tabela 12, o valor médio de **g** representado por $g = (g_1 + g_2 + g_3)/3 = 2,143$ é típico para o íon Cu^{2+} . A simetria do tensor **g** é rômbrica. Estes dados são consistentes com o íon Cu^{2+} envolvido em geometria pirâmide de base quadrada distorcida.

A partir dos dados obtidos em monocristal foi calculado o espectro de pó mostrado na Figura 57, podemos observar que este espectro foi bem representado pelos parâmetros obtidos em monocristal.

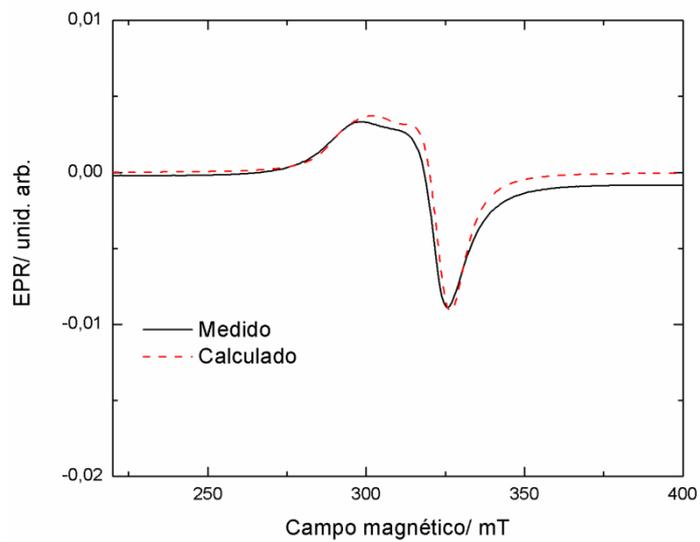


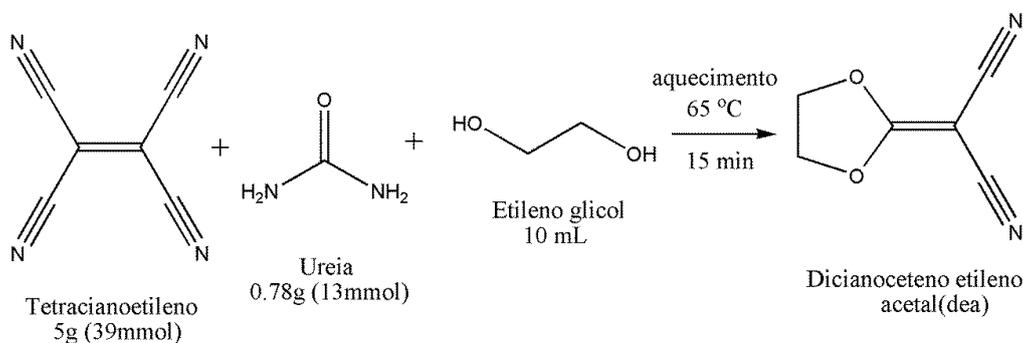
Figura 57-Especros de EPR de pó medido e calculado do composto **Cudcndmdpy**.

6-SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTRUTURA CRISTALINA DOS COMPLEXOS MDMPYNO₃

6.1- SÍNTESE DO DICIANOCETENO ETILENO ACETAL (DEA)

No presente trabalho tentou-se sintetizar o ânion polinitrila 2-dicianometileno-1,1,3,3-tetracianopropanodiida (**tcpd**)⁷¹ mostrado no esquema 1 da página 6, porém não houve sucesso nesta síntese, o produto se apresentou muito instável impossibilitando a sua caracterização. No entanto, tentou-se utilizar o composto precursor do tcpd como ligante que é o dicianoceteno etileno acetal (**dea**).

O **dea** foi sintetizado utilizando-se como base um procedimento já descrito pela literatura.³ Uma mistura de 5 g de tetracianoetileno, 0,781 g de ureia e 10 mL de etileno glicol foi aquecida em banho de vapor (65°C) por 15 minutos (até a completa dissolução). Esta mistura foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em 300 mL de água gelada. Houve a formação de um precipitado alaranjado que foi filtrado e lavado com etileno glicol e água. Posteriormente este precipitado foi recristalizado a partir de uma mistura de etanol e água (1:1). Foram obtidos 2,863 g de **dea** (rendimento: 53,9%). Ponto de fusão: 117 °C. O esquema abaixo ilustra este procedimento.



Esquema 14- Síntese do ligante **dea**.

Embora o valor do ponto de fusão obtido esteja de acordo com o valor esperado para este composto, os espectros de RMN de ¹H e ¹³C apresentaram mais sinais do que o esperado, indicando que este composto não estava puro. Foram feitas várias tentativas e manipulações na síntese do **dea**, porém os resultados eram sempre os mesmos, desta forma tentou-se utilizar o **dea** impuro como ligante na síntese dos complexos.

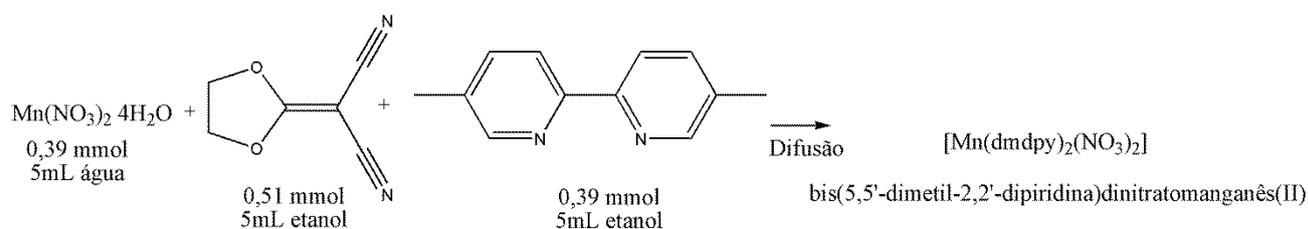
Nesta seção serão apresentados dois novos complexos contendo os íons Mn²⁺ e Cu²⁺, o ligante **dmdpy** e o ânion nitrato. As sínteses destes compostos foram feitas

utilizando-se o **dea** como ligante, mas através dos dados da difração de raios X por monocristal verificou-se que este ligante não está presente na estrutura destes compostos.

6.2- SÍNTESE DOS COMPLEXOS MDMDPYNO₃

Estas sínteses foram feitas por difusão. Sobre a solução aquosa contendo o sal metálico foi adicionada uma solução etanólica contendo o **dea** e em seguida uma solução etanólica contendo o **dmdpy**. Na síntese do composto **CudmdpyNO₃** foi adicionada uma mistura de éter e metanol na proporção de 1:1. Estes procedimentos estão resumidos nos esquema abaixo.

6.2.1-Síntese do complexo [Mn(dmdpy)₂(NO₃)] (**MndmdpyNO₃**)



Esquema 15- Síntese do composto **MndmdpyNO₃**.

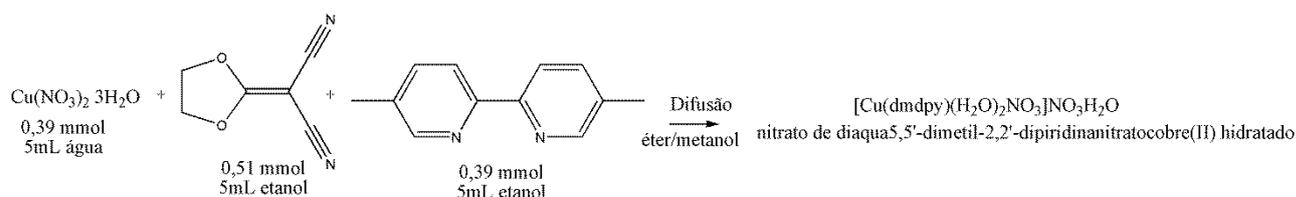
Depois de alguns dias foram obtidos monocristais amarelos com rendimento de 17%.

Análise Elementar: Experimental: C, 52,1; H, 4,7; N, 15,8%.

Calculado: C, 52,7; H, 4,4; N, 15,3 % para C₂₄H₂₄N₆O₆Mn.

IV(cm⁻¹): 3040(f), 1604(f), 1573(f), 1485(F), 1465(F),1438(F), 1385(F), 1318(F), 1244(f), 1170(f), 1040(F), 840(F), 734(m).

6.2.2- Síntese do complexo [Cu(dmdpy)(H₂O)₂NO₃]₂·H₂O (**CudmdpyNO₃**)



Esquema 16- Síntese do composto **CudmdpyNO₃**.

Depois de alguns dias houve a formação de monocristais verdes com rendimento de 56%.

Análise Elementar: Experimental: C, 34,24; H, 4,4; N, 14,0%.

Calculado: C, 33,8; H, 4,3; N, 13,2 % para $C_{12}H_{18}N_4O_9Cu$.

IV(cm^{-1}): 3438(f), 3040(f), 1637(f), 1610(f), 1474(m), 1383(mF), 1351(F), 1246(f), 1159(f), 1046(f), 833(f), 724(f).

6.3- CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS $MDMDPYNO_3$

6.3.1- Análise vibracional dos complexos $MdmdpyNO_3$

Tabela 13- Tentativa de atribuição das principais bandas observadas nos espectros vibracionais de infravermelho dos compostos $MdmdpyNO_3$ (em cm^{-1}).

Atribuições / cm^{-1}	$MdmdpyNO_3$	$CudmdpyNO_3$	$dmdpy$	NO_3
$\nu(CH)_{arom}$	3040f	3040f	3010f	-
$\nu(CC) + \nu(CN)$	1604f	1637f	1598m	-
	1573f	1610f	1554f	
	1485F	1474m	1467F	
	1465F			
	1438F			
ν_{NO}	1385F	1383mF	-	1380F
$\delta_{anel py}$	1040F	1046f	1032m	-

Na Tabela 13 estão resumidos os principais modos e na Figura 58 são exibidos os espectros vibracionais dos compostos $MdmdpyNO_3$, como podemos notar no espectro do composto $CudmdpyNO_3$ existe uma banda larga em torno de 3438 cm^{-1} que é típica de compostos que apresentam moléculas de água em sua estrutura e pode ser atribuída aos estiramentos assimétrico e simétrico OH da água. Em ambos os espectros podemos observar a presença de bandas de forte intensidade na região $1600\text{ a }1430\text{ cm}^{-1}$ que podem estar relacionadas aos modos de estiramento CC/CN do anel piridínico do **dmdpy**. Estas bandas foram deslocadas para maiores números de onda quando comparadas com as bandas do **dmdpy** livre indicando a coordenação deste ligante aos sítios de Mn^{2+} e Cu^{2+} . Na região de 1040 cm^{-1} aparece uma banda de forte intensidade que pode ser atribuída ao modo de deformação angular do anel piridínico. As bandas na região de 1385 cm^{-1} sugerem a presença do ânion nitrato na estrutura, pois estas bandas podem ser associadas aos modos de estiramento NO deste ânion.¹⁷

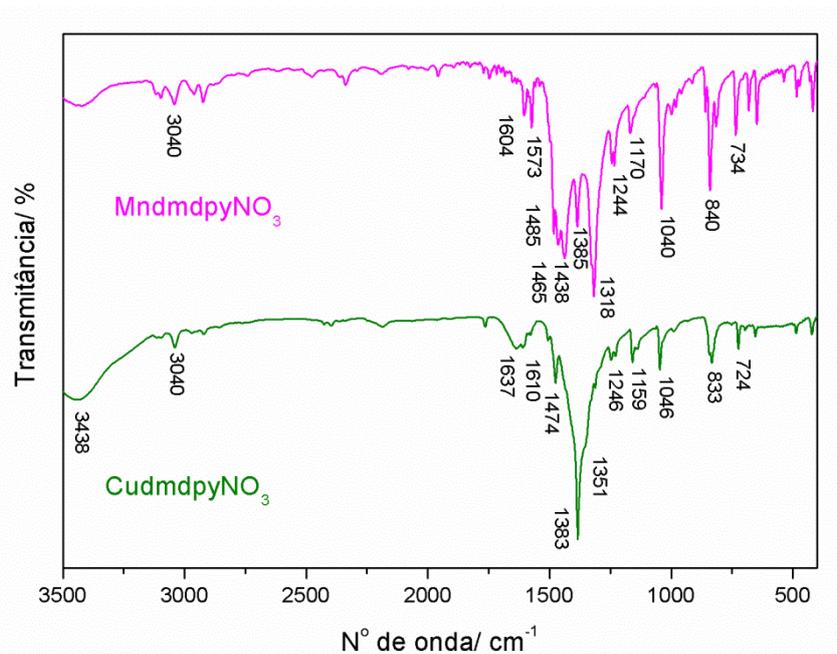


Figura 58-Espectros vibracionais dos compostos **Mndmdpynitrato**.

6.3.2- Análise térmica dos complexos **Mndmdpynitrato**

Na Figura 59 são exibidos os dados da análise térmica destes compostos. O composto **Mndmdpynitrato** apresentou estabilidade térmica até 205 °C e no intervalo de 205 a 850 °C sofreu três eventos de perda de massa correspondentes a saída de dois ânions nitrato e a termodecomposição de dois ligantes **dmdpy** (calculado: 89,96%; observado: 89,07%). O resíduo (10,93%) em 850 °C é condizente com um mol de Mn. A curva DTA deste composto apresentou um pico endotérmico em 250 °C, um pico fortemente exotérmico em 281 °C provavelmente correspondente a perda dos dois ânions nitrato coordenados ao Mn^{2+} e um pico exotérmico em 455 °C referente a completa decomposição do composto.

Já o composto **Cudmdpynitrato** sofreu o primeiro evento de perda de massa em torno de 55 °C referente a saída de uma molécula de água de hidratação e uma de coordenação, em seguida na faixa de temperatura de 114 a 305 °C sofre o segundo evento de perda de massa correspondente a saída de outra molécula de água de coordenação, dois ânions nitrato e termodecomposição parcial do **dmdpy**. A partir de 330 °C este complexo continua se decompondo gradualmente até 900 °C (calculado: 81,3%; observado:80,34%). O resíduo (19,66%) é referente a um mol de CuO. A curva DTA está em acordo com a curva TG apresentando um pico endotérmico em 80,6 °C referente a desidratação do composto, um pico fortemente exotérmico em 260 °C

associado a saída dos ânions nitrato e parte do **dmdpy** e um pico exotérmico em 430 °C correspondente a decomposição do complexo.

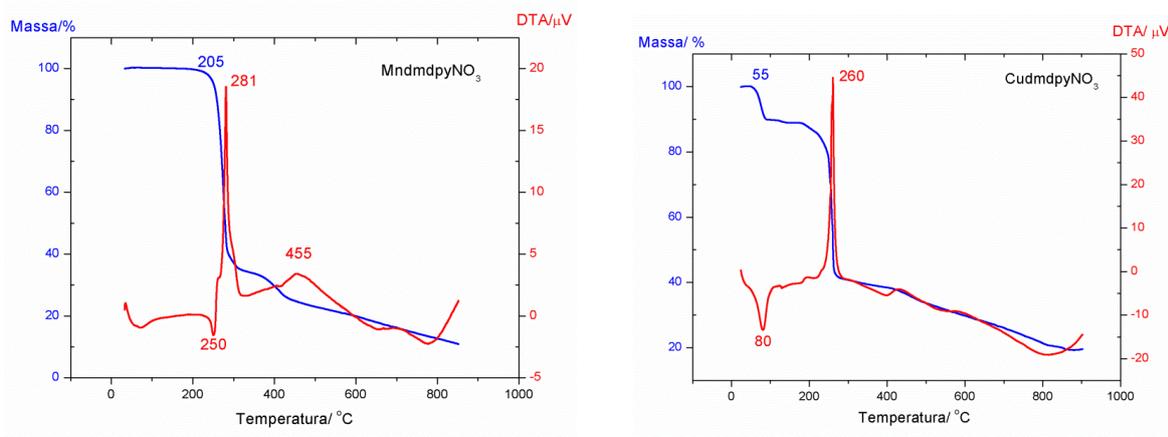


Figura 59-Análise térmica dos compostos MndmdpyNO_3 .

6.4- ESTRUTURA CRISTALINA DOS COMPLEXOS **MDMDPYNO₃**

Ambos os compostos se cristalizaram no sistema monoclinico com grupo espacial C2/c e os demais dados cristalográficos estão resumidos na Tabela 14.

Tabela 14-Dados cristalográficos dos compostos **MdmdpyNO₃**

Compostos	MdmdpyNO₃	CudmdpyNO₃
Fórmula	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ O ₆ Mn	C ₁₂ H ₁₈ N ₄ O ₉ Cu
Peso Molecular /g mol ⁻¹	547,43	425,84
Sistema Cristalino	Monoclinico	Monoclinico
Grupo Espacial	C2/c	C2/c
a /Å	16,952(2)	24,4849(7)
b /Å	10,8673(9)	10,7741(3)
c /Å	14,523(2)	13,2359(4)
α /°	90,00	90,00
β /°	115,38(1)	92,227(3)
γ /°	90,00	90,00
V /Å ³	2417,2(4)	3489,0(2)
Z	4	8
Tamanho do cristal /mm	0,333 x 0,203 x 0,121	0,239 x 0,163 x 0,059
d _{calc} /g cm ⁻³	1,504	1,621
μ(Mo Kα) /cm ⁻¹	0,600	1,307
Fator de transmissão (min/max)	0,778 / 1,000	0,817 / 1,000
Reflections medidas/únicas	7017 / 2471	36944 / 3577
Reflexões Observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	1710	2835
Nº de parâmetros refinados	168	235
R	0,0527	0,0378
wR	0,1254	0,0888
S	1,062	1,027
RMS /eÅ ⁻³	0,095	0,063

Z = número de moléculas presentes na célula unitária; I_o= intensidade observada; σ = erro da medida de intensidade.

$$R = \frac{\sum F_o^2 - k \sum F_c^2}{\sum F_o^2} \quad wR = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2}{\sum wF_o^4} \right]^{1/2} \quad S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2}{(r_o - np)^{1/2}} \right] \quad w = \frac{1}{[\sigma_o^2 + (C_2 * I_o)^2]}$$

6.4.1– Estrutura cristalina do complexo **MdmdpyNO₃**

O fragmento da estrutura cristalina do composto **MdmdpyNO₃** é mostrado na Figura 60 onde podemos observar que o sítio de manganês está coordenado a quatro átomos de nitrogênio do ligante **dmdpy** (N1, N1ⁱ, N2 e N2ⁱ) e a dois átomos de oxigênio do ânion nitrato envolvido em uma geometria trigonal prismática distorcida (Figura 61) conforme evidenciado pelos ângulos e distâncias de ligação mostrados na Tabela 15.

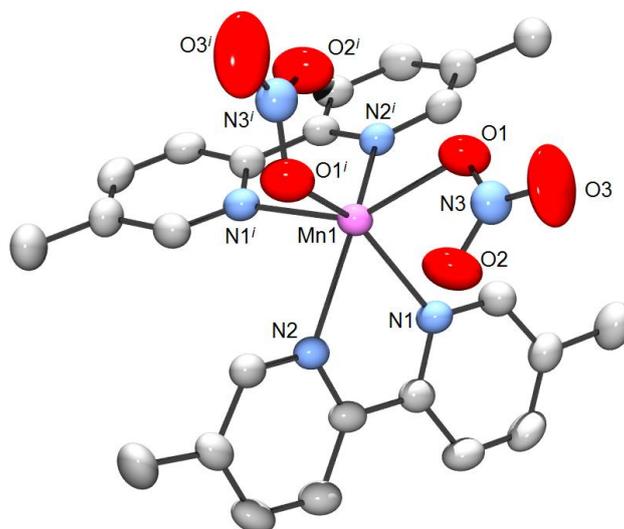


Figura 60- Fragmento da estrutura cristalina do composto **MndmdpyNO₃**, Código de simetria: $i(1-x, y, 1, 5-z)$. Elipsóides a 50% de probabilidade.

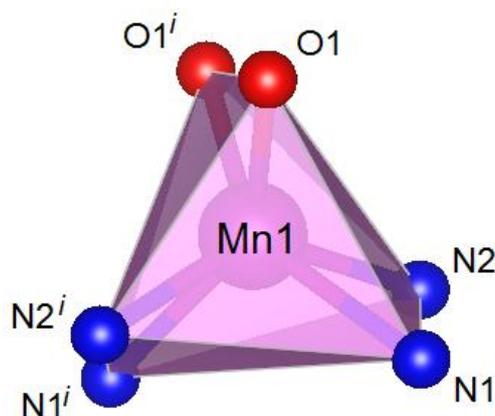


Figura 61- Esfera de coordenação do íon Mn^{2+} evidenciando a geometria trigonal prismática.

O ligante **dmdpy** está coordenado de modo bidentado quelato enquanto o ânion nitrato está coordenado de modo monodentado.

Dentre as interações responsáveis pelo empacotamento cristalino podemos destacar a presença de fracas interações de empilhamento π entre os anéis piridínicos do **dmdpy** cuja distância centróide-centróide é de 3,892(5) Å.

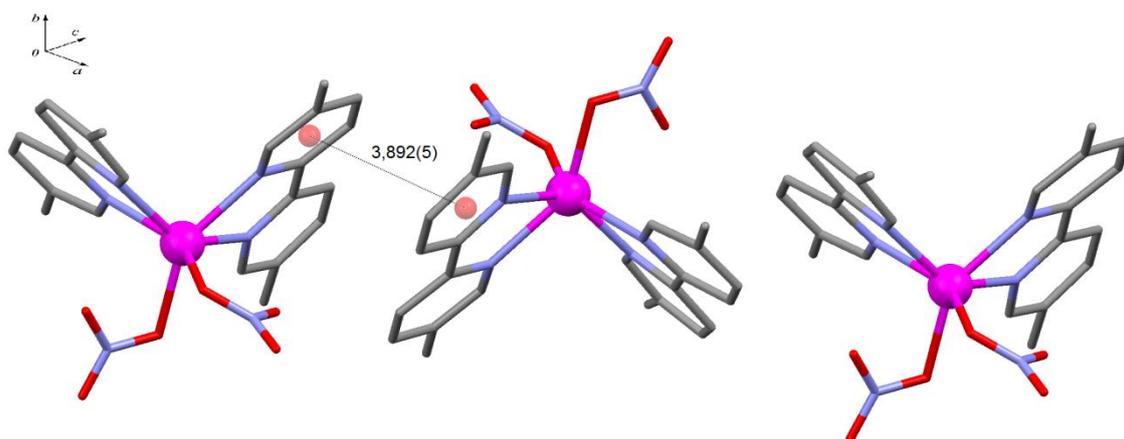


Figura 62-Interações π no composto MndmpyNO_3 .

Tabela 15- Principais distâncias e ângulos de ligação dos compostos MndmpyNO_3 .

MndmpyNO_3				CudmpyNO_3			
Distância / Å		Ângulo / °		Distância / Å		Ângulo / °	
Mn1-O1	2,261(3)	O1-Mn1-O2	50,56(11)	Cu1-O1	2,339(2)	O1-Cu1-O2	91,07(8)
Mn1-O2	2,632(4)	O1-Mn1-N1	89,38(11)	Cu1-O2	1,982(2)	O1-Cu1-O3	144,04(7)
Mn1-N1	2,353(3)	O1-Mn1-N2	125,79(10)	Cu1-O3	2,650(2)	O1-Cu1-O5	90,27(10)
Mn1-N2	2,319(3)	O1-Mn1-O1	88,37(11)	Cu1-O5	1,961(2)	O1-Cu1-N1	98,29(8)
Mn1-O1	2,261(3)	O1-Mn1-O2	76,19(11)	Cu1-N1	1,999(2)	O1-Cu1-N2	92,81(9)
Mn1-O2	2,632(4)	O1-Mn1-N1	146,31(11)	Cu1-N2	1,984(2)	O2-Cu1-O3	53,01(8)
Mn1-N1	2,353(3)	O1-Mn1-N2	84,01(10)	Cu1...Cu1ⁱ	6,160(5)	O2-Cu1-O5	90,70(9)
Mn1-N2	2,319(3)	O2-Mn1-N1	76,54(11)			O2-Cu1-N1	169,96(9)
Mn1...Mn1ⁱ	8,637(2)	O2-Mn1-N2	75,59(10)			O2-Cu1-N2	94,35(9)
		O1-Mn1-O2	76,19(11)			O3-Cu1-O5	88,91(9)
		O2-Mn1-O2	104,92(11)			O3-Cu1-N1	117,66(8)
		O2-Mn1-N1	158,54(12)			O3-Cu1-N2	91,59(8)
		O2-Mn1-N2	131,09(10)			O5-Cu1-N1	92,88(9)
		N1-Mn1-N2	70,31(10)			O5-Cu1-N2	174,04(9)
		O1-Mn1-N1	146,31(11)			N1-Cu1-N2	81,63(9)
		O2-Mn1-N1	158,54(12)				
		N1-Mn1-N1	110,14(11)				
		N1-Mn1-N2	87,32(10)				
		O1-Mn1-N2	84,01(10)				
		O2-Mn1-N2	131,09(10)				
		N1-Mn1-N2	87,32(10)				
		N2-Mn1-N2	140,86(9)				
		O1ⁱ-Mn1-O2ⁱ	50,56(11)				
		O1ⁱ-Mn1-N1ⁱ	89,38(11)				
		O1ⁱ-Mn1-N2ⁱ	125,79(10)				
		O2ⁱ-Mn1-N1ⁱ	76,54(11)				
		O2ⁱ-Mn1-N2ⁱ	75,59(10)				

6.4.2– Estrutura cristalina do complexo **CudmdpyNO₃**

A esfera de coordenação do Cu²⁺ no composto **CudmdpyNO₃** é exibida na Figura 63, onde podemos notar que o sítio metálico está coordenado a dois átomos de nitrogênio piridínicos (N1 e N2) do **dmdpy**, a dois átomos de oxigênio (O1 e O5) de água e a um de oxigênio (O2) de um ânion nitrato envolvido em uma geometria pirâmide de base quadrada ($\tau = 0,03$). Na Tabela 15 são apresentados os principais ângulos e distâncias de ligação deste composto.

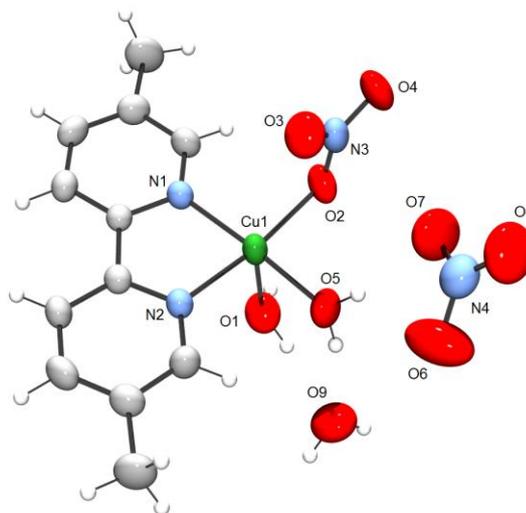


Figura 63-Fragmento da estrutura cristalina do composto **CudmdpyNO₃**. Elipsóides a 50% de probabilidade.

Na rede deste composto existe uma molécula de água de hidratação e um ânion nitrato como contraíon. O ligante **dmdpy** está coordenado de modo bidentado quelato e o ânion nitrato de modo monodentado.

A formação do arranjo supramolecular se dá através de ligações de hidrogênio entre os átomos H1A, H1B e H9A das moléculas de água coordenada e de hidratação e os átomos de oxigênio O4, O6 e O9 de ânions nitrato e da molécula de água de hidratação respectivamente, as distâncias de ligação são mostradas na Figura 64.

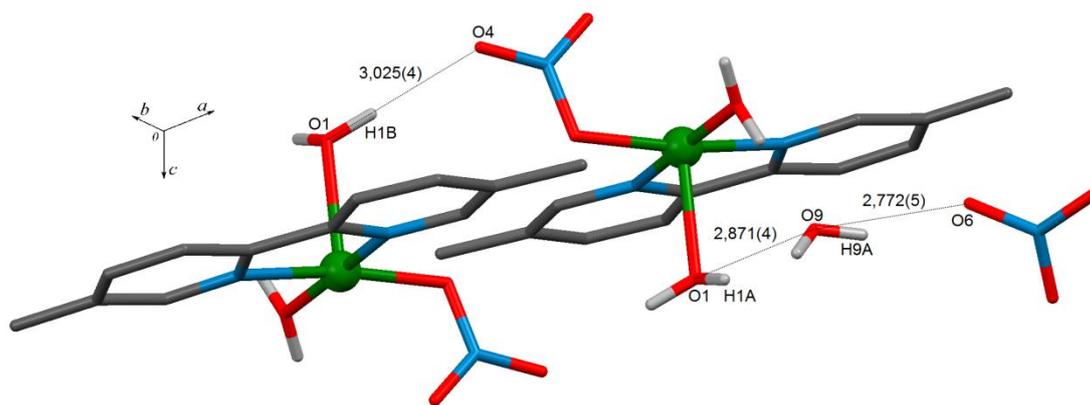


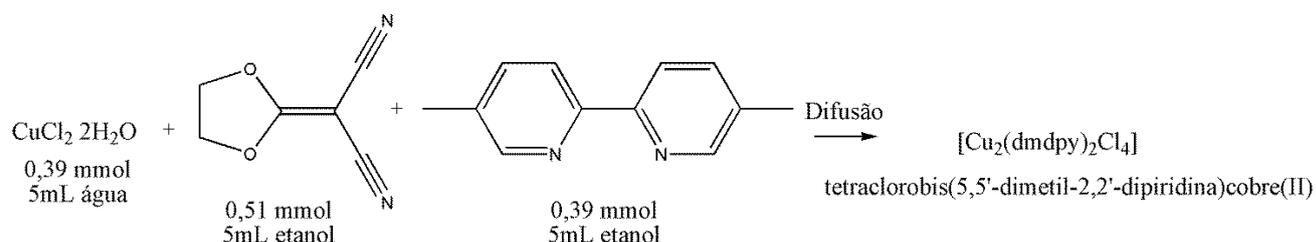
Figura 64-Ligações de hidrogênio no composto **Cu(dmpy)NO₃**.

7-SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTRUTURA CRISTALINA E ESPECTRO DE EPR DO COMPLEXO $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$

Nesta seção será apresentado um complexo inédito contendo o íon Cu^{2+} , o ligante nitrogenado aromático **dmdpy** e o ligante cloro. Assim como nos compostos **MdmdpyNO₃**, tentou-se sintetizar um complexo utilizando-se o **dea** como ligante. Este complexo foi devidamente caracterizado e a análise dos dados cristalográficos mostrou que o **dea** não está presente nesta estrutura. Com o objetivo de se investigar a simetria local do sítio de cobre foram realizados espectros de EPR de pó e monocristal.

7.1- SÍNTESE DO COMPLEXO $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$

Esta reação foi feita por difusão da seguinte forma: sobre a solução aquosa contendo $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada uma solução etanólica de **dmdpy** e posteriormente uma solução etanólica de **dea** conforme mostrado abaixo.



Esquema 17- Síntese do composto $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$.

Depois de alguns dias foram obtidos monocristais verdes com rendimento de 33%. Porém, através das análises realizadas pôde-se perceber que o ligante **dea** não estava presente na estrutura do complexo.

Análise Elementar: Experimental: C, 44,6; H, 3,9; N, 9,6%.

Calculado: C, 45,2; H, 3,8; N, 8,8 % para $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Cu}_2$.

IV (cm^{-1}): 3040(F), 1601(m), 1576(m), 1474(mF), 1446(F), 1380(F), 1325(m), 1313(m), 1246(F), 1046(mF), 984(f), 832(mF), 722(F).

7.2- CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Cu₂(dmdpy)₂Cl₄]

7.2.1- Análise vibracional do complexo [Cu₂(dmdpy)₂Cl₄]

Tabela 16- Tentativa de atribuição das principais bandas observadas nos espectros vibracionais de infravermelho do composto [Cu₂(dmdpy)₂Cl₄] (em cm⁻¹).

Atribuições /cm ⁻¹	[Cu ₂ (dmdpy) ₂ Cl ₄]	dmdpy
v (CH) _{arom}	3040F	3010f
v(CC) + v(CN)	1601m	1598m
	1576f	1554f
	1474mF	1467F
	1446F	
δ anel _{py}	1046mF	1032m

O espectro vibracional na região do IV deste complexo é mostrado na Figura 65 no qual podemos notar a presença de bandas de intensidade média na região de 3040 cm⁻¹ que podem ser atribuídas ao modo de estiramento C-H do anel piridínico do ligante **dmdpy**. As bandas de forte intensidade na região de 1600 a 1380 cm⁻¹, relacionadas com os modos de estiramento CC/CN do anel piridínico deste ligante, foram deslocadas para maiores números de onda quando comparadas com as do ligante **dmdpy** livre indicando a coordenação do mesmo ao sítio de Cu²⁺. Outras bandas de forte intensidade associadas ao **dmdpy** aparecem em torno de 1046 cm⁻¹ e correspondem aos modos de deformação angular C=C=N e C=C=C do anel piridínico.

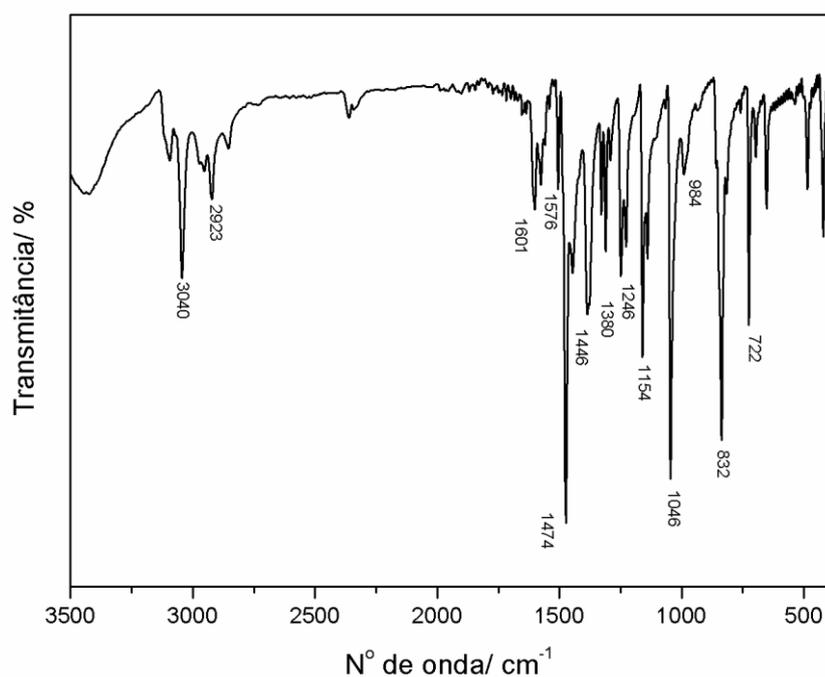


Figura 65-Espectro de IV do complexo $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$.

7.2.2- Análise térmica do complexo $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$

Na Figura 66 são apresentados os dados da análise térmica deste composto, a curva TG mostra que o complexo $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$ é estável termicamente até 238 °C. No intervalo de 238 a 700 °C este composto sofre três eventos de perda de massa (calculado: 80,1%; observado: 81,4%) referentes a termodecomposição de dois ligantes **dmdpy** e liberação de dois mols de Cl_2 gasoso. Esses eventos são acompanhados pela curva DTA com a presença de um pico fortemente endotérmico em 342 °C. O resíduo (18,6%) em 700 °C é referente a dois mols de Cu.

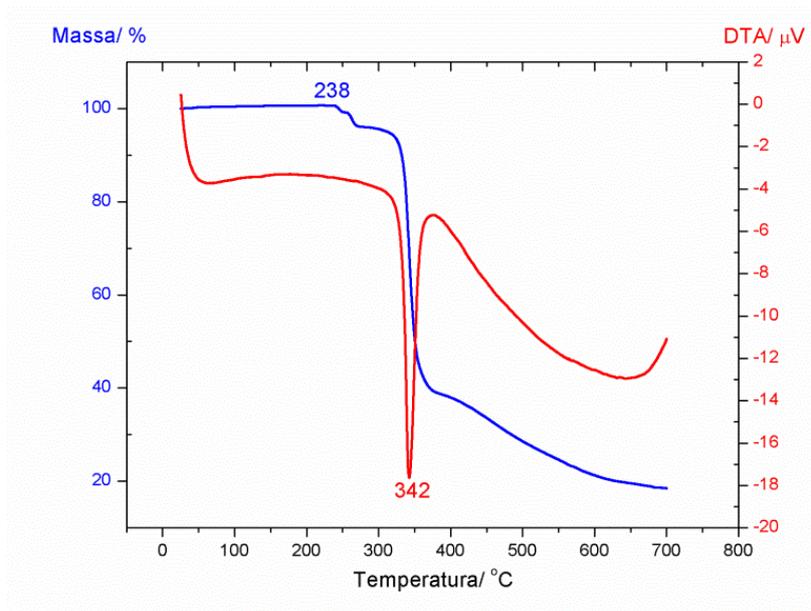


Figura 66-Análise térmica do complexo $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$.

7.3-ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPLEXO [Cu₂(dmdpy)₂Cl₄]

Este composto se cristalizou no sistema triclínico com grupo espacial P-1 e os demais dados cristalográficos se encontram na Tabela 17.

Tabela 17- Dados cristalográficos do complexo [Cu₂(dmdpy)₂Cl₄].

Composto	[Cu ₂ (dmdpy) ₂ (Cl) ₄]
Fórmula	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ Cu ₂
Peso Molecular /g mol ⁻¹	637,35
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
a /Å	7,9828(4)
b /Å	8,5824(3)
c /Å	10,7380(5)
α /°	69,707(4)
β /°	76,432(4)
γ /°	65,218(4)
V /Å ³	623,02(5)
Z	1
Tamanho do cristal /mm	0,139 x 0,120 x 0,047
d _{calc} /g cm ⁻³	1,699
μ(Mo Kα) /cm ⁻¹	2,157
Fator de transmissão (min/max)	0,871 / 1,000
Reflections medidas/únicas	13429 / 2554
Reflexões Observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	2067
Nº de parâmetros refinados	155
R	0,0414
wR	0,0984
S	1,181
RMS /eÅ ⁻³	0,258

Z = número de moléculas presentes na célula unitária; I_o = intensidade observada; σ = erro da medida de intensidade,

$$R = \frac{\sum (F_o^2 - k F_c^2)}{\sum F_o^2} \quad wR = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - k F_c^2)^2}{\sum w F_o^4} \right]^{1/2} \quad S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - k F_c^2)^2}{(r_o - np)^{1/2}} \right] \quad w = \frac{1}{[\sigma_o^2 + (C_2 * I_o)^2]}$$

A Figura 67 exhibe o fragmento da estrutura cristalina do complexo [Cu₂(dmdpy)₂Cl₄] no qual o sítio metálico está coordenado a dois átomos de nitrogênio (N1 e N2) do ligante **dmdpy** e a três átomos de cloro Cl1, Cl1ⁱ e Cl2 e envolvido em uma geometria pirâmide de base quadrada distorcida, conforme indicado pelo valor do índice de trigonalidade τ = 0,02. Na Tabela 18 se encontram as principais distâncias e ângulos de ligação.

O ligante **dmdpy** está coordenado de modo bidentado quelato enquanto o ligante cloro exibe dois modos de coordenação: em ponte e terminal.

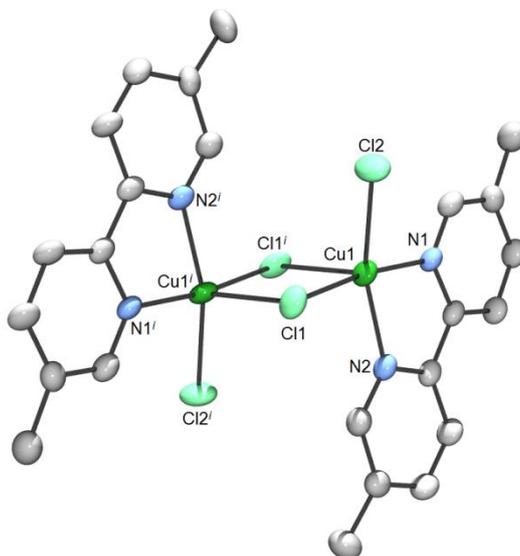


Figura 67-Fragmento da estrutura cristalina do composto $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2(\text{Cl})_4]$, Código de simetria: $i(1-x, -y, -z)$. Elipsóides a 50% de probabilidade.

Tabela 18- Principais distâncias e ângulos do complexo $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$

Distância/Å		Ângulo/°	
Cu1-N1	2,039(3)	Cl1-Cu1-Cl2	92,33(4)
Cu1-N2	2,041(3)	Cl1-Cu1-N1	172,42(10)
Cu1-Cl1	2,291(1)	Cl1-Cu1-N2	93,73(10)
Cu1-Cl2	2,254(1)	Cl1-Cu1-Cl1ⁱ	89,91(4)
Cu1-Cl1ⁱ	2,669(1)	Cl2-Cu1-N1	92,60(9)
Cu1...Cu1ⁱ	3,527(7)	Cl2-Cu1-N2	162,12(10)
		Cl1-Cu1ⁱ-Cl2ⁱ	102,55(4)
		N1-Cu1-N2	79,91(13)
		Cl1-Cu1ⁱ-N1ⁱ	94,65(10)
		Cl1-Cu1ⁱ-N2ⁱ	94,27(10)
		Cu1-Cl1-Cu1ⁱ	90,09(4)

As interações de empilhamento π entre os anéis piridínicos do ligante **dmdpy** responsáveis pela formação do arranjo supramolecular são mostradas na Figura 68 cuja distância centróide-centróide é de 3,892 (7) Å.

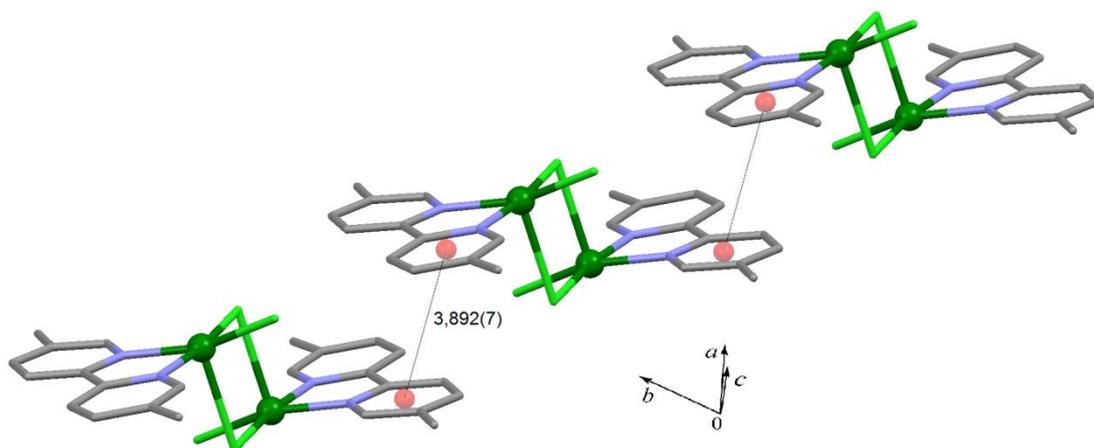


Figura 68-Interação π - π no composto $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$.

7.4-ESPECTRO DE EPR DO COMPLEXO $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$

A Figura 69 mostra espectros de EPR de monocristal orientado medidos à temperatura ambiente e comparados com o espectro de pó do composto $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2\text{Cl}_4]$. Os espectros correspondem ao íon Cu^{2+} que tem spin eletrônico $S = 1/2$ e spin nuclear $I = 3/2$ (^{63}Cu 69,2% e ^{65}Cu 30,8% de abundância natural).

Para os espectros do monocristal observa-se somente uma linha em cada orientação do campo magnético, ou seja, não há desdobramento das linhas do espectro com a rotação do monocristal, o que confirma que há apenas um núcleo magneticamente equivalente de Cu^{2+} por célula unitária ($Z = 1$). Podemos observar ainda que a posição das linhas varia conforme a mudança na orientação do cristal o que indica uma dependência angular como já foi observado para o composto **Cudcnedmdpy**.

Todas as interações como a interação hiperfina e acoplamento magnético entre íons são escondidos na largura de linha que varia em torno de 1,5 mT ($B\parallel a$ e $B\parallel b$) a 3,2 mT ($B\parallel c$).

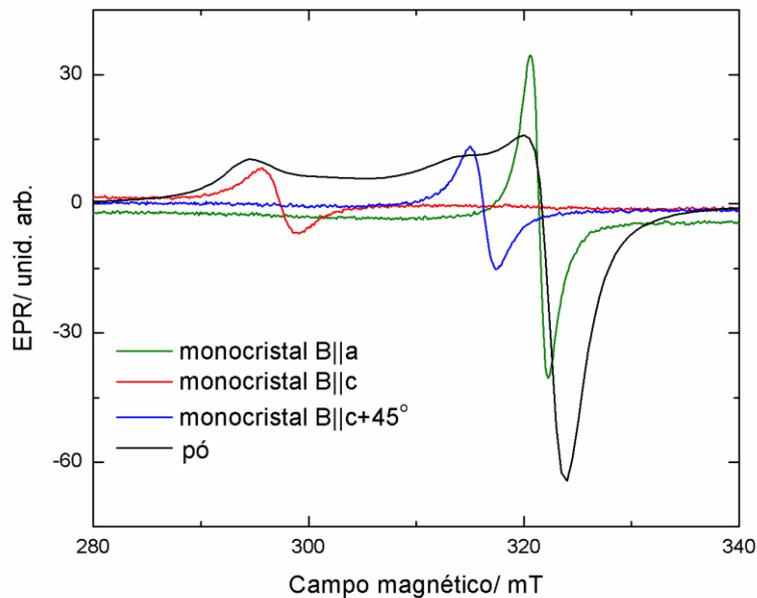


Figura 69-Espectros de EPR de monocrystal e policristal do composto $[\text{Cu}_2(\text{dmdpy})_2(\text{Cl})_4]$.

A Figura 70 mostra as dependências angulares dos espectros de EPR em três planos perpendiculares entre si: aba, aca e cbc. O ajuste dos dados foi feito do mesmo modo do composto **Cudnedmdpy**.

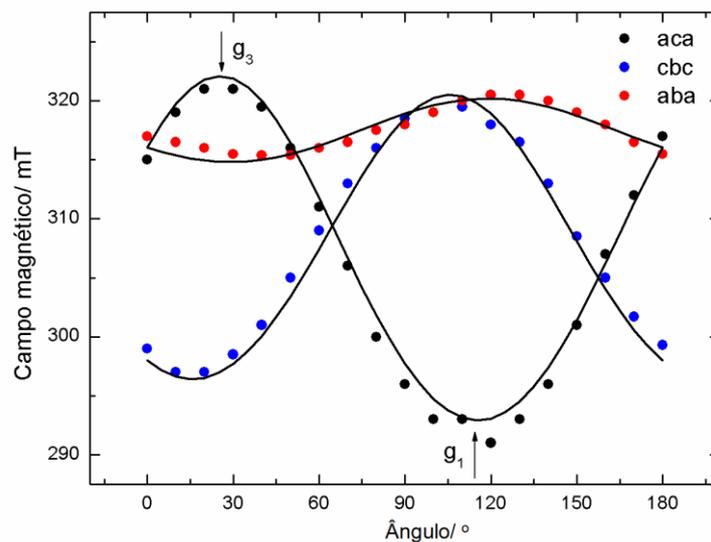


Figura 70-Dependência angular dos espectros de EPR.

O resultado do ajuste é apresentado na Tabela 19 onde estão listados os três valores principais do tensor \mathbf{g} com suas direções principais expressas em ângulos polares.

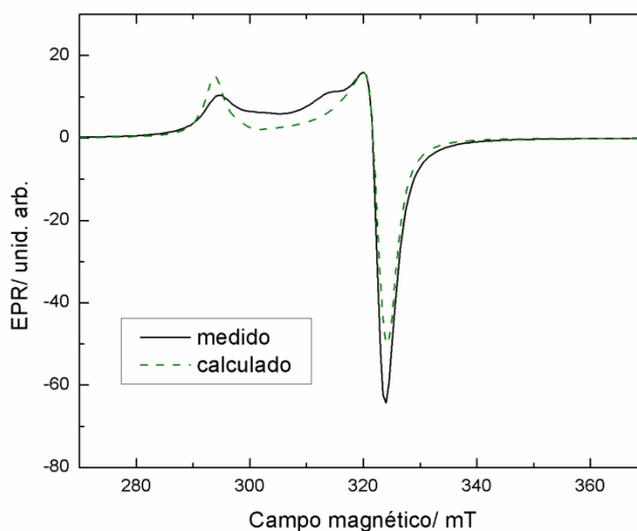
Tabela 19- Valores do tensor g e ângulos polares

	g_1	g_2	g_3
g	2.287(2)	2.084(2)	2.070(2)
θ	27.8(3)°	92.7(4)°	62.3(6)°
φ	27.0(1)°	111.8(7)°	200.4(9)°

Conforme podemos observar na Tabela 19 o valor médio de g representado por $g = g_1 + g_2 + g_3 = 2,14$ é típico para o íon Cu^{2+} . A simetria do tensor g é rômbrica como observado no composto **Cudnedmdpy**, mas pode ser aproximada a uma simetria axial onde $g_z = g_{||} = 2,29$ e $g_x = g_y = g_{\perp} = 2,08$ que é também consistente com o íon Cu^{2+} envolvido em geometria pirâmide de base quadrada distorcida. Os ângulos polares mostram que o eixo principal $g_{||}$ é normal ao plano formado pelo íon de Cu^{2+} e seus vizinhos Cl, apontando na direção dos ligantes nitrogenados.

A interação hiperfina e acoplamentos magnéticos devem estar abaixo do valor da largura de linha observada, sendo ambos assimétricos: menores para valores do campo magnético próximos dos eixos *a* e *b* e maiores para valores próximos do eixo *c*. A largura das linhas observadas está de acordo com o esperado para a interação magnética típica de íons Cu^{2+} que apresenta largura em torno de 2,0 a 3 mT.⁷²

A partir dos dados obtidos em monocristal calculamos também o espectro de pó, mostrado na Figura 71.

**Figura 71** - Espectros de EPR de pó medido e calculado para o composto $[Cu_2(dmdpy)Cl_4]$.

O espectro de pó calculado está razoavelmente representado pelos parâmetros obtidos em monocristal. Pequenos desvios podem ser atribuídos à imperfeição do pó, podendo haver alguns policristais com orientações preferenciais.

8-CONCLUSÕES

Foram sintetizados doze compostos de coordenação, sendo dez destes compostos inéditos. Os compostos da série **Mdcadmpy** e o **Cudcafen** são polímeros de coordenação e os demais são complexos. Em todos os compostos contendo o ligante **dca** ele adotou o modo de coordenação bidentado em ponte $\mu_{1,5}$ e adicionalmente nos compostos **Cudcadmpy**, **Zndcadmpy** e **Mndcafen** ele exibiu também o modo monodentado. O ânion **dcne**, assim como o **dca**, exibiu dois modos de coordenação: monodentado no composto **Mndcenedmpy** e bidentado em ponte no **Cudcenedmpy**. Já os ligantes auxiliares **dmpy** e **fen**, como esperado, eles adotaram o modo de coordenação bidentado quelato.

Curiosamente no composto **MndmpyNO₃** o sítio de manganês adotou uma geometria pouco comum, a trigonal prismática distorcida.

Através de medidas de magnetização em função da temperatura e espectros de EPR foram observadas fracas interações antiferromagnéticas entre os sítios metálicos de alguns compostos. As medidas magnéticas dos compostos da série **Mdcadmpy** mostraram a pouca habilidade do ligante **dca** em transmitir interações magnéticas entre os sítios metálicos quando adota o modo de coordenação bidentado em ponte $\mu_{1,5}$.

O desenvolvimento deste trabalho proporcionou o aprendizado de aspectos básicos do magnetismo e a compreensão da importância da relação entre estrutura e propriedades magnéticas. Durante este trabalho foi publicado um artigo científico relatando a estrutura e propriedades magnéticas dos compostos **Mndcadmpy** e **Codcadmpy** e serão escritos outros artigos com as informações referentes aos demais compostos de coordenação obtidos.

9-REFERÊNCIAS

1. Huub Kooijman, A. L. S., Gerard A. van Albadab, Jan Reedijkb, catena-Poly[[dicyanamido(5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine- k^2 ,N,N')-copper(II)]-m-dicyanamido- k^2 N1:N5]. *acta crystallographica section C -Crystal Structure Communications* **2002**, C58, m124-m126.
2. Zhe-Ming Wang, J. L., Bai-Wang Sun, Chun-Hua Yan,; Song Gao, C.-S. L., catena-((m₂-Dicyanamido)-(dicyanamido)-(1,10-phenanthroline)-copper(II)).*Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, 56, 786.
3. W. J. Middleton, V. A. E., Cyanocarbon Chemistry. IV. Dicyanoketene Acetals. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2788.
4. CrysAlisRED 1.171.32.38 Oxford Diffraction Ltd.: 2008.
5. Sheldrick, G. M. *SHELXL-97 A Program for Crystal Structure Refinement*, 2; University of Goettingen:Germany, 1997.
6. Larson, A. C., *Crystallogr. Comp.* **1970**, 291.
7. Blessing, R. H., *Acta Cryst.* **1995**, A51, 33.
8. Farrugia, L. J., *J. Applied Cryst.* **1997**, 30, 565.
9. C. F. Macrae, P. R. E., P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453.
10. Kahn, O., *Molecular Magnetism*. VCH Publishers, Inc.: Ney York, 1993.
11. Lehn, J. M., *Supramolecular Chemistry* Wiley: 1996.
12. Jonathan W. Steed, P. A. G., *Supramolecular Chemistry From Molecules to Nanomaterials*. Wiley: 2012; Vol. 8.
13. Dupouy, G.; Triki, S.; Marchivie, M.; Cosquer, N.; Gómez-García, C. J.; Pillet, S. b.; Bendeif, E.-E.; Lecomte, C.; Asthana, S.; Létard, J.-F. o., Cyanocarbonion-Based Spin-Crossover Materials: Photocrystallographic and Photomagnetic Studies of a New Iron(II) Neutral Chain. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, (20), 9358-9368.
14. de la Pinta, N.; Martín, S.; Urriaga, M. K.; Barandika, M. G.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Madariaga, G.; Cortés, R., Structural Analysis, Spectroscopic, and Magnetic Properties of the 1D Triple-Bridged Compounds [M(dca)₂(bpa)] (M = Mn, Fe, Co, Zn; dca = dicyanamide; bpa = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane) and the 3D [Ni(dca)(bpa)₂]dca·6H₂O. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, (22), 10445-10454.

15. Farias, R. F. d., *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*. Editora Átomo: Campinas, 2005.
16. Machado, F. C., *Disciplina Polímeros de Coordenação. Departamento de Química-ICE-UFJF 2011*.
17. Alizadeh, R.; Amani, V., Two new lead(II) coordination polymer and discrete complex containing bipyridine ligands with different positioned methyl substituents: synthesis, characterization, crystal structure determination, and luminescent properties. *Structural Chemistry* **2011**, 22, (5), 1153-1163.
18. Bhar, K.; Das, S.; Satapathi, S.; Mitra, P.; Ribas, J.; Ghosh, B. K., Synthesis, molecular and crystalline architectures, and magnetic properties of neutral nickel(II)dicyanamide coordination polymers containing a symmetrical/unsymmetrical 1,2-diamine as an end-capping ligand. *Polyhedron* **2010**, 29, (9), 2041-2047.
19. Majumder, A.; Pilet, G.; Garland Rodriguez, M. T.; Mitra, S., Synthesis and structural characterisation of three dicyanamide complexes with Mn(II), Zn(II) and Cd(II): Supramolecular architectures stabilised by hydrogen bonding. *Polyhedron* **2006**, 25, (13), 2550-2558.
20. Shriver, D. F., *Química Inorgânica*. 4ª Edição ed.; Bookman: Porto Alegre, 2008.
21. Inorgânica, D. d. Q. Os metais de transição do bloco d. www.uff.br/gqi/ensino/disciplinas/givexp/metaisdetransicao.pdf (03/06/2011),
22. Batten, S. R. N., S. M.; Turner D. R., *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*. Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009.
23. Pruchnik, F. P.; Dawid, U.; Kochel, A., Structure and properties of the dinuclear complex $[\text{Co}_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{OAc})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{phen})_2]$. *Polyhedron* **2006**, 25, (18), 3647-3652.
24. Barquín, M.; Cocera, N.; González Garmendia, M. J.; Larrínaga, L.; Pinilla, E.; Seco, J. M.; Torres, M. R., Acetato and formato copper(II) complexes with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine: Synthesis, crystal structure, magnetic properties and EPR results. A new 1D polymeric water chain. *Inorganica Chimica Acta* **2010**, 363, (1), 127-133.
25. Phatchimkun, J.; Kongsaree, P.; Suchaichit, N.; Chaichit, N., Diazidobis(5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridyl- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$)nickel(II) monohydrate. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* **2009**, 65, (9), m1020-m1021.
26. Amani, V.; Safari, N.; Khavasi, H. R.; Akkurt, M., Synthesis, characterization and crystal structure determination of platinum(IV) complexes containing, bipyridine

derivatives and chloride, [Pt(5,5'-dmbipy)Cl₄] and [Pt(6-mbipy)Cl₄]. *Polyhedron* **2009**, 28, (14), 3026-3030.

27. Wang, M.; Ma, C.-B.; Wang, H.-S.; Chen, C.-N.; Liu, Q.-T., Synthesis and characterization of two linear trinuclear complexes [M₃(CH₃COO)₆(H₂O)(phen)₂]·H₂O (M=Co, Mn). *Journal of Molecular Structure* **2008**, 873, (1-3), 94-100.

28. Saphu, W.; Chanthee, S.; Chainok, K.; Harding, D. J.; Pakawatchai, C., trans-Bis(nitrato-κO)bis(1,10-phenanthroline-κ2N,N')manganese(II). *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* **2012**, 68, (8), m1026-m1026.

29. Hung-Low, F.; Renz, A.; Klausmeyer, K. K., An X-ray diffraction study of anion and ratio dependence in the formation of discrete molecules versus polymeric arrays involving silver salts and bipyridine ligands. *Polyhedron* **2009**, 28, (2), 407-415.

30. Marandi, F.; Pantenburg, I.; Meyer, G., Two New Lead(II) Coordination Polymers with (Substituted) Bipyridine and Auxiliary Nitrate Ligands. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, NA-NA.

31. G. A. van Albada, I. M., U. Turpeinen, J. Reedijk, Tris(5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridyl-2N,N')iron(II) bis(perchlorate) 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridyl solvate. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* **2005**, E61, m1411-m1412.

32. Manna, S. C.; Mistri, S.; Jana, A. D., A rare supramolecular assembly involving ion pairs of coordination complexes with a host-guest relationship: synthesis, crystal structure, photoluminescence and thermal study. *CrystEngComm* **2012**, 14, (21), 7415.

33. Luo, J.; Qiu, L.; Liu, B.; Zhang, X.; Yang, F.; Cui, L., Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Two Cobalt(II) Dicyanamide (dca) Complexes with Heterocyclic Nitrogen Donors Tetra(2-pyridyl)pyrazine (tppz) and 2,4,6-Tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (tptz): [Co₂(tppz)(dca)₄]·CH₃CN and [Co(tptz)(dca)(H₂O)](d). *Chinese Journal of Chemistry* **2012**, 30, (3), 522-528.

34. Bhar, K.; Khan, S.; Costa, J. S.; Ribas, J.; Roubeau, O.; Mitra, P.; Ghosh, B. K., Crystallographic Evidence for Reversible Symmetry Breaking in a Spin-Crossover d⁷ Cobalt(II) Coordination Polymer. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, (9), 2142-2145.

35. Mal, D.; Sen, R.; Rentschler, E.; Okamoto, K.-i.; Miyashita, Y.; Koner, S., Fully interlocked three-dimensional molecular scaffolding: Synthesis, X-ray structure, magnetic and nitrogen sorption study. *Inorganica Chimica Acta* **2012**, 385, 27-30.

36. Smail Triki, F. T., Fanny Vandeveld, Jean Sala-Pala, Carlos J. Gomez-Garcia, New Magnetic Copper(II) Coordination Polymers with the Polynitrile Ligand $(C[C(CN)_2]_3)^{2-}$ and N-Donor Co-ligands. *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 4086-4093.
37. Thétiot, F.; Triki, S.; Pala, J. S.; Gómez-García, C. J., Polynitrile anions as ligands: synthesis, structure and magnetic properties of a new three-dimensional coordination polymer with the 2-dicyanomethylene-1,1,3,3-tetracyanopropanediide ($tcpd^{2-}$) bridging ligand. *Synthetic Metals* **2005**, 153, (1-3), 481-484.
38. Brita Vangdal, J. C., Francesc Lloret, Miguel Julve, Jorunn Sletten Syntheses, crystal structures and magnetic properties of copper(II) dicyanamide complexes; dinuclear, chain and ladder compounds. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 566–574.
39. Batten, S. R.; Murray, K. S., Structure and magnetism of coordination polymers containing dicyanamide and tricyanomethanide. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, 246, (1-2), 103-130.
40. Franck Thétiot, S. T., Jean Sala Pala, Carlos J. Gómez-García New coordination polymers with a 2,2-dicyano-1-ethoxyethenolate ($dcne^-$) bridging ligand: syntheses, structural characterisation and magnetic properties of $[M(dcne)_2(H_2O)_2]$ ($M=MnII, FeII, CoII, NiII$ and $ZnII$) and $[Cu(dcne)_2(H_2O)]$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1687–1693.
41. Thétiot, F.; Triki, S.; Sala Pala, J.; Galán-Mascarós, J.-R.; Martínez-Agudo, José M.; Dunbar, Kim R., Discrete Dinuclear Complexes and Two-Dimensional Architectures from Bridging Polynitrile and Bipyrimidine (bpym) Ligands: Syntheses, Structures and Magnetic Properties of $[M_2(bpym)(dcne)_4(H_2O)_2]$ ($M = MnII, CoII$) and $[M_2(bpym)(dcne)_4(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ ($M = FeII, CuII$) ($dcne^- = [(CN)_2CC(O)OEt]^-$). *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 2004, (19), 3783-3791.
42. Benmansour, S.; Setifi, F.; Triki, S.; Salaün, J.-Y.; Vandeveld, F.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J.; Roisnel, T., New Multidimensional Coordination Polymers with μ_2 - and μ_3 -dcno Cyano Carbanion Ligand $\{dcno^- = [(NC)_2CC(O)O(CH_2)_2OH]^-$. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 2007, (1), 186-194.
43. Coronado, E.; Mínguez Espallargas, G., Dynamic magnetic MOFs. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, (4), 1525.
44. Wang, X.-Y.; Avendaño, C.; Dunbar, K. R., Molecular magnetic materials based on 4d and 5d transition metals. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, (6), 3213.
45. Robert Podgajny, R. P., Cedric Desplanches, Laurent Ducasse, Wojciech Nitek,; Tomasz Korzeniak, O. S., Michaz Rams, Barbara Sieklucka, Michel Verdager, W-

Knotted Chain $\{[\text{CuII}(\text{dien})]_4[\text{WV}(\text{CN})_8]\}^{5+}$: Synthesis, Crystal Structure, Magnetism, and Theory. *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 3213–3222.

46. Earnshaw, A., *Introduction to Magnetochemistry*. Academic Press: London, 1968.

47. Kalisz, M. Síntese e magnetismo de novos compostos moleculares. Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

48. Carlin, R. L., *Magnetochemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1986.

49. Gerken, M., Introduction to Magnetochemistry. In *Chemistry 3820 Lecture Notes*, The University of Lethbridge, 2004.

50. Orchard, A. F., *Magnetochemistry*. Oxford University Press Inc.: New York, 2003.

51. Costa, V. C. d. Síntese de compostos com potenciais atividades biológicas ou magnéticas. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

52. Huheey, E. A. K. R. L. K. J. E., *Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity*. Fourth Edition ed.; HarperCollins College Publishers: 1993.

53. Colombia, U. N. d., Química-enlace de la coordinación, Propiedades Magnéticas. In.

54. Novak, M. A., Introdução ao magnetismo. *IF-UFRJ*.

55. Quiroz, A. G. Aplicação da ressonância paramagnética eletrônica e da espectroscopia fotoacústica ao estudo de íons Fe^{3+} em materiais catalíticos e argilosos. Unicamp, Campinas, 2002.

56. Cassaro, R. A. A. Compostos magnéticos moleculares com diferentes dimensionalidades: síntese, caracterização estrutural e estudo das propriedades magnéticas por magnetometria SQUID e espectroscopia EPR. Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

57. José Pedro Donoso, G. E. B., Descrição quântica de espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **1997**, 19, (1), 125-135.

58. John A. Weil, J. R. B., *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. Second Edition ed.; Wiley: 2007.

59. Larsen, P. D. EPR: Theory
http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Electron_Paramagnetic_Resonance/ENDOR%3a_Theory
(27/12/2012),

60. Cattani, M. M. Estudos por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em grãos e farináceos irradiados com ^{60}Co . USP, São Paulo, 1995.
61. Bhar, K.; Choubey, S.; Mitra, P.; Rosair, G.; Ribas, J.; Ghosh, B. K., Synthesis, structures, luminescence and magnetic properties of two dinuclear $\mu_{1,5}$ dicyanamide bridged copper(II) complexes containing a tetradentate N-donor Schiff base. *Journal of Molecular Structure* **2011**, 988, (1-3), 128-135.
62. Christopher M. Kepert, G. B. D., Norma Sahely, Leone Spiccia, Gary D. Fallon, Brian W. Skelton, Allan H. White, Synthesis of Heteroleptic Bis(diimine)carbonylchlororuthenium(II) Complexes from Photodecarbonylated Precursors. *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 2818-2827.
63. Stachová, P.; Korabik, M.; Koman, M.; Melník, M.; Mrozinski, J.; Glowiak, T.; Mazúr, M.; Valigura, D., Synthesis, spectral and magnetical characterization of monomeric $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{bz})_2(3\text{-pyme})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and polymeric $[\text{Cu}\{3,5\text{-(NO}_2)_2\text{bz}\}_2(3\text{-pyme})_2]_n$. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, (4), 1275-1281.
64. Murrie, M., Cobalt(ii) single-molecule magnets. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, (6), 1986.
65. Titiš, J.; Boča, R., Magnetostructural Correlations in Hexacoordinated Cobalt(II) Complexes. *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, (22), 11838-11845.
66. Azuah, L. R. K., L.R.; Qiu, Y.; Tregenna-Piggott, P.L.W.; Brown, C.M.; Copley, J.R.D.; Dimeo, R.M., DAVE: A comprehensive software suite for the reduction, visualization, and analysis of low energy neutron spectroscopic data. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **2009**, 114, 341-358.
67. Smith, C. D.; Bottle, S. E.; Junk, P. C.; Inoue, K.; Markosyan, A. S., Synthesis and properties of $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ complexes of isoindoline nitroxide radicals. *Synthetic Metals* **2003**, 138, (3), 501-506.
68. D. Czakis-Sulikowska, A. C., J. Radwanska-Doczekalska, R. Grodzki, E. Wojciechowska, Synthesis and Characterization of new Metal(II) Complexes with formates and some Nitrogen Donor Ligands. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2007**, 90, (2), 557-564.
69. J. Weil, M. M. *EPR-NMR*, 6.5; Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Canada: 2002.
70. Ayala, J. D. Definições de Ácidos e Bases. qui.ufmg.br/~ayala/matdidatico/acidobase.pdf (18/12/2012),

71. W. J. Middleton, E. L. L., D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, Cyanocarbon Chemistry. V. Cyanocarbon Acids and their Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2795.
72. Bleaney, A. A. B., *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Dover Publications: New York, 1986.

APÊNDICE

COMUNICAÇÕES CIENTÍFICAS

- ✓ Lopes, L. B.; Corrêa, C. C.; Guedes, G. P.; Novak, M. A.; Vaz, M. G. F.; Diniz, R; Machado, F. C.

“Novo polímero de coordenação com propriedades magnéticas contendo Mn(II) e os ligantes 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridina e dicianamida.”

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia.

- ✓ Lívia B. Lopes, Charlane C. Corrêa, Guilherme P. Guedes, Maria G.F. Vaz, Renata Diniz, Flávia C. Machado

“Two new coordination polymers involving Mn(II), Co(II), dicyanamide anion and the nitrogen ligand 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridine: Crystal structures and magnetic properties.”

Polyhedron 50 (2013) 16–21.

ANEXO:

Artigo publicado durante o trabalho de mestrado