

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós-graduação em Química
Doutorado em Química Inorgânica

Maria Vanda Marinho

Arranjos Supramoleculares: Formação de Polímeros de Coordenação com Metais da Primeira Série de Transição e Ligantes Polidentados Derivados de Anéis Piridínicos.

Juiz de Fora

2010

Maria Vanda Marinho

Arranjos Supramoleculares: Formação de Polímeros de Coordenação com Metais da Primeira Série de Transição e Ligantes Polidentados Derivados de Anéis Piridínicos.

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, área de Concentração: Química Inorgânica da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial de obtenção do grau de Doutora em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Flávia Cavalieri Machado

Juiz de Fora

2010

Dedico este trabalho a minha família e em especial à minha mãe (*in memoriam*) por ter sido a maior incentivadora do meu crescimento profissional e pelos ensinamentos que foram deixados, inclusive que o estudo é a nossa maior fonte de riqueza. Ao meu namorado Leonardo V. Pereira pelo carinho e amor durante estes quatro anos. E a minha querida orientadora Flávia C. Machado por toda a contribuição profissional e pela amizade durante estes anos de convivência.

Agradecimentos

A Deus pela oportunidade de estar concluindo mais uma etapa de realização profissional, por ter conhecido uma pessoa de inestimável valor emocional Dr. Wagner Magno Teles (*in memoriam*) que dividiu comigo um pouco de sua sabedoria e por ter me dado uma família que é a base das minhas decisões e do meu crescimento.

A professora e orientadora Flávia Cavaliere Machado que me proporcionou um conhecimento muito além das aulas de graduação, me dando a oportunidade de crescer profissionalmente passando aos estágios de iniciação científica, mestrado e por fim esta etapa de doutorado. Agradeço as suas horas dedicadas em todos os trabalhos que realizamos juntas, por me apoiar nos meus altos e baixos e por ter me acompanhado de perto durante todos estes anos. Já sinto saudades do laboratório, de sua proteção e principalmente de sua orientação, mas o carinho, o respeito e a admiração que sinto são valiosos e levarei por toda a minha vida.

A professora Renata Diniz que contribui significativamente para o desenvolvimento deste trabalho, com discussões cristalográficas que enriqueceram e que foram de grande importância para os resultados finais. Enfatizo também meu agradecimento ao seu carinho demonstrado e toda a sua atenção dada nos momentos que precisei.

Ao Doutor Lorenzo do Canto Visentin (IQ-UFRJ), que sempre se mostrou solícito na realização das medidas de difração de raios X de monocristal. Agradeço pela sua confiança e sua grande contribuição para a realização deste trabalho.

A Professora Maria Irene Yoshida (DQ-UFMG) pela colaboração efetiva nas medidas de análise térmica.

Ao Professor Klaus Krambrock (DF-UFMG) pelas medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e pela sua recepção no seu Laboratório, o qual foi muito atencioso durante todo o tempo, dividindo um pouco do seu conhecimento abdicando de horas de lazer em prol deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química da UFJF, em especial ao Prof. Luiz Fernando, ao Prof. Hélio, ao Prof. Emanuel, ao Prof. Eugênio e a Prof^a. Rosana Colambara, que foram sempre um sólido alicerce para a minha formação acadêmica.

A professora Mara Rúbia, a qual conheço desde a minha iniciação científica, e que tenho apreço e grande carinho pela sua amizade e atenção.

A minha querida amiga de muitos anos Simone do Carmo Oda pelas nossas conversas diárias, pelo respeito, pelo carinho desde a graduação, e pela solidez de nossa amizade que envolveu toda a sua família.

A amiga Marisa Damato pelo carinho, amizade desde a graduação e pelas conversas de confiança e incentivo.

As minhas amigas e queridas afilhadas Cristiane França e Adriana Faria que são tão importantes e presentes em minha vida. As conversas foram sempre de apoio, de confiança e de respeito pela amizade adquirida.

A minha querida amiga Elgte Elmin Borges de Paula, que sempre se mostrou para mim uma pessoa de caráter apreciável, foi sempre muito companheira com suas sinceras opiniões sobre tudo bem como valiosas demonstrações de carinho e respeito durante estes quatro anos de convivência.

Ao meu amigo de coração Lippy Faria Marques, que é simplesmente meu companheiro de todas as horas, um amigo para toda a vida. Ressalvo nossas valiosas e diversas conversas científicas e pessoais, as quais enriqueceram de forma eterna o respeito e admiração um pelo outro.

A amiga Charlane Cimini Corrêa, que sempre foi muito carinhosa comigo, pela sua constante alegria no laboratório e pelas constantes e importantes conversas sobre a minha vida pessoal e profissional, que acalmaram muitas vezes minhas ansiedades.

A amiga Vanessa End de Oliveira pelo companheirismo, carinho e todos os ensinamentos diários, os quais serão lembrados com admiração.

Aos amigos do laboratório 5b: Felipe, Victor Hugo, Lívia, Ígor e Delmácio pelo carinho e as horas de convivência no laboratório e a todos os amigos dos diversos grupos de pesquisa destacando: Cadu, Luciano, Humberto, Harlem, Douglas, Mariana, Maria Clara, Márcia, Renata, Antônio, Leonardo, Bruna, Heveline, Taís, Marinez, Tatiane, Patrícia, Gustavo e João Victor pela amizade.

Aos meus pais Raymundo Marinho e Conceição da Costa Marinho (*in memoriam*) que sempre me incentivaram na busca do crescimento e aos meus queridos irmãos Nilsa, Vera, Maria Inês e Aluísio, que me apóiam e respeitam as minhas decisões, com palavras sinceras de perseverança e de uma torcida fiel para minha felicidade. Estendo meus agradecimentos a minha afilhada Giovanna, tão pequena, mas que já é tão importante em nossas vidas, trazendo tanta alegria e esperança para nossa família.

Ao meu namorado Leonardo que me acompanhou durante a realização deste trabalho, tendo paciência nos meus momentos de ausência, de irritação, e nas horas que podíamos passar juntos, que foram abdicadas em prol do estudo. Pelas longas conversas pelo telefone, por todo o carinho e, sobretudo, pelo seu amor e perseverança de continuarmos juntos apesar da distância.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFJF, em especial Hilda, Fernando, Serginho, Simone e Alice por estarem sempre dispostos a ajudar.

Aos professores da Comissão Examinadora: Prof. Dr. Alexandre Cuin (UFJF), Prof. Dr. Luiz Antônio Sodré Costa (UFJF), Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu (UFMG) e ao Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf (UFMG) pelas valiosas contribuições na correção final deste trabalho.

A Universidade Federal de Juiz de Fora pela oportunidade de realização deste trabalho e aos órgãos de pesquisa Capes e Fapemig pelo apoio financeiro.

“Não tenha medo, pois eu estou com você. Não precisa olhar com desconfiança, pois eu sou o seu Deus. Eu fortaleço você, eu o ajudo e o sustento com minha direita vitoriosa”

Isaías, 41:10.

Resumo

Este trabalho de tese de doutorado consistiu na síntese e caracterização de arranjos supramoleculares com os metais Co^{II} , Cu^{II} e Mn^{II} da primeira série de transição contendo ligantes nitrogenados polidentados. A obtenção destes compostos incluiu reações entre diferentes precursores metálicos $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$, Cu^{II} , Mn^{II} , $\text{X} = \text{NO}_3^-$ e ClO_4^-) com os ligantes sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS) e dissulfeto de di(4-piridila) (4-DPSS). Adicionalmente, foram realizadas sínteses envolvendo a substituição de íons ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^-) da esfera de coordenação por ânions tiocianato (NCS^-) seguida pela reação com os ligantes nitrogenados (4-DPS e 4-DPSS) e o ligante N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina (DPBI). Utilizou-se técnicas analíticas e espectroscópicas para a caracterização dos compostos sintetizados, tais como, análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA), espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Inicialmente foi apresentada uma breve introdução sobre a química supramolecular (definição, interesse, interações intermoleculares fracas), polímeros de coordenação (definição, fatores relacionados, propriedades, interações intermoleculares covalentes), ligantes nitrogenados utilizados (4-DPS, 4-DPSS, DPBI) e a química do pseudo haleto (NCS^-).

Em seguida foram descritos a síntese e caracterização do ligante nitrogenado sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS) bem como de sete complexos inéditos de Co^{II} , Cu^{II} e Mn^{II} formulados como:

$$\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4\text{-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n \quad \text{(1)}$$
$$\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n \quad \text{(2)}, \quad \{[\text{Cu}(4\text{-DPS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n \quad \text{(3)},$$
$$\{[\text{Cu}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n \quad \text{(4)}, \quad [\text{Co}(4\text{-DPS})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \quad \text{(5)},$$
$$[\text{Mn}(4\text{-DPS})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \quad \text{(6)} \text{ e } \{[\text{Mn}(4\text{-DPS})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n \quad \text{(7)}.$$

Nos complexos **(1-4)** e **(7)** os ligantes 4-DPS atuaram em ponte enquanto nos dois complexos **(5)** e **(6)** atuaram de modo monodentado. Neste sentido a espectroscopia vibracional mostrou-se uma ferramenta importante na determinação do modo de coordenação exibido pelo ligante nitrogenado bem como do pseudo-haleto tiocianato (NCS^-), o qual em todos os casos atuou no modo terminal N-ligado (ou isotiocianato). Os compostos **(1-7)** exceto o **(5)** tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal. Em especial, o composto **(6)** consiste em um complexo de coordenação onde o ligante 4-DPS apresenta-se coordenado de

modo monodentado e as unidades mononucleares se conectam através de ligações de hidrogênio para formar uma rede bidimensional e interações do tipo empacotamento π estendem o arranjo supramolecular em três dimensões.

Outra abordagem relaciona-se aos estudos de síntese e caracterização de cinco compostos contendo o ligante dissulfeto de di(4-piridila) (4-DPSS) denominados: $\{[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(8)**, $\{[\text{Co}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_4(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_2](\text{ClO}_4)_4\}_n$ **(9)**, $\{\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2\}_n$ **(10)**, $\{[\text{Mn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_4(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_2](\text{ClO}_4)_4\}_n$ **(11)** e $\{\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2\}_n$ **(12)**. Os dados de difração de raios X para compostos **(8-11)** confirmaram as informações relativas as propostas estruturais obtidas pelas demais técnicas de caracterização, onde foi possível verificar que ambos os compostos **(9)** e **(11)** cristalizaram-se no sistema monoclinico e a estrutura foi resolvida no grupo espacial P2/n com $a=18,430(4)$ Å, $b= 10,624(2)$ Å e $c= 18,663(4)$ Å e $\beta= 93,99(3)^\circ$ sendo portanto isoestruturais. Os compostos sintetizados têm uma repetida estrutura romboidal na qual os ligantes dissulfeto de di(4-piridila) coordenam-se aos íons metálicos em um modo de ponte dupla. Cada cadeia do metalociclo é quiral e contém as formas enantioméricas ora -P, ora -M do ligante 4-DPSS, e são independentes dos solventes de recristalização ou sais metálicos. O empacotamento cristalino desses polímeros de coordenação revela que, fracas interações tais como ligações de hidrogênio clássicas e não clássicas, bem como interações S...S unem as cadeias poliméricas para aumentar a dimensionalidade da rede resultante.

E por fim, através das sínteses envolvendo o ligante N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina (DPBI) obtiveram-se três compostos: $[\text{Co}_2(\text{DPBI})(\text{NCS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **(13)**, $[\text{Cu}(\text{DPBI})(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **(14)** e $[\text{Mn}(\text{DPBI})_2(\text{NCS})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **(15)**. De modo similar ao mencionado anteriormente, a espectroscopia vibracional forneceu importantes informações para o diagnóstico do modo de ligação ao metal apresentado pelo ligante aniônico NCS^- . Dois diferentes comportamentos de coordenação foram observados para o pseudo-haleta, tais quais: ponte simétrica μ -1,3 no dímero **(13)**, e ponte simétrica μ -1,3 e isotiocianato no composto **(14)** e isotiocianato no composto **(15)**.

O presente trabalho abre novas possibilidades de estudo em Química Inorgânica Supramolecular, atualmente uma das mais promissoras áreas de pesquisa em Química.

Neste trabalho foram focalizados alguns fatores que podem influenciar na dimensão da estrutura formada bem como das interações presentes. Comparando alguns complexos pode-se destacar algumas conclusões: 1ª) as condições de síntese foram essenciais para as

diferenças estruturais observadas nos pares de compostos (**1**) e (**2**), (**3**) e (**4**), 2^a) o efeito do contra-íon nos complexos (**6**) e (**7**), 3^a) o efeito do solvente nos complexos (**8**) e (**9**). Entretanto, semelhanças como as mesmas condições de síntese e o mesmo contra-íon levaram a obtenção dos compostos isoestruturais (**9**) e (**11**) os quais apresentam diferentes centros metálicos.

Embora possamos planejar as estruturas desejadas escolhendo os fatores determinantes, a capacidade de auto-organização dessa classe de compostos leva-nos a obtenção de inesperados arranjos de topologias estruturais cada vez mais intrigantes. O avanço da pesquisa na área Química Supramolecular trará valiosas contribuições quanto às potenciais aplicações destes compostos na Física e na Química, bem como entender e controlar os vários fatores que estão diretamente relacionados com o processo de formação de arquiteturas supramoleculares.

Palavras-chave: Metais de transição, contra-íons, forças intermoleculares, ligantes derivados piridilas N-doadores e química supramolecular.

Abstract

This work presents the synthesis and characterization of supramolecular array with Co^{II} , Cu^{II} and Mn^{II} first row transition metal ions and polidentate nitrogen ligands. The preparation in these compounds involved reactions between different metallic precursors $\text{MX}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$, Cu^{II} , Mn^{II} , $\text{X} = \text{NO}_3^-$ and ClO_4^-) with the flexible nitrogen ligands di(4-pyridyl)sulfide (4-DPS) and di(4-pyridyl)disulfide (4-DPSS). Additionally, the syntheses involving the substitution of chloride or nitrate ions in MX_2 by thiocyanate anions followed by reaction with 4-DPS and 4-DPSS and the ligand N,N-4,4'-bis(4-pyridylmethylamino)(biphenyl) (DPBI) were carried out. The obtained compounds were characterized by means of elemental analysis (CHN), thermal analysis (TG/DTA), vibrational spectroscopies (infrared and Raman) and electron paramagnetic resonance (EPR).

Initially, a brief introduction about the supramolecular chemistry (definition, interests, weak non-covalent interactions), coordination polymers (definition, different kinds, properties, covalent interactions), used nitrogen ligands (4-DPS, 4-DPSS e DPBI) and the chemistry of the pseudo-halide NCS^- , was presented.

Then, the synthesis and characterization of the nitrogen ligand di(4-pyridyl)sulfide (4-DPS) as well as of seven novel Co^{II} , Cu^{II} and Mn^{II} complexes formulated as: $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot (4\text{-DPS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(1)**, $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(2)**, $\{[\text{Cu}(4\text{-DPS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(3)**, $\{[\text{Cu}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(4)**, $[\text{Co}(4\text{-DPS})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(5)**, $[\text{Mn}(4\text{-DPS})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(6)** and $\{[\text{Mn}(4\text{-DPS})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(7)** were described. In the complexes **(1-4)** and **(7)** the 4-DPS ligands have coordinated the metal centers in a bridge fashion while in the complexes **(5)** and **(6)** acting in a monodentate mode, where only one of the pyridyl nitrogen donor atoms from each 4-DPS ligand is coordinated to metal centers. In this sense, the vibrational spectroscopy was a very useful tool to determine the 4-DPS and pseudo-halide coordination modes. In all cases, the thiocyanate anion is coordinated to the metal centers in terminal N-bonded fashion or isothiocyanate. The compounds **(1-7)**, except **(5)**, had their structures determined by single crystal X-ray diffraction analysis. In special, the compound $[\text{Mn}(4\text{-DPS})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(6)** consists in a coordination complex where the ligand 4-DPS is coordinated in the monodentate mode forming mononuclear units that expands to a two-dimensional (2-D) array through hydrogen bonding and by π - π stacking interactions extend the supramolecular arrangement in three dimensions.

Another approach is related to the synthesis and characterization of five compounds containing the di(4-pyridyl)disulfide (4-DPSS) ligand namely: $\{[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**), $\{[\text{Co}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_4(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_2](\text{ClO}_4)_4\}_n$ (**9**), $\{\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2\}_n$ (**10**), $\{[\text{Mn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_4(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_4](\text{ClO}_4)_4\}_n$ (**11**) and $\{\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2\}_n$ (**12**). The X-ray diffraction data of the compounds (**8-11**) confirmed the structural information obtained by other characterization techniques, where it was possible to verify that both compounds (**9**) and (**11**) crystallized in the space group P2/n and monoclinic system with crystal cell parameters for (**9**): $a=18.430(4)$, $b=10.624(2)$, $c=18.663(4)$ Å; $\beta=93.99(3)^\circ$, $Z=2$ and for (**11**): $a=18.402(4)$, $b=10.637(2)$, $c=18.641(4)$ Å; $\beta=94.24(3)^\circ$, $Z=2$, and therefore are isostructural. These compounds have repeated rhomboidal structures in which the di(4-pyridyl)disulfide ligands coordinate the metal centers in a double bridged fashion. Each double chain and the metallocycle cavities are chiral and contain either the M- or the P- enantiomeric forms of 4-DPSS and are independent on recrystallization solvents or the metallic precursors. The crystal packing of these coordination polymers reveals that, in all cases, weak interactions such as classical and non-classical hydrogen bonds, as well as S...S interactions, connect the polymeric chains to increase the dimensionality of the network.

Finally, the syntheses involving the ligand 4,4'-bis(4-pyridylmethylamino)(biphenyl) (DPBI) led to the taking of three compounds named: $[\text{Co}_2(\text{DPBI})(\text{NCS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**13**), $[\text{Cu}(\text{DPBI})(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**14**) and $[\text{Mn}(\text{DPBI})_2(\text{NCS})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**15**). In a similar way, as mentioned before, vibrational spectroscopy afforded important information about the bonding properties of NCS^- anion. In these cases, two different coordination modes were observed for the pseudo-halide; symmetric bridging μ -1,3 in dimer (**13**), simultaneously terminal N-bonding and symmetric bridging μ -1,3 in compound (**14**) and isothiocyanate in polymer (**15**).

This work opens new possibilities to study Supramolecular Inorganic Chemistry, currently one of the most promising areas of research in chemistry. In this study we focused on some factors that can influence the dimension of the structure formed and the interactions present. The comparison between some complexes can highlight some conclusions; 1st) the synthesis conditions were essential to structural differences in compounds (**1**) and (**2**), (**3**) and (**4**), 2nd) the counter-ion effect in the formation of complexes (**6**) and (**7**) and 3rd) the solvent effect in the formation of complexes (**8**) and (**9**).

The same synthesis conditions with the perchlorate counter-ion led to obtain the isostructural compounds (**9**) and (**11**) which have different metal centers. Although we can plan the structures design by selecting the determining factors, the self-assembly ability of this class of compounds led us to obtain unexpected arrangements with intriguing structural topologies. The advance Supramolecular Chemistry research will bring valuable contributions to the potential applications of these compounds in physics and chemistry as well as to understand and control the various factors that are directly related to the supramolecular architectures formation process.

Keywords: Transition metals, counter-ions, intermolecular forces, N-donor pyridyl ligands and supramolecular chemistry.

Lista de Figuras

Figura 1 Representação esquemática do processo de formação de polímeros de coordenação (a) rede unidimensional; (b) rede bidimensional e (c) rede tridimensional.....	37
Figura 2 Representação de cadeias em PCs unidimensionais.....	38
Figura 3 Representação de cadeias em PCs bidimensionais.....	38
Figura 4 Representação de cadeias em PCs tridimensionais.....	39
Figura 5 Representação de alguns ligantes análogos do 4,4-Bipiridina.....	39
Figura 6 Representação do método de difusão aplicado no crescimento de cristais.....	41
Figura 7 Ligantes nitrogenados selecionados para o desenvolvimento deste projeto.....	42
Figura 8 Representação do complexo $[Ag_2(dps)_2](ClO_4)_2.MeCN$ com fracas interações em torno do centro de Ag^I	43
Figura 9 Conformações enantioméricas possíveis para o ligante DPSS.....	44
Figura 10 Ilustração esquemática de estruturas de cadeias (a) Aquiral (b) e (c) Quiral.....	44
Figura 11 Representação ORTEP das redes dos compostos [32] (a) $[Zn(SCN)_2(4pds)_2.(DMF)_2]_n$; (b) $[Zn(NO_3)_2(4pds)_2(H_2O)_2.(CH_3OH).(H_2O)]_n$ e (c) $[Zn(ClO_4)_2(4pds)_2.(DMSO)_2]_n$, sendo 4pds= 4-DPSS.....	45
Figura 12 Representação esquemática da estrutura unidimensional de $[Ag_2(L1)_2](CF_3SO_3)_2.H_2O$, sendo L1 o ligante 1,2-bis(4-piridilmetilenoamino)-etano.....	45
Figura 13 Rede 2-D por ligação de hidrogênio em $[Ag_2(L1)_2](CF_3SO_3)_2.H_2O$	46
Figura 14 Representação esquemática dos modos de coordenação descritos para o ânion SCN: ligante terminal N-ligado; ligante terminal S-ligado; ponte assimétrica μ -1,1 (ou <i>end-on</i>) e ponte simétrica μ -1,3 (ou <i>end-to-end</i>).....	47
Figura 15 Esquema de síntese do ligante sulfeto di(4-piridila) (4-DPS).....	49
Figura 16 (a) Representação esquemática da metodologia <i>in situ</i> para a síntese do ligante tdp. (b) Representação do complexo $[Cu_4I_4(tdp)_2]$ obtido sob condições hidrotérmica a 120 °C, quando reagiu CuI com tdp em uma razão molar de 2:1.....	50

Figura 17 Representação esquemática da síntese de (1) pelo método hidrotérmico.....	51
Figura 18 Representação da metodologia de síntese por agitação, na temperatura ambiente, para o composto (2)	53
Figura 19 Metodologia sintética por tratamento hidrotérmico para a obtenção do complexo (3)	54
Figura 20 Representação de síntese para (4)	55
Figura 21 Metodologia de síntese por difusão para a obtenção do complexo (5)	56
Figura 22 Metodologia sintética empregada para o composto (6)	57
Figura 23 Esquema de síntese por difusão utilizada para a obtenção do complexo (7)	58
Figura 24 Proposta do mecanismo de síntese do ligante nitrogenado 4-DPS.....	59
Figura 25 Espectro Raman para o ligante sulfeto de di(4-piridila), 4-DPS.....	60
Figura 26 Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) do ligante 4-DPS.....	61
Figura 27- Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) do ligante 4-DPS.....	61
Figura 28 Curva termogravimétrica observada para o composto (1)	63
Figura 29 Curva DTA observada para o composto (1)	63
Figura 30 Espectros vibracionais de IV e Raman para o composto (1)	64
Figura 31 Representação ORTEP da estrutura molecular do composto (1) . Átomos de Hidrogênio foram omitidos por clareza. Códigos de simetria: (i): 1-x, y, 1.5-z, (ii): x, 1+y, z, (iii): 1-x, 1+y, 1.5-z.....	67
Figura 32 Extensão da cadeia polimérica unidimensional do polímero de coordenação $\{[\text{Co}(\text{4-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{4-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) , ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> . Códigos de Simetria: (i): 1-x, y, 1.5-z; (ii): x, 1+y, z; (iii): 1-x, 1+y, 1.5-z; (IVi): x, -1 + y, z; (Vi): x, 2+y, z.....	68
Figura 33 (a) Arranjo supramolecular da rede bi-dimensional (2-D) de $\{[\text{Co}(\text{4-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{4-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) , estendido através de ligações de hidrogênio cooperativas, ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> . (b) Representação esquemática das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e o ânion nitrato. Operações de simetria envolvidas: (#1) 1-x, y, 1.5-z; (#2) -1/2+x, -1/2+y, z; (#3) -1/2+x, 1/2+y, z; (#4) 1/2-x, 1/2+y, 1.5-z; (#5) 1/2-x, -1/2+y, 1.5-z.....	69

Figura 34 (a) Rede cristalina estendida ao longo da diagonal do plano <i>bc</i> por ligação de hidrogênio envolvendo os ligantes 4-DPS livres, resultando em um arranjo 3-D. Os átomos de hidrogênio dos ligantes 4-DPS coordenados foram omitidos por claridade. Os átomos de oxigênio das moléculas de água e ânions nitratos estão representados como esferas. (b) Representação esquemática das ligações de hidrogênio mostrando somente os átomos envolvidos.....	71
Figura 35 Curva termogravimétrica para o composto (2)	73
Figura 36 Curva DTA para o composto (2)	74
Figura 37 Espectros vibracionais (IV e Raman) para o complexo (2)	75
Figura 38 Representação ORTEP da esfera de coordenação do átomo central para (2)	77
Figura 39 Extensão da cadeia polimérica 1-D ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> para o complexo (2) . Átomos de hidrogênio e moléculas de água de hidratação foram omitidos por claridade.....	78
Figura 40 Curva termogravimétrica para o complexo (3)	79
Figura 41 Curva DTA para o complexo (3)	80
Figura 42 Espectros vibracionais de IV e Raman para o composto (3)	81
Figura 43 Rede 2-D observada no composto (3) por interação metal-ligante.....	83
Figura 44 Curva termogravimétrica realizada para o composto (4)	85
Figura 45 Curva DTA para o composto (4)	86
Figura 46 Espectros vibracionais de IV e Raman para o composto (4)	87
Figura 47 Representação da unidade assimétrica do composto (4)	89
Figura 48 Extensão ORTEP da cadeia polimérica 1-D ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> , estendida pelos ligantes 4-DPS. Códigos de simetria usados para gerar os átomos equivalentes: (i): $x, -1+y, z$; (ii): $-x, -1+y, \frac{1}{2}-z$; (iii): $-x, y, \frac{1}{2}-z$; (iv): $x, 1+y, z$; (v): $-x, 1+y, \frac{1}{2}-z$; (vi): $x, 2+y, z$	90
Figura 49 Representação da estrutura cristalina dos compostos descritos na literatura: (a) $\{[\text{Cu}(\text{dps})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; (b) $\{[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	91
Figura 50 Empacotamento bidimensional por ligação de hidrogênio ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i> . Átomos de hidrogênio dos ligantes 4-DPS foram omitidos por claridade, e	

os átomos de oxigênio envolvidos estão representados como esferas.....92

Figura 51 Representação esquemática da formação das ligações de hidrogênio responsáveis pelo arranjo 2-D: Os átomos de oxigênio envolvidos são de moléculas de água de coordenação (O1), água de hidratação (O2) e ânions nitrato (O3 e O4). Códigos de simetria: (i): -x, 2-y, z; (ii): -x, 2-y, -z.....93

Figura 52 Representação da interação de duas folhas 2-D aumentando a dimensionalidade do arranjo supramolecular em (4).....95

Figura 53 Curva termogravimétrica para o complexo (5).....96

Figura 54 Curva DTA para o complexo (5).....97

Figura 55 Espectros vibracionais (IV e Raman) observados no complexo (5).....98

Figura 56 Representação esquemática da primeira proposta para o complexo (5).....98

Figura 57 Representação esquemática da estrutura do composto $\{[\text{Co}(\text{dps})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2(\text{ClO}_4) \cdot 2(\text{dps})\}_n$ descrito na literatura.....99

Figura 58 Curva TG realizada para o composto (6).....100

Figura 59 Curva DTA para o complexo (6).....100

Figura 60 Espectros de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman para o complexo (6).....102

Figura 61 Representação ORTEP da estrutura cristalina e molecular do complexo (6). Simetria: (i): y, x, -z+1.....104

Figura 62 Conexão das unidades discretas $[\text{Mn}(4\text{-DPS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$ em (6) através de ligações de hidrogênio resultando em um arranjo supramolecular 2-D ao longo da direção [100]. Átomos de hidrogênio não envolvidos na ligação de hidrogênio foram omitidos por clareza. Transformações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes: (i): y, x, 1-z, (ii): -1/2-y, -1/2+x, -1/4+z, (iii): -1/2+x, -1/2-y, 1+1/4-z, (iv): -1+y, -1+x, 1-z, (vi): -1+x, -1+y, z.....106

Figura 63 Empacotamento cristalino por interação π - π stacking ao longo do eixo cristalográfico c.....107

Figura 64 (—) Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para (6). (----) Simulação do espectro de (6).....109

Figura 65 Curva termogravimétrica observada para o complexo (7).....110

Figura 66 Curva DTA para o complexo (7) em estudo.....	111
Figura 67 Espectros vibracionais (IV e Raman) para o complexo (7)	111
Figura 68 Representação ORTEP da esfera de coordenação do íon de Mn^{+2} para o composto (7) com esquema de numeração. As moléculas de água e os átomos de hidrogênio foram omitidos por claridade (Simetria $-x, y, -z + 1/2$).....	114
Figura 69 Visão da dupla cadeia 1-D sinusoidal polimérica de composto $\{[Mn(C_{10}H_8N_2S)_2(NCS)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (7) ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> . Átomos de hidrogênio e átomos de oxigênio de moléculas de água foram omitidos por claridade. Códigos de simetria: (i) $1-x, y, 1/2-z$; (ii) $x, 1+y, z$; (iii) $1-x, 1+y, 1/2-z$; (iv) $x, 2+y, z$; (v) $1-x, 2+y, 1/2-z$	116
Figura 70 (—) Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para (7) . (----) Simulação do espectro de (7)	117
Figura 71 Representação esquemática da síntese de (8)	123
Figura 72 Representação esquemática da metodologia sintética de (9)	124
Figura 73 Representação esquemática da síntese de (10)	125
Figura 74 Metodologia de síntese adotada para a obtenção do complexo (11)	126
Figura 75 Representação do procedimento sintético adotado para a síntese de (12)	127
Figura 76 Curva TG observada no composto (8)	129
Figura 77 Curva DTA do composto (8)	130
Figura 78 Espectros vibracionais de IV e Raman para o complexo (8)	131
Figura 79 Representação ORTEP da estrutura molecular do composto (8) . Átomos de hidrogênio foram omitidos por claridade. Códigos de simetria: (i): $x, y, -1+z$, (ii): $x, y, 1 + z$	133
Figura 80 Visão da cadeia polimérica 1-D quiral para o composto (8) ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> . Átomos de hidrogênio e ânions nitrato não coordenados foram omitidos para maior clareza. Códigos de simetria utilizados para gerar alguns átomos: (i): $x, y, -1+z$, (ii): $x, y, -2 + z$, (iii): $x, y, 1+z$	135
Figura 81 Extensão da rede 2-D por ligação de hidrogênio ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> para o composto $\{[Co(4-DPSS)_2(H_2O)(NO_3)]NO_3 \cdot 3H_2O\}_n$ (8) . Os átomos de oxigênio envolvidos nas ligações de hidrogênio estão representados em ball e stick. Átomos de hidrogênio dos ligantes 4-DPSS coordenados foram omitidos por claridade. Transformações	

de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$, (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$	136
Figura 82 Visão de duas redes poliméricas 2-D conectadas por ligações de hidrogênio presente no composto (8)	137
Figura 83 (—) Resultado do espectro de EPR realizado para o composto (8) . (----) Simulação do espectro.....	139
Figura 84 Curvas Termogravimétricas para os compostos (9) e (10)	140
Figura 85 Curvas DTA para os compostos (9) e (10)	141
Figura 86 Espectros Vibracionais (IV e Raman) para o composto (9)	142
Figura 87 Representação ORTEP da estrutura cristalina e molecular para os complexos $[M(C_{10}H_8N_2S_2)_2(OCHN(CH_3)_2)_2]_n$ (M1 e M2= Co^{II} para composto (9)) e (M1 e M2= Mn^{II} para o composto (10)). Átomos de hidrogênio e ânions perclorato foram omitidos por clareza. Códigos de Simetria: (i): $\frac{1}{2} - x, y, 2.5 - z$, (ii): $\frac{1}{2} - x, y, 1.5 - z$	144
Figura 88 Visão ORTEP da cadeia polimérica 1-D ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> , mostrando uma repetida estrutura romboidal nos compostos (9) e (10) . Átomos de hidrogênio e ânions perclorato foram omitidos. Transformações de simetria utilizadas pra gerar átomos equivalentes: (i) $x, -1 + y, z$, (ii) $\frac{1}{2} - x, -1 + y, 2.5 - z$, (iii) $\frac{1}{2} - x, y, 2.5 - z$, (IVi) $x, 1 + y, z$, (Vi) $\frac{1}{2} - x, 1 + y, 2.5 - z$	150
Figura 89 Empacotamento 2-D no complexo (9) (similar para o complexo (10)) por ligação de hidrogênio do tipo C-H...O, mostrando que as cadeias de $[M1(DPSS)_2(DMF)_2]$ estão conectadas a duas outras cadeias $[M2(DPSS)_2(DMF)_2]$ ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> . Os metais de cobalto da cadeia $[M1(DPSS)_2(DMF)_2]$ bem como os átomos de oxigênio dos ânions perclorato estão representadas na forma de <i>ball e stick</i> . Todos os átomos de hidrogênio não envolvidos diretamente nessas interações de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	150
Figura 90 Arranjo 3-D estabelecido por interações S...S entre as cadeias de M1, nos referidos complexos estudados nesse trabalho.....	152
Figura 91 (—) Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para o composto (9) . (----) Simulação do espectro.....	153
Figura 92 (—) Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para o composto (10) . (----) Simulação do espectro.....	154

Figura 93 Curva termogravimétrica para (11)	155
Figura 94 Curva DTA observada em (11)	156
Figura 95 Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman para o composto (11)	157
Figura 96 Representação ORTEP da esfera de coordenação em torno do átomo de cobalto(II) na estrutura molecular do composto (11) . Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza. Códigos de simetria dos átomos marcados: (i): $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$, (ii): $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -1+z$, (iii): $x, y, -1+z$	160
Figura 97 Visão ORTEP da dupla cadeia polimérica 1-D ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> . Átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza. Códigos de simetria utilizados para gerar alguns átomos: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -1 + z$; (iii) $x, y, -1 + z$; (IV) $x, y, 1 + z$; (V) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 + z$; (Vi) $x, y, 2 + z$; (Vii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 2 + z$	162
Figura 98 Ligações de hidrogênio CH...S responsáveis pela formação do arranjo 2-D ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> . Todos os átomos de hidrogênio não envolvidos foram omitidos.....	163
Figura 99 Fracas interações S...S presentes ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> no composto (11)	164
Figura 100 (—) Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para o composto (11) . (----) Simulação do espectro.....	165
Figura 101 Curva TG para o complexo (12)	166
Figura 102 Curva DTA para o complexo (12)	166
Figura 103 Espectros vibracionais de infravermelho e Raman obtidos para o composto (12)	167
Figura 104 Proposta estrutural para o complexo (12)	168
Figura 105 Representação esquemática da síntese do ligante DPDI.....	172
Figura 106 Metodologia adotada para a síntese do ligante DPBI.....	173
Figura 107 Metodologia de síntese para (13) sob atmosfera de N ₂	174
Figura 108 Representação esquemática da síntese de (14) em atmosfera inerte.....	175
Figura 109 Representação do esquema de obtenção do composto (15) em atmosfera inerte.....	176

Figura 110	Proposta geral do mecanismo da metodologia sintética dos ligantes DPDI e DPBI.....	177
Figura 111	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) do ligante DPDI.....	178
Figura 112	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) do ligante DPDI.....	178
Figura 113	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) do ligante DPBI.....	179
Figura 114	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) do ligante DPBI.....	179
Figura 115	Curva termogravimétrica observada no composto (13)	180
Figura 116	Curva DTA observada no composto (13)	181
Figura 117	Espectro vibracional de absorção na região do IV para (13)	182
Figura 118 (a)	Estrutura cristalina de $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{NO}_3$ com esquema de numeração (b)	
	Cadeia polimérica em hélice de $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{NO}_3$	182
Figura 119	Representação esquemática da proposta estrutural para o complexo (13)	183
Figura 120	Curva termogravimétrica observada para o composto (14)	184
Figura 121	Curva DTA observada para o composto (14)	185
Figura 122	Espectros vibracionais (IV e Raman) para o composto (14)	186
Figura 123	Proposta estrutural para o composto (14)	186
Figura 124	Curva TG observada no complexo (15)	187
Figura 125	Espectros vibracionais (IV e Raman) para o composto (15)	188
Figura 126 (a)	Estrutura cristalina e molecular da unidade assimétrica do composto $[\text{Co}(\text{L1})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{EtOH}$ descrito na literatura [Ouyang et al., 2003]. (b) Rede 2-D do complexo, com moléculas de etanol situadas nas vacâncias da rede 2-D.....	189
Figura 127	Representação esquemática da proposta estrutural para (15)	189

Lista de Tabelas

Tabela 1 Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4\text{-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1).....	66
Tabela 2 Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto (1).....	67
Tabela 3 Principais distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes no composto (1).....	72
Tabela 4 Primeiros resultados do refinamento da estrutura do complexo (2).....	76
Tabela 5 Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto (2).....	77
Tabela 6 Principais parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto (3).....	82
Tabela 7 Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de (4).....	88
Tabela 8 Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto (4).....	90
Tabela 9 Principais distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes no composto (4).....	94
Tabela 10 Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6).....	103
Tabela 11 Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto (6).....	105
Tabela 12 Ligação de hidrogênio (Å, °) para o complexo (6).....	107
Tabela 13 Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto (7).....	113
Tabela 14 Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto (7).....	115
Tabela 15 Proposta de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm^{-1}) para os referidos compostos (1-3).....	117
Tabela 16 Proposta de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm^{-1}) para os referidos compostos (1-3).....	120
Tabela 17 Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de (8).....	132
Tabela 18 Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto (8).....	134
Tabela 19 Principais parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio em (8).....	137

Tabela 20 Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento das estruturas dos compostos (9) e (10)	143
Tabela 21 Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para os complexos $\{[M_2(4\text{-DPSS})_4(\text{DMF})_4](\text{ClO}_4)_4\}_n$ (M1 ou M2= Co^{II} , (9) e M1 ou M2= Mn^{II} , (10)).....	145
Tabela 22 Dados geométricos das ligações de hidrogênio (Å, °) presentes nos compostos $\{[M_2(4\text{-DPSS})_4(\text{DMF})_4](\text{ClO}_4)_4\}_n$ (M= Co^{II} , (9) e M= Mn^{II} , (10)).....	150
Tabela 23 Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto (11)	159
Tabela 24 Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto (11)	161
Tabela 25 Proposta de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm^{-1}) para os referidos compostos (8) , (9) e (11)	169

Lista de Siglas e Abreviaturas

DMF: dimetilformamida; $d= 0,940-0,948 \text{ g/cm}^3$

DMSO: dimetilsulfóxido; $d= 1,096-1,106 \text{ g/cm}^3$

CCDS: cromatografia em camada delgada e sílica

RMN/(CDCl₃): ressonância magnética nuclear/clorofórmio deuterado

EPR: ressonância paramagnética eletrônica

4-DPS: sulfeto de di(4-piridila)

4-DPSS: dissulfeto de di(4-piridila)

DPBI: N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina

DPDI: 1,2-bis(4-piridilmetilenoamino)-etano

CHN: análise percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio

TG: termogravimetria

DTA: análise térmica diferencial

IV: infravermelho

v: estiramento

δ: deformação angular

1-D: unidimensional

2-D: bidimensional

3-D: tridimensional

DHA: D- Átomo de oxigênio ligado covalentemente ao átomo de hidrogênio

A-Átomo de oxigênio receptor que participa da ligação de hidrogênio

Materiais e Métodos

VI.I- Reagentes e Solventes

Os reagentes 4-DPS, DPDI e DPBI foram sintetizados de acordo com procedimentos similares a literatura. Os demais reagentes, bem como os solventes utilizados foram adquiridos de fontes comerciais de diversos fabricantes e fornecedores, sendo especificados como de alto grau de pureza (PA). Procedimentos para purificação de solventes foram realizados para as sínteses em atmosfera inerte. A água utilizada nesse trabalho foi purificada por osmose reversa.

- **Procedimentos para purificação de solventes**

(Quantidade 1000 mL)

THF:

Em um balão tritubulado adaptado a uma montagem de destilação vertical são adicionados 1 L de solvente, 1 g de sódio metálico, 4 g de benzofenona.

Hexano, Benzeno:

Em um balão tritubulado adaptado a uma montagem de destilação vertical são adicionados 1 L de solvente, 1 g de sódio metálico, 4 g de benzofenona e 17 mL de diglima*. A mistura é refluxada até que a solução adquira uma coloração azul intensa referente ao complexo formado entre sódio presente em excesso e a benzofenona.

* A diglima deve ser secada previamente em CaH_2 e guardada sob peneira molecular.

Etanol, Metanol:

Em um balão tritubulado adaptado a uma montagem vertical combina-se 2 g de magnésio em pó, 0,3 g de iodo e 17 mL de solvente. A mistura é refluxada até dissolução de todo o magnésio e o desaparecimento da coloração do I_2 . Em seguida, completa-se o volume de solvente para 1 L e efetua-se um refluxo por várias horas.

Diclorometano:

Para 1 L de solvente adiciona-se 10 gramas de pentóxido de fósforo seguido de refluxo por várias horas.

Clorofórmio, Tetraclorometano:

Desidratados por meio de um refluxo sobre CaCl_2 por várias horas, seguido de destilação.

Tetracloroetano:

Realiza-se um refluxo em presença de carbonato de potássio e em seguida destila-se à pressão reduzida.

Acetonitrila, Nitrometano:

Efetua-se um tratamento prévio por meio de refluxo com CaH_2 por várias horas, seguido de destilação. Posteriormente, realiza-se um refluxo com pentóxido de fósforo de forma similar ao caso do CH_2Cl_2 .

Éter Etilico:

O tratamento consiste em refluxo sobre CaH_2 por várias horas, seguido de destilação.

DMF:

Efetua-se um refluxo com KOH e destila-se a pressão reduzida.

Procedimentos para eliminação de resíduos Originados do Tratamento de Solventes.

THF, Hexano, Heptano, DMF, Benzeno e Tolueno:

Adiciona-se lentamente etanol ao balão até que todo o sódio tenha sido consumido e em seguida acrescenta-se água. Este procedimento deve ser realizado na CAPELA.

Acetonitrila, Diclorometano:

Deixar o frasco aberto na CAPELA por alguns dias. Em seguida adicionar água cuidadosamente.

Metanol, Etanol e Éter Etilico:

Adicionar água cuidadosamente.

- **Purificador de água por Osmose Reversa.**

O purificador de água por osmose reversa utilizado foi um QUIMS, modelo Q-342-24, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

VI.II- Equipamentos e Métodos Utilizados:

Balança Analítica

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

Ponto de Fusão

As medidas de ponto de fusão apresentadas foram realizadas em um aparelho digital MICROQUÍMICA, modelo MQAPF-301, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Análise Elementar (CHN)

As medidas de teores percentuais de C, H e N foram realizadas no aparelho Perkin Elmer modelo 2400 pertencente a central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Análises Termogravimétricas (TG/DTA)

Todas as curvas termogravimétricas (TG) e as medidas de análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas no laboratório de Análise Térmica coordenado pela Professora Maria Irene Yoshida do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As medidas foram realizadas através de um equipamento Shimadzu TG-60 com termo balança. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente em um fluxo contínuo de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 750°C , utilizando uma atmosfera inerte de N_2 , com fluxo de $100\text{ mL}/\text{min}$.

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 cm^{-1} , com um número médio de 64 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm^{-1} , utilizando com suporte pastilhas de KBr. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Espectroscopia Vibracional de Espalhamento Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Bruker RFS 100, com laser $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ operando com uma linha de excitação de 1064 nm na região do infravermelho próximo (com potência variável para cada amostra), utilizando um detector CCD refrigerado por N_2 líquido. Uma boa razão sinal/ruído para as medidas foi obtida a partir da realização de 1024 varreduras acumuladas por um período de 20 minutos, utilizando uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Ressonância Paramagnética Eletrônica

O espectro de EPR foi realizado no Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Utilizou-se um equipamento de construção própria equipado com uma cavidade cilíndrica Bruker, operando na frequência na região do microondas de 9-11 GHz de um Varian 500mW, um eletromagneto (Varian) com amplitude do campo máxima de 800 mT e um fluxo de He (Oxford) para medidas a 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 (previamente trituradas) foram colocadas em tubos de borosilicatos cilíndrico (Wilmad).

Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram realizados no 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.

Difração de raios X de Monocristal

As estruturas determinadas foram difratadas e resolvidas pelo Dr. Lorenzo do Canto Visentin do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e pela Dr. Renata Diniz do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora. Tais medidas de difração de raios X de monocristal foram realizadas em um difratômetro Bruker Kappa CCD utilizando radiação $K\alpha\text{Mo}$ ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$) em temperatura ambiente (298 K). A coleta de dados, redução e refinamento das células unitárias foram realizadas utilizando os programas COLLECT, EVALCCD e DIRAX, respectivamente. As estruturas foram resolvidas e refinadas usando o programa SHELX-97. Os complexos sintetizados foram desenhados pelos programas ORTEP-3 para o Windows e Mercury. Todas as medidas de difração dos complexos sintetizados foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense em Niterói-RJ e no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	35
1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.....	35
1.2 POLÍMERO DE COORDENAÇÃO.....	36
1.3 LIGANTES DOADORES PIRIDILAS.....	41
1.4 LIGANTES NCS ⁻	46
2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS CONTENDO O LIGANTE SULFETO DE DI(4-PIRIDILA)	48
2.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	49
2.1.1 Síntese do ligante sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS).....	49
2.1.2 Síntese dos Complexos contendo o ligante sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS) e os sais dos metais de transição de fórmula geral (MX ₂ , M= Co(II), Cu(II) e Mn(II); X, NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ e SCN ⁻).....	51
2.1.2.1 Síntese do nitrato de diaquabis[(sulfeto de di(4-piridila)]cobalto(II) tetrahidratado bis(sulfeto de di(4-piridila) {[Co(4-DPS) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ .2(4-DPS).4H ₂ O} (1)	51
2.1.2.2 Síntese do nitrato de diaquabis[(sulfeto de di(4-piridila)]cobalto(II) tetrahidratado {[Co(4-DPS) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ .4H ₂ O} (2)	53
2.1.2.3 Síntese do dinitritobis[(sulfeto de di(4-piridila)]cobre(II) tetrahidratado {[Cu(4-DPS) ₂ (NO ₃) ₂]4H ₂ O} (3)	54
2.1.2.4 Síntese do nitrato de diaquabis[sulfeto de di(4-piridila)]cobre(II) dihidratado {[Cu(C ₁₀ H ₈ N ₂ S) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ .2H ₂ O} (4)	55
2.1.2.5 Síntese do perclorato de diaquatetraquis[sulfeto de di(4-piridila)]cobalto(II) monohidratado [Co(C ₁₀ H ₈ N ₂ S) ₄ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ .H ₂ O (5)	56

2.1.2.6 Síntese do perclorato de diaquatetraquis[sulfeto de di(4-piridila)] manganês(II) monohidratado $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6).....	57
2.1.2.7 Síntese do di(isotiocianato)bis(sulfeto de di(4-piridila)]manganês(II) dihidratado $\{[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7).....	58
2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
2.2.1 Caracterização do ligante sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS).....	59
2.2.2 Caracterização do nitrato de diaquabis[(sulfeto de di(4-piridila)]cobalto(II) tetrahidratado bis(sulfeto de di(4-piridila) $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4\text{-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1).....	62
2.2.3 Caracterização do nitrato de diaquabis[(sulfeto de di(4-piridila)]cobalto(II) tetrahidratado $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2).....	72
2.2.4 Caracterização do dinitritobis[(sulfeto de di(4-piridila)]cobre(II) tetrahidratado $\{[\text{Cu}(4\text{-DPS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3).....	79
2.2.5 Caracterização do nitrato de diaquabis[sulfeto de di(4-piridila)]cobre(II) dihidratado $\{[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4).....	84
2.2.6 Caracterização do perclorato de diaquatetraquis[sulfeto de di(4-piridila)]cobalto(II) monohidratado $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5).....	96
2.2.7 Caracterização do perclorato de diaquatetraquis[sulfeto de di(4-piridila)]manganês(II) monohidratado $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6).....	100
2.2.8 Caracterização do di(isotiocianato)bis(sulfeto de di(4-piridila) manganês(II) dihidratado $\{[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7).....	110
2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	118
3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS CONTENDO O LIGANTE DISSULFETO DE DI(4-PIRIDILA).....	122
3.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	123

3.1.1 Síntese dos Complexos contendo o ligante dissulfeto de di(4-piridila) (4-DPSS) e os sais dos metais de transição de fórmula geral (MX ₂ , M= Co ^{II} , Cu ^{II} e Mn ^{II} ; X, NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ e SCN ⁻).....	123
3.1.1.1 Síntese do nitrato de aquanitrato bis(dissulfeto de di(4-piridila)cobalto(II) triidratado {[Co(C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂) ₂ (H ₂ O)(NO ₃)]NO ₃ .3H ₂ O} _n (8).....	123
3.1.1.2 Síntese do perclorato de tetraquis[(dissulfeto de di(4-piridila)(dimetilformamida)]dicobalto(II) para o complexo {[Co ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂) ₄ (OCHN(CH ₃) ₂) ₄](ClO ₄) ₄] _n (9).....	124
3.1.1.3 Síntese do perclorato de tetraquis[(dissulfeto de di(4-piridila)(dimetilformamida)]dicobalto(II) para o complexo {[Mn ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂) ₄ (OCHN(CH ₃) ₂) ₄](ClO ₄) ₄] _n (10).....	125
3.1.1.4 Síntese do di(isotiocianato)bis(dissulfeto de di(4-piridila)cobalto(II) [Co(C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂) ₂ (NCS) ₂] _n (11).....	126
3.1.1.5 Síntese do di(isotiocianato)bis(dissulfeto de di(4-piridila)manganês(II) [Mn(C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂) ₂ (NCS) ₂] _n (12).....	127
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	128
3.2.1 Caracterização do nitrato de aquanitrato bis(μ ₂ -dissulfeto de di(4-piridila)cobalto(II) triidratado {[Co(C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂) ₂ (H ₂ O)(NO ₃)]NO ₃ .3H ₂ O} _n (8).....	128
3.2.2 Caracterizações do perclorato de tetraquis[(dissulfeto de di(4-piridila)(dimetilformamida)]dicobalto(II) para o composto (9) e dimanganês(II) para o composto (10).....	139
3.2.3 Caracterização do di(isotiocianato)bis(dissulfeto de di(4-piridila)cobalto(II) [Co(C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂) ₂ (NCS) ₂] _n (11).....	154
3.2.4 Caracterização do di(isotiocianato)bis(dissulfeto de di(4-piridila)manganês(II) [Mn(NCS) ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂) ₂] _n (12).....	165
3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	168
4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES 1,2-BIS(4-PIRIDILETILENOAMINO)-ETANO (DPDI), N,N'-BIS(4-PIRIDILMETIL)-4,4'-	

BIFENILDIIMINA (DPBI) E OS COMPLEXOS DERIVADOS DO LIGANTE DPBI.....	171
4.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	172
4.1.1 Síntese do ligante 1,2-bis(4-piridilmetilenoamino)-etano (DPDI).....	172
4.1.2 Síntese do ligante N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina (DPBI).....	173
4.1.3 Síntese dos Complexos contendo o ligante DPBI e os sais dos metais de transição de fórmula geral (MX ₂ , M= Co ^{II} , Cu ^{II} e Mn ^{II} ; X, SCN).....	174
4.1.3.1 Síntese do di[(isocianato)(nitrato)]-(N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina) dicobalto(II) diclorometano [Co ₂ (DPBI)(NCS) ₂ (NO ₃) ₂].CH ₂ Cl ₂ (13).....	174
4.1.3.2 Síntese do di(isocianato)-(N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina) cobre(II) bis (diclorometano) [Cu(DPBI)(NCS) ₂].2CH ₂ Cl ₂ (14).....	175
4.1.3.3 Síntese do di[(isocianato)-(N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina)] manganês(II) tetraquis(diclorometano) [Mn(DPBI) ₂ (NCS) ₂].4CH ₂ Cl ₂ (15).....	176
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	177
4.2.1 Caracterização dos ligantes 1,2-bis(4-piridilmetilenoamino)-etano (DPDI) e N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina (DPBI).....	177
4.2.2 Caracterização do di[(isocianato)(nitrato)]-(N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina) dicobalto(II) diclorometano [Co ₂ (DPBI)(NCS) ₂ (NO ₃) ₂].CH ₂ Cl ₂ (13).....	180
4.2.3 Caracterização do di(isocianato)-(N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina) cobre(II) bis (diclorometano) [Cu(DPBI)(NCS) ₂].2CH ₂ Cl ₂ (14).....	184
4.2.4 Caracterização do di[(isotiocianato)-(N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina)] manganês(II) tetraquis(diclorometano) [Mn(DPBI) ₂ (NCS) ₂].4CH ₂ Cl ₂ (15).....	187
4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	190

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO TRABALHO.....	191
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	193
7 COMUNICAÇÕES CIENTÍFICAS.....	200

1 INTRODUÇÃO

1.1 Química Supramolecular

A química supramolecular, desde sua definição em 1987, como a “química além da molécula”, por Jean-Marie Lehn, tem se destacado pelo grande crescimento e impressionante progresso na busca de novos sistemas moleculares auto-organizáveis (Lehn, 1996; Batten e Robson, 1998; Brunsveld, Folmer *et al.*, 2001; Khlobystov, Blake *et al.*, 2001; Moulton e Zaworotko, 2001; Robin e Fromm, 2006; Batten, Neville *et al.*, 2009). Esse promissor campo de pesquisa se iniciou com a investigação dos químicos sobre a importância das “fracas” ligações intermoleculares que podem ocorrer em um sistema, o qual em condições adequadas pode se auto-organizar e se auto-corrigir, construindo uma estrutura supramolecular específica. A auto-organização é resultado de uma grande especificidade das interações intermoleculares nos compostos supramoleculares. Dentre as interações não covalentes “fracas” que podem estar presentes em um determinado sistema, destacam-se as interações π - π , van der Waals e as interações de hidrogênio clássicas (O-H...O) e não clássicas (C-H...O).

É relevante justificar que as ligações de hidrogênio C-H...O já são bem estabelecidas na química estrutural com trabalhos de Desiraju e colaboradores (Desiraju, 1990; , 1991; Pedireddi e Desiraju, 1992; Desiraju, 1996) e são citadas como sendo interações eletrostáticas que ocorrem quando as distâncias C...O e H...O estão entre 3,0-4,0 Å e 2,0-3,0 Å, respectivamente e ângulo C-H...O, na faixa de 90-180°. Há evidências que o comprimento das ligações de hidrogênio X-H...O (X= C, N, O) depende da acidez do grupo X-H e em menor extensão da basicidade do átomo de oxigênio. Dessa forma, estudos mostraram que o comprimento das ligações C...O é afetado pela natureza do grupo C-H, e quanto mais ácido for um grupo C-H particular, menores em geral, são as distâncias C...O. É claramente notável também, que as ligações C-H...O formadas são muito mais fracas quando comparadas com as ligações O-H...O e N-H...O, onde para ligações fortes, as distâncias O...O e N...O estão em torno de 2,75 e 2,85 Å. Entretanto, a importância destas interações de hidrogênio não clássicas, nas quais podemos incluir ainda as do tipo C-H...S, é citada no trabalho de Desiraju e colaboradores que tem direcionado o estudo para estabelecer de forma concisa a participação destas na formação do empacotamento cristalino de um largo número de estruturas cristalinas bem como no sistema biológico.

Não obstante a formação de estruturas supramoleculares por interações não covalentes, tem-se destacado na literatura, a formação dos compostos originados pelas

interações covalentes (metal-ligante), denominados de polímeros de coordenação. Esta designação, polímero de coordenação (PC) foi usada primeiramente em 1967 por J.C. Bailar Júnior ao comparar polímeros orgânicos com compostos inorgânicos, sendo assim denominados de metalo-orgânicos, por envolverem íons metálicos e ligantes orgânicos (Robin e Fromm, 2006)]. Há aproximadamente 16 anos, o número de publicações sobre polímeros de coordenação aumentou drasticamente de 100 artigos/ano para 1000 artigos/ano em 2004, tornando pertinente a sua definição.

Dessa forma os maiores desafios dessa área de pesquisa são a construção de arranjos supramoleculares específicos e a plena compreensão da relação entre estas estruturas e suas propriedades físico-químicas. A química inorgânica pode contribuir decisivamente, em virtude da variedade de centros metálicos e de ligantes, e o controle desses parâmetros permite um eficiente planejamento estratégico de compostos com estruturas bem definidas. (Khlobystov, Blake *et al.*, 2001).

1.2 Polímeros de Coordenação

Polímeros são definidos como moléculas de alta massa molecular formados pela repetição de unidades monoméricas unidas por ligações covalentes. Podem ser compreendidos como produtos originados das reações de auto-organização entre unidades metálicas e ligantes ambidentados atuando em ponte, gerando unidades de repetição que se estendem indefinidamente por meio de interações metal-ligante (Khlobystov, Blake *et al.*, 2001; Robin e Fromm, 2006) como mostra esquematicamente a Figura 1.

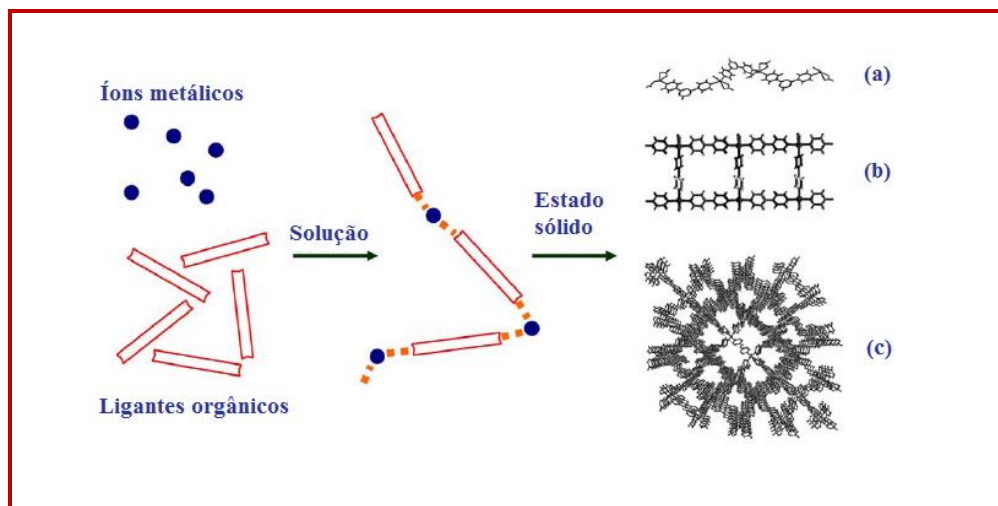


Figura 1 Representação esquemática do processo de formação de polímeros de coordenação citada por Robin, 2006. (a) rede unidimensional; (b) rede bidimensional e (c) rede tridimensional.

A Figura 1 ilustra o processo de organização dos componentes para a formação de PCs no estado sólido onde os blocos construtores interagem através de interações covalentes originando pequenas unidades moleculares e que por sua vez, graças ao processo de auto-organização, na presença de interações mais fracas tais como van der Waals, π - π e ligações de hidrogênio em solução, formam as redes poliméricas de coordenação que crescem infinitamente.

A construção de compostos de coordenação discretos (zero dimensão) bem como polímeros de coordenação infinitos uni- (1-D), bi- (2-D) e tridimensionais (3-D) com íons de metais de transição e ligantes espaçadores rígidos ou flexíveis, tem sido amplamente estudada, e o grande interesse de numerosas publicações na literatura com enfoque nesta área é devido a vários pontos: **(1)** a incorporação dos íons metálicos nas redes permite o controle das posições atômicas no material final bem como de suas propriedades funcionais, sendo que os tipos de centros metálicos e as distâncias entre eles podem direcionar quanto a sua estabilidade funcional; **(2)** a variedade de “nós e espaçadores” oferecem à química, infinitas possibilidades de construir novas espécies com intrigantes arquiteturas e topologias; **(3)** a possibilidade de potenciais aplicações em catálise (Fujita, Kwon *et al.*, 1994; Zheng, Tong *et al.*, 2001), óptica não-linear (Chen, Zhang *et al.*, 2000; Hou, Meng *et al.*, 2002), reconhecimento molecular (Venkataraman, Gardner *et al.*, 1995), peneiras moleculares (Yuan, Zou *et al.*, 2000) e propriedades magnéticas (Neels, Stoeckli-Evans *et al.*, 2001;

Armentano, De Munno *et al.*, 2003; Manna, Konar *et al.*, 2005; Feng, Wang *et al.*, 2008) dentre outras. (4) e por fim, a formação de compostos cristalinos torna o estudo muito mais interessante pelo aproveitamento tecnológico do campo de medidas de difração de raios X e técnicas de resolução computacional. Dentre o vasto número de estruturas descritas na literatura, as Figuras 2-4 ilustram as mais variadas formas de cadeias de diferentes dimensionalidades.

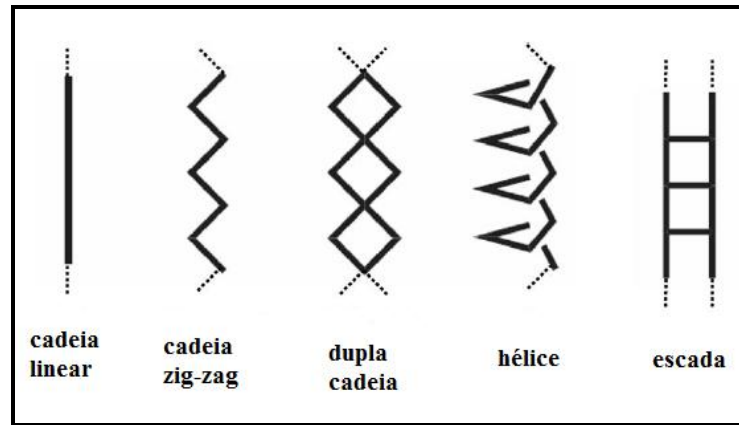


Figura 2 Representação de cadeias em PCs unidimensionais.

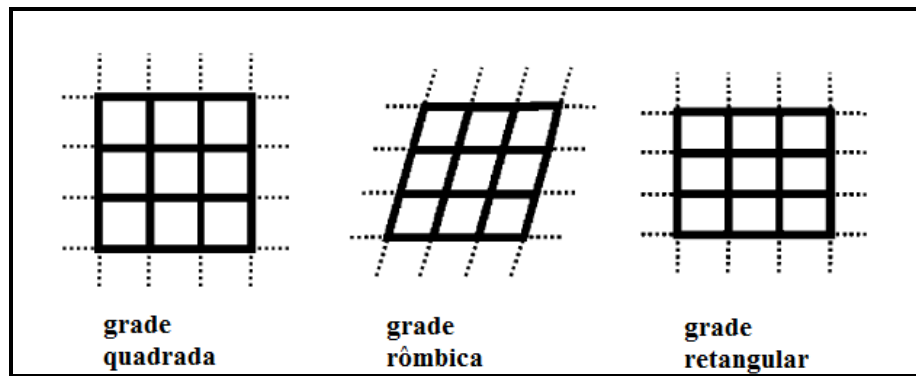


Figura 3 Representação de cadeias em PCs bidimensionais.

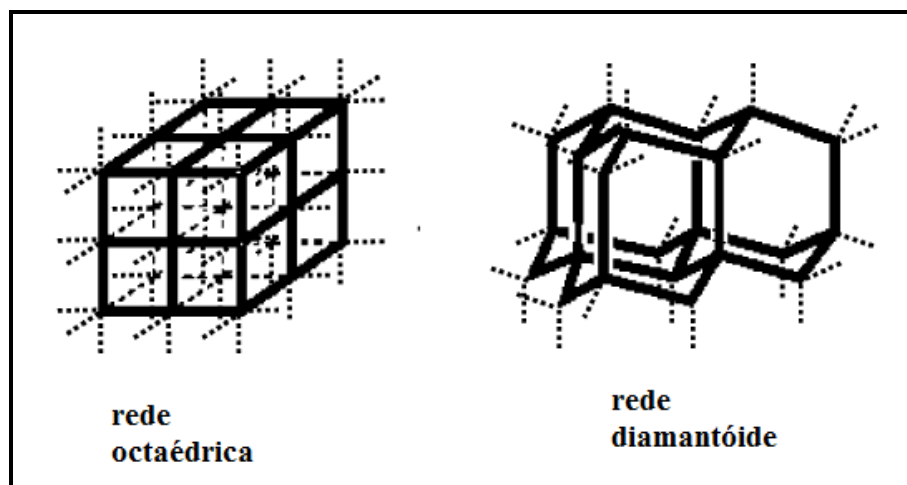


Figura 4 Representação de cadeias em PCs tridimensionais.

Robin e colaboradores (Robin e Fromm, 2006) destacam cinco diferentes fatores que podem influenciar crucialmente nas propriedades do composto:

- **Ligantes orgânicos:** Atuam normalmente como ligantes em ponte entre os centros metálicos. Moléculas orgânicas citadas por Horikoshi (Horikoshi e Mochida, 2006) são exibidas na Figura 5. As moléculas dos ligantes são multidentadas com dois átomos doadores, como N-, O- e S-doadores, e podem diferenciar-se um do outro pela sua carga (muitos dos ligantes usados são neutros ou aniônicos), formas (rígidas ou flexíveis), comprimentos (distâncias entre os átomos doadores), funcionalidades (presença de heteroátomo, anéis aromáticos, cadeias alquílicas) e por fim, a quiralidade da molécula.

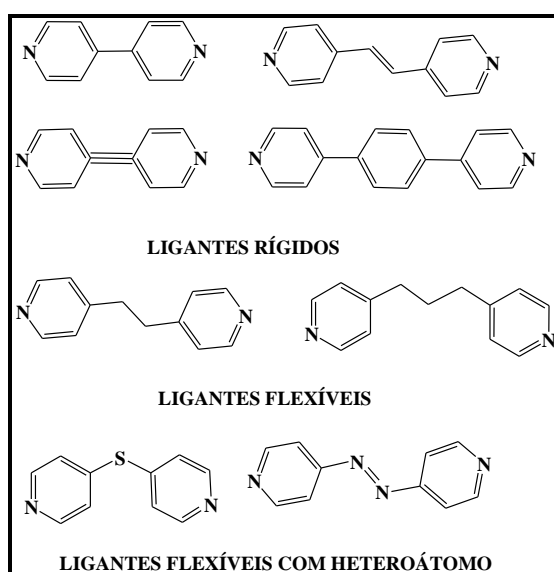


Figura 5 Representação de alguns ligantes análogos do 4,4-Bipiridina.

- **Íons metálicos de transição:** a escolha do centro metálico significa a escolha da esfera de coordenação bem como das propriedades potenciais dos futuros materiais. São escolhidos em função do tamanho, do caráter duro/macio, energia de estabilização do campo cristalino e pelas variáveis geometrias de coordenação. Dentre os metais mais estudados, Ag^{I} e Cu^{I} de configuração eletrônica d^{10} , são os mais versáteis, sendo que os diferentes metais de transição são encontrados em uma ampla variedade de geometrias: Ag^{I} (linear, trigonal, tetraédrica, quadrática-plana, pirâmide de base quadrada e octaédrica); Cu^{I} (tetraédrico ou trigonal); Ni^{II} (quadrática-plana); Cu^{II} (octaédrica, quadrática-plana e pirâmide de base quadrada); Co^{II} e Mn^{II} (octaédrica) e Zn^{II} (octaédrica e tetraédrica).

- **Contra-íons:** São usados normalmente para contrabalancear a carga do metal. Podem influenciar no ambiente de coordenação, mas também na organização final da estrutura, estando envolvidos em fracas interações, ou atuando como moléculas hóspedes nas cavidades das estruturas.

- **Moléculas de solvente:** Podem ser fundamentais no processo de cristalização, aumentando o número de possíveis fracas interações no empacotamento cristalino. Podem se coordenar ao centro metálico bem como atuarem como moléculas hóspedes nas cavidades entre os polímeros construídos.

- **Metodologias sintéticas:** Três métodos se destacam para a obtenção dos polímeros de coordenação: **(1)** Método de saturação - envolve a formação de cristais a partir de uma mistura de diferentes reagentes, onde os cristais podem crescer em soluções saturadas pela lenta evaporação da água mãe, ou quando a solubilidade aumenta com a temperatura e os cristais aparecem durante a etapa de resfriamento; **(2)** método de difusão (Figura 6) - se baseia em colocar lentamente em contato soluções de diferentes espécies, sendo que as camadas podem ser formadas quando dois reagentes são dissolvidos cada um nos adequados solventes e são difundidos um no outro lentamente. A separação entre ambas as soluções pode ser outra solução contendo apenas solvente/ou gel precipitante bem como também barreiras físicas, que promovem a precipitação do bloco construtor; **(3)** método hidrotérmico (ou solvotérmico) se baseia numa reação dentro de um autoclave em condições drásticas de temperatura, geralmente na faixa de 120-260 °C. Como a diferença de solubilidade entre os componentes orgânicos e inorgânicos no mesmo solvente é muitas vezes uma barreira na formação de monocristais, o método hidrotérmico pode ser considerado como uma alternativa para eliminar este problema, uma vez que a baixa solubilidade dos reagentes é contornada nestas condições.

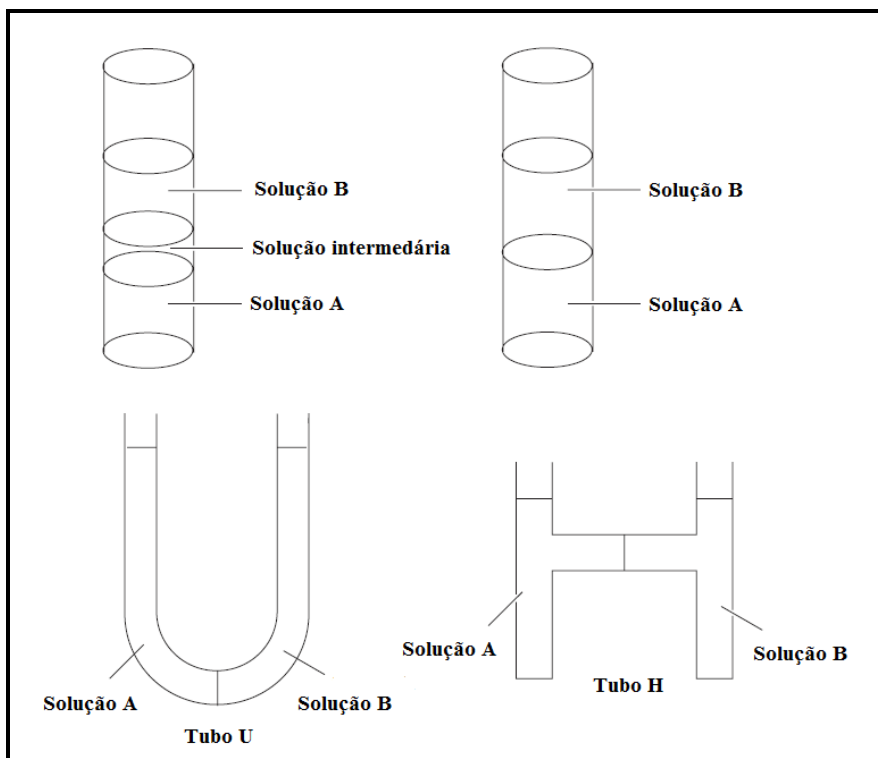


Figura 6 Representação do método de difusão aplicado no crescimento de cristais.

Como detalhado, há um número de fatores que contribuem para a estabilidade do arranjo cristalino e que estão diretamente relacionados com a formação de novos materiais com propriedades funcionais específicas. Muitos esforços tem sido realizados para entender estes fatores, tornando desafiador o seu controle efetivo na área da Química Inorgânica (Marinho, Yoshida *et al.*, 2004).

1.3 Ligantes doadores piridilas

Ligantes bis-piridina com diferentes espaçadores entre os anéis piridila tem sido relatados nos recentes anos como constituintes do eminente crescimento da área de Química de Coordenação (Horikoshi e Mochida, 2006; Robin e Fromm, 2006). Em particular, espaçadores como os átomos de enxofre e de nitrogênio têm adicional capacidade de coordenação bem como também capacidade de realizar ligação de hidrogênio, o que pode levar a um aumento da dimensionalidade do sistema. Nesse caso, a auto-organização dos

polímeros de coordenação é estruturalmente mais complicada devido à presença de diferentes átomos doadores.

Dentre os ligantes que têm a característica de se envolver em ligações de hidrogênio estão os ligantes nitrogenados derivados do 4,4'-dipiridino, mostrados na Figura 7, os quais foram utilizados nesse trabalho para a preparação dos polímeros de coordenação envolvendo íons de metais da primeira série de transição, especificamente, Co^{II} , Cu^{II} e Mn^{II} .

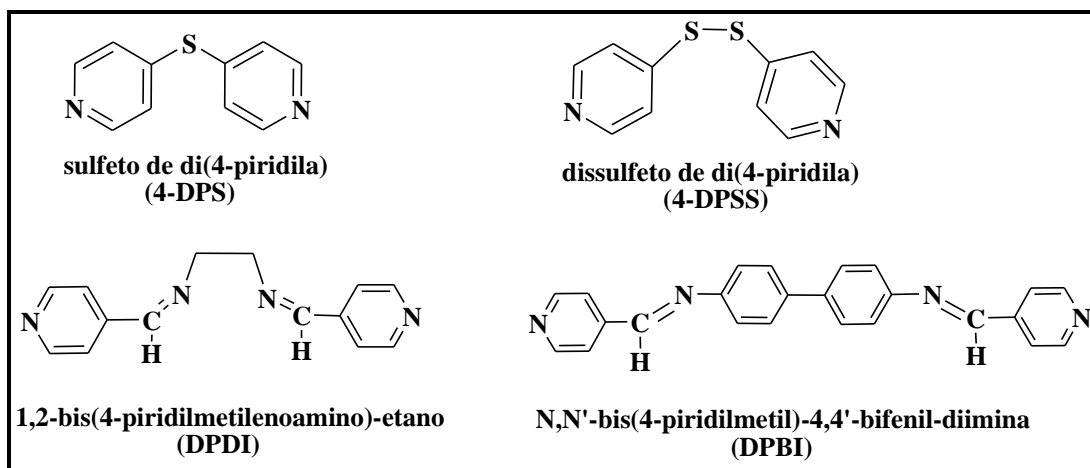


Figura 7 Ligantes nitrogenados selecionados para o desenvolvimento deste projeto.

O ligante sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS) é um ligante espaçador angular com inclinação em torno do átomo de enxofre (C-S-C, $\sim 100^\circ$), apresentando flexibilidade em contraste aos ligantes lineares rígidos análogos de 4,4'-bipiridina (Jung, Park *et al.*, 1998; Noro, Kitaura *et al.*, 2002). Atua comumente como um ligante em ponte conectando sítios metálicos por meio dos dois átomos de nitrogênio, podendo também se coordenar ao íon metálico por apenas um átomo de nitrogênio. Neste caso ao invés de atuar como ligante em ponte, cada ligante 4-DPS se coordena a um íon metálico formando um complexo monometálico de coordenação (Muthu, Ni *et al.*, 2005). Embora o modo de coordenação pelo átomo enxofre seja raro, há na literatura (Horikoshi, Mochida *et al.*, 2001) relato de um único complexo de prata, o qual contém o ligante 4-DPS coordenado em ponte pelos átomos de nitrogênio piridínicos, bem como coordenado pelo átomo de enxofre ao centro metálico através da interação ($\text{Ag} \cdots \text{S}$), como mostra a Figura 8.

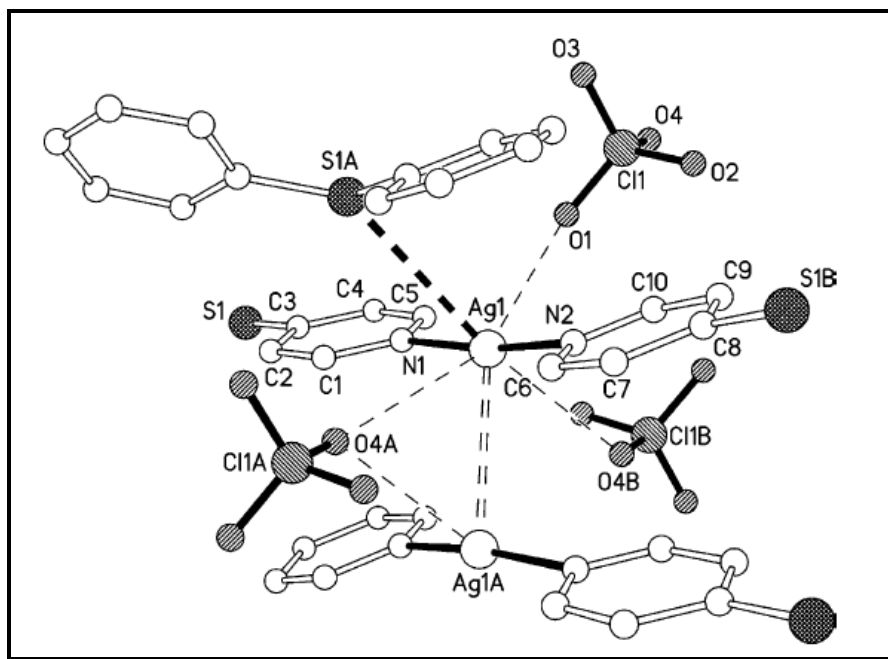


Figura 8 Representação do complexo $[Ag_2(dps)_2](ClO_4)_2 \cdot MeCN$ com fracas interações em torno do centro de Ag^I citado por Horikoshi e colaboradores (Horikoshi, Mochida *et al.*, 2001).

O ligante dissulfeto de di(4-piridila) (4-DPSS) atua quase sempre em ponte formando polímeros de coordenação ou mais raramente formando macrociclos discretos. Apresenta quiralidade axial, a qual gera duas conformações enantioméricas possíveis de diferentes helicidades (M e P) (Higashi, Lundeen *et al.*, 1978; Moss, 1996; Tabellion, Seidel *et al.*, 2001; Carballo, Covelo *et al.*, 2009) (Figura 9) com um ângulo diedro (C-S-S-C) de aproximadamente 90° podendo, desta forma, originar cadeias aquirais (P-(M)-M(M)-P-(M)-) contendo ambas as formas enantioméricas e cadeias quirais (P-(M)-P(M)-P-(M)- ou M-(M)-M(M)-M-(M)-) contendo apenas um das formas P ou M. Essas cadeias para serem quirais ou aquirais devem apresentar os ligantes 4-DPSS nas conformações mostradas na Figura 10 como descrito na literatura (Horikoshi e Mikuriya, 2005)

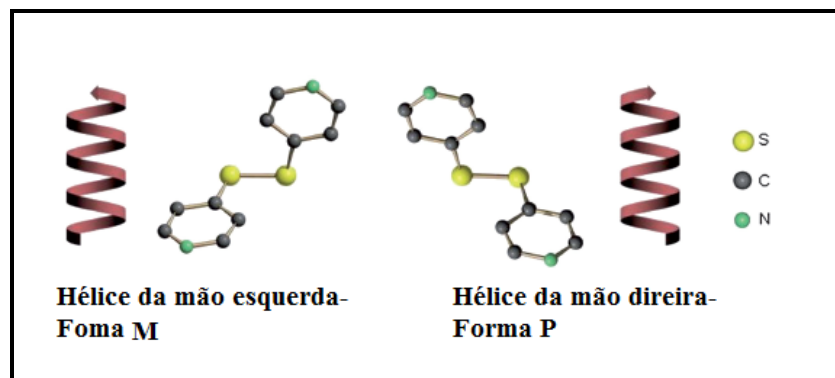


Figura 9 Conformações enantioméricas possíveis para o ligante DPSS.

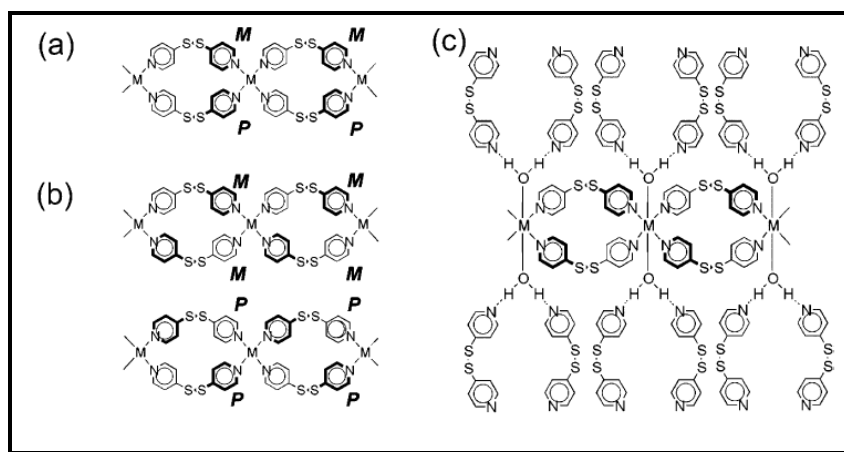


Figura 10 Ilustração esquemática de estruturas de cadeias (a) Aquiral (b) e (c) Quiral.

Adicionalmente, os átomos de enxofre da ponte dissulfeto participam de fracas interações do tipo $S \cdots S$, e estas com valores menores que $3,7 \text{ \AA}$ são consideradas significativas no processo de auto-organização. O ligante 4-DPSS tem sido bastante explorado na literatura (Horikoshi, Mochida *et al.*, 2001; Horikoshi, Mochida *et al.*, 2002; Luo, Hong *et al.*, 2003; Ghosh, Ghoshal *et al.*, 2004; Manna, Konar *et al.*, 2005; Suen, Wang *et al.*, 2005; Ghosh, Ghoshal *et al.*, 2006; Horikoshi e Mochida, 2006; Suen e Wang, 2006; Aragoni, Arca *et al.*, 2007; Manna, Ribas *et al.*, 2007) sendo relatados mais de 30 complexos envolvendo o respectivo ligante e metais de transição. Dentre estes, podemos citar o trabalho de Horikoshi e colaboradores (Horikoshi e Mikuriya, 2005) com sais de zinco (ZnX_2 , $X = NO_3^-$, ClO_4^- e SCN^-) e o ligante 4-DPSS, como mostra a Figura 11.

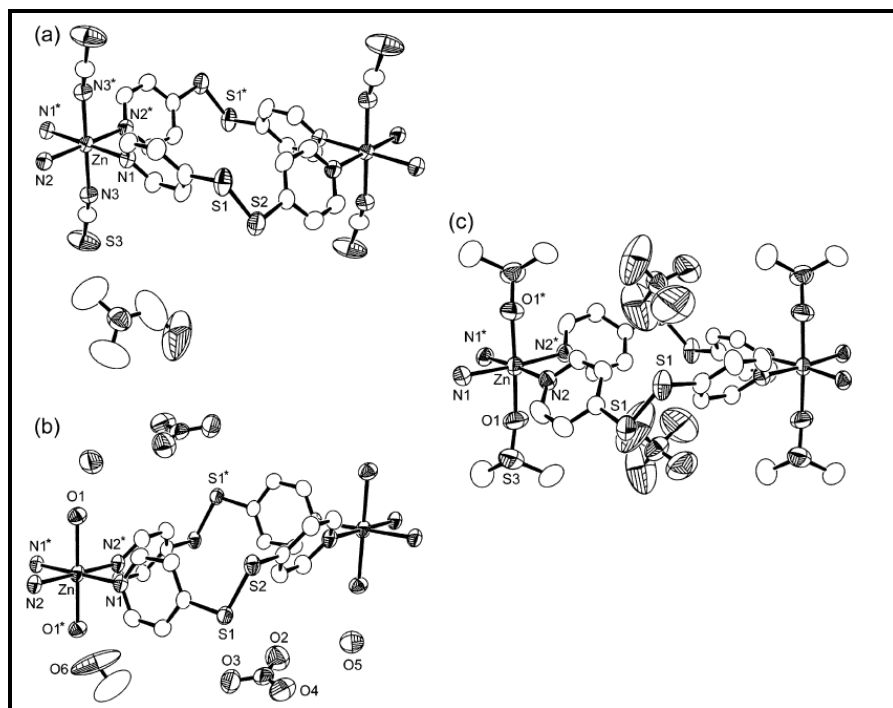


Figura 11 Representação ORTEP das redes dos compostos (Horikoshi e Mikuriya, 2005). **(a)** $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(4\text{pds})_2(\text{DMF})_2]_n$; **(b)** $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(4\text{pds})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ e **(c)** $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2(4\text{pds})_2(\text{DMSO})_2]_n$, sendo 4pds= 4-DPSS.

Já os ligantes 1,2-bis(4-piridilmetilenoamino)-etano (DPDI) e N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina (DPBI) são ligantes tetradentados com uma porção imina que o caracteriza como um ligante rígido, e como apresentam mais de dois átomos doadores, torna-se mais complicado prever as estruturas formadas. No entanto, para o ligante DPDI, já são descritos na literatura complexos unidimensionais de Cu^{I} (NO_3^- , ClO_4^-) (Sun, Fei *et al.*, 2001), bidimensionais de Ag^{I} (CF_3SO_3^- , NO_3^- ,) e Co^{II} (SCN^-) (Ouyang, Fei *et al.*, 2003). A Figura 12 representa um interessante complexo de Ag^{I} no qual o centro metálico encontra-se em geometrias diferentes formando polímeros 1-D por interação metal-ligante e a Figura 13 representa o arranjo 2-D por ligações de hidrogênio do tipo O-H...N e C-H...O com o ânion CF_3SO_3^- . O centro de Ag(1) apresenta-se em uma geometria tetraédrica distorcida coordenado por 4 átomos de nitrogênio da imina provenientes de dois ligantes DPDI, enquanto o centro de Ag(2) tem uma geometria de coordenação quase linear coordenado por dois átomos de nitrogênio piridínicos.

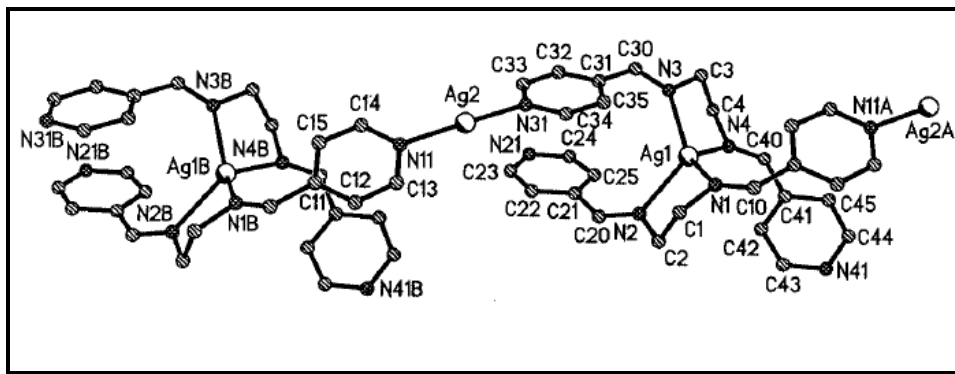


Figura 12 Representação esquemática da estrutura unidimensional de $[Ag_2(L1)_2](CF_3SO_3)_2 \cdot H_2O$, sendo L1 o ligante 1,2-bis(4-piridilmetilenoamino)-etano.

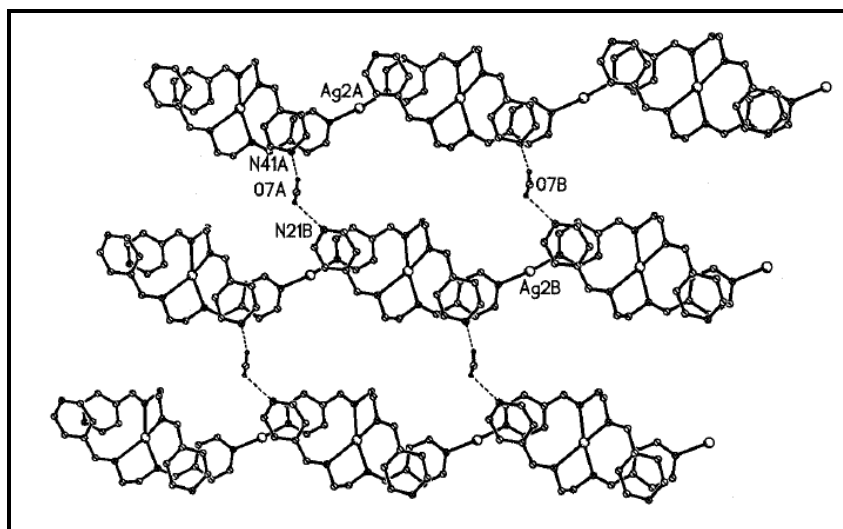


Figura 13 Rede 2-D por ligação de hidrogênio em $[Ag_2(L1)_2](CF_3SO_3)_2 \cdot H_2O$.

1.4 Ligantes NCS⁻

A influência de ânions como nitrato (Du, Bu *et al.*, 2003), perclorato (Ni e Vittal, 2001) e grupos de forma geral NCS^- , onde $X = O, S$ e Se (Navarro, Romero *et al.*, 1997; Diaz, Ribas *et al.*, 1999) tem sido usados extensivamente na construção de polímeros de coordenação. Os ânions nitrato e perclorato, em um grande número de publicações (Ni e Vittal, 2001; Horikoshi, Mochida *et al.*, 2002; Horikoshi e Mikuriya, 2005; Muthu, Ni *et al.*, 2005; De Faria, Yoshida *et al.*, 2007; Xu, Zhou *et al.*, 2007; Marinho, Yoshida *et al.*, 2009; Tzeng, Yeh *et al.*, 2009) encontram-se como contra-íons contrabalaneando a carga do metal,

mas quando coordenados podem atuar no modo monodentado e bidentado. Já o ligante NCS^- (Kabesova, Boca *et al.*, 1995; Grove, Julve *et al.*, 2001; Zurowska, Mrozinski *et al.*, 2002; Chand, Ray *et al.*, 2004; Dakovic, Popovic *et al.*, 2008) pode atuar como ligante terminal apresentando dois modos de coordenação: isotiocianato quando coordenado pelo nitrogênio e tiocianato quando coordenado pelo enxofre, bem como em ponte simétrica ou assimétrica, como mostra esquematicamente a Figura 14.

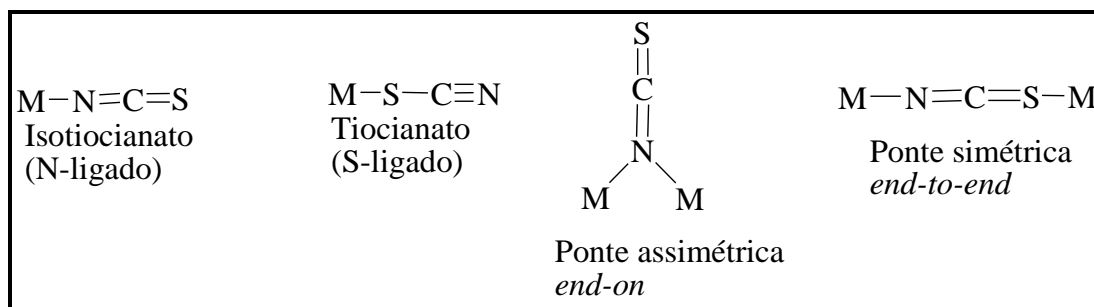


Figura 14 Representação esquemática dos modos de coordenação descritos para o ânion SCN^- : ligante terminal N-ligado; ligante terminal S-ligado; ponte assimétrica μ -1,1 (ou *end-on*) e ponte simétrica μ -1,3 (ou *end-to-end*).

Os diferentes modos de coordenação do grupo tiocianato (Figura 14) podem ser atribuídos a influência de fatores estéricos, o caráter “duro e macio” (Pearson, 1963) e das condições de síntese utilizadas na reação (Dakovic, Popovic *et al.*, 2008). Normalmente íons metálicos considerados duros são cátions menores e de maior carga. Estes formam ligações fortes com bases duras, as quais contêm os átomos doadores eletronegativos menores, O, N ou F. Por outro lado os íons metálicos moles, ou seja, íons metálicos maiores e mais polarizáveis, muitas vezes em seus estados de oxidação mais baixos. Estes íons formam ligações mais fortes com bases moles, as quais contêm átomos doadores mais polarizáveis e menos eletronegativos, como S, Se e P (Jones, 2002).

Esse ligante é também de interesse especial do ponto de vista de sua capacidade de transmitir interação magnética entre os centros metálicos (Navarro, Romero *et al.*, 1997; Diaz, Ribas *et al.*, 1999; Zurowska, Mrozinski *et al.*, 2002).

2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS CONTENDO O LIGANTE SULFETO DE DI(4-PIRIDILA)

A presente seção envolve estudos de síntese e caracterização de sete complexos inéditos, denominados: $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4\text{-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(1)**, $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(2)**, $\{[\text{Cu}(4\text{-DPS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(3)**, $\{[\text{Cu}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(4)**, $[\text{Co}(4\text{-DPS})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(5)**, $[\text{Mn}(4\text{-DPS})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(6)** e $\{[\text{Mn}(4\text{-DPS})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(7)**, onde 4-DPS representa o ligante nitrogenado sulfeto de di(4-piridila). Dessa forma, foram sintetizados sete complexos de coordenação contendo o espaçador 4-DPS e os diferentes contra-íons: nitrato, perclorato e isotiocianato através de diferentes metodologias sintéticas.

Inicialmente, a parte experimental apresentada na seção **2.1.1**, relaciona-se à síntese do ligante nitrogenado sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS). Em seguida a seção **2.1.2** descreve a síntese dos complexos de coordenação envolvendo o referido ligante, e os sais dos metais de transição Co^{II} , Cu^{II} e Mn^{II} .

Uma variedade de técnicas analíticas e espectroscópicas foi empregada na caracterização desses complexos, tais como análise elementar (CHN), análise térmica (TG e DTA), espectroscopia vibracional (IV e Raman) e ressonância paramagnética eletrônica para os compostos **(6)** e **(7)**. Adicionalmente os compostos **(1-4)**, **(6)** e **(7)** tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristal. Na seção **2.2** apresenta-se uma ampla discussão dos resultados obtidos e finalmente, a seção **2.3** encerra o presente capítulo, apresentando uma conclusão geral sobre o trabalho envolvendo o ligante nitrogenado sulfeto de di(4-piridila).

2.1 PARTE EXPERIMENTAL

2.1.1 Síntese do ligante sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS).

O ligante sulfeto de di(4-piridila) foi sintetizado utilizando um procedimento de síntese similar ao ligante sulfeto de di(2-piridila) (De Faria, Yoshida *et al.*, 2007). A metodologia sintética utilizada para sua obtenção pode ser visualizada pela Figura 15.

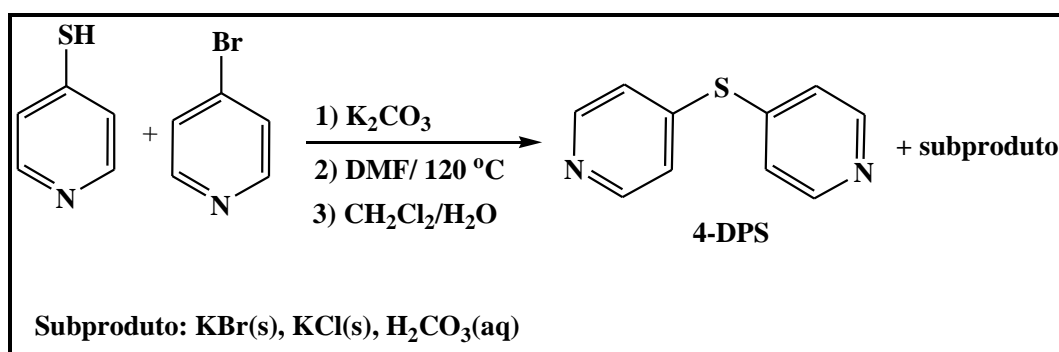


Figura 15 Esquema de síntese do ligante sulfeto di(4-piridila) (4-DPS).

Em um balão contendo 2,5 g (22 mmol) de 4-mercaptopiridina em 7 mL de dimetilformamida (DMF) acrescentou-se, em excesso, 4 g de carbonato de potássio e a mistura resultante foi deixada por agitação em temperatura ambiente por 30 minutos. Durante este intervalo de tempo, observou-se uma mudança de coloração da 4-mercaptopiridina indicando provavelmente a desprotonação do grupo SH. Seguidamente acrescentou-se 4,3 g (22 mmol) de 4-bromopiridina em 8 mL de DMF. A solução resultante foi deixada sob refluxo por 12 horas. O consumo incompleto do reagente de partida 4-bromopiridina foi evidenciado por cromatografia em camada delgada de sílica (CCDS) (eluente: Hexano/Acetato (7:3); revelador UV) após 14 horas de reação. Desta forma, adicionou-se à mistura reacional um excesso do reagente 4-mercaptopiridina (55 mg), mantendo a reação sob refluxo por mais três horas. Após 24 horas de reação, o solvente foi removido a vácuo e o ligante 4-DPS foi obtido, após sucessivas extrações em mistura diclorometano/água, como um sólido amarelo cristalino com 94 % de rendimento, correspondendo a uma massa de 3,93 g.

Ponto de fusão: 68-69 °C

IV (KBr, cm⁻¹): 3044f (ν_{CHarom.}); 1568F, 1547m, 1536m, 1478F, 1407F (ν_{CC/CN}); 819F, 806F (ν_{CS}); 713m, 702m (δ_{CH}).

RMN de ^1H (300,00 MHz, CDCl_3): δ : 8,53 (4H, H1; H5); 7,22 (4H, H2;H4);

RMN de ^{13}C (75,43 MHz, CDCl_3): δ : 150,48 (C1;C5), 144,23 (C3), 125,00 (C2;C4).

É importante relatar que a literatura descreve um método de síntese do ligante 4-DPS (Wang, Zheng *et al.*, 2007), o qual consiste na reação entre o ligante dissulfeto de di(4-piridila) e o iodeto de cobre(I) CuI, sob condições hidrotérmicas, a 120 °C. Neste procedimento, o ligante não é isolado, somente o seu respectivo complexo, como mostra a Figura 16. Em condições normais de temperatura, o ligante 4-DPSS se coordena ao centro metálico através dos átomos de nitrogênio piridínicos, mas neste caso, em condições hidrotérmicas com o CuI, provavelmente ocorreu a clivagem da ligação S-S e S-C, onde o ligante resultou da recomplexação de ambas subunidades da clivagem a 120 °C. As siglas tdp e dtdp se referem aos ligantes 4-DPS e 4-DPSS respectivamente.

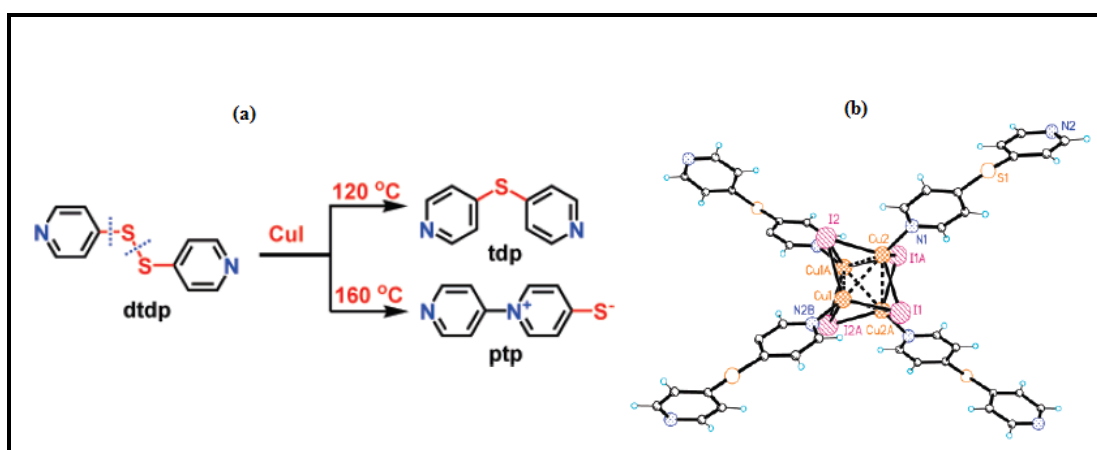


Figura 16 (a) Representação esquemática da metodologia *in situ* para a síntese do ligante tdp. (b) Representação do complexo $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{tdp})_2]$ obtido sob condições hidrotérmica a 120 °C, quando reagiu CuI com dtdp em uma razão molar de 2:1.

2.1.2 Síntese dos Complexos contendo o ligante sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS) e os sais dos metais de transição de fórmula geral (MX₂, M= Co^{II}, Cu^{II} e Mn^{II}; X, NO₃⁻, ClO₄⁻ e SCN⁻).

2.1.2.1 Síntese do nitrato de diaquabis[(sulfeto de di(4-piridila)]cobalto(II)

tetrahidratado bis(sulfeto de di(4-piridila) $\{[Co(4-DPS)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 2(4-DPS) \cdot 4H_2O\}_n$ (**1**).

O composto (**1**) foi obtido através do método hidrotérmico, conforme a metodologia apresentada pela Figura 17.

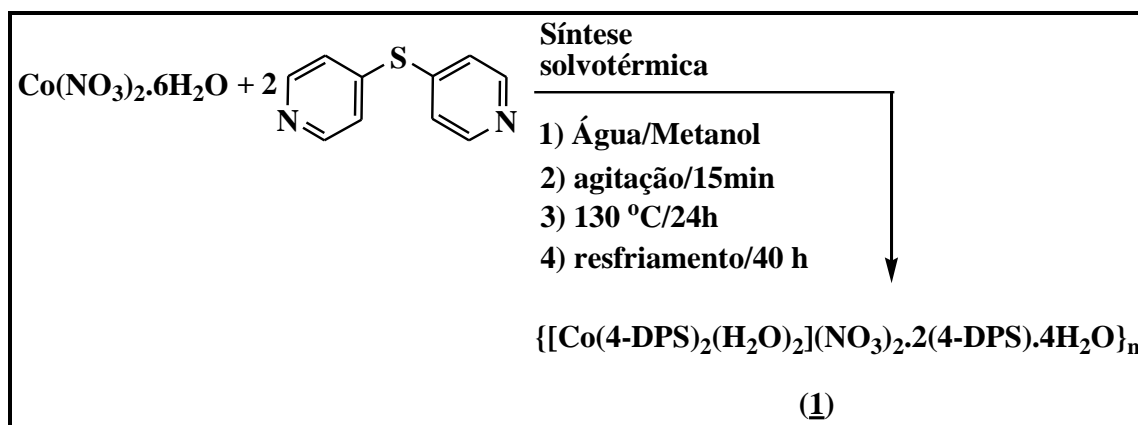
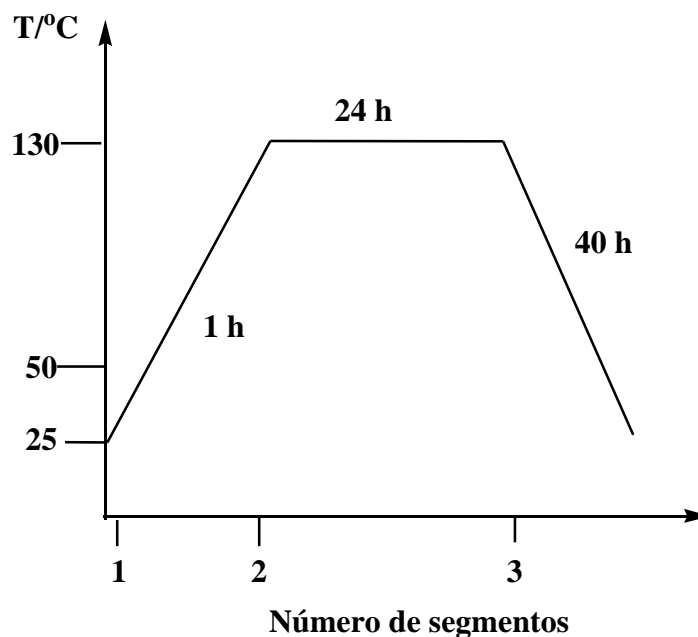


Figura 17 Representação esquemática da síntese de (**1**) pelo método hidrotérmico.

Uma solução contendo (65 mg, 0,34 mmol) de sulfeto de di(4-piridila) em uma mistura de metanol/água (5 mL) foi adicionada, sob agitação constante, a uma solução de Co(NO₃)₂.6H₂O (50 mg, 0,17 mmol) em 5 mL de água. Foi observada uma nítida mudança de coloração da solução originalmente vermelha para laranja, com formação de precipitado. Essa mistura foi mantida sob agitação por 15 minutos na temperatura ambiente. Após este pequeno intervalo de tempo, a mistura reacional foi transferida para um tubo reator de teflon de 25 mL, o qual foi selado e colocado em uma estufa. A programação da estufa foi baseada em uma rampa de 3 segmentos com os seguintes passos: (1): (SP0= 25 °C, temperatura inicial); (2): (t1=1 hora, tempo de aquecimento gasto para alcançar a temperatura máxima); (3): (SP1= 130 °C, temperatura a ser alcançada); (4): (t2= 24 horas, tempo em que a mistura se manteve a uma temperatura de 130 °C); (5): (SP2= 130 °C, temperatura permanece estável); (t3=40

horas, tempo de resfriamento a temperatura ambiente) e (SP3= 25 °C, temperatura ambiente do resfriamento).



Após o período de síntese solvotérmica, a solução laranja resultante foi transferida para um tubo de ensaio e foi mantida em repouso por 27 dias, onde se observou uma ligeira turvação na solução. Esta foi filtrada e finalmente, após alguns dias, 60 mg de monocristais laranja foram isolados com 67 % de rendimento.

Ponto de fusão: 148-150 °C (d).

Análise Elementar: Experimental: C, 46,06; H, 4,01 e N, 13,35 %.

Calculado: C, 45,98; H, 4,21 e N, 13,41 % para $\text{CoC}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{S}_4\text{O}_{12}$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3435m (ν_{OH}); 3074f, 3052m, 3023f ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 1592F, 1580F, 1568f, 1546m, 1537m, 1476F ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1225m, 1010m ($\delta_{\text{arom.}}$); 1384F (ν_{NO_3}); 720F (δ_{CH}).

2.1.2.2 Síntese do nitrato de diaquabis[(sulfeto de di(4-piridila)]cobalto(II) tetrahidratado $\{[\text{Co}(\text{4-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**).

O composto (**2**) foi obtido conforme a metodologia apresentada pela Figura 18, sendo descrita em seguida. Cabe ressaltar que o composto (**2**) foi sintetizado através do método convencional, diferentemente do complexo (**1**).

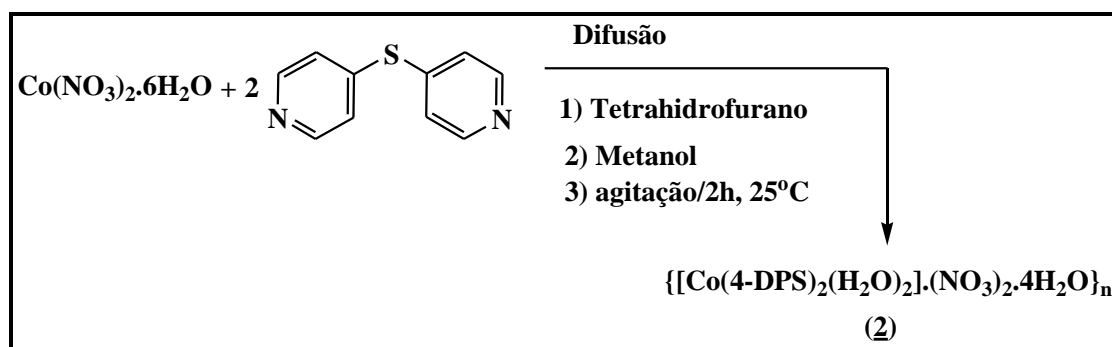


Figura 18 Representação da metodologia de síntese por agitação, na temperatura ambiente, para o composto (**2**).

Em um balão solubilizou-se 100 mg (0,34 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 5 mL de tetrahidrofurano (THF). Em seguida, sob agitação constante, adicionou-se 128 mg (0,68 mmol) do ligante sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS) previamente solubilizado em 5 mL de metanol, verificando nítida mudança de coloração da solução originalmente vermelha para laranja com formação de precipitado após 30 minutos. A mistura reagente foi mantida sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente, seguida pela redução de solvente. O sólido resultante de coloração laranja foi filtrado e lavado com etanol, sendo obtido com 85 % de rendimento (195 mg). A recristalização de 50 mg do sólido laranja em mistura de (metanol:água:tetrahidrofurano/5:1:2), forneceu após 8 dias, 32 mg de monocristais de coloração laranja intensa, correspondendo a 64 % de rendimento.

Ponto de fusão: 215-217 °C.

Análise Elementar: Experimental: C, 37,29; H, 4,02 e N, 12,03 %.

Calculado: C, 36,00; H, 4,20 e N, 12,50 % para $\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_{12}$.

IV (KBr, cm^{-1}): 3403F, 3246o (ν_{OH}); 3074f, 3052f, 3024f (ν_{CHarom}); 1639f (δ_{OH}), 1591m, 1581F, 1484m, 1416o ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1384F (ν_{NO_3}), 827m (ν_{NO}), 815m, 722m (δ_{CH}).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3096F (ν_{OH}); 1598F; 1590F ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1020m (ν_{NO}), 720f (δ_{CH}).

2.1.2.3 Síntese do dinitritobis[(sulfeto de di(4-piridila)]cobre(II) tetrahidratado $\{[\text{Cu}(\text{4-DPS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**).

O composto (**3**) foi preparado de forma similar ao complexo (**1**) utilizando uma mistura dos reagentes em metanol e água em condições solvotérmicas. Entretanto foram utilizadas quantidades estequiométricas dos constituintes e uma rampa de aquecimento ligeiramente diferente, como pode ser visualizado pela Figura 19.

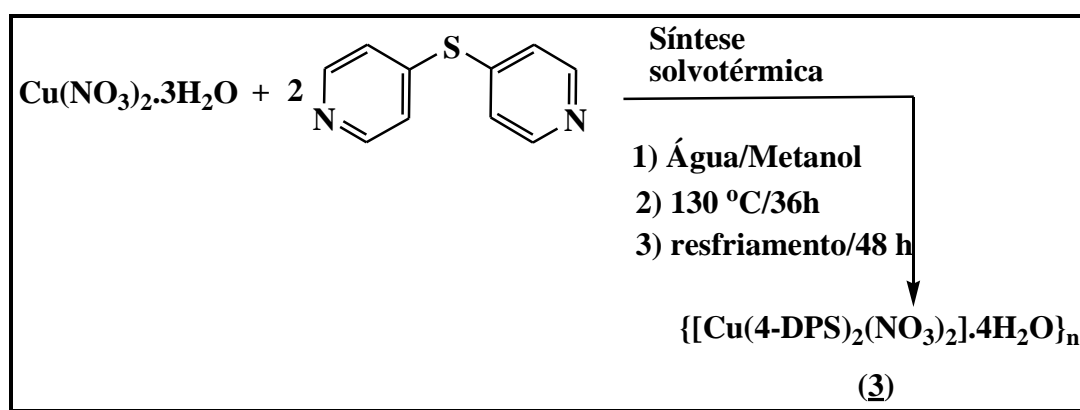


Figura 19 Metodologia sintética por tratamento hidrotérmico para a obtenção do complexo (**3**).

A uma solução aquosa de 5 mL contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (64 mg, 0,26 mmol) foram adicionados 5 mL de metanol contendo 44 mg (0,26 mmol) do ligante sulfeto de di(4-piridila). A solução muda instantaneamente da cor originalmente azul do complexo hexaquacobre(II) para verde-escuro, em função da mudança da esfera de coordenação do íon metálico. A mesma foi transferida para um reator de teflon de 25 mL, e este foi selado e colocado em uma estufa, seguindo uma programação similar da síntese do complexo (**1**). Entretanto, foram utilizadas 36 horas de aquecimento a uma temperatura estável e 48 horas de resfriamento a temperatura ambiente. Após aberto o reator, foi filtrado e separado um sólido microcristalino verde. A solução resultante foi mantida em repouso e após 10 dias, uma mistura de cristais azuis quadrados bem como de cristais verdes em forma de agulhas, foram isolados por filtração. Os cristais verdes foram identificados como sendo o precursor metálico $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Após separá-los, os cristais azuis quadrados foram isolados e um deles usado na coleta dos dados de difração de raios X de monocristal do composto (**2**). O rendimento foi de aproximadamente 53 %.

Ponto de fusão: 150-152 °C.

Análise Elementar: Experimental: C, 36,81; H, 3,82; N, 13,51 %.

Calculado: C, 37,89; H, 3,67; N, 13,26 % para $\text{CuC}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_{10}$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3470F (ν_{OH}); 3097f, 3058f, 3039f (ν_{CH}); 1635f (δ_{OH}); 1597F, 1589m, 1537m, 1478m, 1411f ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1384F, 1312m (ν_{NO_3}); 1222m ($\delta_{\text{arom.}}$); 724F (δ_{CH}).

2.1.2.4 Síntese do nitrato de diaquabis[sulfeto de di(4-piridila)]cobre(II) dihidratado $\{[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**).

O complexo (**4**) foi sintetizado utilizando uma metodologia sintética convencional, similar ao complexo (**2**), entretanto com quantidades equimolares dos reagentes, como mostra a Figura 20.

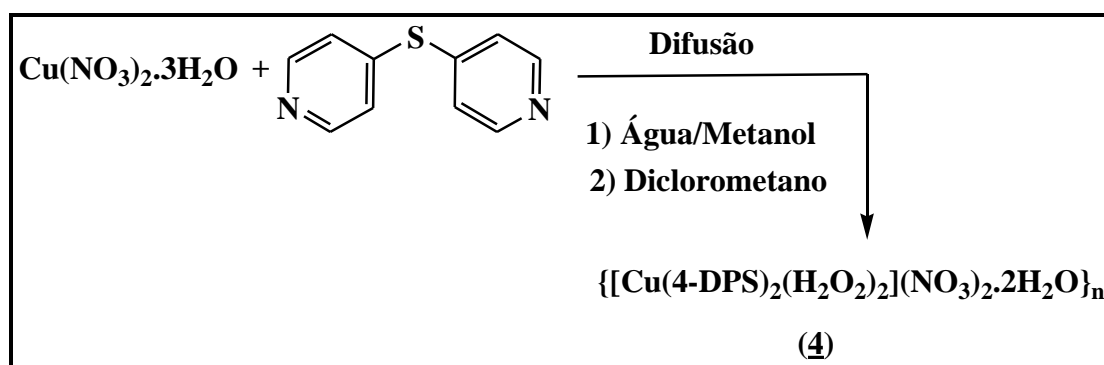


Figura 20 Representação de síntese para o composto (**4**).

Em um tubo de ensaio solubilizou-se 24 mg (0,13 mmol) do ligante sulfeto de di(4-piridila) em 2 mL de diclorometano. Sequencialmente foram adicionados lentamente 3 mL de mistura (metanol:água/2:1) contendo 30 mg (0,13 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, observando a formação de duas camadas imiscíveis sem formação de precipitado. Após 12 dias de repouso na temperatura ambiente observou-se a formação de cristais azuis em forma de agulhas, sendo obtidos com 40 % de rendimento. Os cristais azuis se mostraram estáveis quando expostos ao ar por um período de 7 dias.

Ponto de fusão: 242-243 °C.

Análise Elementar: Experimental: C, 38,01; H, 3,73 e N, 13,15 %.

Calculado: C, 37,73; H, 3,77 e N, 13,21 % para $\text{CuC}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_{10}$.

IV (KBr, cm^{-1}): 3465F (ν_{OH}); 3092f, 3064f, 3036f ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 1639f (δ_{OH}); 1593F, 1483m, 1417o ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1384F (ν_{NO_3}), 823m (ν_{NO}), 727m (δ_{CH}).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3088f, 3066f ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 1603f, 1594f ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 725 (δ_{CH}).

2.1.2.5 Síntese do perclorato de diaquatetraquis[sulfeto de di(4-piridila)]cobalto(II) monohidratado $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5).

O complexo (5) foi preparado utilizando o mesmo procedimento do complexo (4) substituindo o precursor metálico por perclorato de cobalto(II) hexahidratado. A Figura 21 representa esquematicamente a metodologia de obtenção desse composto.



Figura 21 Metodologia de síntese por difusão para a obtenção do complexo (5).

Em um tubo de ensaio contendo 26 mg (0,14 mmol) do ligante 4-DPS previamente solubilizado em 3 mL de diclorometano adicionaram-se lentamente 3 mL de uma mistura (metanol:água/2:1) contendo 50 mg (0,14 mmol) de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Foi observado no final da difusão que as soluções reagentes permaneciam com suas cores características e imiscíveis. Após 18 dias a solução resultante foi filtrada para um béquer e foram obtidos 98 mg de microcristais.

Ponto de fusão: Não observado até 260 °C.

Análise Elementar: Experimental: C, 44,95; H, 3,70 e N, 10,48 %.

Calculado: C, 45,12; H, 3,57 e N, 10,53 % para $\text{CoC}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{S}_4\text{O}_{11}\text{Cl}_2$.

IV (KBr, cm^{-1}): 3403F, 3250o (ν_{OH}); 1647o (δ_{OH}), 1591F, 1580F, 1484m, 1413m ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1143f, 1134F, 1096F, 1060m (ν_{ClO_4}); 817, 721m (δ_{CH}).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3082m, 3070m, 3055m ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 1592m, 1580m ($\nu_{\text{CC/CN}}$).

2.1.2.6 Síntese do perclorato de diaquatetraquis[sulfeto de di(4-piridila)] manganês(II) monohidratado $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**).

O complexo de manganês (**6**) foi obtido de forma análoga ao complexo anterior, utilizando o método *in-situ*. O procedimento utilizado é mostrado esquematicamente na Figura 22.



Figura 22 Metodologia sintética empregada para o composto (**6**).

Em um erlemeyer solubilizaram-se 42 mg (0,22 mmol) do ligante 4-DPS em 3 mL de diclorometano e à esta solução foi adicionado 4 mL de mistura (metanol:água/2:1) contendo 80 mg (0,22 mmol) de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Embora tenha ocorrido uma pequena turvação na interface das duas soluções reagentes ao adicionar a espécie metálica, a reação permaneceu em repouso por 6 dias. Após este tempo foram obtidos monocristais quadrados de coloração amarela com 43 % de rendimento correspondendo a uma massa de 50 mg.

Ponto de fusão: Não observado até 260 °C.

Análise Elementar: Experimental: C, 44,84; H, 3,48 e N, 10,12 %.

Calculado: C, 45,30; H, 3,58 e N, 10,56 % para $\text{MnC}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{S}_4\text{Cl}_2\text{O}_{11}$.

IV (KBr, cm^{-1}): 3416F (ν_{OH}); 3089f, 3050f, 3020f (ν_{CH}); 1591m, 1581F, 1570o, 1481m, 1411m ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1148m, 1112F, 1089F, 1060m (ν_{ClO_4}); 829m, 814m (δ_{CS}), 722m (δ_{CH}); 623m ($\delta_{\text{O-Cl-O}}$).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3082f, 3066m, 3054f (ν_{CH}); 1597F, 1579F ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1116F, 1064m (ν_{ClO_4}); 709m (δ_{CH}).

2.1.2.7 Síntese do di(isotiocianato)bis(sulfeto de di(4-piridila)]manganês(II) dihidratado $\{[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**).

O composto (**7**) foi obtido conforme procedimento descrito abaixo. A Figura 23 representa esquematicamente as condições estequiométricas bem como os solventes utilizados na síntese.



Figura 23 Esquema de síntese por difusão utilizada para a obtenção do complexo (**7**).

Uma solução contendo 30 mg (0,15 mmol) de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 2 mL de metanol foi adicionada a uma solução de KSCN (29 mg, 0,30 mmol) obtida em mistura dos solventes (metanol: H_2O)/(2:1). A solução resultante foi adicionada lentamente por difusão a uma solução de 4 mL em diclorometano contendo o ligante 4-DPS (29 mg, 0,15 mmol). Após 10 dias de lenta evaporação do solvente foram obtidos monocristais quadrados de coloração amarelada com 50 % de rendimento, correspondendo a uma massa de 44 mg.

Ponto de fusão: 260-263 °C (d).

Análise Elementar: Experimental: C, 46,77; H, 3,09 e N, 14,45 %.

Calculado: C, 45,28; H, 3,43 e N, 14,41 % para $\text{MnC}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_4\text{O}_2$.

IV (KBr, cm^{-1}): 3548F, 3484F (ν_{OH}); 3080f, 3053f, 3027f (ν_{CH}); 2067F (ν_{NCS}); 1621f (δ_{OH}), 1593m, 1584F, 1481m ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 822f, 815m (ν_{CS}) e 719 F (δ_{CH}).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3065F (ν_{CH}); 2064F, 2051m (ν_{NCS}); 1592F, 1584F ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 792f (ν_{CS} , NCS^-), 716f (δ_{CH}).

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1 Caracterização do ligante sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS).

O ligante sulfeto de di(4-piridila), 4-DPS, foi sintetizado conforme descrito na seção 2.1.1 em uma reação de substituição nucleofílica envolvendo a 4-mercaptopiridina e a 4-bromopiridina, como mostra a Figura 24.

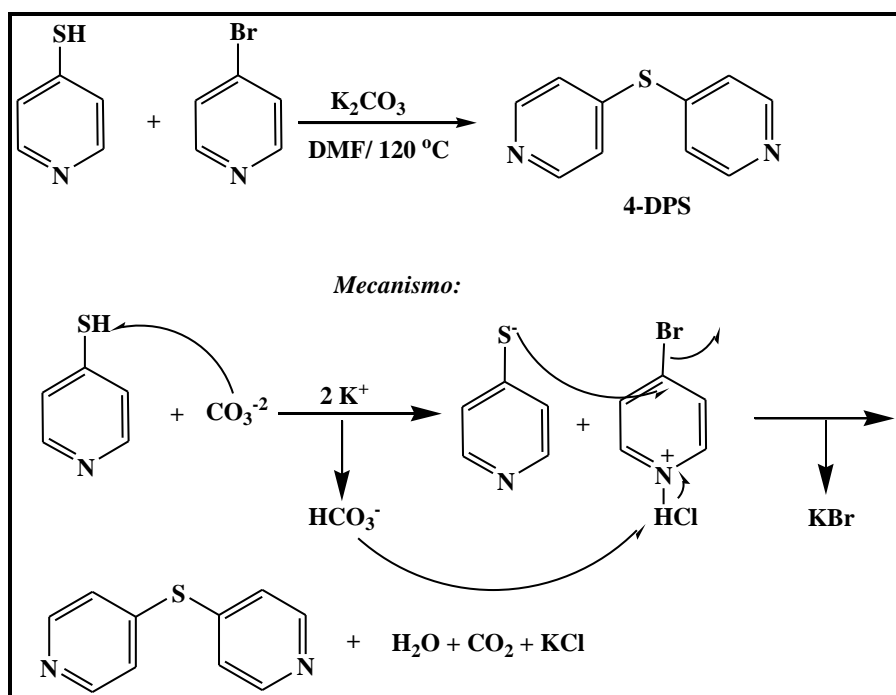


Figura 24 Proposta do mecanismo de síntese do ligante nitrogenado 4-DPS.

No espectro vibracional na região do infravermelho do referido ligante se destacam um conjunto de bandas de absorção (1567, 1547, 1536, 1478 e 1407 cm^{-1}) as quais podem ser atribuídas aos estiramentos $\nu_{\text{CC/CN}}$ do anel aromático. O espectro Raman (Figura 25) está em

acordo com o espectro vibracional na região do infravermelho, exibindo bandas similares em 1567 cm^{-1} , referentes ao $\nu_{\text{CC/CN}}$, em 1225 cm^{-1} , atribuídas ao modo de deformação do anel piridil e as bandas 1107 , 991 e 3054 cm^{-1} , atribuídas aos modos de respiração do anel piridil e ao ν_{CH} de aromático, respectivamente.

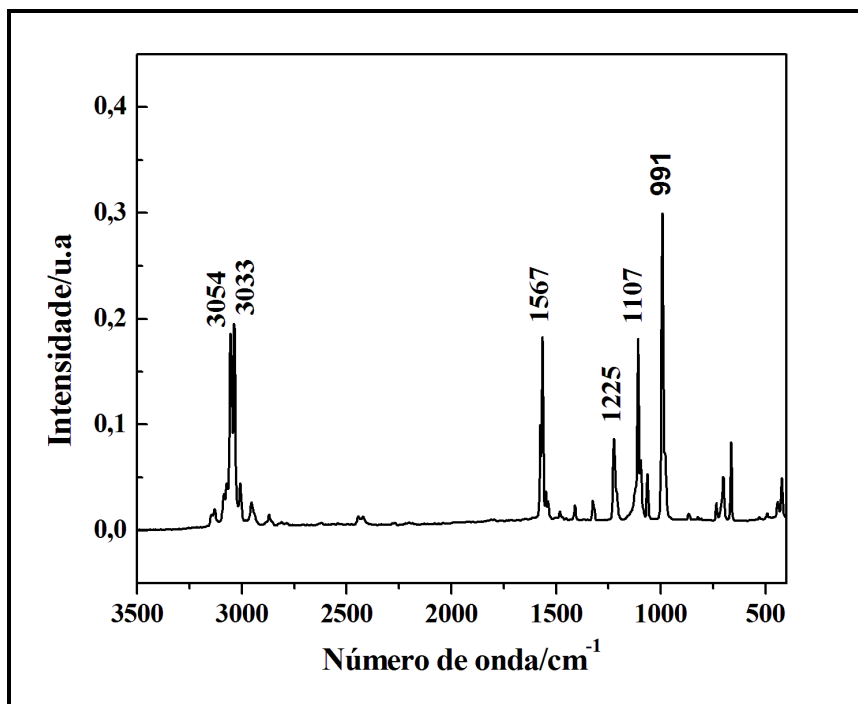


Figura 25 Espectro Raman para o ligante sulfeto de di(4-piridila), 4-DPS.

No espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , Figura 26) observam-se dois dupletos em δ 8,54 referente aos hidrogênios H1/H5 e em δ 7,22 referente aos hidrogênios H2/H4. Como se esperava no espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , Figura 27) observam-se três sinais, em δ 150,48; 144,23 e 125,00 referentes aos carbonos C1/C5; C3 e C2/C4, respectivamente.

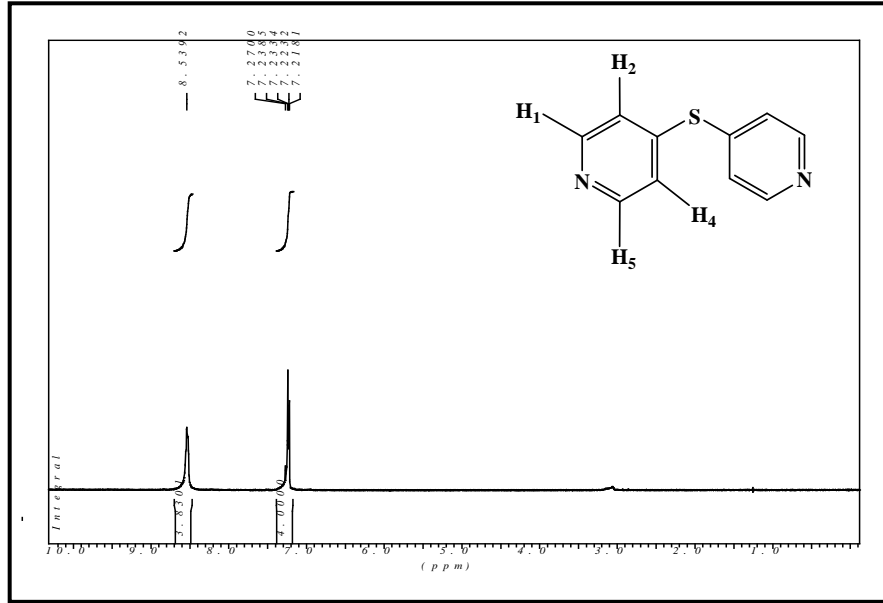


Figura 26 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do ligante 4-DPS.

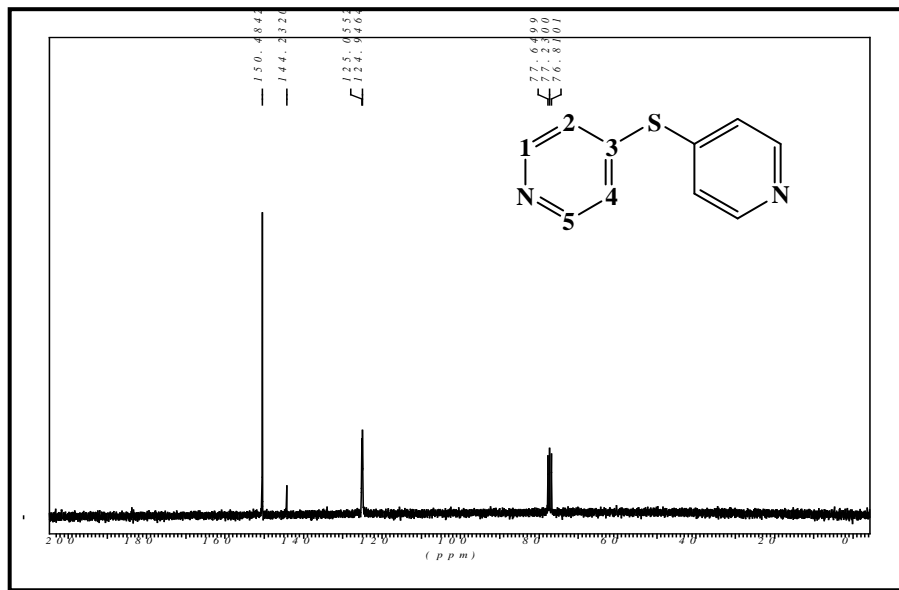


Figura 27 Espectro de RMN de ^{13}C (75,43 MHz, CDCl_3) do ligante 4-DPS.

2.2.2 Caracterização do nitrato de diaquabis[(sulfeto de di(4-piridila)]cobalto(II)

tetrahidratado bis(sulfeto de di(4-piridila) {[Co(4-DPS)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.2(4-DPS).4H₂O}_n (1).

O composto (1) foi preparado pelo método hidrotérmico a partir de uma solução metanólica de 4-DPS e uma solução aquosa do precursor metálico em uma razão molar de 2:1. Os resultados microanalíticos apresentados na seção 2.1.2.1 sugerem uma estequiometria (1:4:2)/(Co⁺²:4-DPS:NO₃⁻).

A curva termogravimétrica para o composto (1) é apresentada na Figura 28. Observa-se na curva uma primeira perda de massa na faixa de temperatura de (32-70°C) associada à saída de 4 moléculas de água de cristalização (observado 7,21 %, calculado 6,90 %). A segunda perda de massa ocorre de 70 a 186°C, condizente com a perda das duas moléculas de água de coordenação e dois ligantes 4-DPS não coordenados (observado 39,02 %, calculado 39,42 %). As perdas de massa continuam em três etapas consecutivas, na faixa de temperatura de 186-750°C, as quais correspondem a uma perda total de 36,75 %, relacionada com a saída de dois moles de NO₃, um mol do ligante 4-DPS e um fragmento piridínico do outro ligante 4-DPS coordenado (calculado 37,09 %). O resíduo final pode ser atribuído a uma mistura de CoS e o segundo fragmento piridínico do ligante nitrogenado (observado 17,02 %, calculado 16,00 %). A curva DTA para o complexo (1), exibida na Figura 29, está em perfeito acordo com os resultados obtidos na TG. Nota-se dois eventos endotérmicos em 66 e 79°C referentes às perdas de água de cristalização e de coordenação, respectivamente. A curva também mostra dois picos exotérmicos em 106, 184 e ainda outro evento exotérmico em 239°C seguido de um pico endotérmico em 275°C, todos eles condizentes com as etapas de decomposição do composto em diferentes fragmentos como detalhado anteriormente na curva TG.

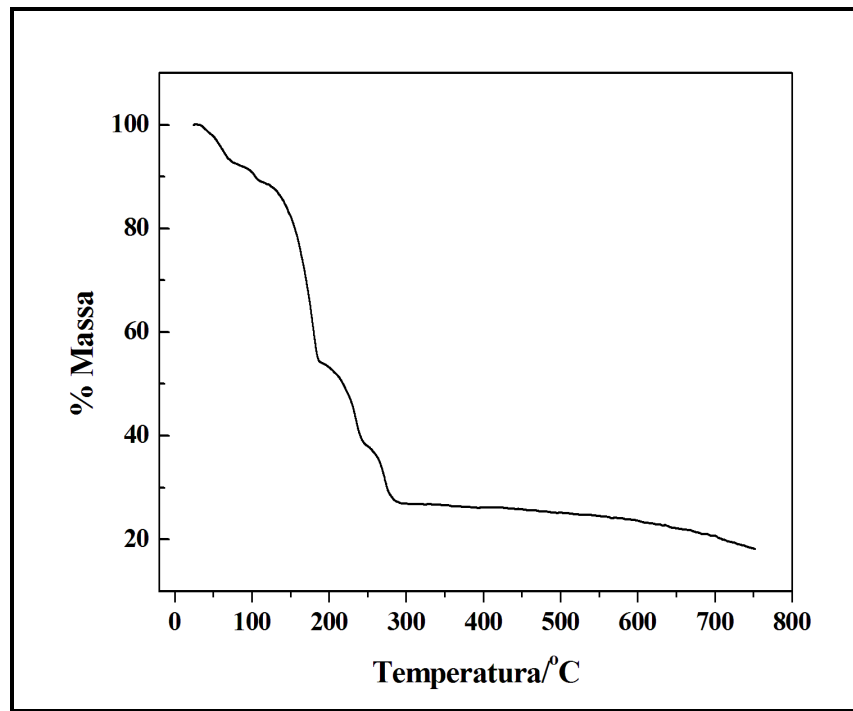


Figura 28 Curva termogravimétrica observada para o composto (1).

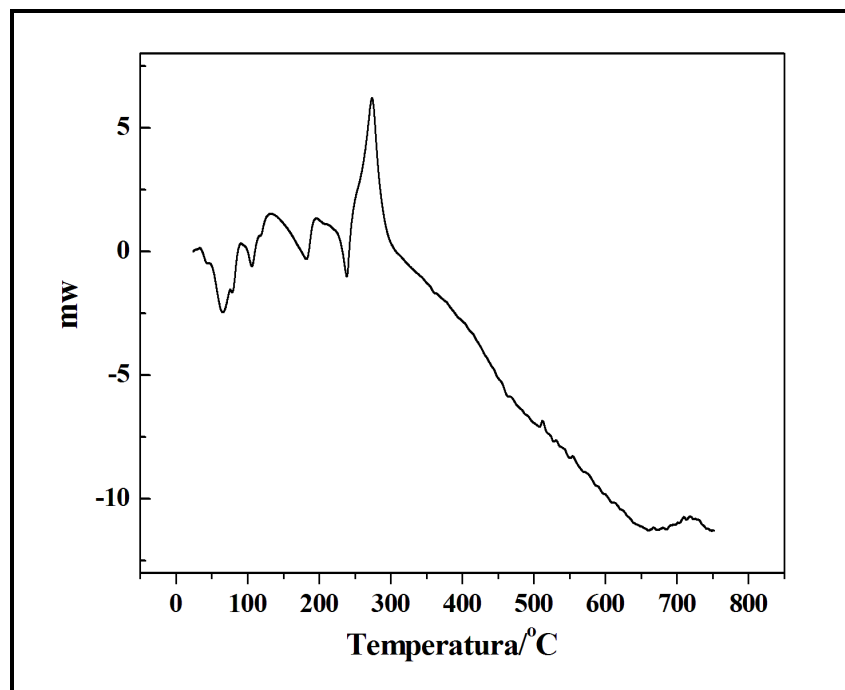


Figura 29 Curva DTA observada para o composto (1).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho e o respectivo espectro Raman do complexo (**1**) são apresentados na Figura 30.

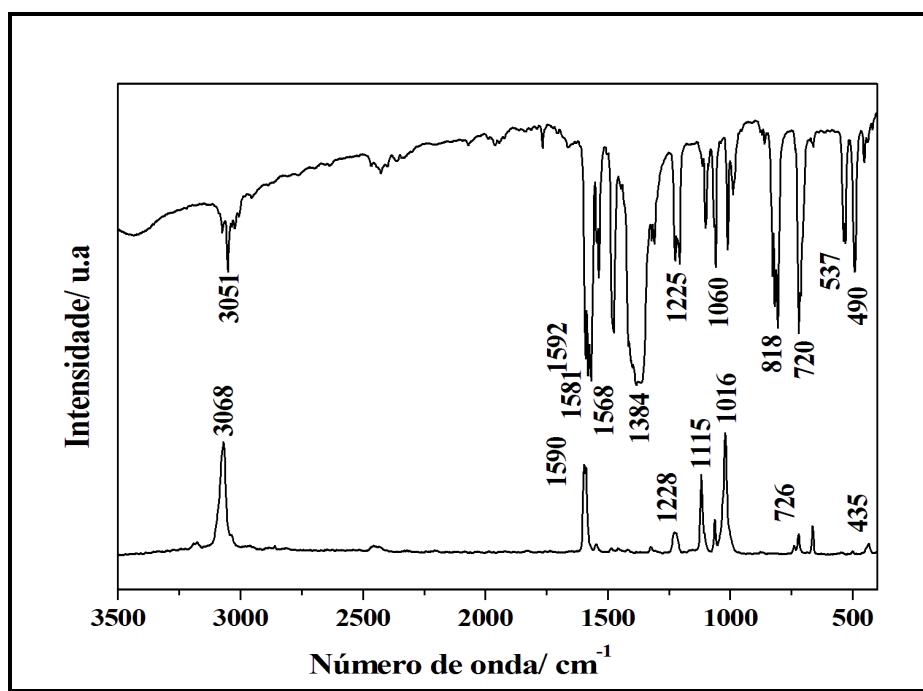


Figura 30 Espectros vibracionais de IV e Raman para o composto (**1**).

No espectro vibracional na região do IV do referido composto são esperados os modos de estiramentos $\nu_{CC/CN}$ na região de 1407 e 1568 cm^{-1} , em função da presença do ligante nitrogenado. Esses modos são afetados em virtude da coordenação ao centro metálico, onde é observado um deslocamento dos $\nu_{CC/CN}$ do anel piridínico para maiores números de onda, como descrito amplamente na literatura (Teles, Fernandes *et al.*, 1999; Marinho, Yoshida *et al.*, 2004; Teles, Marinho *et al.*, 2006; Correa, Diniz, Chagas, Rodrigues, Yoshida, Teles, Machado, Edwards *et al.*, 2007; Farani, Teles *et al.*, 2008; Marinho, Yoshida *et al.*, 2009). A principal banda atribuída ao estiramento $\nu_{CC/CN}$ do anel piridínico em 1568 cm^{-1} foi deslocada para 1581 cm^{-1} no composto (**1**) evidenciando a coordenação dos nitrogênios piridínicos do ligante 4-DPS ao centro de cobalto(II). Esta observação pode ser explicada em termos da formação da ligação metal-ligante, na qual os elétrons envolvidos são oriundos de orbitais anti-ligantes do ligante nitrogenado, causando uma diminuição na população de elétrons desses orbitais acarretando um aumento na ordem de ligação e da força da ligação CN e conseqüentemente, uma diminuição do comprimento dessa ligação (Correa, Diniz, Chagas, Rodrigues, Yoshida, Teles, Machado e De Oliveira, 2007). No entanto, observa-se no

espectro do complexo (**1**) a banda em 1568 cm^{-1} , indicando assim a existência também de ligantes 4-DPS livres na estrutura cristalina de (**1**). Ambos os modos de associação do ligante 4-DPS (coordenado e não-coordenado) foram confirmados pela análise dos resultados de difração de raios X de monocristal. O espectro de espalhamento Raman do composto (**1**) reforça os resultados das atribuições realizadas para o infravermelho. Verifica-se uma banda em 1590 cm^{-1} característica do estiramento $\nu_{\text{CC/CN}}$ dos ligantes 4-DPS ligados em ponte, e na região de baixa frequência, visualiza-se uma banda referente ao ν_{CoN} das ligações Co-N(4-DPS) em 253 cm^{-1} .

A estrutura molecular e cristalina do composto $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4\text{-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), foi determinada por difração de raios X de monocristal e os principais parâmetros cristalográficos, bem como as informações relativas à coleta de dados e refinamento da estrutura são apresentados na Tabela 1. A estrutura foi resolvida no grupo espacial C2/c e sistema monoclinico na temperatura ambiente.

A Tabela 2 exhibe as distâncias (Å) e os ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados para o composto (**1**) e a Figura 31 ilustra uma representação ORTEP da estrutura molecular do composto (**1**).

Tabela 1 Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4\text{-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**).

Fórmula Molecular	$\text{CoC}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{S}_4\text{O}_{12}$
Massa Molecular/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1044,02
Cor	Laranja
Sistema Cristalino	Monoclínico
Número de fórmulas elementares (Z)	4
Tamanho do cristal/mm	0,20 x 0,18 x 0,47
Grupo espacial	C2/c
Dimensões da célula unitária	
$a/\text{Å}$	16,731
$b/\text{Å}$	9,40
$c/\text{Å}$	29,731
β°	94,60
Volume da célula unitária/ Å^3	4928,2
Radiação utilizada (λ / MoK α / Å)	0,71073
Reflexões Totais/Únicas	8998/4197
Reflexões com ($I > 2\sigma(I)$)/ Parâmetros	2900/327
Índice R Final[$I > 2\sigma(I)$] ^a	0,0407
Rw ^b (total)	0,0881
S ^c	1,047

^a $R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$. ^b $R_w = \left\{ \frac{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_0^2)^2} \right\}^{1/2}$; onde $w = [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2]^{-1}$, $a = 1 \times 10^{-1}$ e $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$. ^c $S = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$.

Tabela 2 Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto (**1**).

Co(1)-O(1)	2,0869(18)	C(1)-C(2)	1,377(4)
Co(1)-N(1)	2,171(2)	S(1)-C(3)	1,792(2)
Co(1)-N(2) ⁱⁱ	2,1772(19)	C(1)-N(1)	1,355(3)
O(1)-Co(1)-O(1) ⁱ	178,31(11)	N(1)-Co(1)-N(2) ⁱⁱⁱ	178,64(7)
O(1) ⁱ -Co(1)-N(1) ⁱ	89,06(8)	N(1)-Co(1)-N(2) ⁱⁱ	90,48(8)
O(1)-Co(1)-N(1) ⁱ	89,75(8)	O(1)-Co(1)-N(2) ⁱⁱ	91,48(8)
N(1)-Co(1)-N(1) ⁱ	90,77(11)	N(2) ⁱⁱ -Co(1)-N(2) ⁱⁱⁱ	88,27(10)
C(6)-S(1)-C(3)	98,21(11)	C(1)-N(1)-Co(1)	119,6(2)

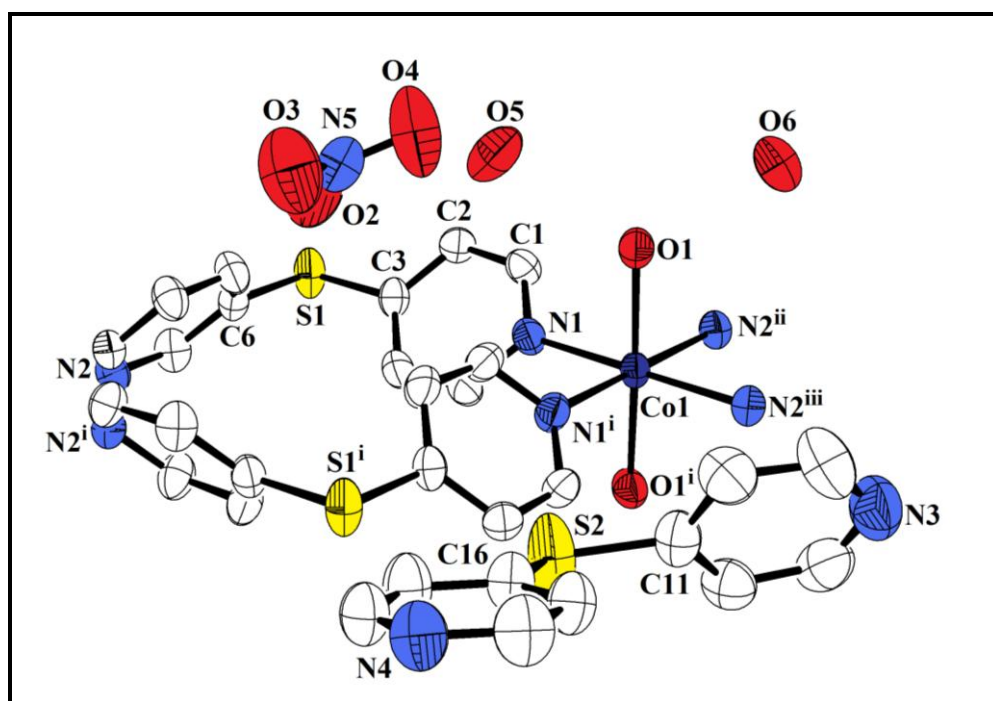


Figura 31 Representação ORTEP da estrutura molecular do composto (**1**). Átomos de Hidrogênio foram omitidos por simplificação. Códigos de simetria: (i): 1-x, y, 1.5-z; (ii): x, 1+y, z; (iii): 1-x, 1+y, 1.5-z.

A Figura 31 mostra a esfera de coordenação do Co^{II} em uma geometria octaédrica ligeiramente distorcida, sendo que os desvios dos ângulos não excedem a 2° do valor ideal. Cada íon de Co^{II} está coordenado por quatro átomos de nitrogênios piridínicos de dois ligantes 4-DPS diferentes e dois átomos de oxigênio de duas moléculas de água. Pode-se observar também, moléculas de solventes e ligantes 4-DPS não coordenados encontram-se retidos na rede cristalina de **(1)**, como já havia sido inferido pelos resultados analíticos e espectroscópicos.

O plano equatorial é formado pelos quatro átomos de nitrogênios piridínicos, com distâncias Co-N de 2,171(2) e 2,1772(19) Å, e as posições axiais são ocupadas pelos átomos de oxigênio das moléculas de água coordenadas com uma distância Co-O de 2,0869(18) Å. A estrutura apresenta um ângulo trans O1-Co-O1 de $178,31(11)^\circ$ bem como um ângulo C-S-C de $98,21(11)^\circ$, comparável com alguns compostos descritos na literatura que contém o ligante 4-DPS: $\text{Cu}(\mu\text{-dps})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Xu, Zhou *et al.*, 2007), $[\text{Co}(\text{dps})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{abs})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Habs= ácido 4-amino benzenosulfônico (Li, Du *et al.*, 2009) e $\{[\text{Co}(\text{dps})_2(\text{DMF})_2]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{dps})\}_n$ (Wei, Wu *et al.*, 2008). Em todos estes compostos os ligantes 4-DPS atuam em um modo de ponte dupla, gerando uma cadeia polimérica 1-D, como pode ser visualizada pela Figura 32.

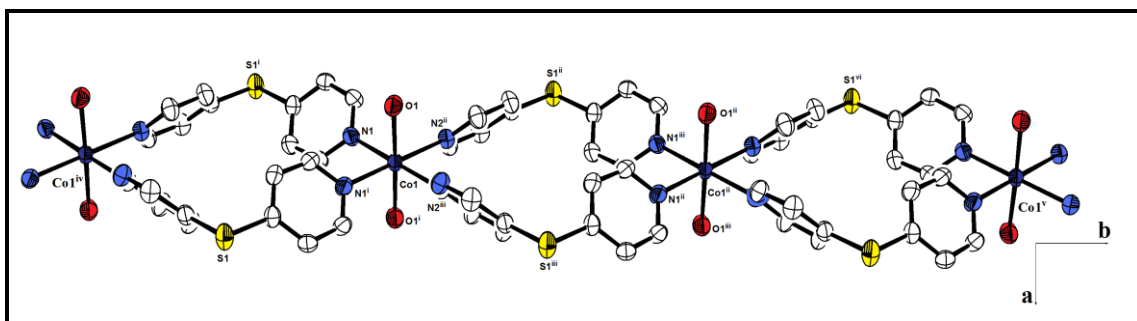


Figura 32 Extensão da cadeia polimérica unidimensional do polímero de coordenação $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4\text{-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), ao longo do eixo cristalográfico *b*. Códigos de Simetria: (i): $1-x, y, 1.5-z$; (ii): $x, 1+y, z$; (iii): $1-x, 1+y, 1.5-z$; (IVi): $x, -1 + y, z$; (Vi): $x, 2+y, z$.

Como pode ser visualizado pela Figura 33 a e esquematicamente pela Figura 33 b, dois ligantes 4-DPS atuam em ponte dupla entre os centros de $\text{Co}(\text{II})$ formando uma cadeia polimérica catiônica 1-D, em forma de “loops”, sendo o tamanho de cada loop medido pela distância $\text{Co} \cdots \text{Co}$ 9,940 Å.

As cadeias poliméricas 1-D estão conectadas por um ciclo de ligações de hidrogênio envolvendo átomos de oxigênio de moléculas de água (coordenadas e livres) e contra-íons nitrato, gerando um arranjo bidimensional, ao longo do eixo cristalográfico *a*, como mostra a Figura 33 a.

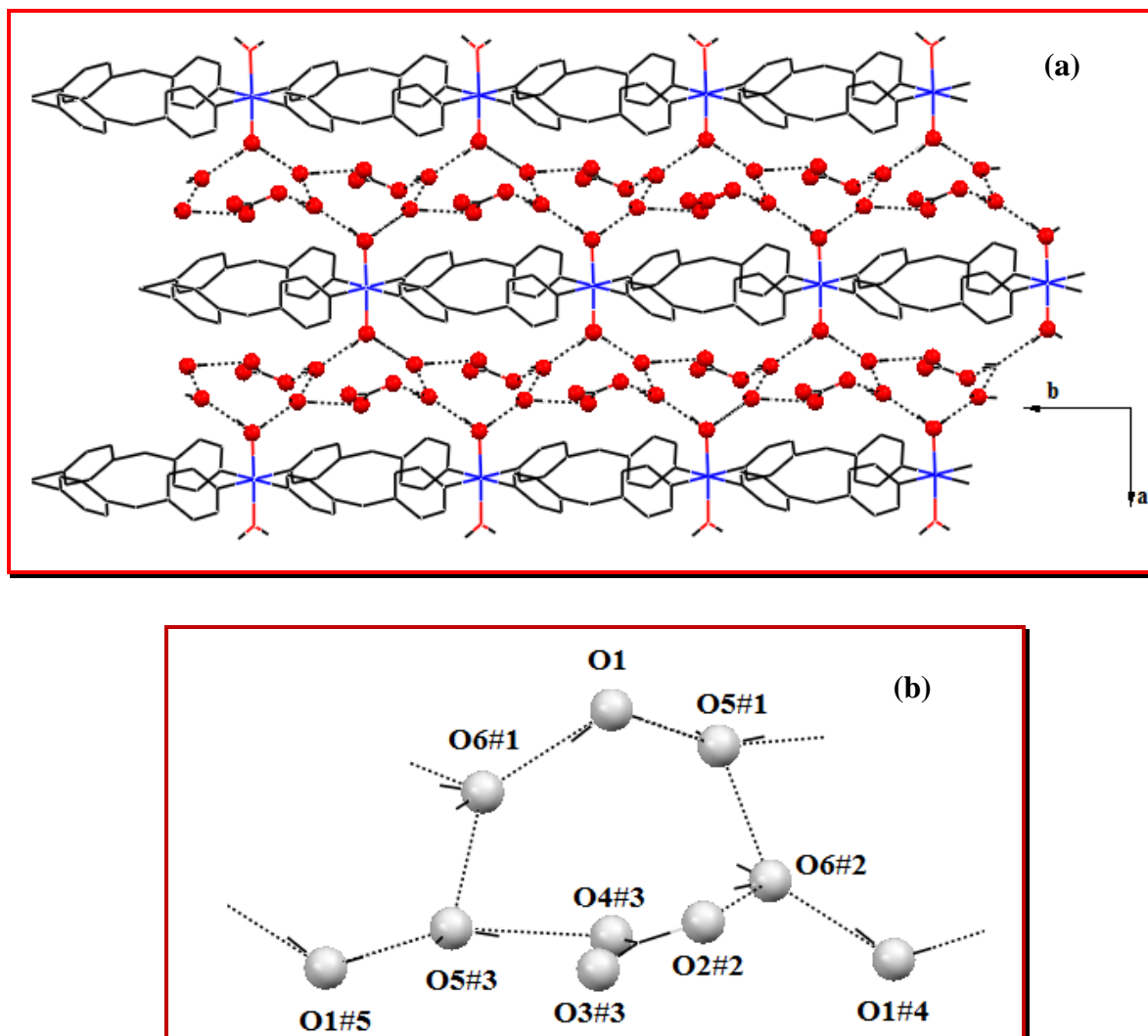


Figura 33 (a) Arranjo supramolecular da rede bi-dimensional (2-D) de $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4\text{-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), estendido através de ligações de hidrogênio cooperativas, ao longo do eixo cristalográfico *a*. (b) Representação esquemática das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e o ânion nitrato. Operações de simetria envolvidas: (#1): $1-x, y, 1.5-z$; (#2): $-1/2+x, -1/2+y, z$; (#3): $-1/2+x, 1/2+y, z$; (#4): $1/2-x, 1/2+y, 1.5-z$; (#5): $1/2-x, -1/2+y, 1.5-z$.

As ligações de hidrogênio citadas ocorrem entre o átomo de oxigênio (O1) da molécula de água coordenada e dois átomos de oxigênio (O5 e O6) de moléculas de água de cristalização com uma distância O1...O5 de 2,6928 Å e uma distância O1...O6 de 2,7001 Å. Os átomos de oxigênio (O5 e O6) estão interconectados com a cadeia abaixo por uma distância de 2,8174 Å. E de fato os átomos (O5 e O6) funcionaram como doadores triplos formando ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio dos contra-íons nitrato presentes na rede cristalina com distâncias O5...O4 de 2,9554 Å e O6...O2 de 2,8048 Å, fechando o ciclo (Figura 33).

Pode-se constatar a presença de ligantes 4-DPS livres na rede cristalina de **(1)**, participando de diferentes tipos de ligações clássicas (OH...N) bem como não clássicas (CH...O). A presença dessas interações é responsável pelo estabelecimento de um arranjo tridimensional, como pode ser visualizado pela Figura 34. O átomo N3 de um dos ligantes livres, forma uma ligação de hidrogênio com o átomo O6 de uma molécula de água não-coordenada com uma separação (O6...N3) de 2,776 Å, sendo esta distância menor do que a soma dos raios de van der Waals entre os átomos de nitrogênio e oxigênio (3,07 Å) (Teles, Farani *et al.*, 2007). As ligações de hidrogênio não clássicas são estabelecidas entre o grupo CH do anel piridínico e o átomo (O3) de oxigênio do contra-íon nitrato, com uma separação (C15-H15...O3) de 3,4950 Å). As ligações de hidrogênio não-clássicas são bem discutidas na literatura (Desiraju, 1990; , 1991; Pedireddi e Desiraju, 1992; Desiraju, 1996), sendo que estão presentes também na formação do arranjo 3-D.

Na Tabela 3 são apresentadas todas as interações de ligação de hidrogênio envolvendo a formação dos arranjos bi- e tri-dimensionais. Interessantemente pode-se destacar que as interações presentes entre duas camadas 2-D adjacentes reforçam a formação do arranjo tri-dimensional para o composto $\{[\text{Co}(\text{4-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4\text{-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(1)**.

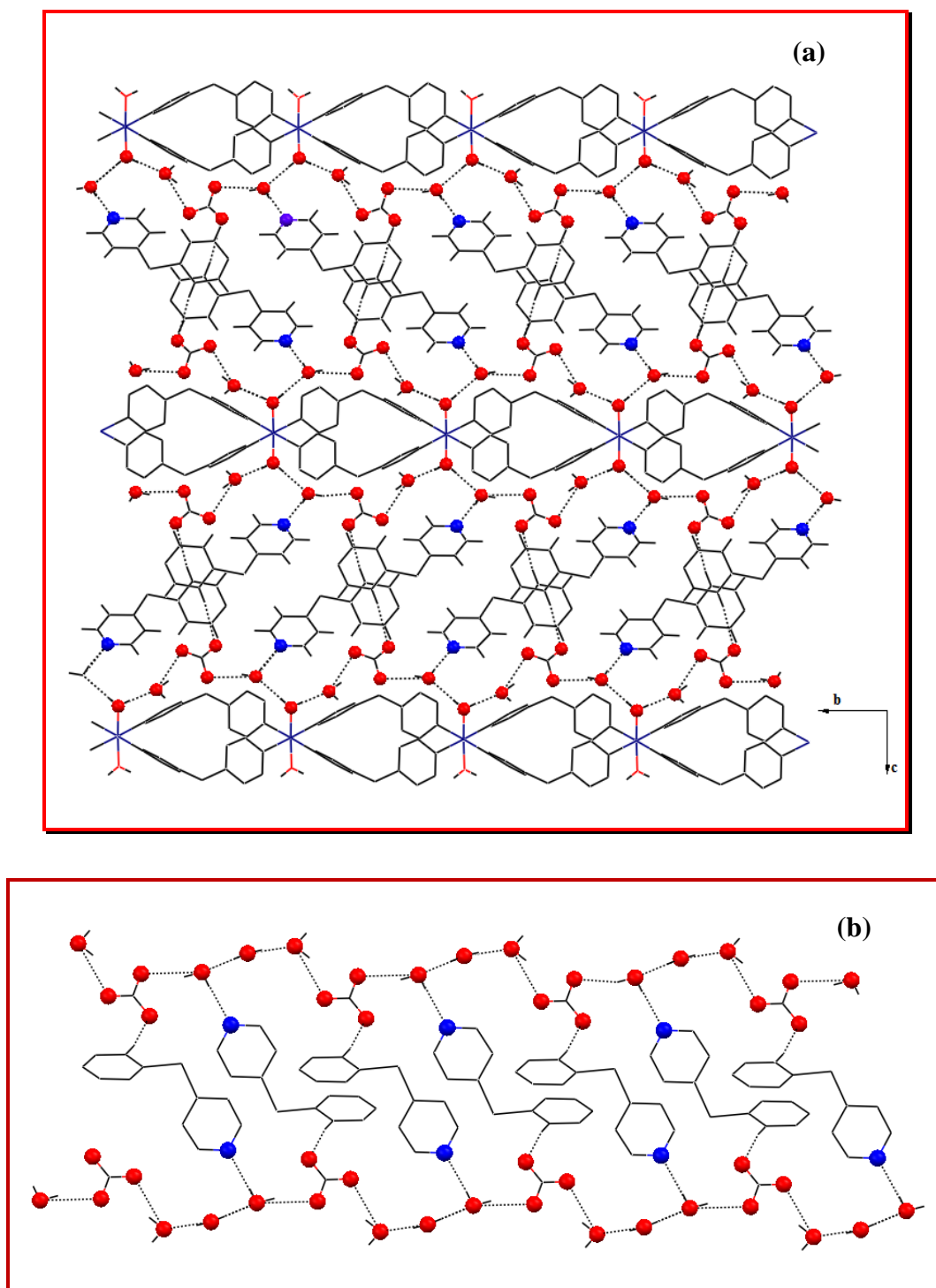


Figura 34 (a) Rede cristalina do composto **(1)** estendida ao longo da diagonal do plano bc por ligação de hidrogênio envolvendo os ligantes 4-DPS livres, resultando em um arranjo 3-D. Os átomos de hidrogênio dos ligantes 4-DPS coordenados foram omitidos por clareza. Os átomos de oxigênio das moléculas de água e ânions nitratos estão representados como esferas. (b) Representação esquemática das ligações de hidrogênio mostrando somente os átomos envolvidos.

Tabela 3 Principais distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes no composto **(1)**.

D-H...A	D...H	H...A	D...A	D-H...A	Operação de simetria
O1-H1A...O5 ⁱ	0,8600	1,8300	2,6928	174,00	1-x, y, 1.5-z
O1-H1B...O6 ⁱⁱ	0,8300	1,8700	2,7001	173,00	1-x, y, 1.5-z
O5-H5A...O4	0,7900	2,2000	2,9554	158,00	x, y, z
O5-H5B...O6 ⁱⁱⁱ	0,7600	2,2500	2,8174	133,00	1.5-x, -1/2+y, 1.5-z
O6-H6A...O2 ^{iv}	0,8300	1,9900	2,8048	167,00	x, 1+y, z
O6-H6B-N4 ^v	0,7400	2,0400	2,7776	174,00	1-x, y, 1-z
C1-H1...O5	0,9300	2,4800	3,3564	157,00	x, y, z
C15-H15...O3 ^{vi}	0,9300	2,5700	3,4950	170,00	-1/2+x, 1/2+y, z

2.2.3 Caracterização do nitrato de diaquabis[(sulfeto de di(4-piridila)]cobalto(II) tetrahidratado $[\text{Co}(\text{4-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ **(2)**.

O composto **(2)** foi obtido de acordo com a metodologia apresentada na seção **2.1.2.2**, através da reação direta entre o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o 4-DPS. Os dados analíticos concordam com a formação de um complexo de proporção (1:2:2)/(Co⁺²:DPS:NO₃⁻), que obedece a estequiometria da reação.

A análise termogravimétrica realizada para o composto **(2)** demonstra claramente, como visualizado na Figura 35, que o referido complexo é hidratado, com uma perda de massa na região de 33 a 90°C condizente com quatro moléculas de água de hidratação bem como duas moléculas de água de coordenação (observado 16,40, calculado 16,18 %). Em seguida, observa-se um patamar de estabilidade até 170°C, e após esta temperatura nova termod decomposição ocorre em duas etapas consecutivas, totalizando a perda de dois ânions nitrato, um ligante 4-DPS juntamente com o fragmento piridínico do segundo ligante

(observado 55,13, calculado 58,47%). No final do experimento, pode-se atribuir a massa do resíduo a CoS acrescido de material carbonizado proveniente do fragmento piridínico do segundo ligante 4-DPS.

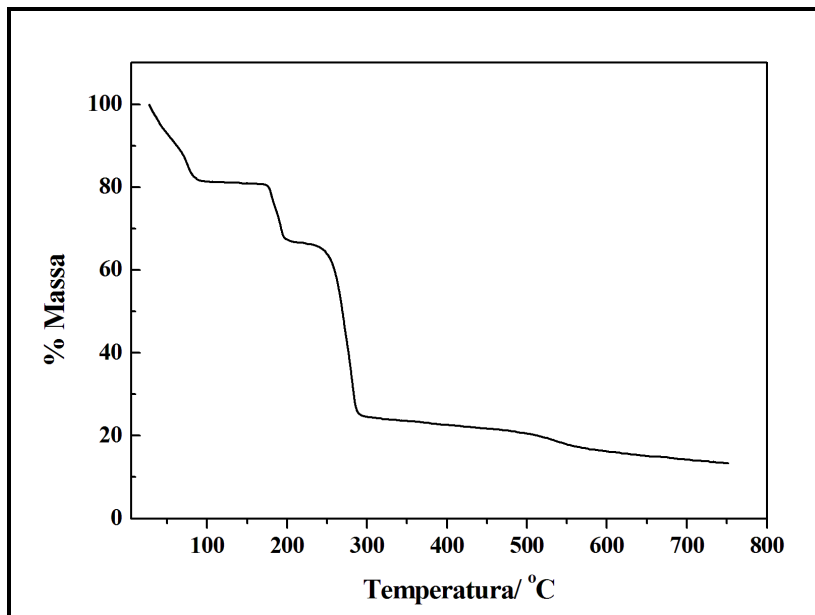


Figura 35 Curva termogravimétrica do composto **(2)**.

A curva DTA de **(2)**, mostrada na Figura 36 está em perfeito acordo com os dados obtidos na TG. Destaca-se a presença de dois eventos endotérmicos em 41°C e 78°C atribuídos a desidratação do complexo, em virtude da presença de moléculas de água da rede e coordenadas ao centro metálico. Pode-se observar também, outro pico endotérmico em 192°C seguido de evento exotérmico em 285°C característico da termodecomposição do complexo contendo ânions nitrato na estrutura, de forma similar ao observado no complexo **(1)**.

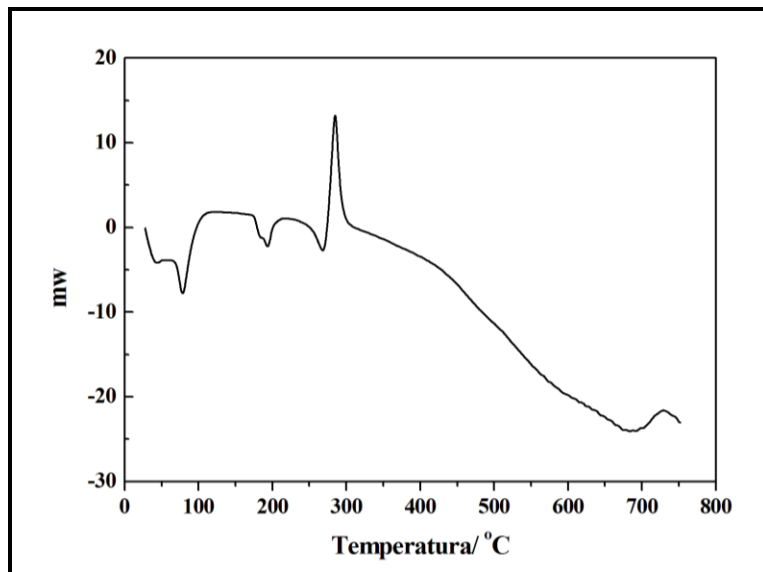


Figura 36 Curva DTA para o composto **(2)**.

O espectro de absorção na região do infravermelho obtido para **(2)**, está apresentado na Figura 37 juntamente com o espectro de espalhamento Raman. No referido espectro pode ser verificado que as bandas atribuídas aos estiramentos $\nu_{CC/CN}$ dos anéis aromáticos originalmente presentes em 1567 e 1478 cm^{-1} no ligante livre, deslocaram-se para maiores números de onda no espectro do complexo. A banda em 1568 cm^{-1} no ligante livre aparece desdobrada em duas bandas (1592 e 1581 cm^{-1}) e a banda em 1478 cm^{-1} encontra-se deslocada para 1484 cm^{-1} , sendo o resultado consistente com a coordenação dos sítios metálicos aos nitrogênios piridínicos do referido ligante. Adicionalmente, o espectro exibe uma banda larga em 3403 cm^{-1} referente ao estiramento ν_{OH} de água presente no complexo. De modo similar ao complexo **(1)** pode-se destacar no espectro de infravermelho do complexo **(2)**, a banda de estiramento em 1384 cm^{-1} que foi atribuída à presença de ânions nitrato não-coordenados, atuando como contra-íon no complexo.

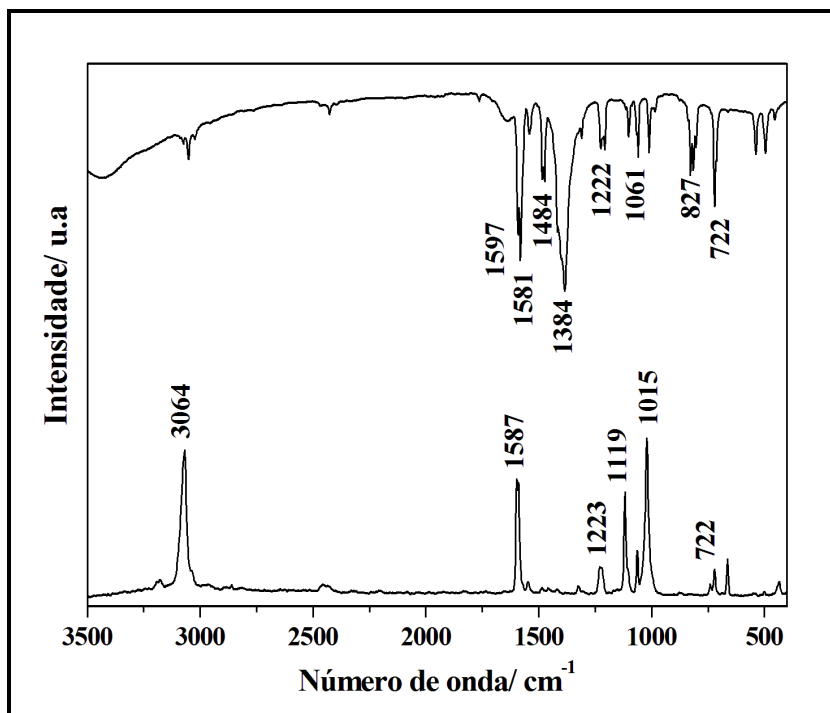


Figura 37 Espectros vibracionais (IV e Raman) para o complexo **(2)**.

No espectro de espalhamento Raman para **(2)**, observa-se à presença de uma banda desdobrada em 1598 e 1587 cm^{-1} que foi atribuída ao estiramento $\nu_{\text{CC/CN}}$ de anéis piridínicos, corroborando com os resultados anteriormente descritos.

Os resultados analíticos e espectroscópicos apresentados sugerem que o complexo **(2)** apresenta uma estrutura similar ao complexo **(1)** destacando apenas algumas diferenças. Em primeiro lugar, os teores de % CHN são relativamente menores no complexo **(2)** do que no complexo **(1)** pela ausência dos ligantes 4-DPS livres em **(2)**. Segundo podemos destacar a presença de duas bandas $\nu_{\text{CC/CN}}$ no espectro de IV sendo que ambas estão deslocadas para maiores números de onda em relação ao estiramento $\nu_{\text{CC/CN}}$ do ligante livre indicando que os ligantes 4-DPS presentes no complexo apresentam-se coordenados ao centro metálico, confirmando mais uma vez a ausência de ligantes livres na rede. Entretanto em ambos os dados de análise termogravimétrica sugerem a formação de CoS como resíduo, e a curva DTA exhibe um perfil característico da presença de ânions nitrato na estrutura, com um pico endotérmico seguido de um evento exotérmico.

Os resultados anteriormente discutidos foram confirmados por difração de raios X de monocristal. Os dados preliminares do refinamento da estrutura cristalina são exibidos na Tabela 4.

Tabela 4 Primeiros resultados do refinamento da estrutura do complexo **(2)**.

Fórmula Molecular	$\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_{12}$
Massa Molecular/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	667,40
Cor	Laranja
Radiação utilizada ($\lambda/\text{MoK}\alpha/\text{\AA}$)	0,71073
Temperatura	293
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo Espacial	C222
Número de fórmulas elementares (Z)	4
Dimensões da célula unitária	
$a/\text{\AA}$	10,159
$b/\text{\AA}$	20,006
$c/\text{\AA}$	7,745
$\alpha=\beta=\gamma/^\circ$	90

A Figura 38 exibe a esfera de coordenação em torno do átomo de cobalto(II) no complexo $\{[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(2)**. Na Figura 38 pode-se observar que cada sítio de cobalto(II) encontra-se coordenado a quatro átomos de nitrogênio piridínicos de dois ligantes 4-DPS e a dois átomos de oxigênio de dois ligantes *aqua*.

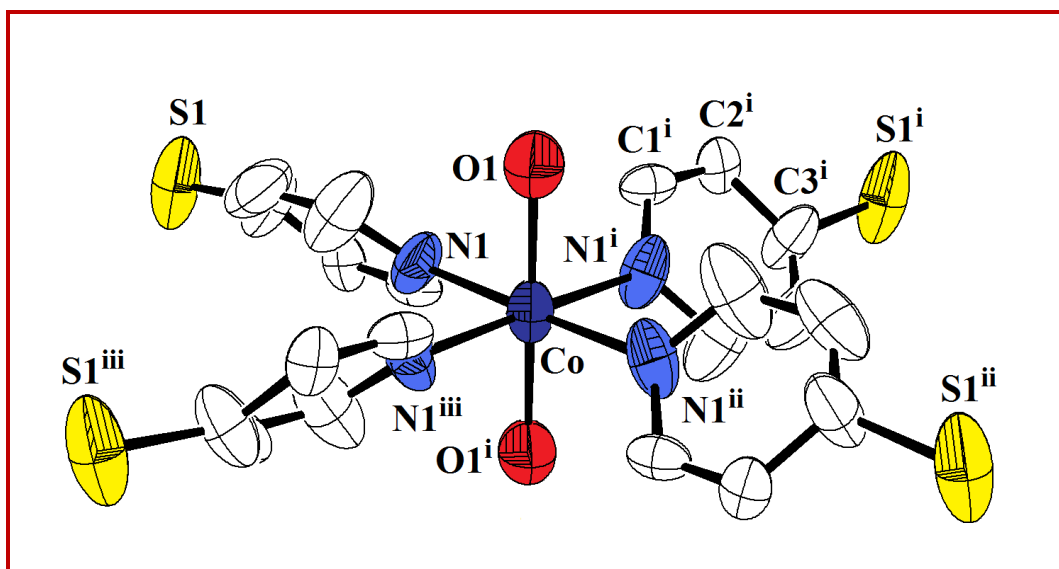


Figura 38 Representação ORTEP da esfera de coordenação do átomo central para **(2)**.
Códigos de simetria: (i): $-x, -y, z$; (ii): $-x, y, -z$; (iii): $x, -y, -z$.

As distâncias Co-N no plano basal são de 2,129(6) Å e Co-O nas posições axiais de 2,048(8) Å, formando uma geometria octaédrica distorcida, embora com um ângulo de ligação trans O-Co-O de 180°. Na Tabela 5 são apresentados algumas distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação para **(2)**.

Tabela 5 Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **(2)**.

Co(1)-O(1)	2,048(8)	C ⁱ (1)-C(2) ⁱ	1,396(4)
Co(1)-N(1)	2,129(6)	S(1) ⁱ -C(3) ⁱ	1,814(10)
C(3)-C(4)	1,444(12)	C(1) ⁱ -N(1) ⁱ	1,352(10)
O(1)-Co(1)-O(1) ⁱ	180,00	N(1)-Co(1)-N(1) ⁱⁱ	178,5(9)
O(1)-Co(1)-N(1)	90,7(4)	N(1)-Co(1)-N(1) ⁱ	87,7(3)
C(6)-S(1)-C(3)	103,4(3)	C(1) ⁱ -N(1) ⁱ -Co(1)	114,7(6)

A observação da estrutura de **(2)** e os dados da Tabela 5 indicam uma geometria em torno do átomo central ligeiramente distorcida, com ângulos *cis* N1-Co-N1ⁱ variando de 87,2(3) a 92,3(3)° não excedendo 3° do valor ideal, enquanto o ângulo *trans* O-Co-O não apresenta nenhum desvio do valor ideal (180,0°).

Por sua vez, a determinação estrutural do complexo **(2)** por difração de raios X de monocristal confirmou de forma categórica as proposições anteriores baseadas nas demais técnicas. Dessa forma, a natureza polimérica unidimensional (1-D) de **(2)** (Figura 39) é revelada através da conexão dos sítios metálicos por meio de ligantes 4-DPS, originando, como já esperado, uma cadeia similar ao complexo **(1)**. Os ligantes 4-DPS atuam em ponte conectando os centros de Co^{II} ao longo do eixo cristalográfico *a* com uma distância entre eles de 10,159 Å, a qual corresponde ao tamanho do eixo.

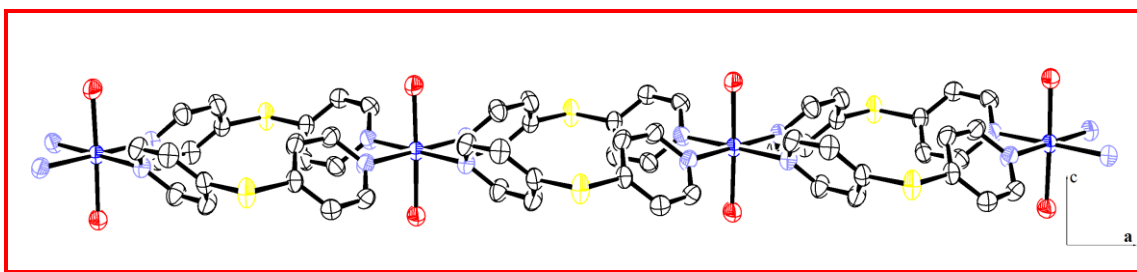


Figura 39 Extensão da cadeia polimérica 1-D ao longo do eixo cristalográfico *a* para o complexo **(2)**. Átomos de hidrogênio e moléculas de água de hidratação foram omitidos por clareza.

Cabe ressaltar ainda que os compostos **(1)** e **(2)** não são isoestruturais, embora apresentem cadeias poliméricas unidimensionais similares. Diferentemente do complexo **(1)**, a ausência de ligantes 4-DPS livres na estrutura do complexo **(2)** implica em diferentes interações no arranjo supramolecular de ambos os compostos.

2.2.4 Caracterização do dinitritobis[(sulfeto de di(4-piridila)]cobre(II) tetrahidratado $\{[\text{Cu}(\text{4-DPS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**).

O complexo $\{[\text{Cu}(\text{4-DPS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) foi obtido através da síntese hidrotérmica em proporções estequiométricas dos reagentes, conforme descrito na seção 2.1.2.3. Os resultados analíticos concordam com a formação de um complexo de proporção (1:2:2)/(Co^{+2} :4-DPS: NO_3^-) de forma análoga aos complexos anteriores.

A curva termogravimétrica, exibida na Figura 40, é muito similar a do complexo (**1**), caracterizada por uma primeira perda de massa na região de 25-77°C, atribuída a saída das quatro moléculas de água de cristalização (observado 12,04, calculado 11,32 %). O composto anidro permanece estável até uma temperatura de 200°C, onde a partir dessa, observa-se três perdas de massa consecutivas atribuídas à perda de 2 moles dos ânions nitrato, um mol do ligante 4-DPS e um fragmento piridínico do outro ligante (observado 61,71, calculado 61,11%). O resíduo final a uma temperatura de 750°C corresponde a uma massa de 26,25 % atribuído a uma mistura de CuS e fragmento piridínico. (calculado, 26, 92 %).

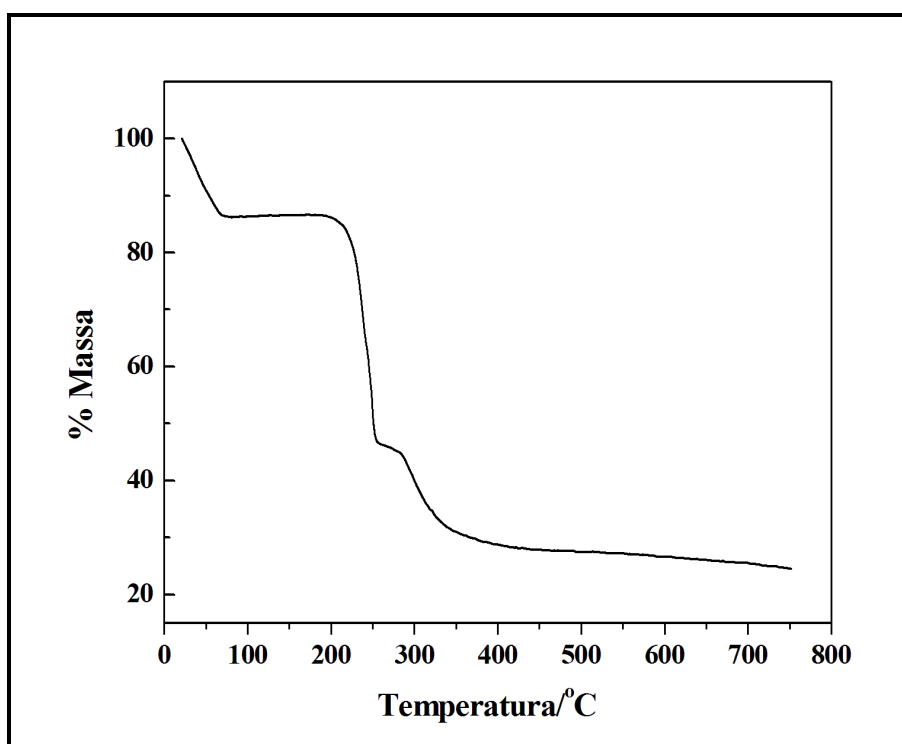


Figura 40 Curva termogravimétrica para o complexo (**3**).

A curva DTA (Figura 41) enfatiza os resultados térmicos, a qual inclui dois eventos endotérmicos e um extremamente exotérmico. O primeiro passo endotérmico é alargado e está centrado em 44°C sendo atribuído à desidratação do complexo. O segundo em 237°C é referente provavelmente ao início da termodecomposição do complexo sendo seguido pelo evento altamente exotérmico observado em 251°C. Essa alta energia envolvida no processo pode estar relacionada ao comportamento explosivo do composto devido à presença do íon nitrato.

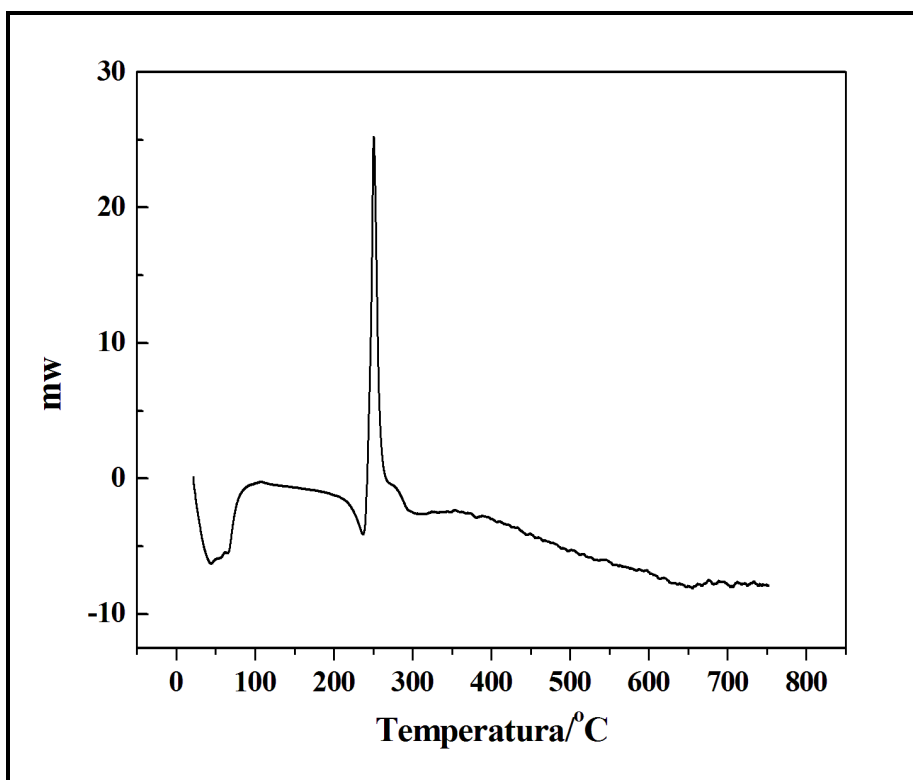


Figura 41 Curva DTA para o complexo **(3)**.

O espectro de infravermelho obtido para o composto **(3)** apresenta bandas similares aos complexos anteriores em 1590 (1604 cm^{-1} no espectro Raman) e 1480 cm^{-1} atribuídas ao $\nu_{\text{C-C/N}}$ do ligante nitrogenado indicando a coordenação dos dois nitrogênios piridínicos ao centro de cobre(II). Outro aspecto notável no espectro é uma banda intensa em 1384 cm^{-1} referente à presença do ânion nitrato na estrutura. As bandas em 1049 e 1212 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos de respiração e deformação do anel piridínico. A Figura 42 representa os espectros vibracionais do referido composto.

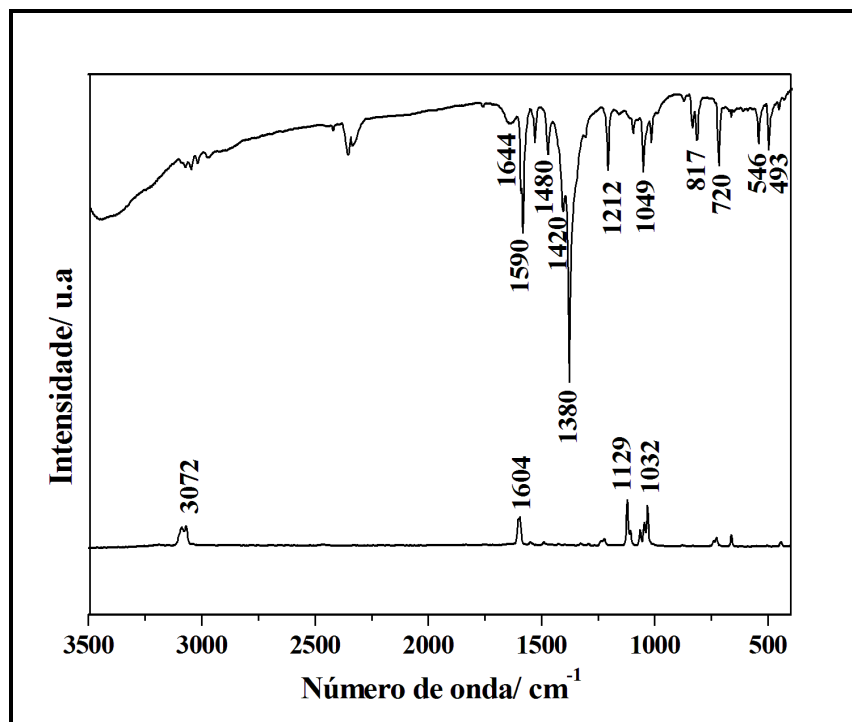


Figura 42 Espectros vibracionais de IV e Raman para o composto **(3)**.

Embora as medidas de raios X de monocristal para o composto **(3)** tenham sido realizadas, o refinamento estrutural não foi concluído e sendo assim a Tabela 6 mostra apenas alguns dados estruturais preliminares do referido composto. Os dados espectroscópicos e térmicos apresentados anteriormente são coerentes com os dados obtidos por difração de raios X para um complexo polimérico.

Tabela 6 Principais parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto **(3)**.

Fórmula Molecular	CuC ₂₀ H ₂₂ N ₆ S ₂ O ₁₀ .
Massa Molecular/ g.mol ⁻¹	633,55
Cor	azul escuro
Radiação utilizada (λ / MoK α /Å)	0,71073
Temperatura	293
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo Espacial	Pnna
Dimensões da célula unitária	
$a/\text{Å}$	19,205
$b/\text{Å}$	17,054
$c/\text{Å}$	9,393
$\alpha=\beta=\gamma/^\circ$	90

O refinamento estrutural preliminar mostra que a estrutura de $\{[\text{Cu}(4\text{-DPS})_2(\text{NO}_3)_2].4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(3)** representada pela Figura 43, consiste em uma rede bidimensional estendida no plano ab . Cada centro de Cu^{II} apresenta uma geometria octaédrica com os átomos de nitrogênio dos anéis piridilas no plano basal e átomos de oxigênio de ânions nitrato nas posições axiais, dispostos em um arranjo *trans*.

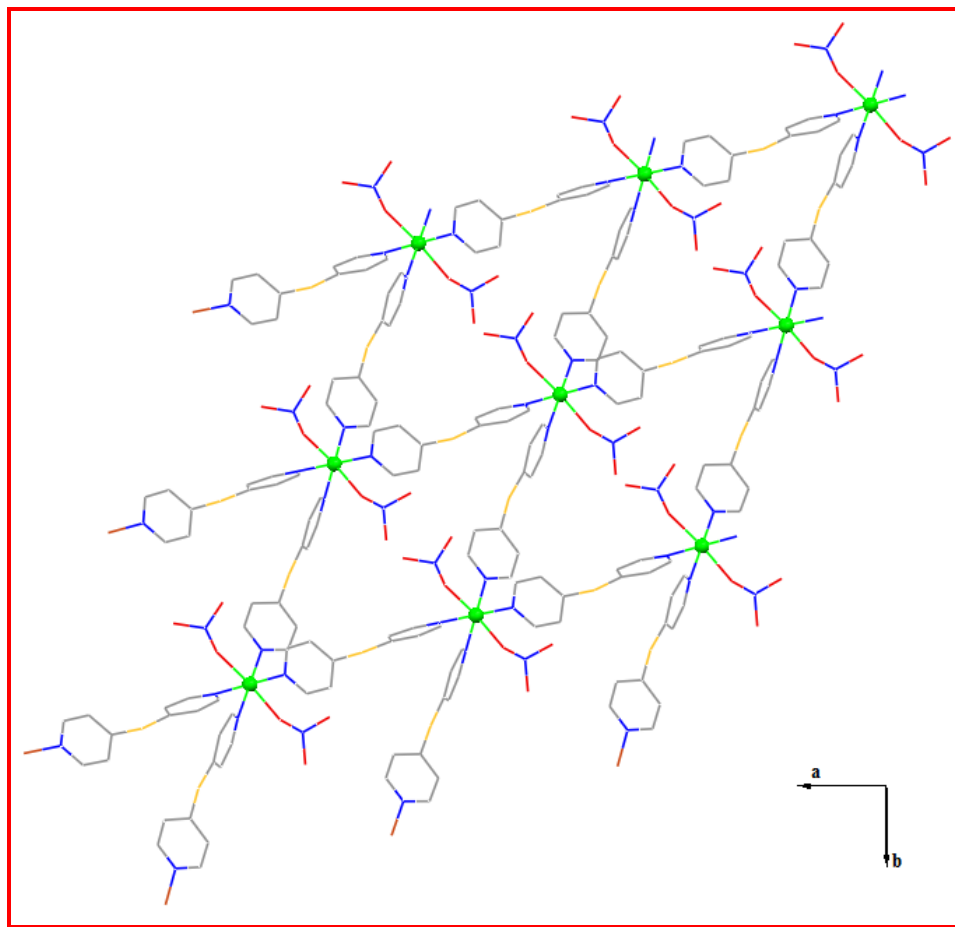


Figura 43 Rede 2-D observada no composto **(3)** por interação metal-ligante.

As distâncias de ligação axiais Cu-O são equivalentes, correspondendo a um valor de 2,444 Å, sendo significativamente maiores do que as distâncias do plano basal Cu-N (2,013 Å). Esta distorção pode ser atribuída ao efeito Jahn-Teller do íon Cu^{II} (d^9) como já observado para outros compostos descritos na literatura, como por exemplo, o complexo $([\{\text{Cu}(\text{dps})_2(\text{SO}_4)\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}]_n)$ (Niu, Li *et al.*, 2006).

Como pode ser visto pela Figura 43, os ligantes 4-DPS atuam em uma ponte simples conectando diferentes sítios metálicos. Torna-se importante destacar que uma rede de coordenação pode ser definida pela notação (n,p) , onde n corresponde ao número de nós no menor caminho fechado presente na rede polimérica e p representa o número de conexões que se estendem para as vizinhanças a partir de um determinado nó ou ponto (associados aos centros metálicos) (Batten e Robson, 1998). Neste contexto, a rede polimérica 2-D em **(3)** exibe uma topologia estrutural do tipo $(4,4)$, sendo que cada menor caminho fechado contém quatro nós ($n = 4$) representados pelos centros metálicos e como o ligante 4-DPS coordenado pelo modo

em ponte simples e os ânions nitrato estão pendentos, cada nó encontra-se tetraconectado às vizinhanças ($p = 4$).

A literatura descreve diversos compostos que apresentam estruturas bidimensionais similares ao composto **(3)** por apenas interações metal-ligante tais como: $[\text{Co}(\mu\text{-dps})_2\text{Cl}_2]_n$ (I) (Jung, Park *et al.*, 1998); $[\{\text{Cu}(\text{dps})_2(\text{SO}_4)\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}]_n$ (II) (Niu, Li *et al.*, 2006); $\{[\text{Cu}(\mu\text{-dps})_2(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (III) (Xu, Zhou *et al.*, 2007) $[\text{Cd}(\mu\text{-dps})_2\text{Cl}_2]_n$ (IV) (Li, Du *et al.*, 2009) e mais recentemente, um outro complexo de Cd(II) contendo o ânion nitrato $[\text{Cd}_2(\text{Py}_2\text{S})_3(\text{NO}_3)_4]_n$ (Tzeng, Yeh *et al.*, 2009).

Cabe ressaltar que nenhum desses compostos é isoestrutural ao composto descrito neste trabalho, apresentando diferentes grupos espaciais e sistemas cristalinos, e em todos estes o método de síntese convencional foi utilizado ao contrário do composto **(3)** que foi obtido pelo método hidrotérmico.

2.2.5 Caracterização do nitrato de diaquabis[sulfeto de di(4-piridila)]cobre(II) dihidratado $\{[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(4).**

Os dados analíticos sugerem a formação de um complexo de proporção estequiométrica $(1:2:2)/(\text{Cu}^{+2}:4\text{-DPS}:\text{NO}_3^-)$ não obedecendo a estequiometria utilizada na síntese, representada na seção **2.1.2.4**.

Na Figura 44 está representada a curva termogravimétrica para o composto **(4)** envolvendo o ligante nitrogenado 4-DPS.

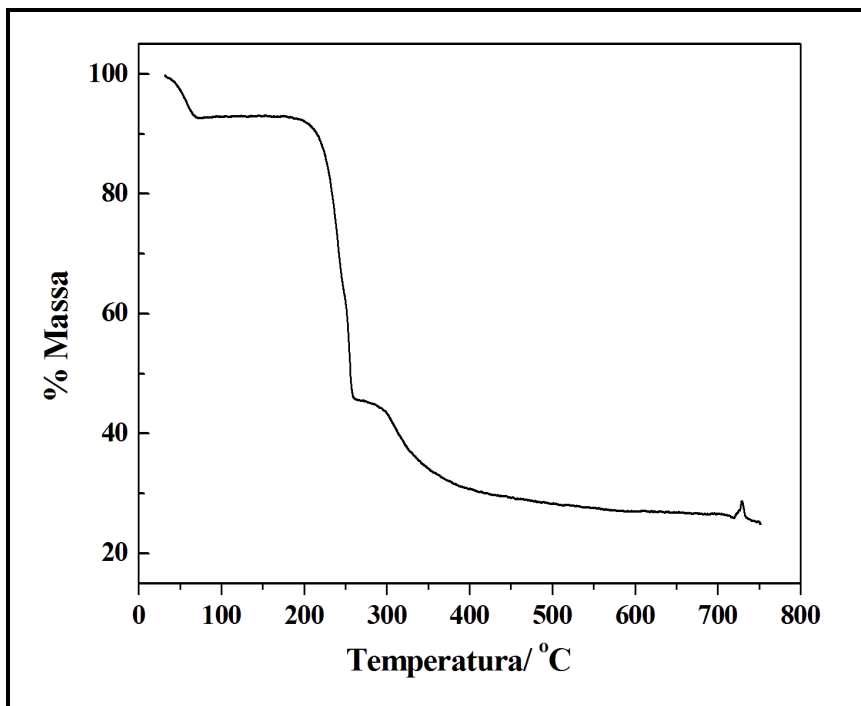


Figura 44 Curva termogravimétrica realizada para o composto **(4)**.

Verifica-se uma primeira perda de massa na faixa de temperatura de 28 a 93°C atribuída a saída de 2 moléculas de água de cristalização e ½ molécula de água de coordenação (observado, 6,73 %; calculado, 7,07 %). Após o primeiro evento de perda de massa observa-se uma estabilidade térmica até aproximadamente 200°C. Acima dessa temperatura observa-se a maior perda de massa do complexo, condizente com a saída das moléculas de água de coordenação (1,5 moles), 2 moles do ânion nitrato e dois fragmentos piridínicos do ligante 4-DPS, totalizando uma perda de massa de 47,36 % (calculado, 47,31 %). Posteriormente, ocorrem mais duas perdas de massa (14,57 e 5,53 %) na região de 270-405°C e 405-720°C respectivamente, associadas a saída de dois fragmentos piridínicos do segundo ligante 4-DPS (observado, 23,60 %, calculado, 23,68 %). O resíduo final não pode ser calculado com precisão, mas observando a massa restante do composto, pode ser atribuído a CuS e a enxofre.

A curva DTA para o composto **(4)**, mostrada na Figura 45, está em perfeito acordo com os resultados termogravimétricos obtidos. Destaca-se na curva um pico endotérmico em 63°C relativo à desidratação do complexo, um outro pico endotérmico em 241°C seguido de um exotérmico de maior intensidade em 257°C, atribuídos a fusão e a decomposição do complexo, respectivamente.

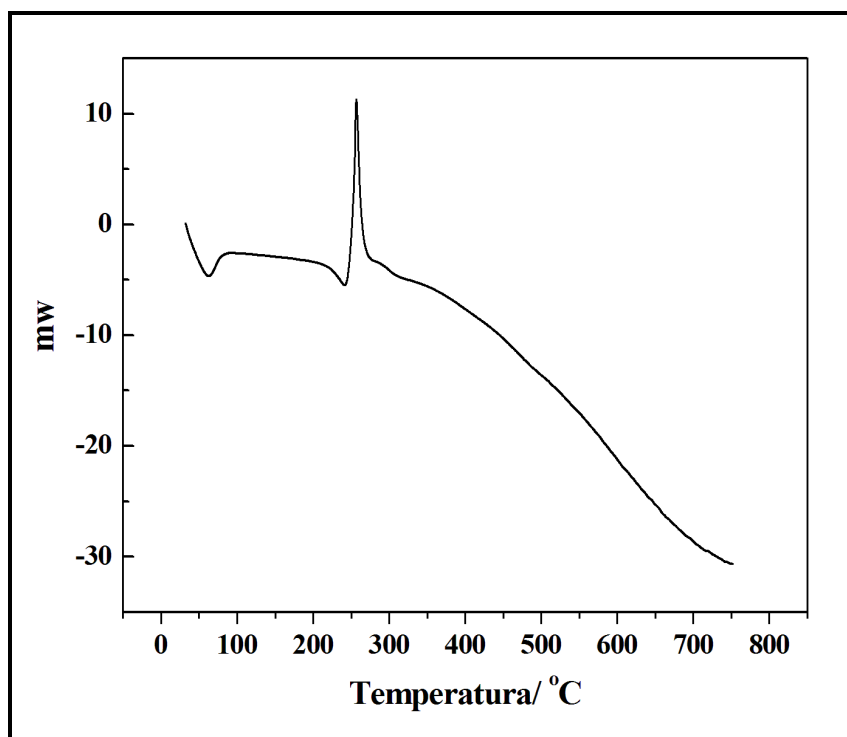


Figura 45 Curva DTA para o composto (4).

A Figura 46 apresenta os espectros vibracionais (Infravermelho e Raman) para o complexo (4). No espectro de infravermelho são observadas bandas largas na região de 3400 cm^{-1} atribuídas ao $\nu(\text{OH})$, condizente com a presença de moléculas de água na estrutura tal como indicado pelos dados termogravimétricos. A banda $\nu_{\text{CC/CN}}$, observada em 1568 cm^{-1} para o ligante livre, aparece deslocada para maiores números de onda (1598 cm^{-1}) no composto (4) indicando a coordenação do metal ao ligante 4-DPS pelos nitrogênios piridínicos, como já observado para outros compostos contendo derivados piridínicos descritos na literatura (Tresoldi, Rotondo *et al.*, 1992; Marinho, Yoshida *et al.*, 2004; Marinho, Yoshida *et al.*, 2009), bem como descrito anteriormente para os compostos (1-3) deste trabalho. As bandas observadas em 1220 , 1060 e 726 cm^{-1} são referentes aos modos de deformação e respiração do anel piridila. Verifica-se também uma banda de forte intensidade em 1384 cm^{-1} atribuída à presença de ânions nitrato como contra-íon.

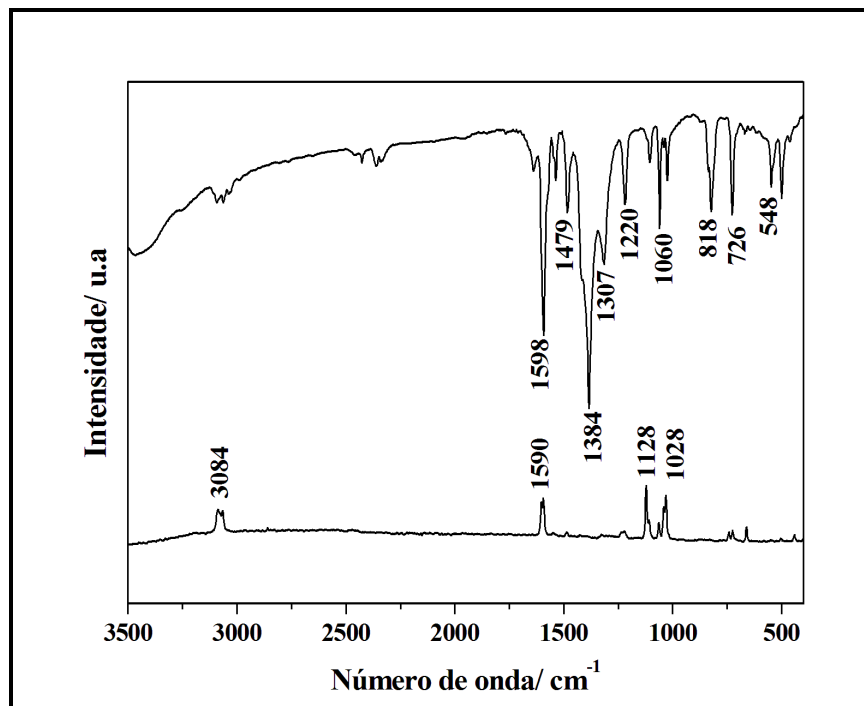


Figura 46 Espectros vibracionais de IV e Raman para o composto **(4)**.

Adicionalmente, no espectro de Raman, observam-se duas bandas de média intensidade em 1602 e 1592 cm^{-1} atribuídas ao estiramento CC/CN do anel piridila coordenado ao centro de cobre(II). Na região de baixa frequência a análise do espectro Raman é bastante profícua para a atribuição da banda referente ao $\nu_{\text{Cu-N}}$ da ligação Cu-4-DPS, a qual ocorre em 272 cm^{-1} .

Apesar de todas as evidências fornecidas pela espectroscopia vibracional bem como pela análise térmica, a técnica decisiva para a elucidação estrutural foi a difração de raios X de monocristal. De forma similar aos complexos **(1-3)** apresentados, o composto **(4)** também foi obtido na forma de monocristais apropriados para fazer a medida. Na Figura 47 está representada a unidade assimétrica do referido composto e nas Tabelas 7 e 8 estão expostas as informações relativas à coleta de dados e refinamento da estrutura e os parâmetros geométricos, assim como uma seleção de distâncias (Å) e ângulos de ligação ($^{\circ}$), respectivamente.

O complexo apresenta dois ligantes 4-DPS coordenados ao centro metálico pelos átomos de nitrogênio piridínico e ainda dois átomos de oxigênio de dois ligantes *aqua*, e a geometria de coordenação de cada átomo de Cu pode ser descrita como uma unidade $[\text{CuN}_4\text{O}_2]$ na qual o plano basal consiste de quatro átomos de nitrogênio e duas moléculas de

água nas posições axiais em um arranjo *trans*. Adicionalmente, estão presentes na estrutura do complexo, duas moléculas de água de cristalização e dois ânions nitrato como contra-íons.

As distâncias Cu-O são equivalentes correspondendo a 2,472(5) Å, sendo consideravelmente mais longas do que as distâncias Cu-N, as quais em média apresentam o valor de 2,012(9) Å, mostrando que os ligantes nitrogenados estão coordenados de forma simétrica ao centro metálico. Os ângulos N-Cu-N do plano basal variam de 90,2(2) a 178,67(15)° enquanto o ângulo O-Cu-O é de 177,18(16)°, estando em acordo com uma geometria octaédrica distorcida em torno do átomo central.

Tabela 7 Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de **(4)**.

Fórmula Molecular	CuC ₂₀ H ₂₄ N ₆ S ₂ O ₁₀
Massa Molecular/ g.mol ⁻¹	636,10
Cor	azul
Sistema Cristalino	Monoclínico
Número de fórmulas elementares (Z)	4
Grupo espacial	C2/c
Dimensões da célula unitária	
<i>a</i> /Å	17,076(3)
<i>b</i> /Å	9,7030(19)
<i>c</i> /Å	16,988(3)
β /°	111,26(3)
Volume da célula unitária/ Å ³	2623(3)
Radiação utilizada (λ / MoK α /Å)	0,71073
Reflexões Totais/Únicas	7855/1737

Reflexões com ($I > 2\sigma(I)$) / Parâmetros	2237/189
Índice R Final [$I > 2\sigma(I)$] ^a	0,0565
Rw ^b (total)	0,1668
S ^c	1,060

^a $R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$. ^b $R_w = \left\{ \frac{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_0^2)^2} \right\}^{1/2}$; onde $w = [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2]^{-1}$, $a = 1 \times 10^{-1}$ e $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$. ^c $S = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$.

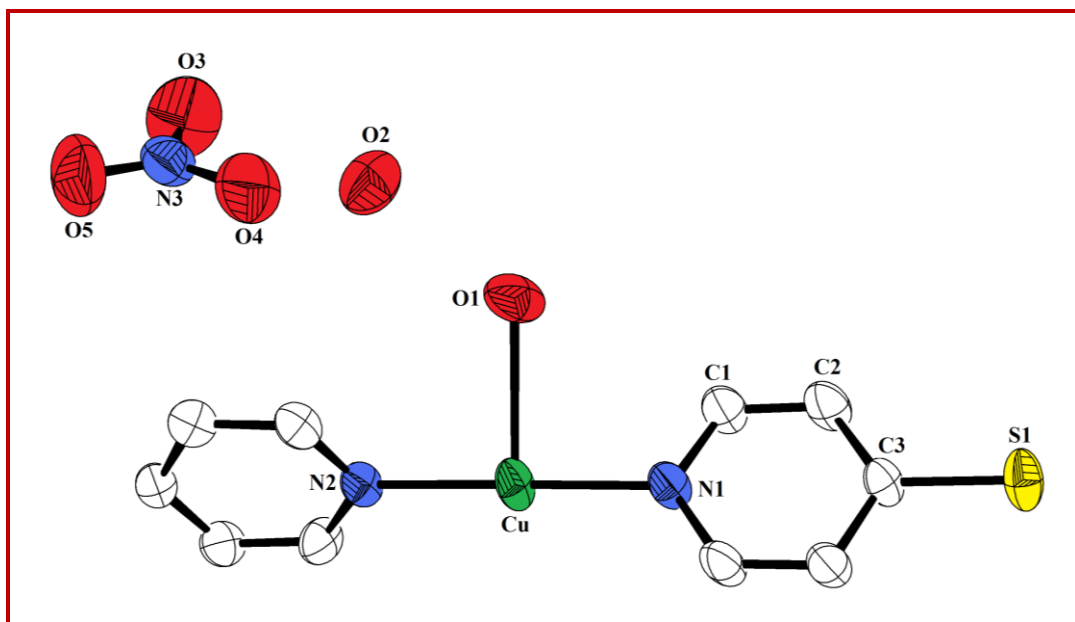


Figura 47 Representação da unidade assimétrica do composto **(4)**.

Tabela 8 Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto **(4)**.

Cu(1)-O(1)	2,472(5)	C(1)-C(2)	1,348(6)
Cu(1)-N(1)	2,012(4)	S(1)-C(3)	1,769(4)
Cu(1)-N(2)	2,013(3)	C(1)-N(1)	1,336(6)
O(1)-Cu(1)-O(1)	177,18(16)	N(1)-Cu(1)-N(2)	178,67(15)
N(1)-Cu(1)-N(1)	90,2(2)	N(2)-Cu(1)-N(2)	88,87(19)
N(1)-Cu(1)-N(1)	90,99(15)	C(10)-N(2)-Cu(1)	122,2(3)
C(8)-S(1)-C(3)	98,29(19)	O(3)-N(3)-O(4)	123,3(5)

Os ligantes espaçadores 4-DPS estão conectados ao centro metálico em uma ponte dupla ao centro ao longo do eixo cristalográfico *b*, resultando em um complexo polimérico unidimensional (1-D) estendido pela interação metal-ligante, conforme mostra a Figura 48.

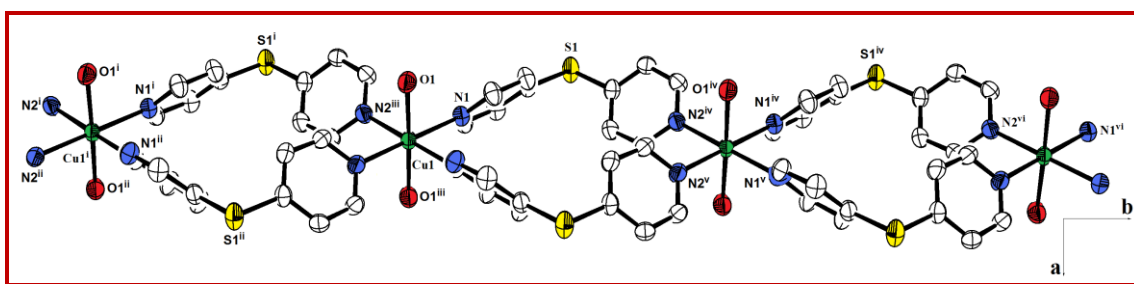


Figura 48 Extensão ORTEP da cadeia polimérica 1-D do composto **(4)** ao longo do eixo cristalográfico *b*, estendida pelos ligantes 4-DPS. Códigos de simetria usados para gerar os átomos equivalentes: (i): $x, -1+y, z$; (ii): $-x, -1+y, \frac{1}{2}-z$; (iii): $-x, y, \frac{1}{2}-z$; (iv): $x, 1+y, z$; (v): $-x, 1+y, \frac{1}{2}-z$; (vi): $x, 2+y, z$.

A distância entre os centros metálicos separados pelos ligantes sulfeto de di(4-piridila) é equivalente ao eixo cristalográfico *b*, correspondente ao valor de 9,703 Å.

A literatura reporta diversos trabalhos em que o ligante 4-DPS atua em ponte entre dois sítios metálicos. Mais especificamente, Xu e colaboradores tem estudado polímeros de coordenação envolvendo o ligante 4-DPS (Xu, Zhou *et al.*, 2007) o que culminou no relato de cinco compostos com diferentes modos de coordenação para o referido ligante nitrogenado. São descritos dois complexos de cobre em que o ligante 4-DPS atua de modo monodentado ao centro metálico (Figura 49 a) e outro no qual o 4-DPS atua em ponte (Figura 49 b) como observado para o complexo (4).

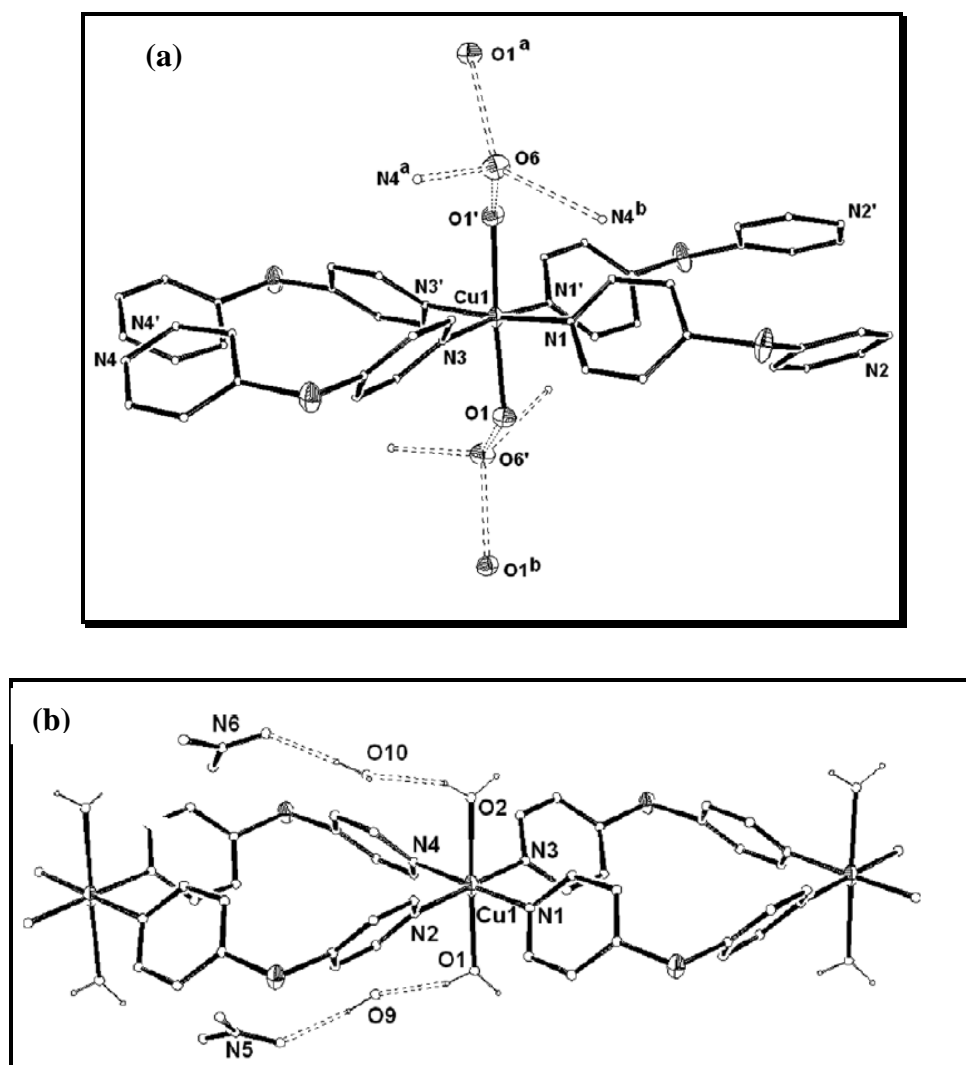


Figura 49 Representação da estrutura cristalina dos compostos descritos na literatura: (a) $\{[\text{Cu}(\text{dps})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; (b) $\{[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Verificando a estrutura do complexo exibida na Figura 49 b nota-se que, além de conter o ligante 4-DPS, ele apresenta também o contra-íon nitrato bem como a mesma

fórmula estrutural do complexo **(4)**. No entanto, os dois complexos não são iguais, pois a estrutura do complexo citado na literatura (Xu, Zhou *et al.*, 2007) foi resolvida no grupo espacial $P3_121$ e sistema cristalino trigonal, e a estrutura cristalina do complexo **(4)** descrita nesse trabalho foi resolvida no grupo espacial $C2/c$ e sistema monoclinico, com demais parâmetros exibidos na Tabela 7.

Dessa forma, com relação à estrutura do complexo **(4)**, pode-se contemplar, além da interação metal-ligante responsável pela formação do polímero 1-D, outras interações do tipo ligação de hidrogênio (O-H...O) que foram responsáveis pelo estabelecimento da rede bidimensional (2-D) em **(4)**, como pode ser visualizado pela Figura 50, e esquematicamente pela Figura 51.

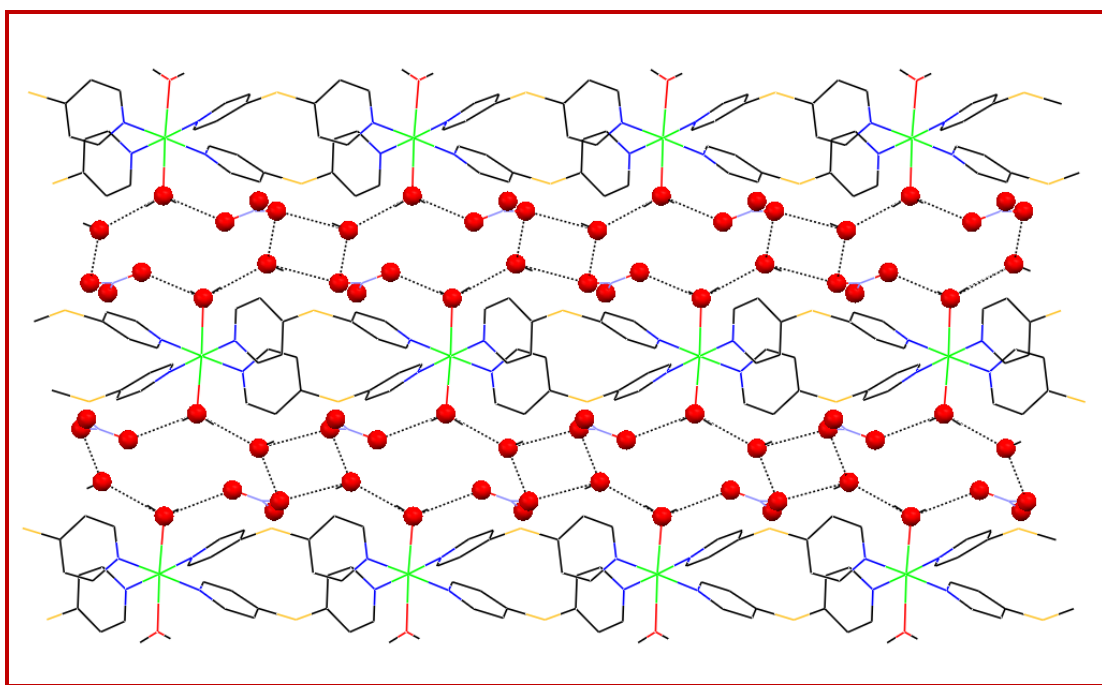


Figura 50 Empacotamento bidimensional do composto **(4)** por ligação de hidrogênio ao longo do eixo cristalográfico *c*. Átomos de hidrogênio dos ligantes 4-DPS foram omitidos por clareza, e os átomos de oxigênio envolvidos estão representados como esferas.

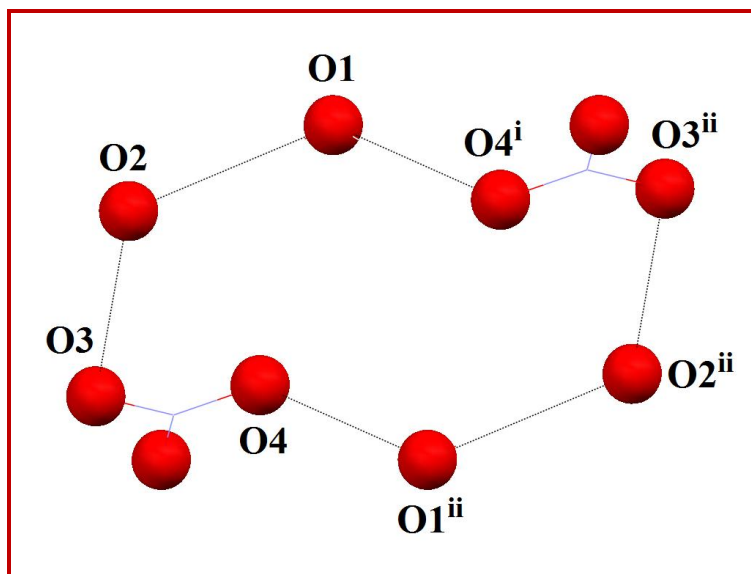


Figura 51 Representação esquemática das ligações de hidrogênio responsáveis pelo arranjo 2-D em **(4)**: Os átomos de oxigênio envolvidos são de moléculas de água de coordenação (O1), água de hidratação (O2) e ânions nitrato (O3 e O4). Códigos de simetria: (i): $-x, 2-y, z$; (ii): $-x, 2-y, -z$.

As ligações de hidrogênio citadas ocorrem entre o átomo de oxigênio (O1) da molécula de água coordenada e dois átomos de oxigênio (O2 e O4) de moléculas de água de cristalização e ânions nitrato, com uma distância $O1 \cdots O2$ de $2,806(7)$ Å e uma distância $O1 \cdots O4$ de $2,948(7)$ Å. O átomo de oxigênio O3 do ânion nitrato está conectado com a segunda molécula de água de cristalização presente na rede com uma distância $O3 \cdots O2$ de $2,879(7)$ Å. Por sua vez, O2 conecta com a cadeia abaixo através do átomo de oxigênio O1 da molécula de água coordenada fechando o ciclo, formando um arranjo 2-D para o complexo **(4)**. De fato o átomo de oxigênio O1 funciona como um doador duplo formando ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio das moléculas de água e dos contra-íons nitrato presentes na rede cristalina, como mostra esquematicamente a Figura 47. Adicionalmente, outras ligações de hidrogênio do tipo $CH \cdots O$, estabelecidas entre os átomos CH dos anéis piridilas dos ligantes 4-DPS e os átomos de oxigênio O2 de moléculas de água de cristalização e átomos O5 de ânions nitrato, reforçam a formação do arranjo 2-D do complexo. As principais ligações de hidrogênio clássicas bem como as não clássicas estão listadas na Tabela 9.

Tabela 9 Principais distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes no composto **(4)**.

D-H...A	D...H	H...A	D...A	D-H...A	Operação de simetria
O1-H1A...O2	0,78(6)	2,03(6)	2,806(7)	172(7)	x, y, z
O1-H2A...O4 ⁱ	0,69(6)	2,26(6)	2,948(7)	174(5)	-x, 2-y, z
O2-H2A...O3	0,82(9)	2,14(9)	2,879(7)	150(9)	x, y, z
C5-H5...O5 ⁱⁱ	0,9300	2,4400	3,137(7)	132,00	½+x, 1.5-y, ½+z
C6-H6...O2 ⁱⁱⁱ	0,9300	2,4300	3,315(7)	159,00	-x, y, ½-z
C7-H7...O5 ^{iv}	0,9300	2,5500	3,476(8)	176,00	x, 1-y, ½+z

As folhas bidimensionais estão conectadas umas às outras na diagonal do plano *ac*, pela interação entre o átomo O5 do ânion nitrato presente na rede com o grupo CH aromático do ligante 4-DPS, com uma distância C5...O5 de 3,137(7) Å e H5...O5 de 2,44 Å, dando origem a um arranjo tri-dimensional para o complexo **(4)**. Na Figura 52 pode ser visualizada uma representação das interações de duas folhas 2-D pela ligação de hidrogênio CH...O.

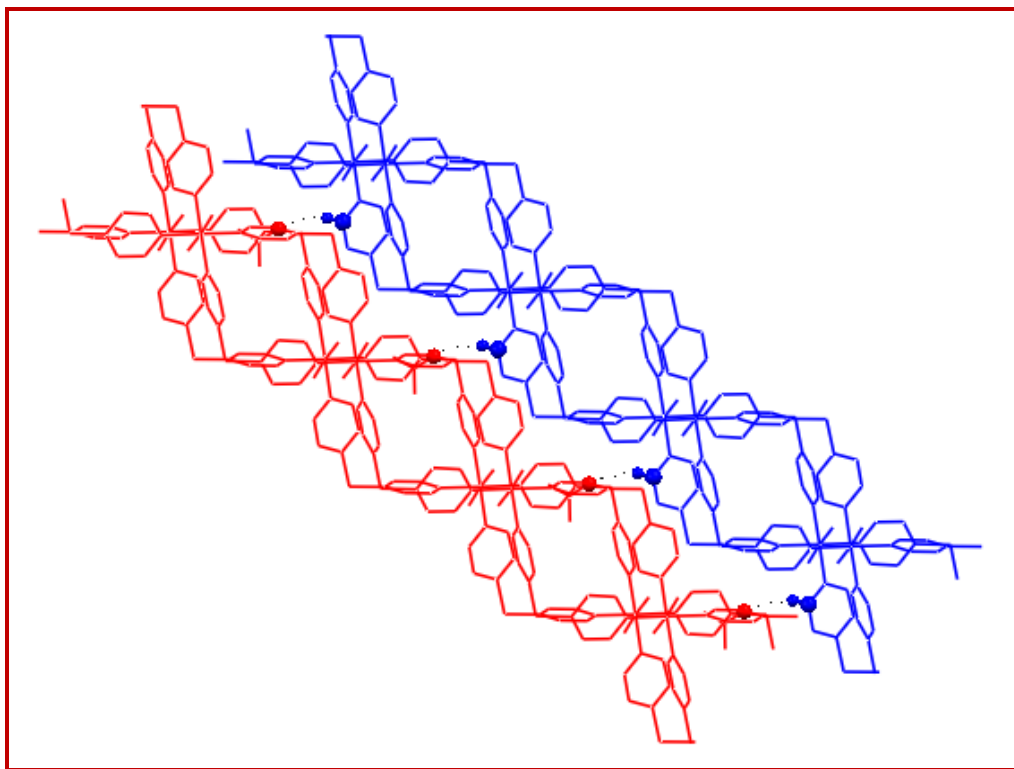


Figura 52 Representação da interação de duas folhas 2-D aumentando a dimensionalidade do arranjo supramolecular em (4).

Cabe ressaltar que estas ligações não clássicas do tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$ são bem documentadas na literatura como sendo responsáveis pelo aumento da dimensionalidade do arranjo supramolecular assim como a estabilidade da rede. Em particular, Carballo e colaboradores tem estudado polímeros de coordenação contendo o ligante dissulfeto de di(4-piridila) (Carballo, Covelo *et al.*, 2008; Carballo, Covelo *et al.*, 2009) o que culminou no relato de compostos de redes tridimensionais formadas por ligações de hidrogênio não clássicas do tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$, $\text{SH}\cdots\text{O}$ e $\text{CH}\cdots\pi$.

2.2.6 Caracterização do perclorato de diaquatetraquis[sulfeto de di(4-piridila)] cobalto(II) monohidratado $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**).

O complexo $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na seção 2.1.2.5. Os dados analíticos concordam com a estequiometria de quatro ligantes nitrogenados para um centro de Co^{II} , correspondendo a $(\text{Co}^{+2}:4\text{-DPSS}:\text{ClO}_4^-):(1:4:2)$.

A curva TG (Figura 53) de (**5**) evidencia uma primeira perda de massa na região de 104-140°C correspondendo à saída de duas moléculas de água (observado, 3,45 %, calculado, 3,38 %). Em seguida, ocorre uma segunda perda de massa na faixa de 140 a 191°C atribuída à saída da molécula de água de coordenação bem como ao início da termodecomposição dos componentes orgânicos do complexo, em um mol do ligante 4-DPS e um fragmento sulfeto-piridínico do segundo ligante 4-DPS totalizando uma perda de 29,79 % (observado, 29,68 %). Entre 200 e 300°C observa-se um patamar de estabilidade e acima de 300 °C completa-se a decomposição do segundo ligante 4-DPS juntamente com a perda de dois moles do ânion perclorato (observado, 24,88 %; calculado, 26,00 %). A quarta perda observada na curva pode ser atribuída à decomposição do terceiro ligante 4-DPS em dois fragmentos piridínicos (observado, 14,63 %; calculado, 14,84 %). Ao final do experimento, constata-se a presença de um resíduo associado à CoS e um mol do quarto ligante nitrogenado (observado, 27,36 %, calculado, 26,22 %).

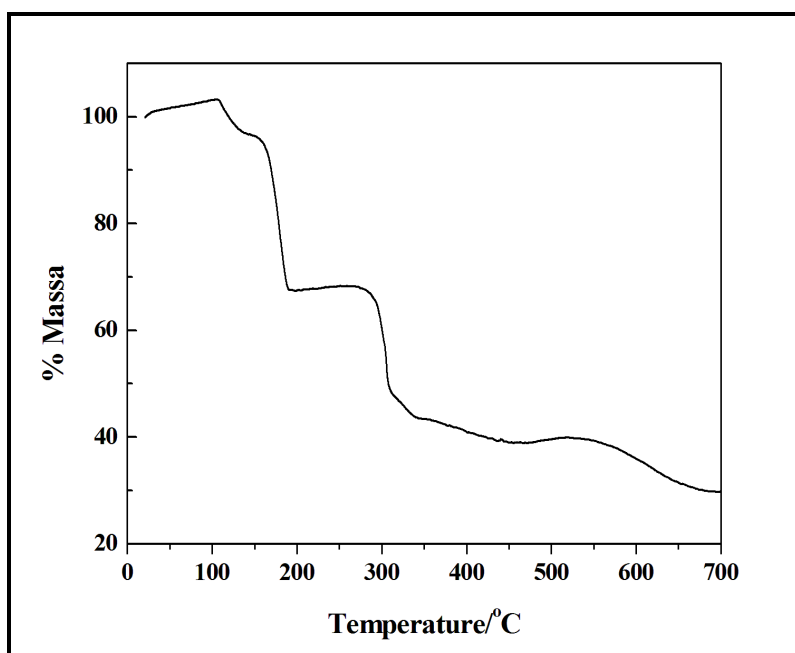


Figura 53 Curva termogravimétrica para o complexo (**5**).

Na curva DTA (Figura 54), verifica-se dois picos endotérmicos em 116 e 183°C, o primeiro correspondendo à desidratação do complexo e o segundo ao início da termodecomposição do complexo. Um evento bastante exotérmico, em função da presença do perclorato, é observado em 306°C indicando a decomposição do complexo.

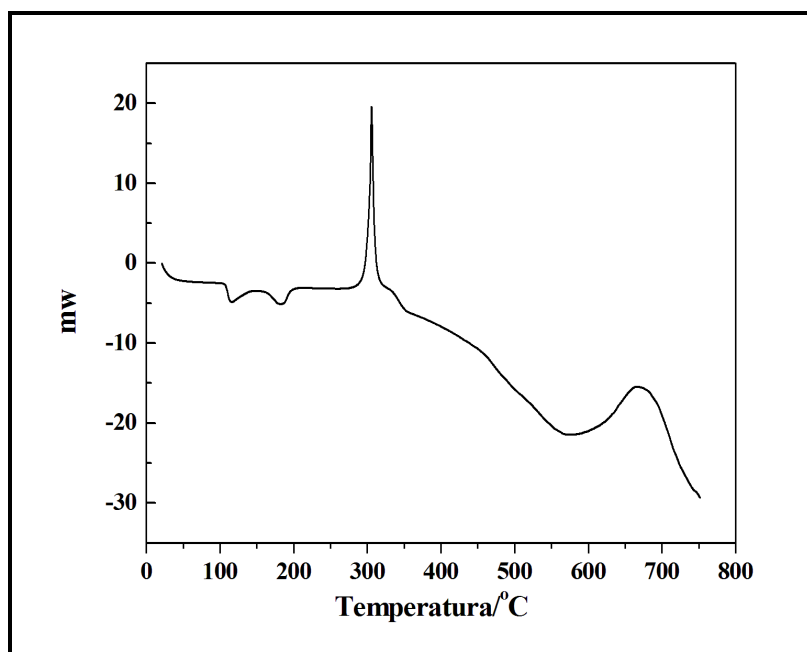


Figura 54 Curva DTA para o complexo **(5)**.

A Figura 55 apresenta os espectros vibracionais (IV e Raman) para o composto **(5)**, onde o espectro de IV mostra uma banda larga centrada em 3403 cm^{-1} e um ombro em 3250 cm^{-1} indicando a presença de diferentes moléculas de água na estrutura. Novamente, as bandas em 1591 e 1580 cm^{-1} referentes ao $\nu_{\text{CC/CN}}$ do ligante nitrogenado indicam a coordenação dos nitrogênios piridínicos ao centro metálico, como foi observado para os compostos **(1-4)** discutidos anteriormente. No entanto, no caso do composto **(5)**, um ombro em 1570 cm^{-1} indica que no referido complexo um dos átomos de nitrogênio não está coordenado ao centro metálico ou ainda, podem existir ligantes 4-DPS livres na rede. Observa-se também, bandas de estiramento $\nu_{\text{Cl-O}}$ na região de $1143\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$, característico da presença de ânion perclorato na estrutura de **(5)**.

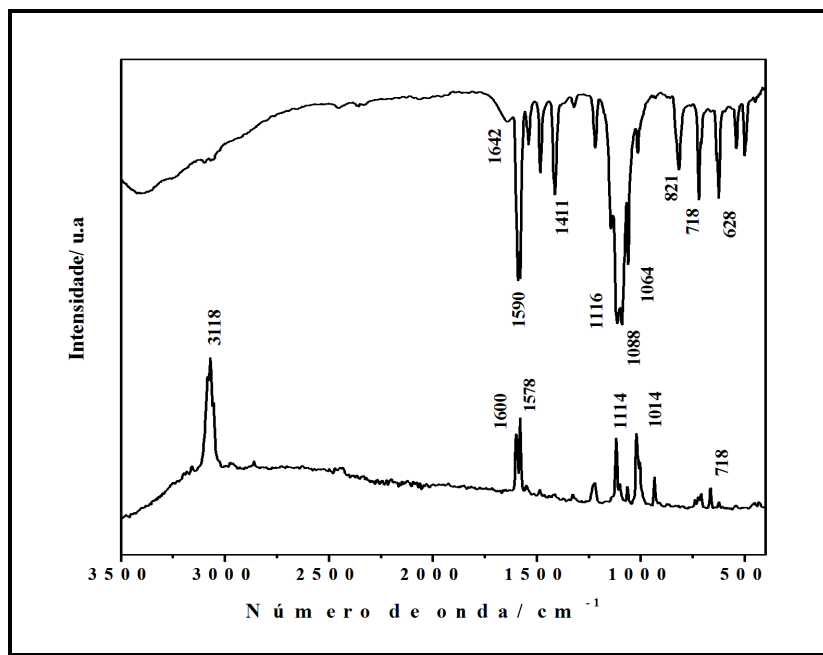


Figura 55 Espectros vibracionais (IV e Raman) observados no complexo (5).

Os dados analíticos e espectroscópicos sugerem a formação de um complexo de coordenação contendo quatro ligantes nitrogenados para cada centro metálico, os quais estão coordenados em um modo monodentado, como mostra a Figura 56.

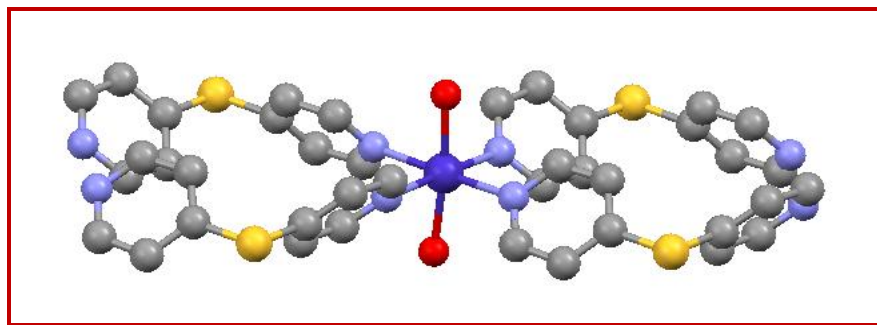


Figura 56 Representação esquemática da primeira proposta para (5).

Comparando os resultados encontrados na literatura (Wei, Wu *et al.*, 2008) com aqueles apresentados nesse trabalho para o complexo (5), pode-se imaginar uma segunda proposta estrutural, na qual cada sítio metálico encontra-se coordenado no plano equatorial a quatro átomos de nitrogênio de dois ligantes 4-DPS bem como a dois átomos de oxigênio nas posições axiais, originando um complexo similar ao representado pela Figura 56. A Figura 57 representa a estrutura cristalina para o composto polimérico

$\{[\text{Co}(\text{dps})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2(\text{ClO}_4) \cdot 2(\text{dps})\}_n$ descrito na literatura (Wei, Wu *et al.*, 2008) sendo dps= 4-DPS.

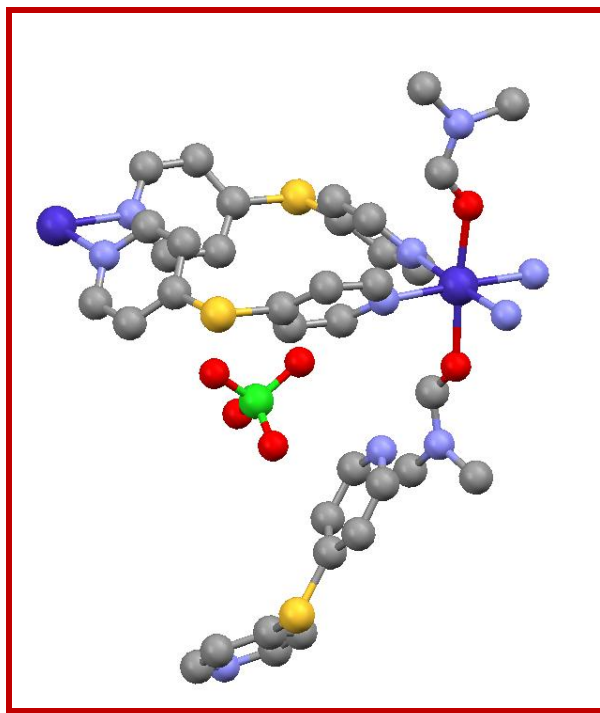


Figura 57 Representação esquemática da estrutura do composto $\{[\text{Co}(\text{dps})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2(\text{ClO}_4) \cdot 2(\text{dps})\}_n$ descrito na literatura (Wei, Wu *et al.*, 2008).

Assim pode-se propor que o complexo descrito neste trabalho, poderia ser $\{[\text{Co}(4\text{-dps})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{ClO}_4) \cdot 2(\text{dps})\}_n$ onde a única diferença com o descrito na literatura seria que as posições axiais seriam ocupadas por átomos de oxigênio de moléculas de água e não de moléculas de DMF. Dois dos quatro ligantes 4-DPS estariam livres na rede estando em acordo com os resultados espectroscópicos.

2.2.7 Caracterização do perclorato de diaquatetraquis[sulfeto de di(4-piridila)] manganês(II) monohidratado $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**).

O complexo (**6**) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na seção 2.1.2.6. Embora a reação tenha envolvido quantidades equimolares dos reagentes ($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o ligante sulfeto de di(4-piridila)), baseado nos resultados analíticos, houve a formação de um complexo monometálico na proporção $(1:4:2)/(\text{Mn}^{+2}:4\text{-DPS}:\text{ClO}_4^-)$.

Os resultados de análise térmica do complexo (**6**) são apresentados na Figura 58. A curva TG mostra duas etapas simultâneas de perdas de massa na região de 100-200°C. A primeira etapa (100-130°C) corresponde à saída de um mol de água de hidratação e dois moles de água de coordenação e a segunda etapa (130-200°C) à perda de dois moles do ligante 4-DPS (observado 40,96 %, calculado 40,58 %). Após esta temperatura observa-se um patamar de estabilidade, com uma terceira perda entre 300°C e 350°C, a qual foi associada à perda de dois moles do ânion perclorato juntamente com o terceiro ligante 4-DPS (observado 37,12, calculado 36,49 %). Posteriormente uma quarta perda associada a saída do quarto ligante nitrogenado (observado 17,84 %, calculado 17,74 %). Em adição, o resíduo final foi atribuído a manganês metálico.

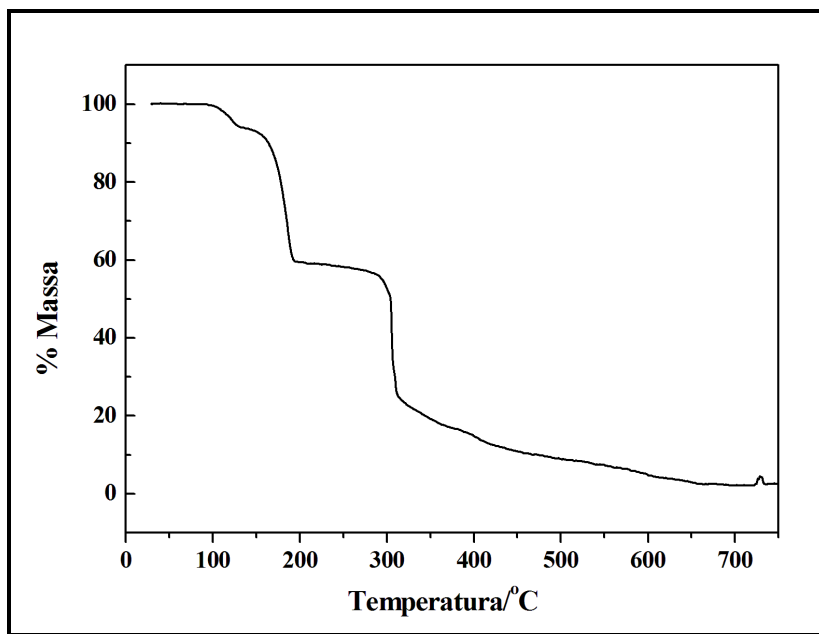


Figura 58 Curva TG realizada para o composto (**6**).

A curva DTA (Figura 59) acompanha os resultados encontrados pela curva termogravimétrica, destacando um pico endotérmico 125°C, atribuído ao processo de desidratação. O segundo pico endotérmico em 189°C indica o início da termodecomposição

do complexo. Em 310°C observa-se um pico exotérmico de alta intensidade, evidenciando o comportamento explosivo devido à presença dos íons perclorato.

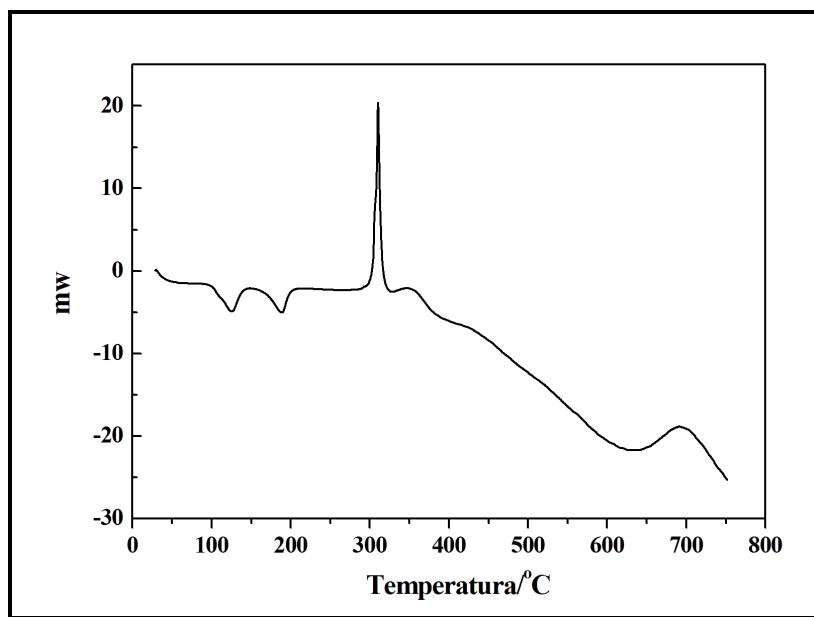


Figura 59 Curva DTA para o complexo (6).

Os espectros vibracionais de infravermelho e Raman para o complexo (6), podem ser visualizados na Figura 60. Ambos os espectros mostram características similares com relação aos modos de estiramento $\nu_{CC/CN}$ dos anéis piridilas do ligante 4-DPS, onde a principal banda vibracional no ligante livre desloca-se de 1568 cm^{-1} para ($1590, 1581\text{ cm}^{-1}$, espectro de IV) e (1600 e 1580 cm^{-1} , espectro Raman) no complexo. De fato, a presença de $\nu_{CC/CN}$ em maiores números de onda no complexo é indicativo da coordenação dos nitrogênios piridínicos do ligante 4-DPS ao centro de manganês(II), como observado para outros complexos contendo ligantes derivados piridila descritos na literatura (Scopelliti, Bruno *et al.*, 2001; Correa, Diniz, Chagas, Rodrigues, Yoshida, Teles, Machado e De Oliveira, 2007). Observa-se ainda, nos espectros de infravermelho e Raman, um ombro em 1570 cm^{-1} , sugerindo fortemente que um dos átomos de nitrogênio dos anéis piridilas não se encontra coordenado. Desta forma, ao invés do ligante 4-DPS agir como ligante em ponte, este atua como ligante monodentado, onde somente um dos átomos de nitrogênio do anel piridila está coordenado ao centro metálico, sendo consistente com a estrutura cristalina, como será descrita a seguir.

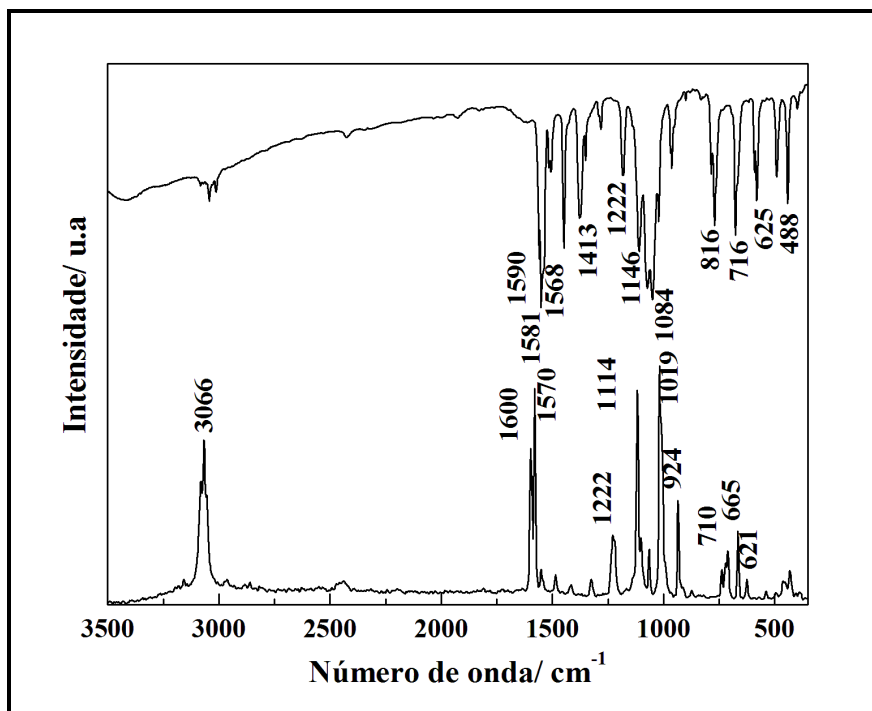


Figura 60 Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman para o complexo **(6)**.

Adicionalmente, as bandas $\nu_{\text{Cl-O}}$ (1084 cm^{-1}) e $\delta_{\text{O-Cl-O}}$ (625 cm^{-1}) observadas em ambos os espectros para o complexo **(6)**, indicam a presença de ânions perclorato não-coordenados atuando apenas como contra-íon balanceando a carga do metal. De acordo com a literatura (Nakamoto, 1986; Du, Bu *et al.*, 2002; Xu, Gu *et al.*, 2003) quando o ânion ClO_4^- não está coordenado ao centro metálico, as bandas de estiramento $\nu_{\text{Cl-O}}$ podem ser observadas no espectro de infravermelho na região de $1170\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$.

Todos os resultados espectroscópicos e térmicos já apresentados para o complexo $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(6)**, foram confirmados pela análise estrutural por difração de raios X de monocristal. A Tabela 10 mostra os principais parâmetros cristalográficos, bem como, as informações relativas à coleta de dados e refinamento da estrutura.

Tabela 10 Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de **(6)**.

Fórmula Molecular	$\text{MnC}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{S}_4\text{Cl}_2\text{O}_{11}$
Massa Molecular/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1060,86
Cor	amarelo
Sistema Cristalino	Tetragonal
Número de fórmulas elementares (Z)	4
Tamanho do cristal/mm	0,20 x 0,18 x 0,47
Grupo espacial	P4_32_12
Dimensões da célula unitária	
$a/\text{Å}$	16,793(2)
$b/\text{Å}$	16,793(1)
$c/\text{Å}$	16,850(2)
$\alpha=\gamma=\beta/^\circ$	90,00
Volume da célula unitária/ Å^3	4751,8(8)
Coeficiente de absorção (μ/mm^{-1})	0,632
Coleta de dados	
F(000)	2180
Temperatura/ K	293(2)
Radiação utilizada ($\lambda/\text{MoK}\alpha/\text{Å}$)	0,71073
Reflexões Totais	13700
Reflexões Únicas	5007

Reflexões com ($I > 2\sigma(I)$)	3305
Resultados de Refinamento	
Parâmetros	310
Índice R Final [$I > 2\sigma(I)$] ^a	0,0778
Rw ^b (total)	0,1958
S ^c	1,049

^a $R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$. ^b $R_w = \left\{ \frac{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_0^2)^2} \right\}^{1/2}$; onde $w = [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2]^{-1}$, $a = 1 \times 10^{-1}$ e $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$. ^c $S = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$.

A Figura 61 mostra uma representação ORTEP da esfera de coordenação de Mn^{II}, com alguns átomos nomeados, em uma geometria octaédrica distorcida.

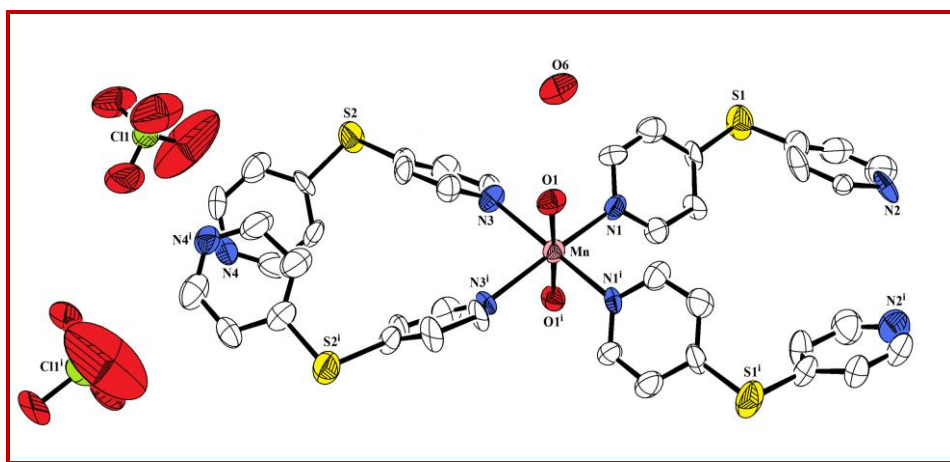


Figura 61 Representação ORTEP da estrutura cristalina e molecular do complexo **(6)**. Simetria: (i): $y, x, -z+1$.

Cada centro metálico presente na unidade mononuclear discreta $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, está coordenado por quatro átomos de nitrogênios piridínicos (2N1 e 2N3) de quatro ligantes sulfeto de di(4-piridila) no plano basal e dois átomos de oxigênio (O1) de duas moléculas de água ocupando as posições axiais. As distâncias de ligação equatoriais (Mn-N1, 2,259(6) e Mn-N3, 2,305(5) Å) são relativamente maiores do que

as distâncias axiais (Mn-O1, 2,212(4) Å, conferindo uma geometria octaédrica tetragonalmente comprimida. Os ângulos de ligação *cis* N-Mn-N e O-Mn-N variam de 85,2(3) a 92,3(2)° e o ângulo de ligação *trans* N1-Mn-N3 é 171,9(2)° indicando um ambiente de coordenação octaédrico distorcido em torno do centro de Mn^{II}. A Tabela 11 mostra algumas distâncias e ângulos de ligação selecionados para o complexo **(6)**, estando em bom acordo com outros complexos de Mn^{II} contendo ligantes nitrogenados derivados piridínicos (Tong, Lee *et al.*, 1999; Ghoshal, Maji *et al.*, 2003; Ghosh, Ghoshal *et al.*, 2004; Yao, Huang *et al.*, 2004; Ghosh, Ghoshal *et al.*, 2006).

Tabela 11 Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto **(6)**.

Distância		Ângulo	
Mn1-N1	2,259(6)	O1-Mn1-O1 ⁱ	178,4(3)
Mn1-N3	2,305(5)	O1-Mn1-N1	96,3(2)
Mn1-O1	2,212(4)	O1-Mn1-N1 ⁱ	84,8(2)
S1-C13	1,780(7)	N1-Mn1-N1 ⁱ	91,1(3)
S1-C18	1,785(8)	N1-Mn1-N3	171,9(2)
S2-C3	1,770(6)	N3-Mn1-N3 ⁱ	85,2(3)
S2-C8	1,762(9)	C13-S1-C18	102,5(4)
N1-C1	1,347(8)	C8-S2-C3	103,5(4)
C1-C2	1,376(11)	C12-C13-S1	118,4(4)

Assim como foi inferido pelos resultados espectroscópicos discutidos anteriormente e confirmado pela análise estrutural, cada ligante 4-DPS atua de forma monodentada, onde apenas um dos átomos de nitrogênio piridínico está coordenado ao átomo de manganês. Já os átomos não coordenados (N2 e N4) de cada ligante 4-DPS estão envolvidos em ligações de hidrogênio fracas a médias resultando em um arranjo unidimensional (1-D) perpendicular ao eixo cristalográfico *c*. Estas ligações ocorrem entre uma molécula de água presente na rede cristalina (O6) e o átomo de nitrogênio (N2), e entre o átomo de nitrogênio (N4) e o átomo de

oxigênio da molécula de água coordenada (O1). As separações O6...N2 e O1...N4 são 2,884(11) e 2,835(8) Å respectivamente, as quais apresentam valores típicos de ligações de hidrogênio O-H...N (Marinho, Yoshida *et al.*, 2009).

Uma interessante característica de **(6)** reside na formação do arranjo supramolecular bidimensional (2-D) pelas fracas ligações de hidrogênio que unem os dois arranjos 1-D perpendiculares descritos acima, como mostra a Figura 62.

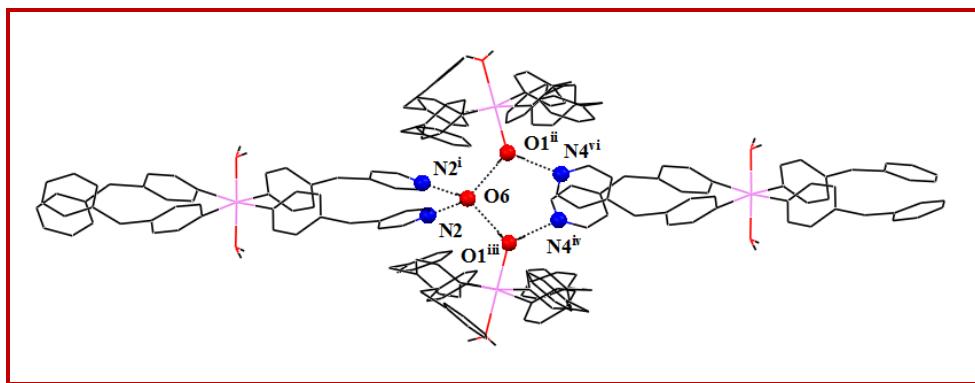


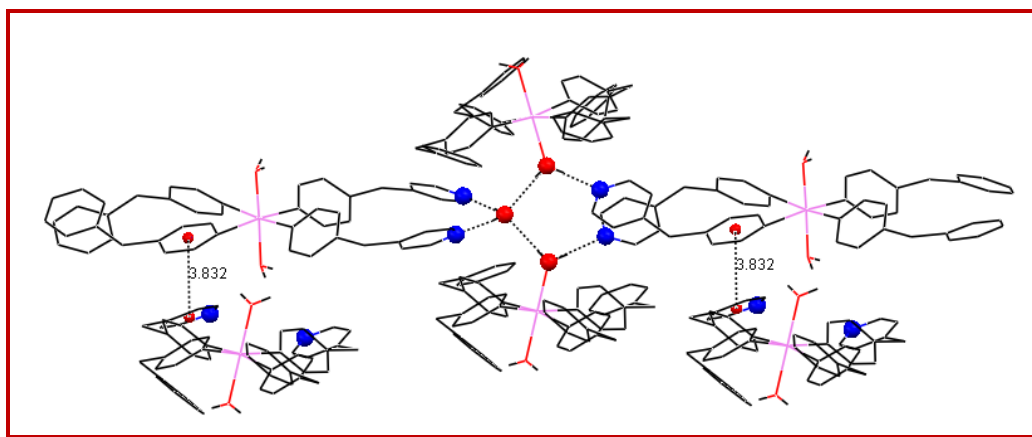
Figura 62 Conexão das unidades discretas $[\text{Mn}(4\text{-DPS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$ em **(6)** através de ligações de hidrogênio resultando em um arranjo supramolecular 2-D ao longo da direção [100]. Átomos de hidrogênio não envolvidos na ligação de hidrogênio foram omitidos por clareza. Transformações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes: (i): $y, x, 1-z$, (ii): $-1/2-y, -1/2+x, -1/4+z$, (iii): $-1/2+x, -1/2-y, 1+1/4-z$, (iv): $-1+y, -1+x, 1-z$, (vi): $-1+x, -1+y, z$.

Cada molécula de água não coordenada (O6) age como um nó tetraconectado para unir quatro moléculas de diferentes complexos através de distintas ligações de hidrogênio intermoleculares: duas com o átomo O1 coordenado do ligante *aqua* com a distância O1...O6 de 2,792(6) Å e duas com o átomo N2 não coordenado do grupo 4-DPS com a distância O6...N2 de 2,884(11) Å. As principais interações estão listadas na Tabela 12.

Tabela 12 Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio (Å, °) para **(6)**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Operações de simetria
O1-H1A...N4 ⁱ	0,94(12)	1,90(11)	2,835(8)	175(9)	y-1/2, -x+1/2, z+1/4
O1-H1B...O6 ⁱⁱ	0,70(11)	2,13(12)	2,792(6)	158(14)	x, y-1, z
O6-H6A...N2 ⁱⁱⁱ	0,87(5)	2,03(4)	2,884(11)	167(10)	y+1/2, -x+1/2, z+1/4

Não obstante a presença dessas fracas interações de hidrogênio, os anéis piridilas do ligante sulfeto de di(4-piridila) estão envolvidos em interações π - π entre as moléculas adjacentes. A literatura (Janiak, 2000; Ghoshal, Maji *et al.*, 2003) documenta que interações do tipo π - π *stacking* entre anéis aromáticos são observadas quando a distância centróide-centróide assume valores entre 3 e 4 Å. A distância centróide-centróide entre os anéis piridilas (N2, C6 \rightarrow C10 e N7, C31 \rightarrow C35) em **(6)** é 3,832 Å com uma distância interplanar de 3,448 Å indicando interação π - π , a qual é responsável pela formação de uma rede 3-D ao longo do eixo cristalográfico *c*, como mostra a Figura 63.

**Figura 63** Empacotamento cristalino para o complexo **(6)** por interação π - π stacking ao longo do eixo cristalográfico *c*.

A estrutura cristalina de complexos de metais de transição tais como Co^{II} (Jung, Park *et al.*, 1998); Pt^{II} (Zhao, Hu *et al.*, 2004); Ag^I ((Ni e Vittal, 2001; Muthu, Ni *et al.*, 2005); Zn^{II} (Su, Guo *et al.*, 2002; Muthu, Ni *et al.*, 2005); Cu^{II} (Niu, Li *et al.*, 2006) e Cu^I (Ni e Vittal, 2001; Hao e Zhang, 2007) e contendo o ligante sulfeto de di(4-piridila) como ligante ancilar

já tem sido reportado na literatura. Estas moléculas mostram interessantes diversidades em suas estruturas moleculares, dependendo do tipo de contra-íon envolvido e do solvente utilizado.

Desta maneira, com o ânion perclorato, os complexos denominados de $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Muthu, Ni *et al.*, 2005) e $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Xu, Zhou *et al.*, 2007) apresentaram as mesmas estruturas do complexo de Mn^{II} descrito neste trabalho.

A estrutura de $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi resolvida no grupo espacial $P2_12_12_1$ em um sistema cristalino ortorrômbico enquanto a estrutura do complexo de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi resolvida no grupo espacial $P4_32_12$ e sistema cristalino tetragonal, sendo portanto o de cobre isoestrutural ao complexo (6). As distâncias M-O (água) e M-N(4-DPS) são consideravelmente maiores em (6) do que nos respectivos complexos de Zn^{II} e Cu^{II} : (média Mn-O= 2,212 Å versus Zn-O= 2,160 Å e Cu-O= 2,354 Å); (média Mn-N(4-DPS)= 2,280 Å versus Zn-N(4-DPS)= 2,167 Å e Cu-N(4-DPS)= 2,046 Å). As diferenças entre essas distâncias observadas no complexo de manganês em relação aos complexos de cobre e zinco relatados na literatura, se devem principalmente aos respectivos raios iônicos dos centros metálicos com o número de coordenação igual a 6 (Mn^{+2} , 0,83; Zn^{+2} , 0,72 e Cu^{+2} , 0,73 Å).

O espectro de EPR do composto $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6), medido a temperatura ambiente é mostrado como linha sólida na Figura 64. A linha pontilhada corresponde ao espectro simulado. O spin Hamiltoniano usado para os cálculos incluiu os seguintes termos representados pela equação (1):

$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{SgB} + \mathbf{SDS} + \mathbf{S}_1 \mathbf{JS}_2 \quad (1)$$

O termo $\beta \mathbf{SgB}$, representa a interação Zeeman do elétron, \mathbf{SDS} , interação da estrutura eletrônica fina, $\mathbf{S}_1 \mathbf{JS}_2$, interação de exclusão spin-spin. Os símbolos têm seus significados: β , magneto Bohr; \mathbf{g} , tensor \mathbf{g} do elétron livre; \mathbf{D} , tensor da interação eletrônica da estrutura fina, e \mathbf{J} , constante de acoplamento de exclusão *spin-spin*, como já descritos na literatura (Carrington e McLachlan, 1967).

O espectro de EPR de (6) mostra uma forma de linha anisotrópica e muitas linhas de baixa resolução sob uma larga região do campo magnético.

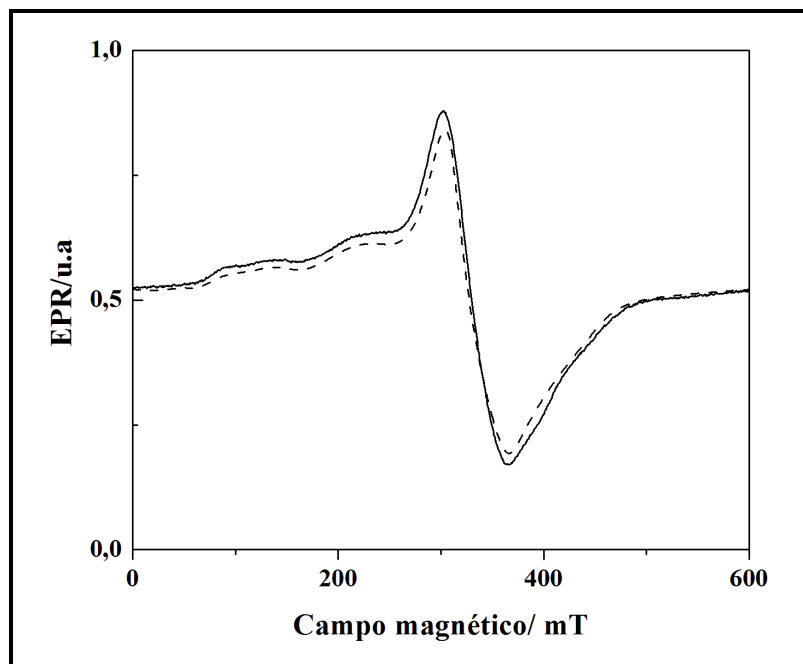


Figura 64 (—) Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para **(6)**. (----) Simulação do espectro de **(6)**.

O espectro é característico para íons de Mn^{II} . A interação hiperfina devido ao spin nuclear ($I= 5/2$, 100 % de abundância) não é observada. As linhas de baixa resolução são devido à interação do estado de spin alto $S=5/2$ do Mn^{II} com $g=2,01(1)$, D da ordem de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ e uma razão anisotrópica intermediária ($E/D \approx 0,1$). Foi assumido um fraco acoplamento anti-ferromagnético ($J < 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

2.2.8 Caracterização do di(isotiocianato)bis(sulfeto de di(4-piridila) manganês(II) dihidratado $\{[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**).

O complexo $\{[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**) foi sintetizado de acordo com o procedimento relatado na seção 2.1.2.7. Os dados analíticos concordam com a formação de um complexo neutro de proporção (1:2:2)/(Mn⁺²:4-DPS:NCS⁻).

A curva termogravimétrica é apresentada na Figura 65. A curva mostra uma perda de massa na região de 84-172°C, correspondente a uma molécula de água de hidratação (observado 3,00 %, calculado 3,10 %). Após 195°C, pode-se observar duas etapas consecutivas atribuídas à perda da segunda molécula de água, dois moles do ânion tiocianato, um mol do ligante DPS juntamente com o fragmento piridínico do segundo ligante DPS (observado 70,18 %, calculado 69,76 %). Finalmente em 750°C, há uma porcentagem de massa residual consistente com um mol de MnS associado com material carbonizado do ligante. A curva DTA, apresentada na Figura 66 acompanha os resultados termogravimétricos. Pode ser notado quatro picos endotérmicos, o primeiro em 119°C, correspondendo à desidratação do complexo, e três em 267, 313 e 319°C correspondentes às etapas de termodecomposição do complexo.

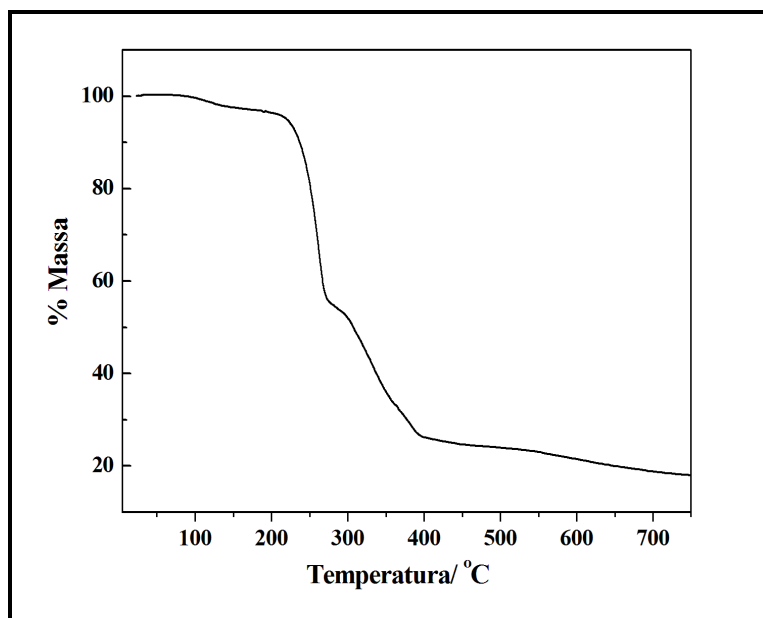


Figura 65 Curva termogravimétrica observada para o complexo (**7**).

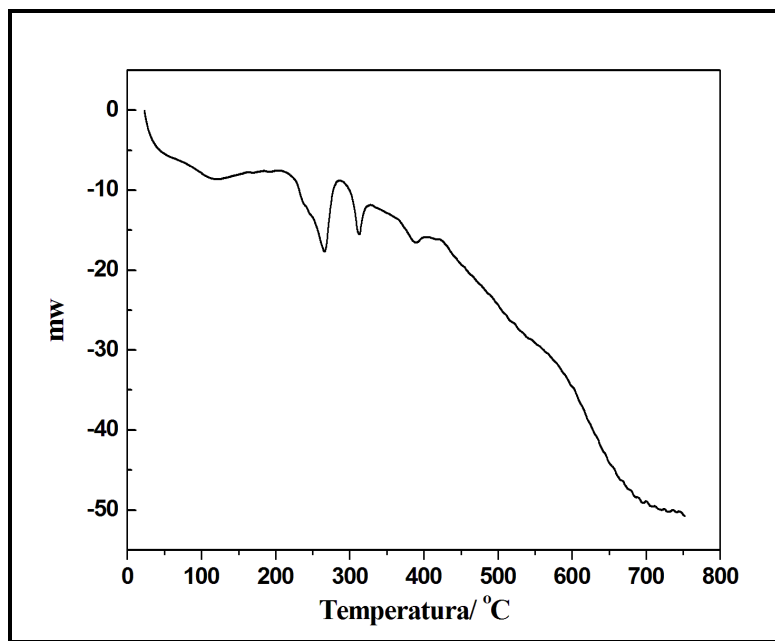


Figura 66 Curva DTA para o complexo (7) em estudo.

O espectro de absorção no infravermelho obtido para (7) juntamente com o espectro Raman estão apresentados na Figura 67.

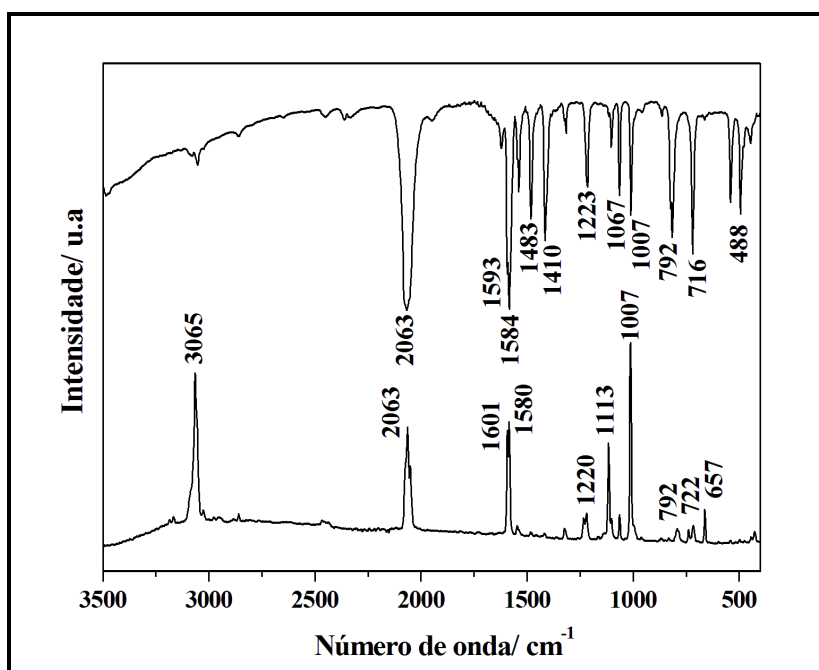


Figura 67 Espectros vibracionais (IV e Raman) para o complexo (7).

Nos espectros apresentados observa-se uma banda de forte intensidade na região de 2060 cm^{-1} , atribuída ao estiramento ν_{CN} do grupo tiocianato em **(7)**, o que indica fortemente que o modo de coordenação do ânion SCN^- aos sítios de Mn^{II} é do tipo terminal N-ligado ou isotiocianato. Normalmente, observa-se na literatura (Farani, Teles *et al.*, 2008) que em complexos contendo ligantes isotiocianato, o estiramento ocorre próximo ou ligeiramente abaixo de 2053 cm^{-1} , correspondendo ao valor de ν_{CN} do KSCN. Já em complexos contendo o pseudo-haleto S-ligado ao metal ou tiocianato, o estiramento ν_{CN} ocorre próximo de 2100 cm^{-1} e para casos em que a coordenação é do tipo ponte simétrica (M-NCS-M), a frequência de vibração torna-se ainda maior. Geralmente, em metais da primeira série de transição a coordenação ocorre pelo átomo de nitrogênio, ao passo que metais da segunda e terceira série formam ligações do tipo M-S, de acordo com o Princípio de Pearson (Pearson, 1963). No entanto, fatores como estado de oxidação do metal, a natureza de outros ligantes e efeitos estereoquímicos podem influenciar o modo de coordenação do grupo tiocianato. Assim como foi observado nos demais complexos apresentados, as bandas nos espectros de infravermelho e Raman em 1593 e 1584 cm^{-1} encontram-se deslocadas para maiores números de onda em relação ao ligante 4-DPS livre, indicando, portanto, a coordenação dos nitrogênios piridínicos do referido ligante ao centro metálico.

A presença de estiramentos na região de $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída às moléculas de água na estrutura. No referido complexo o espectro exibe duas bandas relativas aos estiramentos ν_{OH} em 3547 e 3484 cm^{-1} referentes provavelmente a moléculas de água de hidratação.

A vibração ν_{CS} pode também fornecer fortes indícios quanto ao modo de coordenação do grupo SCN^- , assim como o modo vibracional ν_{CN} . A frequência de estiramento C-S na região de $860\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ é usualmente empregada para diferenciar grupos tiocianatos ligados de forma S- ou N-ligado. Em compostos contendo a espécie isotiocianato terminal N-ligado observam-se bandas ν_{CS} entre $860\text{-}780\text{ cm}^{-1}$. Neste sentido, no espectro Raman de **(7)**, esta banda ocorre em 792 cm^{-1} , confirmando a proposição de que os ligantes SCN^- coordenam-se de forma terminal N-ligado (Li, Xie *et al.*, 1995). Além dessas considerações, constata-se a presença de uma banda em 245 cm^{-1} , a qual foi atribuída à frequência de estiramento $\nu(\text{M-N}(4\text{-DPS}))$ do complexo **(7)** (Zurowska, Mrozinski *et al.*, 2002).

A natureza polimérica do composto **(7)** foi revelada pela análise da estrutura por difração de raios X de monocristal. Os principais parâmetros cristalográficos bem como as

informações relativas à coleta de dados e refinamento da estrutura são apresentados na Tabela 13. A Figura 68 mostra a esfera de coordenação do íon Mn^{II} em uma geometria octaédrica distorcida. Cada centro metálico está coordenado por quatro átomos de nitrogênio de dois diferentes ligantes 4-DPS em ponte e dois átomos de nitrogênio de dois grupos isotiocianato N-coordenado em um arranjo *trans*. A geometria de coordenação pode ser descrita com um plano equatorial consistindo de quatro átomos de nitrogênio N(1) e N(2), com as posições axiais ocupadas por dois átomos de nitrogênio N(3).

Tabela 13 Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto (**7**).

Fórmula Molecular	$MnC_{22}H_{16}N_6O_2S_4$
Massa Molecular/ $g \cdot mol^{-1}$	579,59
Cor	amarelo
Sistema Cristalino	Monoclínico
Número de fórmulas elementares (Z)	4
Tamanho do cristal/mm	0,11x 0,17x 0,18
Grupo espacial	C2/c
Dimensões da célula unitária	
$a/\text{Å}$	17,08100(10)
$b/\text{Å}$	10,50450(10)
$c/\text{Å}$	16,78940(10)
$\beta/^\circ$	117,8010(10)
Volume da célula unitária/ Å^3	2664,75(3)
Temperatura/ K	293(2)

Radiação utilizada (λ / MoK α /Å)	0,71073
Reflexões Totais/ Únicas	10125/3013
Reflexões com ($I > 2\sigma(I)$)/ Parâmetros	2098/160
Índice R Final [$I > 2\sigma(I)$] ^a / R_w ^b (total)	0,0562/0,1662
S^c	1,064

^a $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$. ^b $R_w = \{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_0^2)^2\}^{1/2}$; onde $w = [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2]^{-1}$, $a = 1 \times 10^{-1}$ e $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$. ^c $S = \{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$.

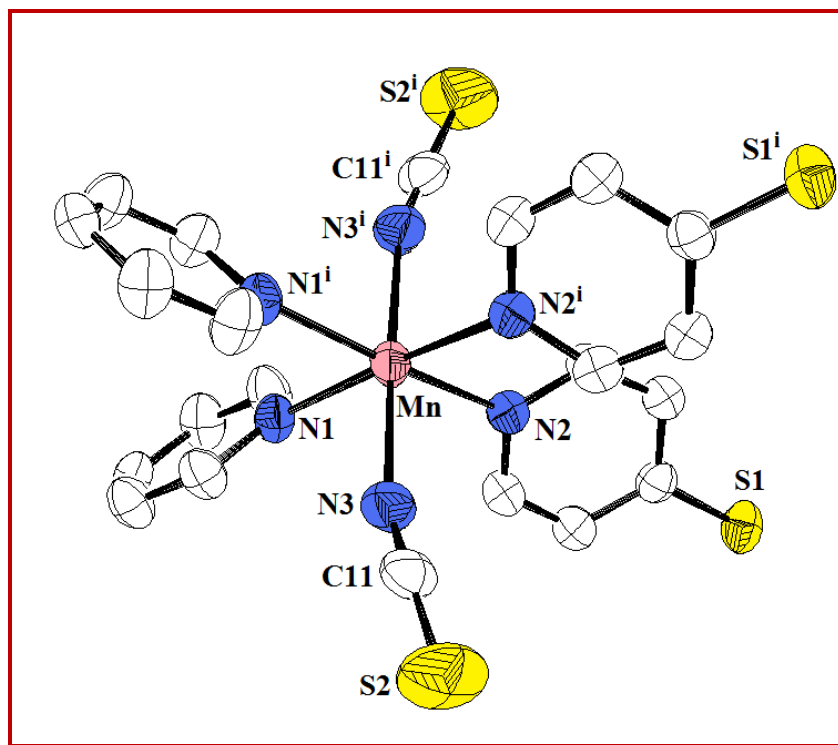


Figura 68 Representação ORTEP da esfera de coordenação do íon de Mn^{II} para o composto **(7)** com esquema de numeração. As moléculas de água e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização (Simetria $-x, y, -z + 1/2$).

As distâncias de ligação equatoriais são Mn-N1, 2,312(3) Å e Mn-N2, 2,313(3) Å, as quais são similares as distâncias Mn-N3, 2,305(5) Å do complexo **(6)** e complexos relacionados como $[Mn(bpe)(NCS)_2(CH_3OH)_2]$ (média Mn-N, 2,31(1) Å) e $[Mn(bpe)(NCS)_2(CH_3OH)_2].bpe$ (média Mn-N, 2,30(1) Å) (De Munno, Armentano *et al.*,

1999) sendo bpe= trans-1-2-bis(4-piridil)eteno. A distância axial correspondente Mn-N3 (2,189(3) Å) é consideravelmente maior do que alguns compostos contendo a espécie isotiocianato ligado de forma N-terminal (Zn1-N2= 2,087(2) Å em [Zn(NCS)₂(pia)₂], sendo pia= piridino-2-carboxamida) (Dakovic, Popovic *et al.*, 2008); (Co-N2= 2,050(3) Å em Co(NCS)₂(pyz)₂, sendo pyz= pirazina) (Lu, Paliwala *et al.*, 1997) e (Fe-N5= 2,121(7) Å em {[Fe(azpy)(NCS)₂(CH₃OH)₂].azpy}_n, sendo azpy= 4,4'-azopiridina) (Noro, Kondo *et al.*, 1999). O grupo NCS⁻ é quase linear com um ângulo N-C-S de 177,5(4)°. O ângulo de conexão da ligação entre o átomo de Mn e o grupo NCS⁻ é de C11-N3-Mn (161,4(3)°), próximo aos compostos de manganês contendo o grupo isotiocianato ligado de forma N-terminal: [Mn(NCS)₂(H₂O)₂(Py₂C₂H₄)](Py₂C₂H₄)(H₂O)₂, C1-N1-Mn1 159,9(1)°; [Mn(NCS)₂(Py₂C₃H₆)]_n, C3-N3-Mn2 160,6(5)° e [Mn(NCS)₂(CH₃CH₂OH)₂(Py₂C₆H₁₂)]_n, C2-N2-Mn1 168,8(3)° (Plater, Foreman *et al.*, 2000).

As principais distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo podem ser visualizados na Tabela 14.

Tabela 14 Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **(7)**.

Distância		Ângulo	
Mn1-N1	2,312(3)	N1-Mn-N2	92,5(1)
Mn1-N2	2,313(3)	N1-Mn-N1 ⁱ	85,6(1)
Mn1-N3	2,189(3)	N2-Mn-N2 ⁱ	89,8(2)
N1-C1	1,351(5)	N1-Mn-N2	174,7(1)
N2-C10	1,344(5)	N3-Mn-N3 ⁱ	177,6(2)
N3-C11	1,160(5)	N1-Mn-N3	92,2(1)
S1-C8	1,777(4)	N2-Mn-N3	85,5(1)
S2-C11	1,634(4)	C3-S1-C8	100,4(2)

Ao contrário do complexo **(6)** em que os ligantes 4-DPS coordenam-se de forma monodentada, em **(7)** os centros de Mn^{II} são conectados por ligantes 4-DPS em ponte originando uma cadeia polimérica unidimensional neutra que se estende ao longo do eixo cristalográfico b , como mostra a Figura 69. Observa-se que a cadeia se estende por meio da interação metal-ligante, com uma separação $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ intracadeia de 10.50(1) Å. Em adição, a menor distância $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ intercadeia é de 8.97(1) Å, não sendo observada nenhuma interação π - π entre os anéis piridilas do ligante 4-DPS, com uma distância média centróide-centróide de 5.467 Å.

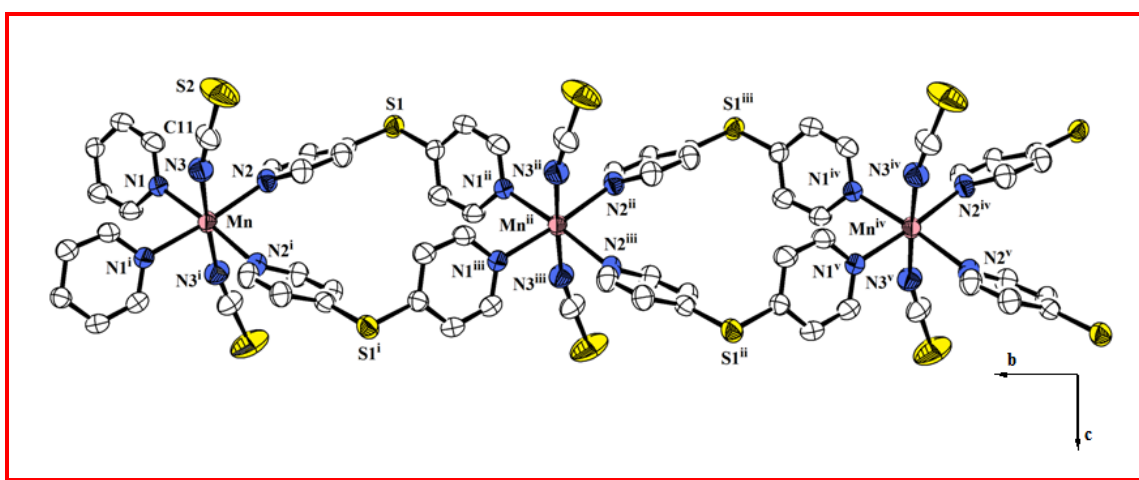


Figura 69 Visão da dupla cadeia 1-D sinusoidal polimérica de composto **(7)** ao longo do eixo cristalográfico a . Átomos de hidrogênio e átomos de oxigênio de moléculas de água foram omitidos por clareza. Códigos de simetria: (i) $1-x, y, \frac{1}{2}-z$; (ii) $x, 1+y, z$; (iii) $1-x, 1+y, \frac{1}{2}-z$; (iv) $x, 2+y, z$; (v) $1-x, 2+y, \frac{1}{2}-z$.

Estudos de polímeros de coordenação construídos através de interação de cátions metálicos e ligantes dipiridilas com heteroátomo têm sido extensivamente desenvolvidos nos recentes anos (Horikoshi e Mochida, 2006) embora o ligante 4-DPS seja ainda pouco explorado na literatura em relação aos ligantes derivados 4,4'-dipiridilas (Su, Guo *et al.*, 2002; Muthu, Ni *et al.*, 2005). Entre estes polímeros de coordenação conhecidos, uma cadeia similar a **(7)** denominada $\{[\text{Co}(\text{DPS})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ foi reportada por Jung e colaboradores (Jung, Park *et al.*, 1998). Este composto apresenta o mesmo sistema cristalino e grupo espacial do que **(7)** e, portanto o complexo descrito nesta seção é isoestrutural com $\{[\text{Co}(\text{DPS})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

As distâncias M-N(NCS) e M-N(4-DPS) são consideravelmente maiores em **(7)** do que em $\{[\text{Co}(\text{DPS})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, (média Mn-N(NCS)= 2.189(3) Å versus Co-N(NCS)= 2.089(3) Å; média Mn-N(4-DPS)= 2.313 Å versus Co-N(4-DPS)= 2.179(3) Å). As distâncias Mn-N são comparáveis à estrutura relacionada: (média Mn-N(NCS)= 2.183 Å e Mn-N(bpe)= 2,296 Å em $[\text{Mn}(\text{bpe})_2(\text{NCS})_2]$ sendo bpe= 4,4'-bipiridiletano (Kondo, Shimamura *et al.*, 2000). Assim como foi observado em **(6)**, estes resultados são esperados em função dos respectivos raios iônicos dos metais (Mn^{+2} , 0,83 e Co^{+2} , 0,65 Å) para um ambiente octaedro.

O espectro de ressonância paramagnética eletrônica para este composto pode ser visualizado pela Figura 70.

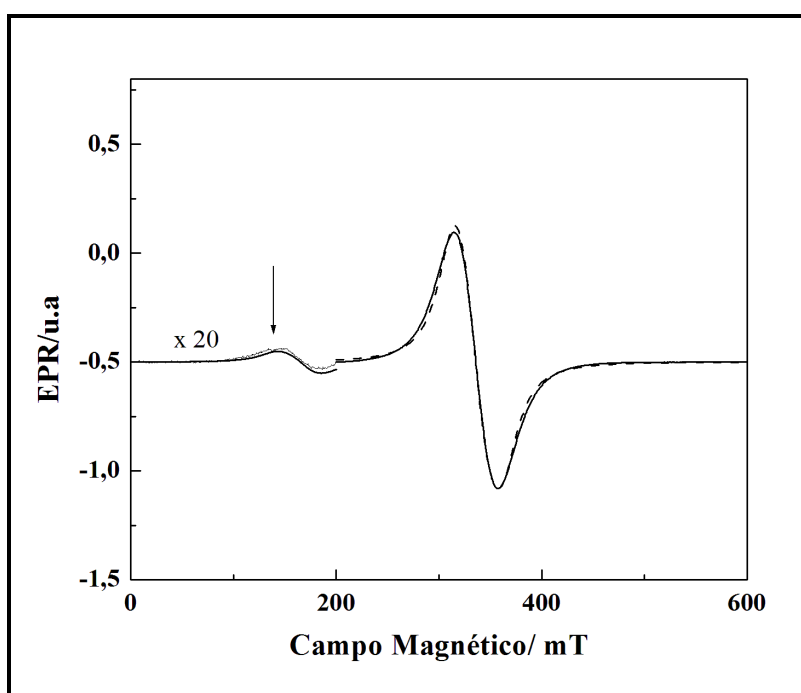


Figura 70 (—) Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para **(7)**. (----) Simulação do espectro de **(7)**.

O espectro de EPR foi resolvido de forma análoga ao composto **(6)**. No entanto, o espectro consiste de uma linha larga de EPR centrada em $g = 2,00(1)$ com interações da estrutura fina e hiperfina não resolvidas. O espectro é devido aos íons de Mn^{II} isolados muito fracamente acoplado magneticamente como pode ser visualizado pela linha de EPR de campo baixo (transição na metade do campo marcada pela seta na Figura 67). Medidas em baixa temperatura também indicam um acoplamento anti-ferromagnético muito fraco ($J < 0,08 \text{ cm}^{-1}$).

Embora a menor distância entre os íons de Mn^{II} no composto **(6)** é de 8-9 Å e no composto **(7)** seja de aproximadamente 9 Å, sendo relativamente larga, um fraco acoplamento é esperado (Plater, Foreman *et al.*, 2001). Comparando os espectros de EPR dos compostos **(6)** e **(7)**, pode-se inferir que o espectro de **(6)** é mais influenciado pelo acoplamento do campo cristalino ligeiramente mais forte comparado com o composto **(7)**, indicando um sítio de ligação mais covalente. Em **(6)**, o centro de Mn^{II} está rodeado por 4 átomos de nitrogênio ($d(\text{Mn-N}) \approx 2,27 \text{ \AA}$) no plano basal e por 2 átomos de oxigênio ($d(\text{Mn-O}) \approx 2,21 \text{ \AA}$) enquanto **(7)** o centro de Mn^{II} está rodeado por 6 átomos de nitrogênio, ambos em uma geometria octaédrica distorcida.

As linhas de EPR mais largas de **(6)** indicam alguma desordem consistente a análise estrutural de dois sítios cristalográficos para as moléculas de água axiais. O espectro de EPR de monocristal mostra claramente as interações anisotrópicas, no entanto, por causa da largura do comprimento da linha a análise detalhada do EPR não foi possível. A interação hiperfina de ambos os compostos não é observada provavelmente por causa da ligeira variação do acoplamento do campo cristalino e alguma distorção do sítio metálico.

2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram apresentadas nesta seção, a síntese e a caracterização do ligante nitrogenado sulfeto de di(4-piridila) 4-DPS bem como de sete complexos inéditos: $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4\text{-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(1)**, $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(2)**, $\{[\text{Cu}(4\text{-DPS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(3)**, $\{[\text{Cu}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(4)**, $[\text{Co}(4\text{-DPS})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(5)**, $[\text{Mn}(4\text{-DPS})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(6)** e $\{[\text{Mn}(4\text{-DPS})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(7)**. Tais espécies envolveram o ligante 4-DPS que apresentou-se em dois modos de coordenação: monodentado e em ponte, sendo este observado para a maioria dos complexos sintetizados. Dos sete compostos descritos, quatro apresentam o ânion nitrato, dois o ânion perclorato e um o ânion tiocianato.

Utilizaram-se técnicas analíticas e espectroscópicas na caracterização dos complexos, como análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). As Tabela 15 e 16 exibem uma tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm^{-1}) para os compostos sintetizados nessa seção. Nos espectros de IV e Raman a presença das bandas $\nu_{\text{CC/CN}}$ em maiores números de onda, relatadas em média

numa região de (1592-1568 cm^{-1}) sugeriram que os ligantes 4-DPS apresentaram-se coordenados em ponte ao centro metálico enquanto a banda $\nu_{\text{CC/CN}}$ observada na mesma região do ligante livre (1568 cm^{-1}) indicou a presença de átomos de nitrogênio piridínico não coordenados. Em adição, estiramentos ν_{NO} , ν_{ClO} e ν_{SCN} referentes a presença dos respectivos ânions (nitrato, perclorato e tiocianato) foram identificados.

Tabela 15 Proposta de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm^{-1}) para os compostos **(1-3)**.

(1)		(2)		(3)		Atribuição
IV	Raman	IV	Raman	IV	Raman	
490F	435f	496m	442f	504f	430f	$\nu_{(\text{M-O})}$
720F	726f	722m	722f	724F	720f	$\delta_{(\text{CH})}$
827o		837m		822f		$\nu_{(\text{NO})}$
1010m	1016m	1012m	1015m	1022f	1029m	Respiração do anel Piridila
1225m	1228f	1216m	1223	1213m	1222f	Deformação do anel Piridila
1384F		1384F		1384F		$\nu_{(\text{NO}_3)}$
1476F		1484m		1478m		
1537m		1538m		1537m		
1568o	1572o					$\nu_{(\text{CC})} + \nu_{(\text{CN})}$
1581F		1581F	1587	1589m		
1592F	1590F	1597m		1597F	1595F	
3074f	3068m	3074f	3064m	3097f	3088m	ν_{CH} aromático

3435m	3403F	3470F	$\nu(\text{OH})$
1657f	1633f	1662f	$\delta(\text{OH})$

Tabela 16 Proposta de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm^{-1}) para os compostos (**5-7**).

(5)		(6)		(7)		Atribuição
IV	Raman	IV	Raman	IV	Raman	
500f	462f	488m	465f	489	442f	$\nu(\text{M-O})$
626m	621f	626m	621f			$\delta(\text{O-Cl-O})$
721m	718	721m	723m	722m	722f	$\delta(\text{CH})$
817m		817m		815m		$\delta(\text{CS})$
					792f	$\delta(\text{CS}) (\text{NCS}^-)$
1113F	1114m	1111F	1114F			$\nu(\text{ClO}_4)$
1090F		1089F				
1060m	1064f	1060m	1065m			
1219m	1220f	122m	1222m	1215m	1220m	Deformação do anel Piridila
1484m		1484m		1481m		$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$
1541f		1538f		1538m		
		1568o	1570			
1580F	1578	1581F	1580	1584F	1580F	
1591F	1600F	1590F	1600	1593F	1601F	

				2067F	2063m	$\nu_{(\text{CN})}$ (NCS ⁻)
3097f	3118m	3089f	3066m	3080f	3065m	$\nu_{(\text{CH})}$ aromático
3402F		3416F		3484F		$\nu_{(\text{OH})}$

Os complexos **(1-4)**, **(6)** e **(7)** foram obtidos na forma de monocristais e tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristal. Tal como havia sido sugerido pelas técnicas espectroscópicas, confirmou-se que o ligante 4-DPS apresentou átomos de nitrogênio piridínicos coordenados e não coordenados ao centro metálico, bem como o modo de coordenação N-terminal (ou isotiocianato) para o grupo SCN⁻. Nos compostos **(1-4)** e **(7)**, dois ligantes nitrogenados 4-DPS coordenados em ponte dupla compõem a geometria octaédrica levemente distorcida em torno do sítio de M^{II} para os complexos (M= Co^{II} para **(1-2)**, M= Cu^{II} para **(3-4)** e M= Mn^{II} para **(7)**). Enquanto em **(6)** o ligante atua de modo monodentado formando um complexo mononuclear, com a mesma geometria dos demais complexos. Tal geometria é composta ainda por átomos de oxigênio.

E por fim, constata-se a síntese de sete novos compostos com utilização do ligante 4-DPS como espaçador e diferentes ânions que atuaram para contrabalancear a carga do metal. Cabe ressaltar que as condições de síntese bem como a escolha do íon metálico não evidenciaram diferenças estruturais dos complexos **(6)** e **(7)** com relação aos respectivos complexos de Zinco relatados na literatura, os quais se mostraram isoestruturais. No entanto, para os complexos **(1)** e **(2)** citados neste trabalho, as condições de síntese foram fatores determinantes para as diferenças estruturais encontradas, onde o complexo **(1)** foi sintetizado utilizando o método solvotérmico.

3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS CONTENDO O LIGANTE DISSULFETO DE DI(4-PIRIDILA)

Nesta seção apresenta-se a síntese e caracterização de cinco complexos envolvendo os contra-íons nitrato, perclorato e tiocianato bem como o ligante nitrogenado dissulfeto de di(4-piridila), denominado 4-DPSS; os quais são: $\{[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(8)**, $\{[\text{Co}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_4(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_4](\text{ClO}_4)_4\}_n$ **(9)**, $\{[\text{Mn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_4(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_4](\text{ClO}_4)_4\}_n$ **(10)**, $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2]_n$ **(11)**, $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2]_n$ **(12)**.

Inicialmente são descritas nas sessões **3.1.1.1** a **3.1.1.5** as metodologias de obtenção dos referidos complexos, sendo que em todas as sínteses foram utilizados métodos convencionais por difusão ou agitação seguida de recristalização. Cabe ressaltar que o método de síntese solvotérmica não foi utilizado nessa seção em virtude da possibilidade da clivagem da ligação S-S do ligante 4-DPSS como descrito na literatura por Wang e colaboradores (Wang, Zheng *et al.*, 2007). Em princípio as técnicas analíticas (% CHN) e espectroscópicas (IV e Raman) foram ferramentas importantes na proposta estrutural dos compostos. De forma complementar, os resultados de análise térmica (TG/DTA) mostraram informações quanto à porcentagem na composição de cada constituinte, bem como uma indicação preliminar da presença de solventes na estrutura. Esses dados foram confirmados pela análise das estruturas determinadas utilizando a técnica de difração de raios X de monocristal para os compostos **(8)**, **(9)**, **(10)** e **(11)**. Adicionalmente estes compostos foram analisados por ressonância paramagnética eletrônica, corroborando os resultados apresentados.

A seção **3.2** apresenta o conjunto de resultados e discussão para todos os compostos e a seção **3.3** encerra o presente capítulo com uma conclusão geral sobre o trabalho envolvendo os diferentes contra-íons e o ligante nitrogenado dissulfeto de di(4-piridila).

3.1 PARTE EXPERIMENTAL

3.1.1 Síntese dos Complexos contendo o ligante dissulfeto de di(4-piridila) (4-DPSS) e os sais dos metais de transição de fórmula geral (MX₂, M= Co^{II}, Cu^{II} e Mn^{II}; X= NO₃⁻, ClO₄⁻ e SCN⁻).

3.1.1.1 Síntese do nitrato de bis(μ-dissulfeto de di(4-piridila))aquanitratocobalto(II) triidratado {[Co(C₁₀H₈N₂S₂)₂(H₂O)(NO₃)]NO₃·3H₂O}_n (8).

O complexo contendo o íon Co^{II}, o ânion nitrato e o ligante 4-DPSS denominado (8) foi sintetizado conforme mostra a metodologia apresentada pela Figura 71.

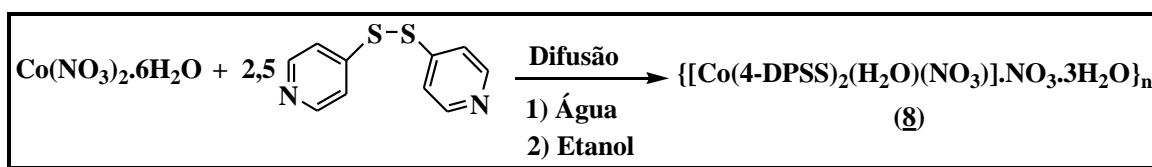


Figura 71 Representação esquemática da síntese de (8).

Em um tubo de ensaio, uma solução aquosa de Co(NO₃)₂·6H₂O (50 mg, 0,17 mmol) foi lentamente difundida em 5 mL de uma solução etanólica o ligante 4-DPSS (95 mg, 0,43 mmol). Imediatamente após o término da adição, a solução resultante se tornou turva e foi mantida em repouso por 12 dias em temperatura ambiente. Decorrido este tempo, a solução foi filtrada e em poucas horas cristais de coloração laranja em forma de agulhas apropriados para difração de raios X foram coletados e secados ao ar. Foram obtidos 72 mg correspondendo a um rendimento de 60 %. Os cristais permanecem estáveis ao ar por aproximadamente uma semana.

Ponto de fusão: 229-231°C (d).

Análise Elementar: Experimental: C, 34,61; H, 3,60 e N, 12,19 %.

Calculado: C, 34,53; H, 3,45 e N, 12,08 % para CoC₂₀N₆H₂₄S₄O₁₀.

IV: (KBr, cm⁻¹): 3426F (ν_{OH}); 3087f, 3062f, 3021f (ν_{CH}); 1584F, 1478m, 1436m, 1409m (ν_{CC/CN}); 1384F, 1314m (ν_{NO₃}); 802F, 711F (δ_{CH}).

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3070m (ν_{CH}); 1583m, 1542f (ν_{CC/CN}); 710f (δ_{CH}).

3.1.1.2 Síntese do perclorato de bis[(dissulfeto de di(4-piridila)(dimetilformamida)] cobalto(II), $\{[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (9**).**

O complexo (**9**) foi sintetizado conforme metodologia representada na Figura 72. Os dados analíticos sugerem uma proporção estequiométrica de (1:2:2)/(Co⁺²: 4-DPSS: ClO₄⁻).

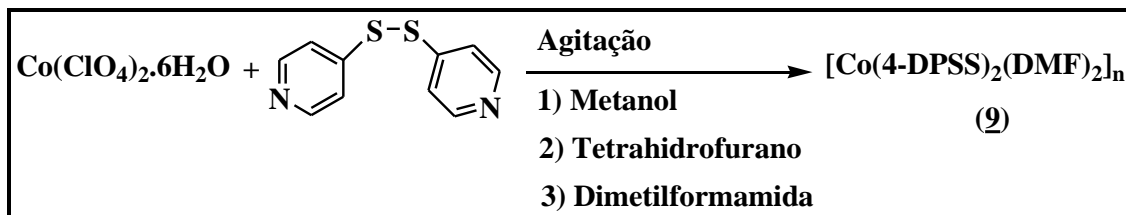


Figura 72 Representação esquemática da metodologia sintética de (**9**).

A uma solução metanólica contendo $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100 mg, 0,27 mmol) foram adicionados lentamente 5 mL de THF contendo 59 mg (0,27 mmol) do ligante DPSS sob agitação constante. Manteve-se a agitação por 2 horas e em seguida reduziu-se o volume no rotavapor. O produto obtido foi recristalizado em 5 mL de DMF e após 20 dias de repouso em temperatura ambiente, obtiveram-se 70 mg de cristais vermelhos quadrados apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X de monocristal, correspondendo a um rendimento de 40 %.

Ponto de fusão: 257 °C (d).

Análise Elementar: Experimental: C, 36,85; H, 3,25 e N, 9,89 %.

Calculado: C, 37,06; H, 3,43 e N, 9,95 % para $\text{Co}_2\text{C}_{52}\text{N}_{12}\text{H}_{58}\text{S}_8\text{Cl}_4\text{O}_{20}$.

IV (KBr, cm^{-1}): 3447 (ν_{OH}); 3087f, 3026f (ν_{CH}); 2931f (ν_{CH_3} , DMF); 1651F (ν_{CO} , DMF); 1587F, 1477m, 1409m ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1145m, 1117F, 1088F, 1058m (ν_{ClO_4}); 802F, 711F (δ_{CH}).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3077f (ν_{CH}); 2949f (ν_{CH_3} , DMF); 1589m, 1446m ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1196F, 1060f (ν_{ClO_4}), 717m (δ_{CH}); 624f) ($\delta_{\text{O-Cl-O}}$).

3.1.1.3 Síntese do perclorato de bis[(dissulfeto de di(4-piridila)(dimetilformamida)]manganês(II),



O complexo **(10)** foi obtido segundo o procedimento descrito abaixo. A Figura 73 representa esquematicamente a metodologia empregada, onde se observa a mesma proposta estrutural apresentada anteriormente para o composto **(9)**.

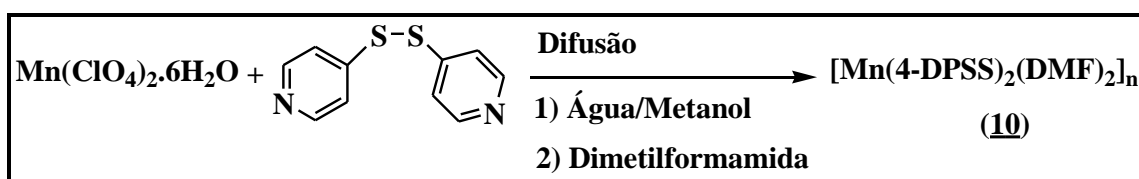


Figura 73- Representação esquemática da síntese de **(10)**.

Uma solução de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 mg, 0,11 mmol) em 3 mL de uma mistura (metanol:água/2:1) foi lentamente adicionada a uma solução de dimetilformamida (DMF) contendo o ligante dissulfeto de di(4-piridila) (24 mg, 0,11 mmol). A difusão foi mantida em repouso por 4 dias, e em seguida a solução foi filtrada, e novamente deixada em repouso. Somente após dois meses foram coletados 70 mg de cristais quadrados incolores os quais foram susceptíveis para determinação estrutural por difração de raios X de monocristal. Rendimento: 75 %.

Ponto de fusão: 238-240 °C (d).

Análise Elementar: Experimental: C, 36,84; H, 3,63; N, 10,46 %.

Calculado: C, 37,19; H, 3,48; N, 10,01 % para $\text{Mn}_2\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{N}_{12}\text{S}_8\text{Cl}_4\text{O}_{20}$.

IV (KBr, cm^{-1}): 3087f, 3059m (ν_{CH}); 2932f (ν_{CH_3} , DMF); 1654F (ν_{CO} , DMF); 1580F, 1478F, 1410F ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1145m, 1114F, 1086F, 1059m (ν_{ClO_4}); 800F, 710F (δ_{CH}); 628m ($\delta_{\text{O-Cl-O}}$),

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3070f (ν_{CH}); 2949m (ν_{CH_3} , DMF); 1587F, 1546f, 1487f, 1416f ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1102F, 1060m, 1014F (ν_{ClO_4}); 712m (δ_{CH}); 624f ($\delta_{\text{O-Cl-O}}$).

3.1.1.4 Síntese do di(isotiocianato)bis(dissulfeto de di(4-piridila))cobalto(II) $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2]_n$ (**11**).

O complexo (**11**) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito abaixo, o qual é representado esquematicamente na Figura 74.

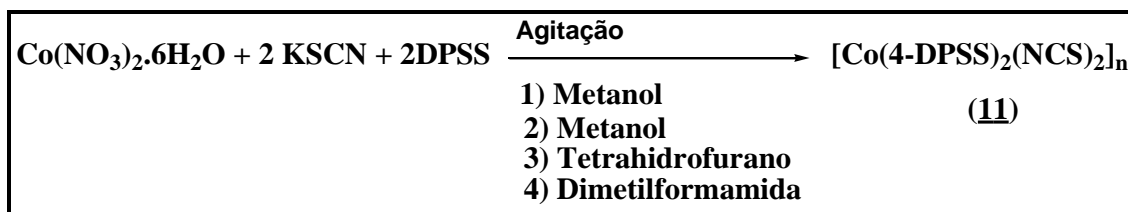


Figura 74 Metodologia de síntese adotada para a obtenção do complexo (**11**).

Solubizaram-se 50 mg (0,17 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 4 mL de metanol e acrescentaram-se 4 mL de solução metanólica contendo 34 mg (0,34 mmol) de KSCN. Nesse momento verificou-se uma nítida mudança de tonalidade da coloração da solução originalmente vermelha para roxo. Posteriormente, foram adicionados 76 mg (0,34 mmol) de DPSS previamente dissolvido em 7 mL de THF, resultando em imediata precipitação de um sólido rosa. A mistura foi mantida sob agitação constante em temperatura ambiente por 12 horas. Em seguida, o solvente foi removido sob vácuo e o sólido formado foi dissolvido em 20 mL de DMF resultando em uma solução de coloração azul, que foi mantida em repouso por um mês. Decorrido este período observou-se a formação de cristais de coloração vermelha com um rendimento de 35 % (41 mg).

Ponto de fusão: 230 °C (d).

Análise Elementar: Experimental: C, 43,20; H, 2,68; N, 13,40 %.

Calculado: C, 42,88; H, 2,60; N, 13,60 % para $\text{CoC}_{22}\text{N}_6\text{H}_{16}\text{S}_6$.

IV (KBr, cm^{-1}): 3092f, 3064f, 3023f (ν_{CH}); 2954f, 2923f, 2871f (ν_{CH_3} , DMF); 2068F (ν_{NCS}); 1674F (ν_{CO} , DMF); 1584F, 1482m, 1411m ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 815m (ν_{CS}); 711F (δ_{CH}).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3062f (ν_{CH}); 2070m (ν_{NCS}); 1584f ($\nu_{\text{CC/CN}}$).

Cabe ressaltar que o composto (**10**) pode ser recristalizado em DMSO, e notou-se que em ambos os casos o produto obtido apresenta as mesmas características com os mesmos parâmetros de refinamento da estrutura cristalina.

3.1.1.5 Síntese do di(isotiocianato)bis(dissulfeto de di(4-piridila)manganês(II) $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2]_n$ (**12**).

O complexo (**12**) foi sintetizado utilizando duas etapas, a primeira envolveu a obtenção do bloco construtor $[\text{Mn}(\text{DPSS})\text{Cl}_2]$ e a segunda consistiu na reação de deslocamento dos íons cloretos por ânions isotiocianato. A Figura 75 mostra um esquema geral do procedimento sintético adotado.

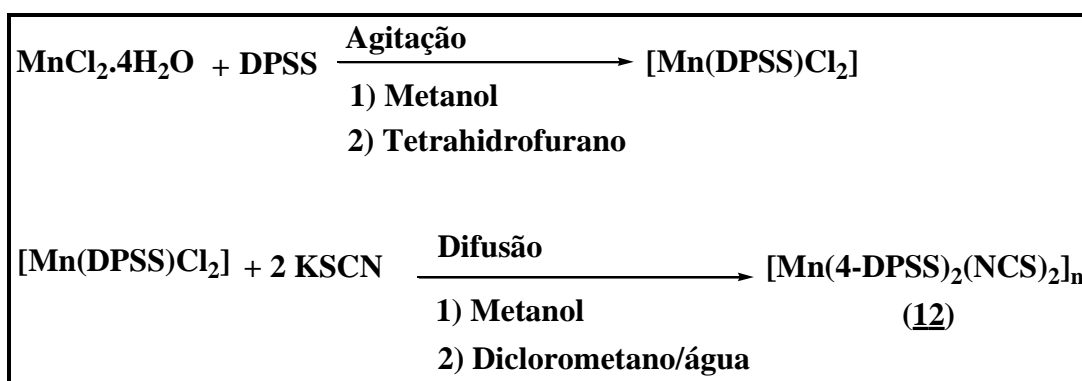


Figura 75 Representação do procedimento sintético adotado para a síntese de (**12**).

Em um balão solubilizou-se 60 mg (0,30 mmol) do $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 4 mL de metanol e a esta solução adicionam-se 4 mL de solução de THF contendo uma quantidade equimolar (66 mg) do ligante DPSS, verificando-se a imediata precipitação de um sólido branco. A reação foi mantida sob agitação constante por 12 h, e decorrido este tempo, parte do solvente foi removida sob vácuo, e o sólido obtido foi filtrado e lavado com acetona. Posteriormente a obtenção do bloco construtor de fórmula mínima $[\text{Mn}(\text{DPSS})\text{Cl}_2]$, solubilizou-se 40 mg do complexo em 12 mL de metanol. A solução obtida foi filtrada para um erlemeyer e em seguida foram adicionados, por difusão, 22 mg (0,23 mmol) de KSCN previamente solubilizado em uma mistura diclorometano:água/2:1, resultando em uma solução incolor.

Após 15 dias verificou-se a formação de cristais incolores em forma de agulhas correspondendo a um rendimento de 75 % (53 mg).

Ponto de fusão: 229-230 °C (d).

Análise Elementar: Experimental: C, 43,44; H, 2,66 e N, 13,02 %.

Calculado: C, 43,20; H, 2,62 e N, 13,74 % para $\text{MnC}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}_6$.

IV (KBr, cm^{-1}): 3439F (ν_{OH}); 3080f, 3053f, 3027f (ν_{CH}); 2071m, 2043F (ν_{NCS}); 1584F, 1481m, 1411f ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 804m (ν_{CS}); 707F (δ_{CH}).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3059F (ν_{CH}); 2060F, 2035F (ν_{NCS}); 1581F, 1481m ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 803m (ν_{CS}); 703F (δ_{CH}).

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 Caracterização do nitrato de bis(μ -dissulfeto de di(4-piridila)) aquanitratocobalto(II) triidratado $\{[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**).

O composto polimérico (**8**) foi sintetizado segundo a metodologia descrita na seção 3.1.1, em uma reação *in situ* entre $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 4-DPSS. Os resultados analíticos indicam a formação de um composto de estequiometria (1:2)/(Co^{+2} :4-DPSS), sendo que a formulação proposta é corroborada pelos resultados de análise térmica, não obedecendo a estequiometria utilizada no procedimento sintético.

A curva TG para o complexo (**8**) é apresentada na Figura 76. Verifica-se na curva que a primeira perda de massa associada à desidratação do composto ocorre em uma região de baixa temperatura (25-57°C) indicando a saída de três moles de água de hidratação e 0,5 mol de água de coordenação (observado, 10,00 %, calculado, 9,06 %).

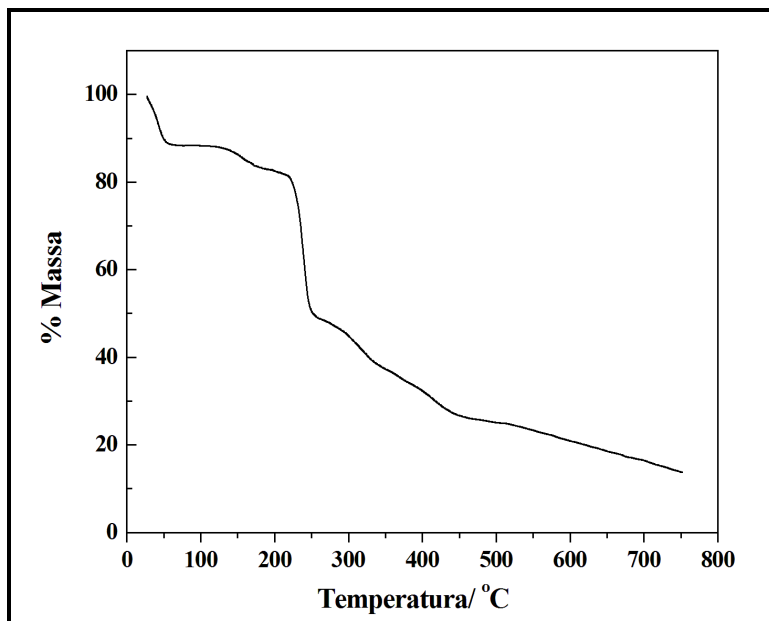


Figura 76 Curva TG observada no composto (8).

Após a primeira perda de massa observa-se uma estabilidade térmica até 115°C, e após esta temperatura até 190°C ocorre uma segunda perda, a qual corresponde a 0,5 mol da molécula de água de coordenação e a decomposição do ânion nitrato em NO (observado, 5,50 %, calculado, 5,46 %). A perda de um mol de NO₃, O₂ e dois fragmentos piridínicos do ligante 4-DPSS é observada na faixa de temperatura 190-260°C (observado, 35,79 %, calculado, 35,06 %). Acima de 260°C, três etapas consecutivas de perda de massa são observadas, as quais podem ser atribuídas à saída de enxofre e o segundo ligante 4-DPSS (observado, 36,63%, calculado, 36,23 %). A uma temperatura de 750°C, observa-se uma massa residual de 12,08 % a qual pode ser equivalente a CoS (observado, 12,08 %, calculado, 13,08%).

A curva DTA para o referido complexo é apresentada na Figura 77 onde se observa um evento endotérmico em 48°C atribuído às etapas de desidratação discutidas na curva termogravimétrica e outro evento endotérmico seguido de um exotérmico em torno de 245°C associado à termodecomposição do composto, sendo este perfil característico de compostos que contém ânions nitrato como contra-íon. Estes resultados de termoanálise estão consistentes com os dados cristalográficos de difração de raios X.

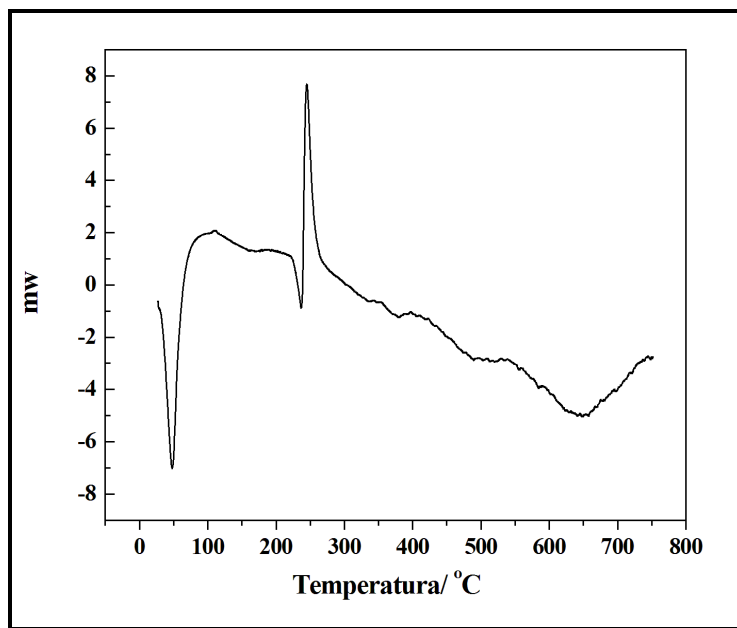


Figura 77 Curva DTA do composto **(8)**.

O espectro na região do infravermelho do ligante 4-DPSS livre mostra fortes bandas na região de $1570\text{-}1414\text{ cm}^{-1}$, devido aos modos de estiramento ($\nu_{\text{C-C/N}}$) dos anéis piridínicos. O deslocamento da principal banda de absorção em 1570 cm^{-1} para maiores números de onda, em 1584 cm^{-1} no complexo **(8)**, é atribuído à coordenação dos nitrogênios piridínicos ao centro metálico, como já observado nos complexos descritos anteriormente. Bandas de absorção características de forte intensidade em 1384 e 1314 cm^{-1} foram observadas também no espectro de infravermelho do composto **(8)**, em função da presença do ânion nitrato. O espectro Raman reforça os resultados referentes a coordenação dos nitrogênios piridínicos ao centro metálico pela presença da banda em 1584 cm^{-1} bem como outras bandas referentes ao anel piridínico. A Figura 78 exibe as Figuras dos espectros vibracionais (IV e Raman) para o referido composto.

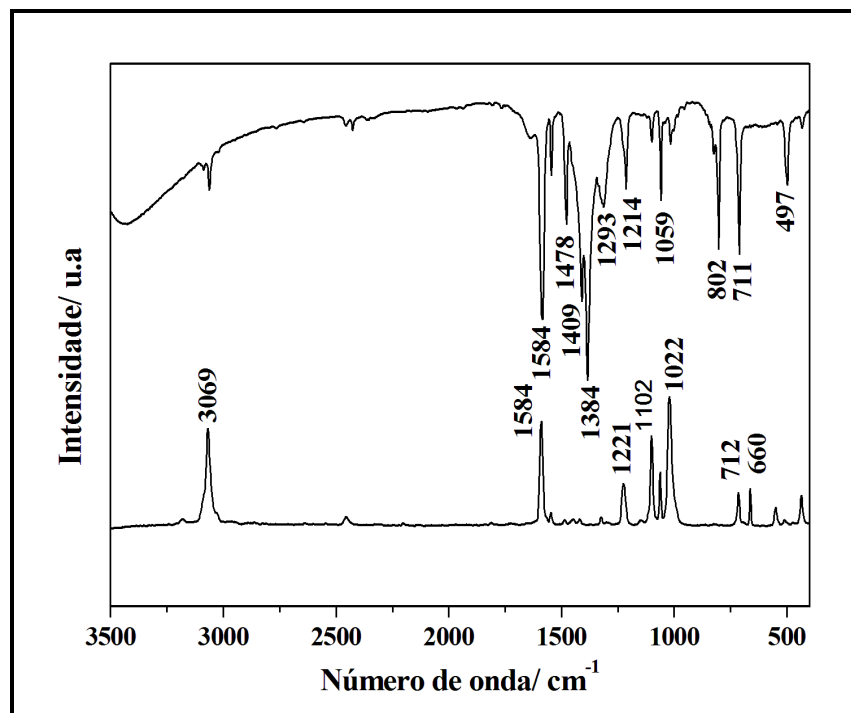


Figura 78 Espectros vibracionais de IV e Raman para o complexo **(8)**.

A estrutura cristalina do complexo **(8)** foi determinada por difração de raios X de monocristal, sendo que, os principais parâmetros cristalográficos, bem como as informações relativas à coleta de dados e refinamento da estrutura são apresentados na Tabela 17. A Figura 79 exibe uma representação ORTEP da esfera de coordenação do complexo **(8)**.

Tabela 17 Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de **(8)**.

Fórmula Molecular	CoC ₂₀ H ₂₄ N ₆ S ₄ O ₁₀
Massa Molecular/ g.mol ⁻¹	695.92
Cor	Laranja
Sistema Cristalino	Monoclínico
Número de fórmulas elementares (Z)	8
Grupo espacial	C2/c
Dimensões da célula unitária	
<i>a</i> /Å	28,214(6)
<i>b</i> /Å	20,520(4)
<i>c</i> /Å	10,628(2)
β /°	111,99(3)
Volume da célula unitária/ Å ³	5705(2)
Temperatura/ K	293(2)
Radiação utilizada (λ / MoK α /Å)	0,71073
Reflexões Totais/ Únicas	40466/6518
Reflexões com ($I > 2\sigma(I)$)/ Parâmetros	2721/434
Índice R Final [$I > 2\sigma(I)$] ^a / R _w ^b (total)	0,0819/0,2868
S ^c	1,013

^aR = $\sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$. ^bR_w = $\{[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_0^2)^2\}^{1/2}$; onde $w = [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2]^{-1}$, $a = 1 \times 10^{-1}$ e $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$. ^cS = $\{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$.

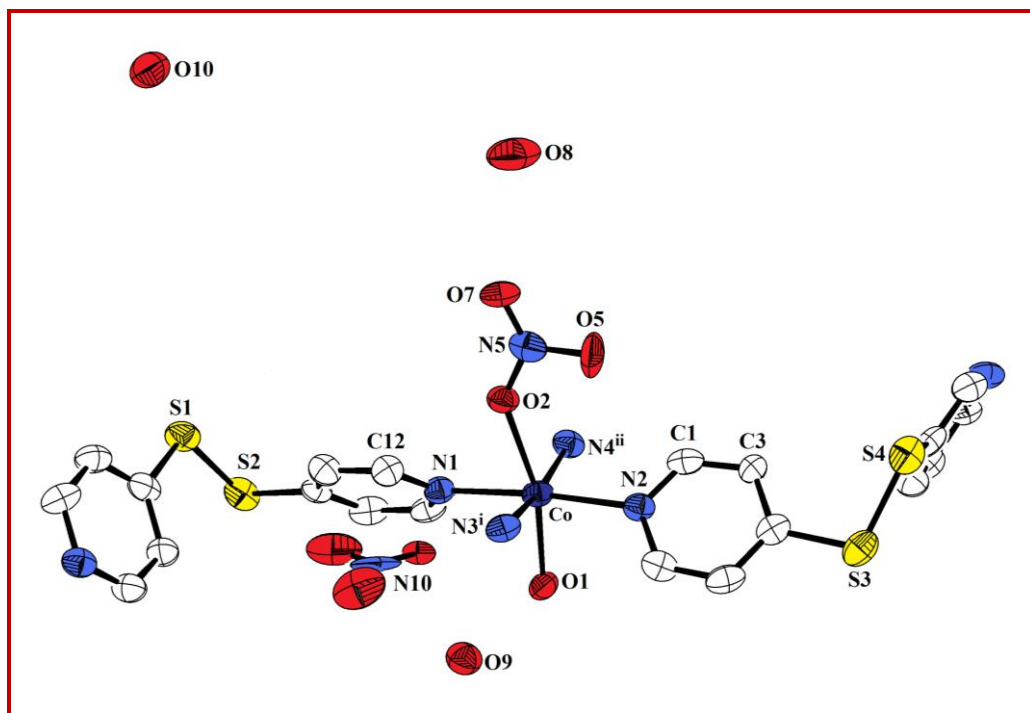


Figura 79 Representação ORTEP da estrutura molecular do composto **(8)**. Átomos de hidrogênio foram omitidos por claridade. Códigos de simetria: (i): $x, y, -1+z$, (ii): $x, y, 1+z$.

A esfera de coordenação do cobalto em **(8)** adota uma geometria octaédrica distorcida, coordenado a quatro átomos de nitrogênio de dois ligantes 4-DPSS, bem como a dois átomos de oxigênio, sendo um proveniente de um ligante *aqua* e o outro de um ânion nitrato, o qual se encontra coordenado de forma monodentada. Adicionalmente, existem três moléculas de água de cristalização na rede cristalina. Ressalta-se que os átomos de nitrogênio do ligante nitrogenado ocupam as posições equatoriais, enquanto os átomos de oxigênio estão dispostos nas posições axiais do octaedro $[\text{CoN}_4\text{O}_2]$. A Tabela 18 lista as principais distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados para o referido composto.

Tabela 18 Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **(8)**.

Distâncias		Ângulos	
Co1-O1	2,059(5)	N1-Co1-N2	174,2(2)
Co1-N1	2,157(7)	N3 ⁱ -Co1-N4 ⁱⁱ	169,3(4)
Co1-N2	2,150(7)	N2-Co1-N3 ⁱ	88,2(3)
Co1-N3 ⁱ	2,172(7)	O1-Co1-O2	164,6(4)
Co1-N4 ⁱⁱ	2,165(7)	N1-Co1-N4 ⁱⁱ	88,1(3)
Co1-O2	2,150(11)	N1-Co1-O2	78,5(4)
S1-S2	2,019(4)	N1-Co1-O1	86,8(2)
C2-C4	1,359(12)	N4 ⁱⁱ -Co1-O2	88,6(4)
N2-C2	1,352(10)	C5-S3-S4	104,2(3)
S3-C5	1,771(9)	N1-C12-C13	125,4(8)

As distâncias Co-N1 2,157(7) Å e Co-N2 2,150(7) Å são menores do que as distâncias correspondentes do plano basal, Co-N3 2,172(7) Å e Co-N4 2,165(7) Å. Já as distâncias Co-O(água) e Co-O(nitrato) são 2,059(5) e 2,150(11) Å respectivamente, e são em média menores do que as distâncias Co-N, caracterizando um ambiente octaédrico tetragonalmente comprimido.

A natureza polimérica de **(8)** foi revelada através da conexão dos sítios metálicos por meio de dois ligantes dissulfeto de di(4-piridila) (4-DPSS). Os ligantes atuam em ponte dupla entre os centros metálicos formando uma cadeia polimérica 1-D romboidal quiral, uma vez que ambos os ligantes apresentam apenas uma das formas enantioméricas, formando cadeias do tipo -P-(M)-P-(M)-P- ou -M-(M)-M-(M)-M- que se estendem ao longo do eixo cristalográfico *c*. Uma representação apropriada da cadeia polimérica 1-D em **(8)** pode ser visualizada pela Figura 80.

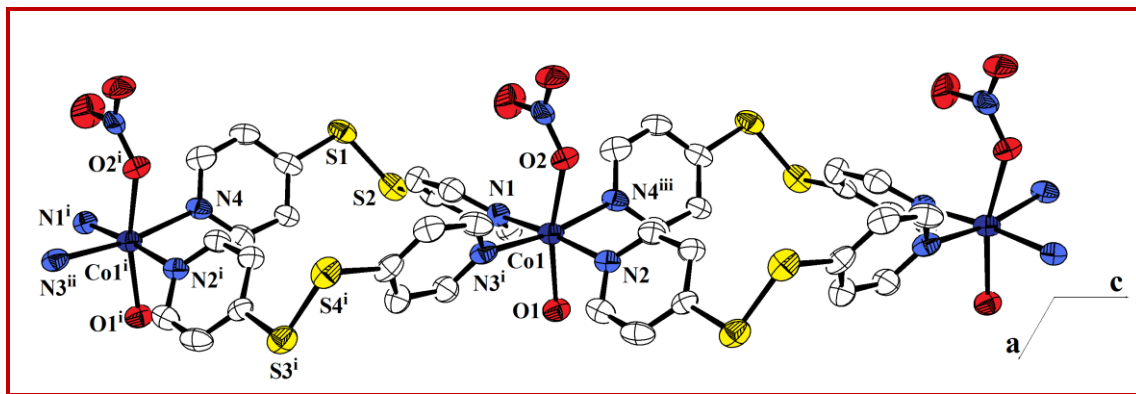


Figura 80 Visão da cadeia polimérica 1-D quiral para o composto **(8)** ao longo do eixo cristalográfico *b*. Átomos de hidrogênio e ânions nitrato não coordenados foram omitidos para maior clareza. Códigos de simetria utilizados para gerar alguns átomos: (i): $x, y, -1+z$, (ii): $x, y, -2 + z$, (iii): $x, y, 1+z$.

Como mostra a Figura 80, a cadeia polimérica unidimensional de **(8)** é formada por nós $\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ e ligantes 4-DPSS que apresentam apenas uma das formas enantioméricas (P ou M), onde a separação $\text{Co}\cdots\text{Co}$ é $10,6(4)$ Å. Adicionalmente, as distâncias S-S e os ângulos de torção C-S-S-C dos ligantes 4-DPSS no complexo são $2,019(4)/2,027(4)$ Å e $-89,4(4)/-89,3(4)^\circ$, respectivamente.

Não obstante, o aspecto mais notável da estrutura do polímero $\{[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(8)**, é que pode-se contemplar além da interação metal-ligante (Co-N), responsável pela formação do arranjo 1-D ao longo da direção cristalográfica *c*, outras interações do tipo ligações de hidrogênio. Normalmente, tais interações são mais fracas que aquelas de coordenação, porém como no presente caso, exercem um papel fundamental no estabelecimento de redes poliméricas multidimensionais no estado sólido.

Neste sentido, como apropriadamente mostrado na Figura 81 as cadeias poliméricas 1-D estão conectadas através de ligações de hidrogênio cooperativas envolvendo os átomos de oxigênio O1, O9, O10 e O8 de moléculas de água coordenadas e livres na rede e o átomo O7 de ânions nitrato coordenados, formando um arranjo supramolecular bidimensional (2-D) que se estende ao longo do eixo cristalográfico *a*.

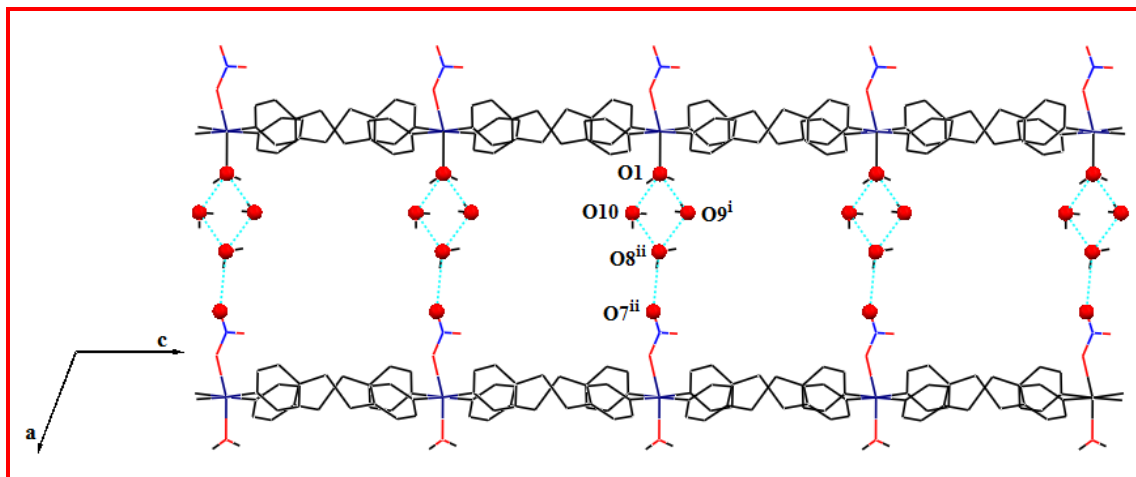


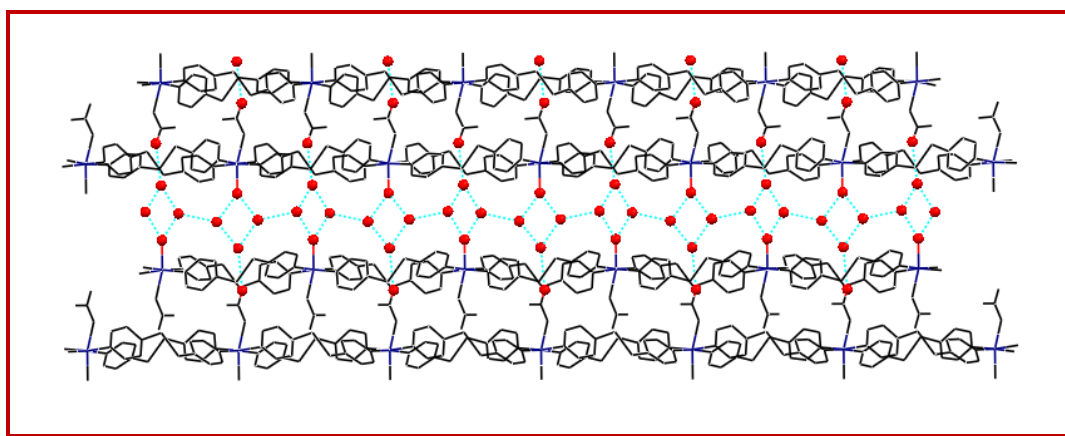
Figura 81 Extensão da rede 2-D por ligação de hidrogênio ao longo do eixo cristalográfico *a* para o composto **(8)**. Os átomos de oxigênio envolvidos nas ligações de hidrogênio estão representados em ball e stick. Átomos de hidrogênio dos ligantes 4-DPSS coordenados foram omitidos por clareza. Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$, (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$.

De fato, cada átomo de O1 coordenado ao metal, proveniente de ligantes *aqua*, forma ligações de hidrogênio com duas outras moléculas de água não coordenadas presentes na rede cristalina de **(8)**. Nas referidas ligações de hidrogênio, as separações entre os átomos de oxigênio (O1...O9) e (O1...O10) são significativamente inferiores à soma dos raios de van der Waals, ($R_{vdwO} = 3,07 \text{ \AA}$) [100-101] exibindo os valores de 2,770(9) e 2,749(9) \AA , respectivamente. Adicionalmente, as supracitadas moléculas de água não coordenadas encontram-se envolvidas em ligações de hidrogênio (O9...O8 e O10...O8) com outra molécula de água de cristalização. Nesse caso, as separações entre os átomos de oxigênio d(O9...O8) de 2,746(11) e d(O10...O8) de 2,770(9) \AA são em média aproximadamente 10 % menor que a soma dos raios de van der Waals das espécies envolvidas. Finalmente, a conexão com a outra cadeia fornecendo um arranjo bidimensional ocorre entre o átomo O8 da molécula de água livre e um átomo de oxigênio O7 do ânion nitrato coordenado de modo monodentado, correspondendo a uma distância com valor de 2,960(18) \AA , e conseqüentemente, uma distância H6...O7 mais longa, da ordem de 2,13 \AA . O conjunto de distâncias e ângulos observados nas ligações de hidrogênio em **(8)** é apresentado na Tabela 19.

Tabela 19 Principais parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio em **(8)**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Códigos de Simetria
O1-H22...O9	0,8200	2,0900	2,770(9)	140,0	x,y,z
O1-H23...O10 ⁱ	0,8300	2,0500	2,749(9)	141,0	1/2-x, 1/2-y, 1-z
O10-H29...O8 ⁱⁱ	0,9500	1,9600	2,746(11)	139,0	-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
O8-H6...O7 ⁱⁱ	0,8400	2,1300	2,960(18)	169,7	-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
O9-H26...O10C ⁱⁱⁱ	0,8500	1,9300	2,715(15)	153,0	1-x, y, 1.5-z
C2-H2...O10C ⁱ	0,9300	2,5600	3,310(15)	138,0	1/2-x, 1/2-y, 1-z
C4-H4...O10A ^{iv}	0,9300	2,5800	3,38(2)	144,0	-1/2+x, 1/2+y, z

Torna-se importante destacar que as redes poliméricas 2-D estão conectadas entre si por ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio (O9...O9) e (O10...O10), como pode se observar pela Figura 82.

**Figura 82** Visão de duas redes poliméricas 2-D conectadas por ligações de hidrogênio presentes no composto **(8)**.

A conexão entre duas folhas bi-dimensionais foi observada por ligações de hidrogênio clássicas (via o átomo de oxigênio O10C de íons nitrato não coordenados e o átomo de oxigênio O9 das moléculas de água de cristalização), bem como por fracas ligações de

hidrogênio não clássicas (CH...O), resultando assim em um arranjo supramolecular tri-dimensional. Os parâmetros referentes a essas ligações de hidrogênio foram listados na Tabela 19.

O espectro de EPR para o composto $\{[\text{Co}(4\text{-DPSS})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**) foi medido a 10 K com uma frequência de microondas de 9,39 GHz. O íon de Co^{II} ($3d^7$) tem três elétrons desemparelhados em estado de spin alto ($S= 3/2$) e forma um estado ^4F em simetria octaédrica. Este estado está relacionado com a interação spin-órbita e desvios da simetria regular. O spin Hamiltoniano que descreve o estado de Co^{II} é usualmente interpretado como:

$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{SgB} + \mathbf{SDS} + \mathbf{SAI}$$

O primeiro termo denota a interação Zeeman eletrônica, o segundo a interação da estrutura fina eletrônica e o terceiro a interação hiperfina. Em geral, a interação Zeeman nuclear pode ser omitida (Abragam e Bleaney, 1986). Para acoplamentos em campos mais baixos podem ser esperadas três transições permitidas entre os estados de spin m_s $+3/2 \rightarrow +1/2$, $+1/2 \rightarrow -1/2$ e $-1/2 \rightarrow -3/2$. Este é geralmente observado no caso de complexos de cobalto tetraédricos. No entanto, para Co^{II} em ambientes octaédricos, o acoplamento em campo baixo é muito largo devido aos estados de excitação, resultando em uma única transição entre $m_s +1/2 \rightarrow -1/2$, com alto valor de g anisotrópico.

A Figura 83 mostra o espectro de EPR experimental (linha sólida) e calculado (linha tracejada) para o referido composto, medido a baixa temperatura devido aos tempos de relaxação. O espectro foi calculado considerando um único tipo de íon de Co^{II} , onde os parâmetros do tensor g encontrados foram: $g_1= 6,21$; $g_2= 4,80$ e $g_3= 2,25$ e um valor de $g_{\text{médio}}= 4,42$. O comprimento da largura da linha (38 mT) está em acordo com dois diferentes íons de cobalto mas que são muito similares, estando em acordo com a difração de raios X, onde somente um sítio de cobalto foi identificado, embora, a estrutura cristalina apresenta um valor alto de Z ($Z=8$).

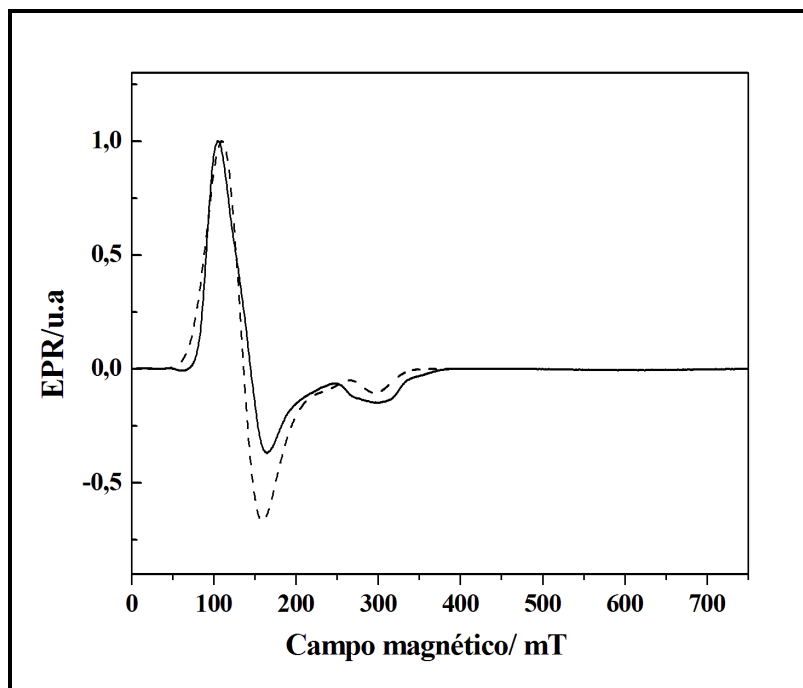


Figura 83 (—) Resultado do espectro de EPR realizado para o composto **(8)**. (----) Simulação do espectro.

3.2.2 Caracterizações do perclorato de tetraquis[(dissulfeto de di(4-piridila)(dimetilformamida)]dicobalto(II), composto **(9)** e dimanganês(II), composto **(10)**.

As reações do ligante dissulfeto de di(4-piridila) com os íons de fórmula geral MX_2 ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ e Mn^{II} , $\text{X} = \text{ClO}_4^-$), produziram após recristalização em DMF, os compostos **(9)** e **(10)**, como descrito, detalhadamente, na seção 3.1.1 Os resultados analíticos concordam com a formulação $(1:2:2/(\text{M}^{+2}/4\text{-DPSS/DMF})$ para ambos os complexos de cobalto(II) e manganês(II).

Em ambas as curvas termogravimétricas dos compostos **(9)** e **(10)**, pode-se observar uma estabilidade térmica até 200 °C, indicando a ausência de solventes na rede cristalina, como ilustrado na Figura 84.

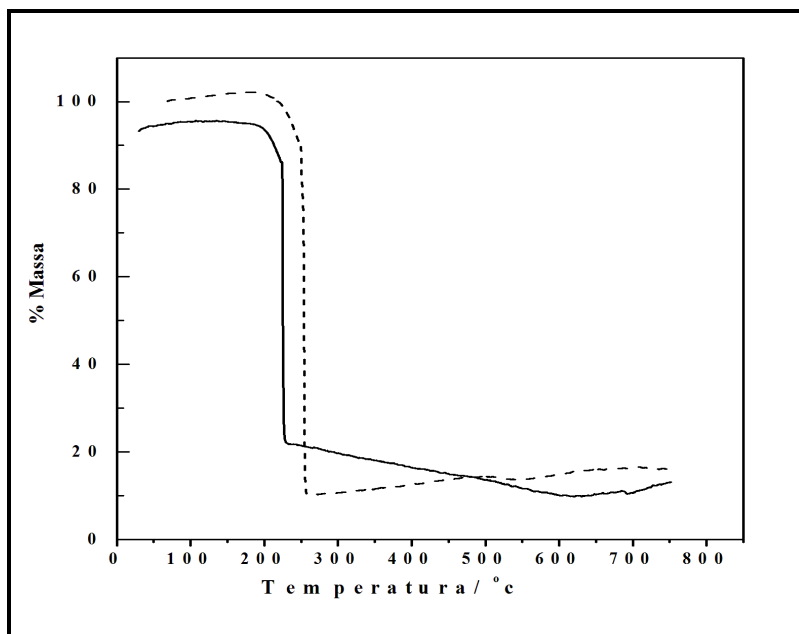


Figura 84 Curvas Termogravimétricas para os compostos: (—) **(9)** e (----) **(10)**.

Na faixa de temperatura de 200-237°C observa-se uma queda brusca e rápida de perda de massa em ambos os complexos, correspondente à decomposição dos complexos com a saída de quatro moles de DMF coordenadas, quatro moles do ligantes 4-DPSS e dois ânions perclorato totalizando uma perda de 81,32 % (observado, 84,35 %). Não foi possível calcular a massa final do resíduo em virtude do comportamento explosivo do ânion perclorato.

As curvas DTA acompanham os resultados termogravimétricos (Figura 85), onde pode-se observar um pico endotérmico de baixa intensidade em 209°C para **(9)** e 217°C para **(10)**, correspondendo à saída das moléculas de DMF. Logo em seguida, verifica-se um pico extremamente exotérmico em 228°C para o composto **(9)** e em 220°C para o composto **(10)**, atribuídos à decomposição dos mesmos. A alta energia envolvida nesse evento é explicada pelo comportamento explosivo devido à presença do ânion perclorato.

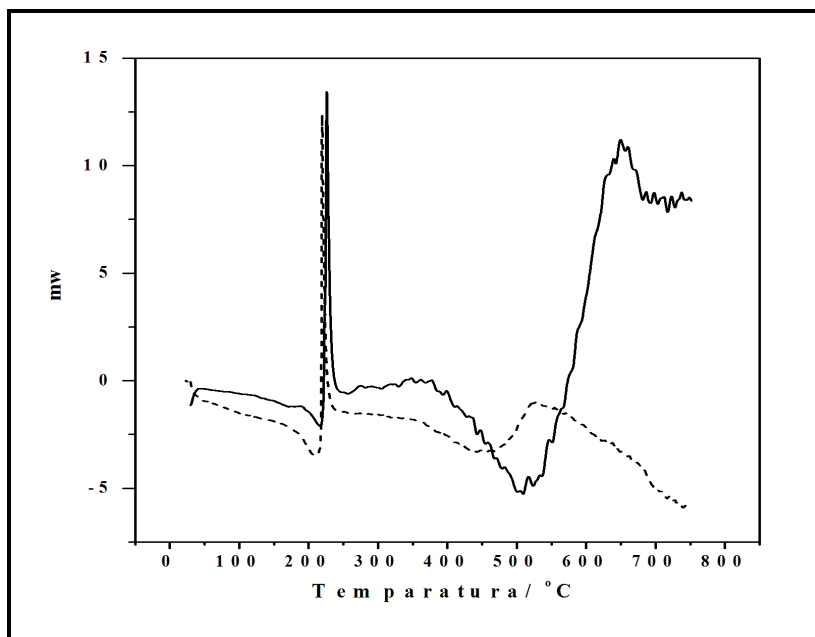


Figura 85 Curvas DTA para os compostos: (—) **(9)** e (----) **(10)**.

Os espectros na região do infravermelho dos compostos **(9)** e **(10)** apresentam absorções características referentes aos estiramentos $\nu_{CC/CN}$ dos anéis piridilas dos ligantes nitrogenados. Estas bandas apresentam-se deslocadas em relação às correspondentes dos ligantes livres, para 1587 cm^{-1} em **(9)** e 1580 cm^{-1} em **(10)**, condizente e amplamente discutido neste trabalho, com a coordenação dos nitrogênios piridínicos ao centro metálico. Adicionalmente, foram observadas fortes bandas de absorção na região de frequência de $1142\text{-}1058\text{ cm}^{-1}$, pela presença de ânions perclorato não coordenados, bem como, uma banda de alta intensidade em 1650 cm^{-1} atribuída ao estiramento ν_{CO} de moléculas de DMF coordenadas (Tzeng, Yeh *et al.*, 2009). Os espectros Raman dos compostos dão suporte para estas conclusões, como mostra a Figura 86 para o complexo **(9)**. O perfil espectral do composto **(10)** é o mesmo exibido pelo composto **(9)**.

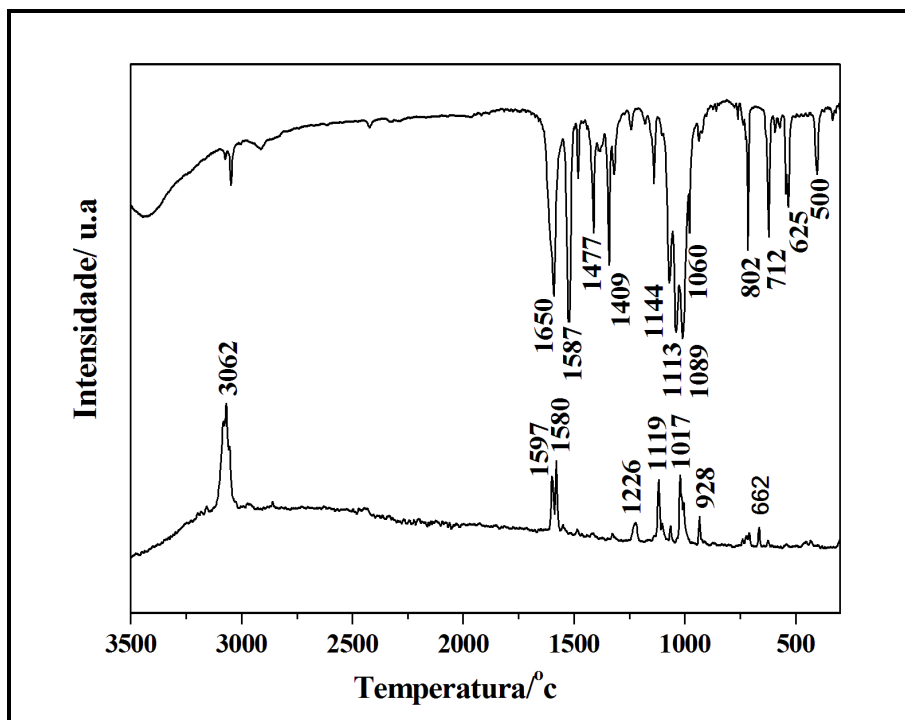


Figura 86 Espectros Vibracionais (IV e Raman) para o composto **(9)**.

A banda vibracional referente ao estiramento $\nu_{CC/CN}$ do anel piridínico em torno de 1580 cm^{-1} , também está presente nos espectros Raman de ambos os compostos, reforçando a idéia da coordenação dos ligantes ao centro metálico, pelos átomos de nitrogênio piridínicos. Outras bandas Raman têm sido atribuídas e são características da presença de moléculas de DMF ($\nu_{CH,alif.}$) bem como dos ânions perclorato (ν_{Cl-O}) nas estruturas de **(9)** e **(10)**.

Como descrito nas seções **3.1.2** e **3.1.3**, monocristais apropriados para determinação estrutural por difração de raios X foram obtidos, onde os dados estruturais obtidos confirmaram os resultados anteriormente discutidos.

A Tabela 20 apresenta os principais parâmetros cristalográficos e informações técnicas relativas à coleta dos dados e refinamento da estrutura dos complexos **(9)** e **(10)**.

Tabela 20 Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento das estruturas dos compostos **(9)** e **(10)**.

Composto	(9)	(10)
Fórmula Molecular	$\text{Co}_2\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{S}_8\text{Cl}_4\text{O}_{16}$	$\text{Mn}_2\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{N}_{12}\text{S}_8\text{Cl}_4\text{O}_{20}$
Massa molecular/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1687,31	1679,26
Cor	vermelho	incolor
Temperatura/K	293	293
Radiação utilizada/ $\lambda(\text{MoK}\alpha)/\text{Å}$	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2/n	P2/n
Parâmetros de cela	a= 18,430(4) Å b= 10,624(2) Å c= 18,663(4) Å $\beta= 93,99(3)^\circ$	a= 18,402(4) Å b= 10,637(2) Å c= 18,641(4) Å $\beta= 94,24(3)^\circ$
Volume da cela unitária/ Å^3	3645,3(13)	3639,0(13)
Z	2	2
Densidade calculada/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,537	1,533
Coeficiente de absorção/ $\mu\cdot\text{cm}^{-1}$	0,906	0,798
F(000)	1728	1720
Reflexões coletadas/ Únicas	38733/6336	47585/6385
Reflexões observadas/ Parâmetros	4137/431	3564/488

Índice R Final [$I > 2\sigma(I)$] ^a ;	R1= 0,0619	R1= 0,0614
Rw ^b (total)	wR2= 0,1580	wR2= 0,1369
S ^c	1,065	1,031

^a $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$. ^b $R_w = \{ [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_0^2)^2 \}^{1/2}$; onde $w = [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2]^{-1}$, $a = 1 \times 10^{-1}$ e $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$. ^c $S = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$.

Analisando a Tabela 20 verifica-se que os compostos são isoestruturais, e que a estrutura cristalina dos complexos **(9)** e **(10)** apresentada na Figura 87, é constituída de dois fragmentos mononucleares $[M(C_{10}H_8N_2S_2)_2(OCHN(CH_3)_2)_2]_n$ e dois contra-íons perclorato.

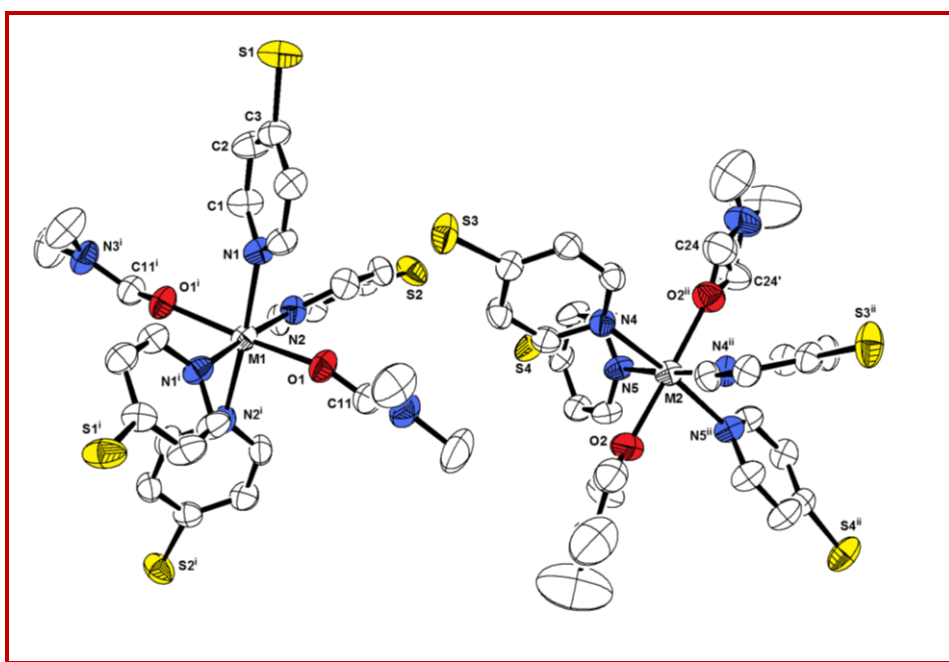


Figura 87 Representação ORTEP da estrutura cristalina e molecular para os complexos $[M(C_{10}H_8N_2S_2)_2(OCHN(CH_3)_2)_2]_n$ (M1 e M2= Co^{II} para composto **(9)** e (M1 e M2= Mn^{II} para o composto **(10)**). Átomos de hidrogênio e ânions perclorato foram omitidos por claridade. Códigos de Simetria: (i): $\frac{1}{2} - x, y, 2.5 - z$, (ii): $\frac{1}{2} - x, y, 1.5 - z$.

Os dois íons metálicos (Co^{II} ou Mn^{II}), cristalograficamente independentes, são hexacoordenados com a mesma geometria octaédrica distorcida. Os íons metálicos estão coordenados a quatro átomos de nitrogênio piridínicos de dois ligantes dissulfeto de

di(4-piridila) no plano basal bem como a dois átomos de oxigênio de duas moléculas de dimetilformamida ocupando as posições axiais.

As principais distâncias e ângulos de ligação selecionados para os complexos em estudo são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para os complexos $[M(C_{10}H_8N_2S_2)_2(OCHN(CH_3)_2)_2]_n$ (M1 ou M2= Co^{II}, **(9)** e M1 ou M2= Mn^{II}, **(10)**).

	(9)	(10)
<i>Distâncias de ligação (Å)</i>		
M1-O1	2,099(3)	2,153(3)
M1-N1	2,158(4)	2,243(4)
M1-N2	2,165(4)	2,273(4)
N1-C1	1,323(5)	1,325(8)
C1-C2	1,371(6)	1,379(9)
S1-S2	2,027(2)	2,008(2)
S1-C3	1,763(5)	1,765(6)
M2-O2	2,101(4)	2,150(5)
M2-N4	2,169(4)	2,253(4)
M2-N5	2,173(4)	2,264(4)
N4-C14	1,362(6)	1,327(6)
C15-C16	1,363(6)	1,383(8)
S3-S4	2,030(2)	2,014(2)
S3-C16	1,789(5)	1,760(5)

Ângulos de ligação (°)

O1-M1-O1 ⁱ	168,3(2)	168,3(2)
O1-M1-N1	87,14(15)	96,83(13)
O1-M1-N1	84,73(15)	91,35(13)
N1-M1-N1 ⁱ	91,8(2)	92,66(19)
O1-M1-N2	91,07(15)	84,83(14)
N1-M1-N2 ⁱ	175,75(15)	176,13(14)
N1-M1-N2	88,66(16)	88,23(14)
C3-S1-S2	105,10(19)	105,41(18)
C8-S2-S1	105,77(19)	105,07(18)
O2-M2-O2 ⁱⁱ	173,5(2)	174,1(3)
O2-M2-N4	86,24(16)	95,36(17)
O2-M2-N4 ⁱⁱ	89,20(16)	85,93(16)
N4-M2-N4 ⁱⁱ	91,1(2)	91,7(2)
N4-M2-N5 ⁱⁱ	174,64(16)	174,69(14)
N4-M2-N5	89,10(15)	88,89(14)
O2-M2-N5	88,40(16)	85,93(17)
O2-M2-N5 ⁱⁱ	96,16(16)	89,93(17)
C16-S3-S4	106,09(19)	105,64(17)

Pode-se verificar pela Tabela 21, que as distâncias de ligação Co1-N (2,158(4) e 2,165(4) Å) e Co2-N (2,169(4) e 2,173(4) Å) são menores do que as distâncias de ligação Mn1-N (2,243(4) e 2,273(4) Å) e Mn2-N (2,253(4) e 2,264(4) Å) em virtude dos respectivos raios iônicos dos centros metálicos (Mn^{II}, 0,83 e Co^{II}, 0,65 Å). Adicionalmente, as distâncias M-N são notavelmente maiores do que as correspondentes distâncias de ligação M-O, das

moléculas de DMF, sendo 2,099(3) e 2,101(4) Å para **(9)** e 2,153(3) e 2,150(5) Å para **(10)**, indicando um ambiente octaédrico distorcido em torno dos centros metálicos.

As distâncias M-N(Py) (Tabela 21) são próximas àquelas encontradas para uma série de polímeros de coordenação contendo o espaçador 4-DPSS (Horikoshi e Mikuriya, 2005) exceto para o complexo $\{[\text{Cu}(\text{bpds})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})\}_n$ reportado na literatura (Manna, Ribas *et al.*, 2007). As distâncias M-N nos compostos **(9)** e **(10)** são significativamente maiores do que as distâncias encontradas no complexo de Cu^{II} da literatura (Cu-N(1), 2,031(5); Cu-N(2)= 2,025(5) Å), e ainda notavelmente menores do que as observadas em outros complexos tais como $[\text{Ag}(4\text{-PDS})_2(\text{ClO}_4)]$ (Ag-N(1), 2,318(2); Ag-Nⁱ(2), 2,282(2) Å) (Horikoshi, Mochida *et al.*, 2002) e $[\text{Cd}(\text{dpds})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cd(1)-N(1)= 2,373(3); Cd(1)-N(2)= 2,349(3) Å) (Aragoni, Arca *et al.*, 2007), sendo 4-pds, bpds e dpds= dissulfeto de di(4-piridila).

Dois átomos de carbono de moléculas de DMF estão desordenados, sendo que a desordem nos átomos de carbono (C24 e C24') pode ser visualizada na Figura 87, com uma distribuição ocupacional de 70 e 30 %, respectivamente. Os ângulos de ligação *trans* N1-Co1-N2 e N4-Co2-N5 são 175,75(15) e 174,64(16)°, caracterizando uma geometria octaédrica distorcida, enquanto os ângulos de ligação *cis* N-Co1-N variam de 88,66(16) to 91,8(2)° e N-Co2-N de 89,10(15) to 91,2(2)°, ligeiramente desviados do valor ideal. Os ângulos de torção C-S-S-C formados pela porção dissulfeto são 85,7(8); 84,7(0)° para **(9)** e -85,1(2); 84,5(3)° para **(10)**, respectivamente. Esses valores estão próximos aos de outros dissulfetos descritos na literatura (de 83,8(6) to 95,5(8)°) (Ghosh, Ghoshal *et al.*, 2006; Manna, Ghosh *et al.*, 2006). Os comprimentos da ligação S-S são 2,027(3)/2,029(9) Å e 2,008(2)/2,015(2) Å para os complexos **(9)** e **(10)** respectivamente. A partir desses valores podemos ver que os ligantes 4-DPSS mantêm suas conformações características apesar da diferença entre os centros metálicos.

As estruturas de **(9)** e **(10)** são baseadas em cadeias catiônicas poliméricas unidimensionais $[\text{M}(4\text{-DPSS})_2(\text{DMF})_2]_n^{+2}$, como ilustra a Figura 88.

Ambas as separações $M \cdots M$ encontradas entre os centros de Co^{II} para **(9)** e Mn^{II} para **(10)** na cadeia molecular separada pelo ligante nitrogenado em ponte foi de 10.6(4) Å. Estas distâncias podem variar dependendo da coordenação aos diferentes íons metálicos bem como da conformação adotada pelo ligante 4-DPSS. Em muitos casos o ligante dissulfeto de di(4-piridila) coordenado ao metal em ponte dupla apresenta uma distância $M \cdots M$ menor do que quando está coordenado em uma ponte simples, considerando o mesmo centro metálico, como por exemplo: $d(\text{Cd} \cdots \text{Cd})$ é 12,265 Å em uma grade 2-D no composto $[\text{Cd}(4\text{-DPDS})_2(\text{Cl}_2)]_n$ (Luo, Hong *et al.*, 2003) mas somente 11,1 Å na estrutura 1-D em $[\text{Cd}(\text{dpds})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kondo, Shimamura *et al.*, 2000). Uma explicação para esta situação consiste no fato do ligante 4-DPSS em uma dupla cadeia estar menos flexível quando comparado a uma ponte simples na cadeia 2-D, em função de efeitos estereoquímicos (Luo, Hong *et al.*, 2003).

Os ânions perclorato presentes na rede conectam as cadeias de Co1 e Co2 para **(9)** e Mn1 e Mn2 para **(10)** por fracas ligações de hidrogênio não-clássicas, entre os grupos CH dos ligantes 4-DPSS e de moléculas de DMF como doadores e átomos de oxigênio de ânions perclorato não coordenados como receptores. No composto **(9)** um ânion perclorato situado dentro das cavidades formadas pela cadeia de Co1 conecta as cadeias de Co2 localizadas acima, por interações $\text{C}26\text{H}26_{\text{DMF}} \cdots \text{O}5$, com uma distância $\text{C} \cdots \text{O}$ de 3,444 Å e a camada abaixo por $\text{C}18\text{H}18_{4\text{-DPSS}} \cdots \text{O}8$ com $\text{C} \cdots \text{O}$ distância de 3,188 Å. É relevante justificar que as distâncias $\text{C} \cdots \text{O}$ em ligações de hidrogênio assumem valores entre 3,00 e 4,00 Å, e estes valores são afetados pela acidez do grupo C-H; quanto maior o caráter ácido mais curta são as ligações C-H \cdots O formadas (Desiraju, 1990; , 1991; Pedireddi e Desiraju, 1992; Desiraju, 1996). Nesse sentido, podemos observar pela Figura 89, que cada cadeia de M1 está relacionada a duas outras cadeias de M2, as quais estão situadas abaixo e acima das cadeias de M1, ao longo do eixo cristalográfico *a*, gerando um arranjo bidimensional. Todos os parâmetros das outras interações bem como para o complexo **(10)** estão dispostos na Tabela 22.

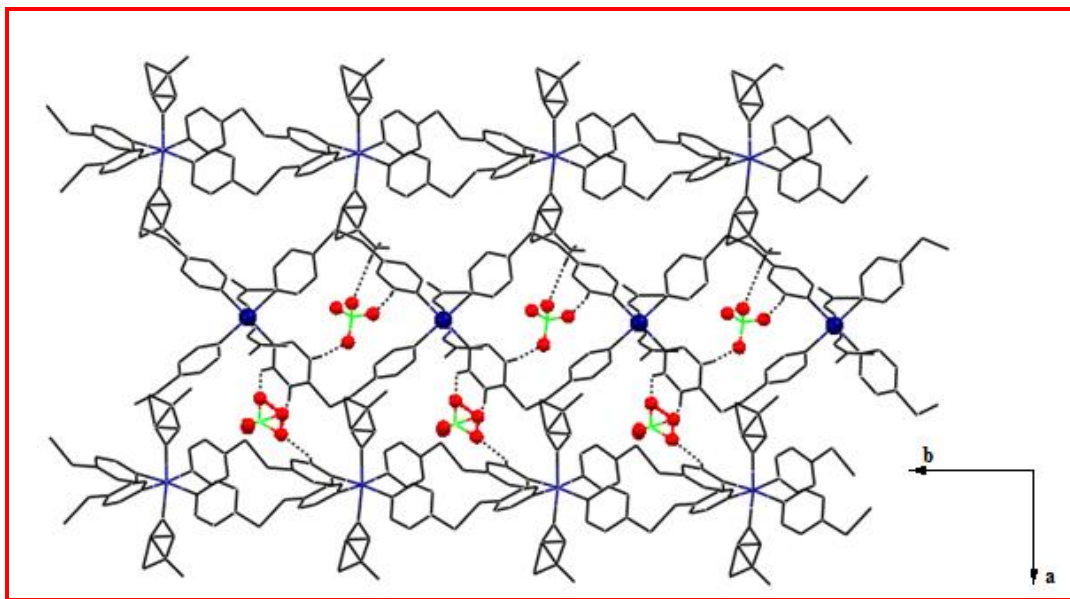


Figura 89 Empacotamento 2-D no complexo **(9)** (similar para o complexo **(10)**) por ligação de hidrogênio do tipo CH...O, mostrando que as cadeias de $[M1(DPSS)_2(DMF)_2]$ estão conectadas a duas outras cadeias $[M2(DPSS)_2(DMF)_2]$ ao longo do eixo cristalográfico a . O átomo Co1 da cadeia $[M1(DPSS)_2(DMF)_2]$ bem como os átomos de oxigênio dos ânions perclorato estão representadas na forma de esferas. Todos os átomos de hidrogênio não envolvidos diretamente nessas interações de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Tabela 22 Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio (\AA , $^\circ$) presentes nos compostos $[M(C_{10}H_8N_2S_2)_2(OCHN(CH_3)_2)_2]_n$ ($M = Co^{II}$, **(9)** e $M = Mn^{II}$, **(10)**).

	D-H...A	D...H	H...A	D...A	D-H...A	Códigos de simetria
(9)	C1-H1...O7 ⁱ	0,9300	2,5400	3,2291	131,00	-1+x, y, 1+z
	C2-H2...O8 ⁱ	0,9300	2,5900	3,313(19)	134,00	-1+x, y, 1+z
	C6-H6...O4 ⁱⁱ	0,9300	2,4500	3,3712	170,00	-1/2+x, 1-y, 1/2+z
	C11-H11...O4 ⁱⁱⁱ	0,9300	2,4200	3,3063	158,00	1-x, 1-y, 2-z
	C18-H18...O8 ^{iv}	0,9300	2,4400	3,1881	138,00	1-x, 2-y, 1-z

	C26-H26C...O5	0,9600	2,5400	3,4440	158,00	x, y, z
(10)	C26-H26A...O5 ⁱ	0,9600	2,6200	3,4200	141,07	1-x, 1-y, 1-z
	C1-H1...O4 ⁱⁱ	0,9300	2,5400	3,463(11)	174,00	-1/2+x, -y, -1/2+z
	C11-H11...O4 ⁱⁱⁱ	0,94(5)	2,35(5)	3,223(10)	157,0(3)	1-x, -y, 1-z
	C6-H5...O9	0,9300	2,6000	3,26(2)	135,00	x, y, z
	C7-H6...O8	0,9300	2,5700	3,314(17)	135,00	x, y, z
	C22-H21...O10 ^{iv}	0,9300	2,8000	3,244(5)	111,00	1+x, y, z

Adicionalmente, este arranjo bidimensional (2-D) interage com outro através de fracas interações S...S, envolvendo os átomos de enxofre dos ligantes 4-DPSS, aumentando a dimensionalidade para um arranjo tridimensional (3-D). As distâncias S...S dos complexos **(9)** e **(10)** são 3,522 e 3,460 Å, respectivamente, sendo estas menores do que a soma dos raios de van der Waals para o enxofre (3,7 Å), tornando-as significativas para o estabelecimento da rede 3-D (Figura 90).

Tais interações S...S, encontradas em outros complexos citados na literatura geralmente na faixa de 3,257-3,675 Å, são responsáveis pelo aumento da dimensionalidade do sistema bem como pela estabilidade do processo de auto-organização, tais como nos complexos descritos por Suen [Zn(NCS)₂(4-PDS)]_n (3,64 Å) e [Fe(NCS)₂(4-PDS)₂.4H₂O]_n (3,52 Å) (Suen, Wang *et al.*, 2005).

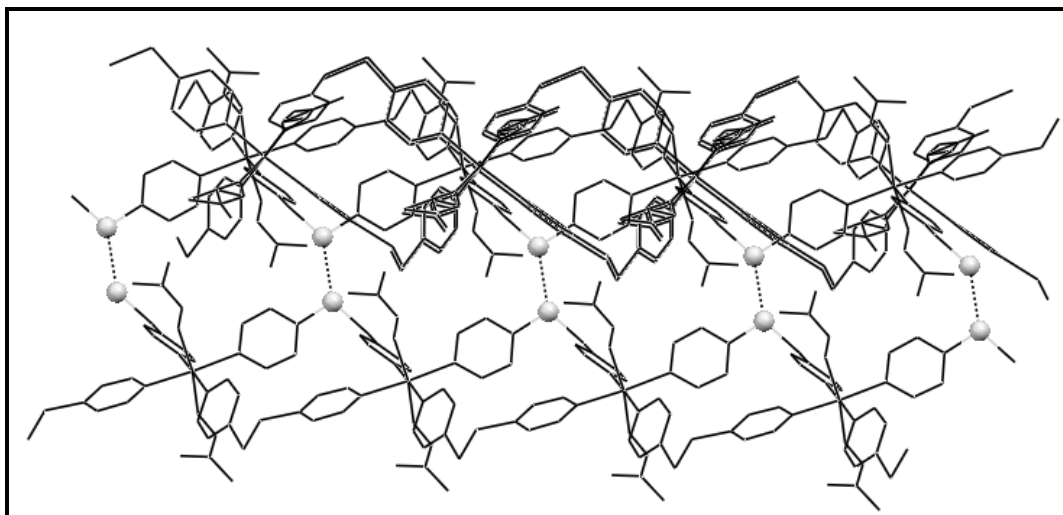


Figura 90 Arranjo 3-D estabelecido por interações S...S entre as cadeias de M1, nos complexos **(9)** e **(10)** estudados nesse trabalho.

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica para os compostos $[M_2(C_{10}H_8N_2S_2)_4(OCHN(CH_3)_2)_4]_n$ ($M = Co^{II}$, **(9)** e $M = Mn^{II}$, **(10)**) são representadas nas Figuras 91 e 92. O acoplamento hiperfino devido ao isótopo ^{59}Co ($I = 7/2$, 100 % de abundância nuclear) não é observado enquanto as formas das linhas é provavelmente Gaussiana devido à pequena interação magnética entre os dois diferentes íons de cobalto. Ao invés de dois sítios relacionados por simetria como esperado pela difração de raios X de monocristal, no espectro de EPR do composto **(9)** foram detectados 4 sítios nos planos cristalinos *ab*, *ac* e *bc*. Os parâmetros do tensor *g* para Co1(Co2) são: $g_1 = 8,41$ (5,81), $g_2 = 3,00$ (3,15), $g_3 = 2,55$ (2,90) como comprimento da linha de 28 mT (26 mT). Os valores de $g_{médio} = (g_1 + g_2 + g_3)/3 = 4,65$ (3,95) para os íons de Co1(Co2) estão em acordo com o que tem sido observado para muitos sais de cobalto(II) com $g_{médio} \approx 4,33$ (Abragam e Bleaney, 1986) e para outros complexos de cobalto(II) (Manna, Ghosh *et al.*, 2006).

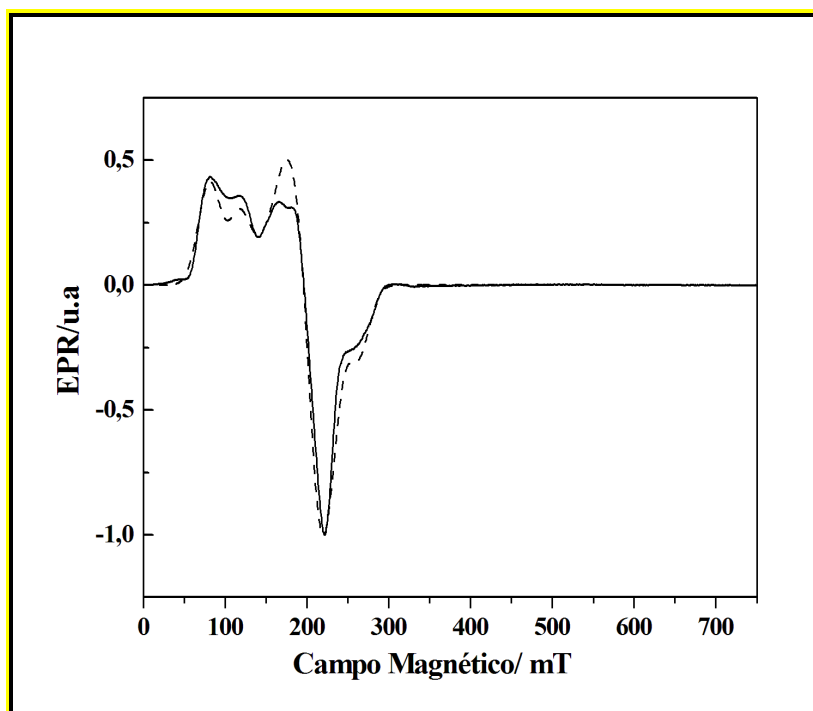


Figura 91 (—) Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para o composto **(9)**. (----) Simulação do espectro.

A análise de difração de raios X de monocristal para o composto **(10)** mostrou que este é isoestrutural ao composto de cobalto **(9)**. Figura 92 mostra a medida (10 K, 9,39 GHz) e o espectro de EPR calculado (linha tracejada) para o composto de manganês **(10)**. O espectro de EPR do íon de Mn^{II} é descrito pela configuração de alto spin com $S=3/2$. O acoplamento hiperfino do isótopo ^{55}Mn ($I= 5/2$ e 100 % de abundância natural) não é observado no espectro devido provavelmente ao pequeno acoplamento de dois íons de Mn^{II} inequivalentes, de forma similar ao complexo **(9)**. O spin hamiltoniano para o Mn^{II} é o mesmo para Co^{II} com a inclusão de termos de maior ordem do tipo 4S . No entanto, por causa do espectro de EPR ser muito largo estes termos de maior ordem têm sido omitidos na análise. O importante é que foi assumido novamente dois íons diferentes de Mn^{II} que não estão relacionados por simetria, e os acoplamentos da estrutura fina eletrônica para $\text{Mn1}(\text{Mn2})$ são: $D_{xx}= 0,97$ (0,56) GHz; $D_{yy}= 1,14$ (0,65) GHz e $D_{zz}= -1,95$ (-1,17) GHz com valores de g isotrópico de 2 e comprimento da linha de 48 mT para ambos os íons.

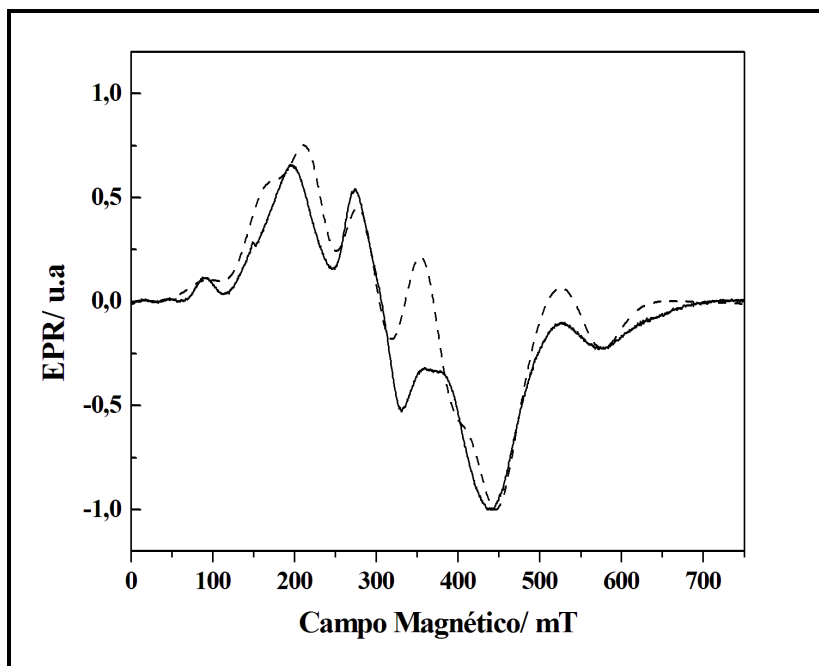


Figura 92 (—) Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para o composto **(10)**. (----) Simulação do espectro.

3.2.3 Caracterização do di(isotiocianato)bis(dissulfeto de di(4-piridila)cobalto(II)) $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2]_n$ **(11)**.

Os dados analíticos apresentados na seção 3.1.1.4 sugerem a formação de um complexo de proporção estequiométrica de (1:2:2/(Co^{+2} : NCS^- :DPSS) obedecendo a estequiometria utilizada na síntese do referido complexo.

Na Figura 93 está representada a curva termogravimétrica para o composto **(11)**, onde se observa um patamar de estabilidade até 200°C, evidenciando a ausência de solventes na rede cristalina.

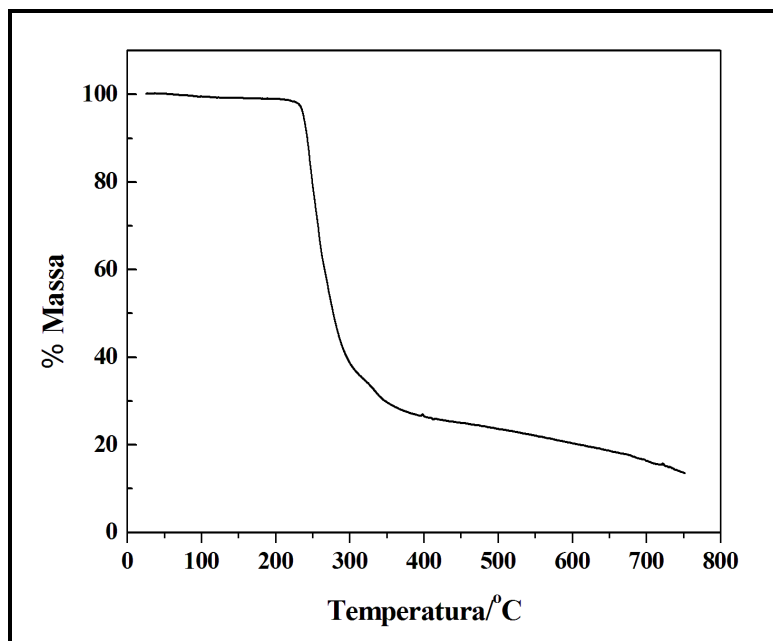


Figura 93 Curva termogravimétrica para **(11)**.

Em seguida, na faixa de temperatura de 200-350°C observa-se o primeiro evento de perda de massa condizente com a saída dos dois moles dos ligantes 4-DPSS (observado, 72,16 %, calculado, 71,56 %). Sequencialmente pode ser observado uma segunda perda de massa consistente com um mol do ânion isotiocianato associado a um fragmento CN do outro grupo isotiocianato (observado, 13,83 %, calculado, 13,64 %). O resíduo final a 750°C, concorda com um mol de CoS (observado, 14,00 %, calculado, 14,77 %). A curva DTA apresentada na Figura 94, exibe dois picos endotérmicos, um em 261°C e o outro em 462°C, todos eles atribuídos a decomposição térmica do complexo, como especificado pela curva TG.

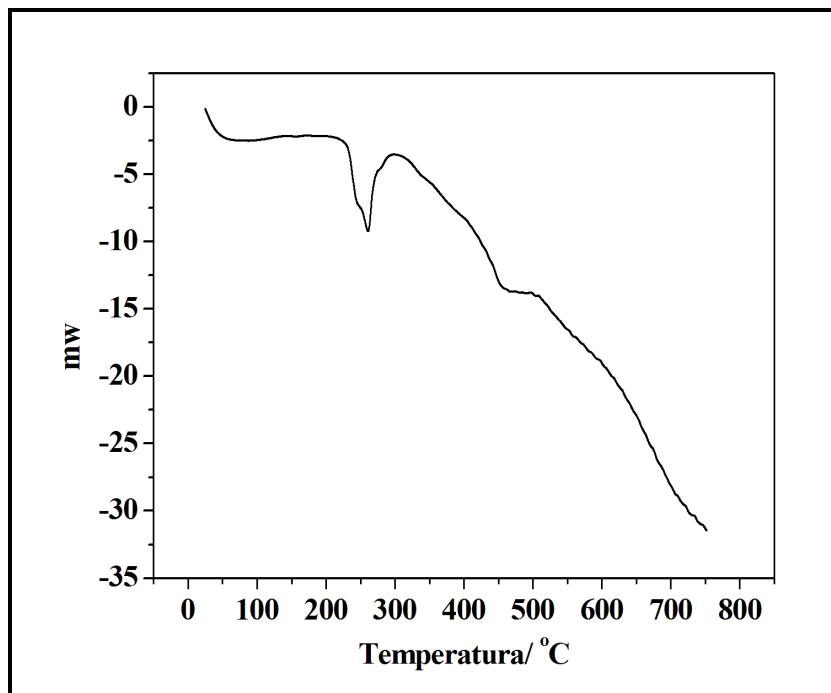


Figura 94 Curva DTA observada em **(11)**.

Os espectros de infravermelho e Raman para o referido complexo são apresentados na Figura 95. Pode-se observar que a região espectral entre 1570 e 1414 cm^{-1} , onde os modos de estiramento CC e CN são esperados, é muito importante na análise de coordenação do ligante 4-DPSS. Essa banda é observada em 1570 cm^{-1} para o ligante livre e em maiores números de onda 1584 cm^{-1} para o composto **(11)**. A presença do $\nu_{\text{CC/CN}}$ em maiores números de onda nos complexos é um indicativo da coordenação do metal ao ligante 4-DPSS pelos nitrogênios piridínicos, como já descrito para os compostos anteriores.

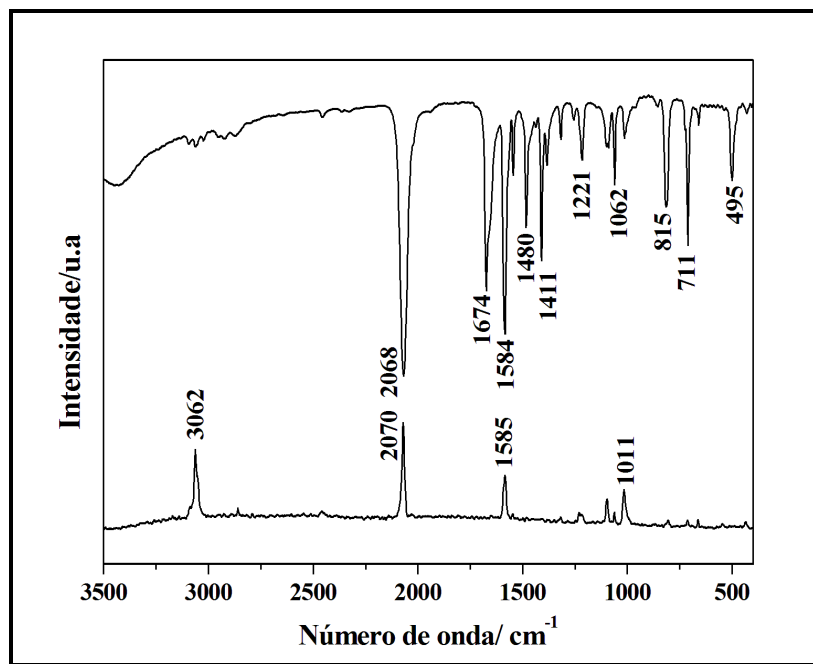


Figura 95 Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman para o composto **(11)**.

Observa-se uma banda intensa em 2068 e 2070 cm^{-1} nos espectros de IV e Raman do composto **(11)**, respectivamente. Tais bandas são atribuídas ao modo de estiramento ν_{CN} do grupo tiocianato, indicando fortemente que o modo de coordenação do ânion SCN^- aos sítios de Co^{II} em **(11)** é do tipo terminal N-ligado ou isotiocianato. Em geral, frequências de estiramento, ν_{CN} , em complexos contendo ligantes isotiocianatos, apresentam valores de número de onda próximos ou ligeiramente abaixo de 2050 cm^{-1} no espectro de infravermelho, correspondendo ao valor de ν_{CN} característico do KSCN . Por outro lado, em complexos contendo o pseudo-haleto coordenado de forma terminal S-ligado ou tiocianato, o estiramento ν_{CN} ocorre próximo de 2100 cm^{-1} e para os casos em que a coordenação é do tipo ponte simétrica (M-NCS-M), a frequência de vibração torna-se ainda maior.

Outra região importante para a confirmação do modo de coordenação do ligante tiocianato é a vibração ν_{CS} . Para compostos contendo a espécie isotiocianato terminal N-ligado as bandas ν_{CS} ocorrem entre 860-780 cm^{-1} e para complexos S-ligados, entre 720-690 cm^{-1} (Nakamoto, 1986). Dessa forma no caso do complexo **(11)**, o referido estiramento ocorre em 815 cm^{-1} , confirmando a proposição de que os ligantes SCN^- coordenam-se de forma terminal N-ligado.

A literatura relata alguns complexos de coordenação de metais de transição contendo ligantes SCN^- coordenados de forma terminal N-ligado. Como exemplos, podem ser citados os complexos contendo também o ligante dissulfeto de di(4-piridila) $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-PDS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Suen, Wang *et al.*, 2005) e $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(4\text{-pds})_2(\text{DMF})_2]_n$ (Suen, Wang *et al.*, 2005) (4-pds= 4-dpss), nos quais o ν_{CN} ocorre em 2065 e 2070 cm^{-1} , respectivamente.

Adicionalmente, o espectro de infravermelho exibe bandas referentes ao ν_{CH_3} de carbono alifático e uma banda de forte intensidade em 1674 cm^{-1} de ν_{CO} , todas elas indicando a presença de moléculas de DMF não-coordenadas na rede cristalina de **(11)**. Essas bandas não foram observadas no espectro Raman. As moléculas de DMF também não foram encontradas durante o refinamento da estrutura cristalina do complexo **(11)**, provavelmente devido ao cristal escolhido não conter solventes em sua rede cristalina.

A determinação estrutural do composto $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2]_n$ **(11)**, por difração de raios X de monocristal confirmou de forma categórica as proposições anteriores baseadas nas demais técnicas. A Tabela 23 exibe as informações relativas à coleta de dados e refinamento das estruturas cristalográficas e na Tabela 24 é apresentada uma seleção de distâncias (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) encontrada no complexo.

A estrutura molecular do complexo **(11)**, representada pela Figura 96 consiste de unidades $\text{Co}(\text{SCN})_2$ conectadas por ligantes 4-DPSS em ponte dupla. O sítio de Co^{II} está rodeado pelos átomos de nitrogênio doadores numa geometria octaédrica distorcida, sendo que no plano basal encontram-se quatro átomos de nitrogênio (N1 e N2) provenientes de diferentes ligantes dissulfeto de di(4-piridila), e nas posições axiais dois átomos de nitrogênio (N3) dos ânions isotiocianato, resultando em um cromóforo CoN_6 . Assim, como já tinha sido inferido pelos resultados espectroscópicos discutidos anteriormente, a análise estrutural confirmou que o pseudo-haleto encontra-se coordenado de forma N-ligado ou no modo denominado como isotiocianato.

Tabela 23 Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto **(11)**.

Composto	(11)
Fórmula Molecular	CoC ₂₂ N ₆ H ₁₆ S ₆
Massa Molecular/g.mol ⁻¹	615,74
Radiação utilizada ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$ / Å)	0,71073
Temperatura/K	298
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	Ccc2
Parâmetros de cela	a= 14,149(3) Å b= 20,420(4) Å c= 10,941(2) Å $\alpha=\beta=\delta=90,00^\circ$
Volume da célula unitária/ Å ³	3160,9(11)
Z	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,294
Reflexões coletadas/ Únicas	13108/2614
Reflexões observadas/Parâmetros	1791/170
Índice R Final [$I > 2\sigma(I)$]/ R _w (total)	R= 0,0514/ R _w = 0,1366
S	1,006

$${}^aR = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}, \quad {}^bR_w = \left\{ \frac{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_0^2)^2} \right\}^{1/2};$$

$${}^cS = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}.$$

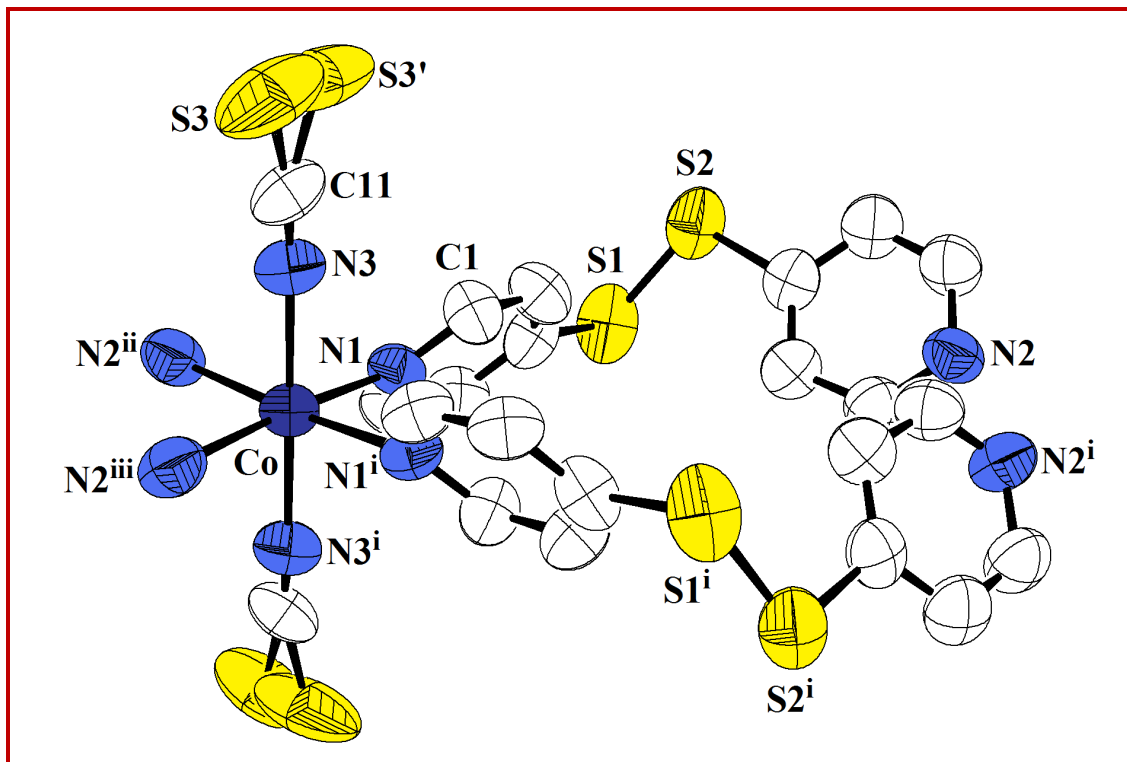


Figura 96 Representação ORTEP da esfera de coordenação em torno do átomo de Co^{II} na estrutura molecular do composto (**11**). Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza e S3' refere-se à desordem no átomo de enxofre. Códigos de simetria dos átomos marcados: (i): $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$, (ii): $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -1+z$, (iii): $x, y, -1+z$.

As distâncias Co-N de 2,152(7) e 2,176(6) Å dos ligantes 4-DPSS são significativamente maiores do que as distâncias Co-N dos grupos NCS^- , a qual é 2,055(4) Å. Os ângulos formados entre os centros de Co^{II} e os átomos de nitrogênio são próximos do valor ideal de 90° e de 180° para um octaedro perfeito, consistente com uma geometria ligeiramente distorcida. O ângulo de ligação C11-N3-Co é $161,7(6)^\circ$ e os dois grupos SCN^- são quase lineares com o mesmo ângulo N-C-S de $179,6(9)^\circ$ para N3-C11-S3. A geometria intramolecular dos ligantes 4-DPSS mostra um ângulo de torção C-S-S-C de $90,4(3)^\circ$ e uma distância de ligação S-S de 2,037(3) Å. Todos esses valores são encontrados na Tabela 24, e são comparáveis a uma série de polímeros aromáticos contendo derivados dissulfetos e diferentes centros metálicos.

Tabela 24 Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **(11)**.

Distâncias		Ângulos	
Co-N1	2,195(5)	N1-Co-N1 ⁱ	91,6(3)
Co-N2 ⁱⁱ	2,198(6)	N2 ⁱⁱ -Co-N2 ⁱⁱⁱ	90,6(3)
Co-N3	2,055(4)	N1-Co-N2 ⁱⁱⁱ	174,8(2)
N1-C1	1,367(7)	N3-Co-N3 ⁱ	179,6(4)
N2-C8	1,367(8)	N1-Co-N3	92,7(2)
N3-C11	1,174(7)	N2 ⁱⁱⁱ -Co-N3 ⁱ	92,4(2)
S1-C3	1,789(6)	C3-S1-S2	105,7(2)
S1-S2	2,037(3)	C3-C11-S4	163(4)

Dentre os polímeros descritos na literatura contendo o ligante dissulfeto de di(4-piridila) pode-se destacar um complexo de cobalto formulado como $\{[\text{Co}(4\text{-PDS})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}$ (S-S, 2,031(3) Å, C-S-S-C, 91,5°) (Suen, Wang *et al.*, 2005) e outros exemplos contendo diferentes ambientes de coordenação como: $[\text{Ag}(4\text{-PDS})_2\text{PF}_6]$ (Horikoshi, Mochida *et al.*, 2002) (S-S, 2,028(2) Å, C-S-S-C, 91,4(2)°); $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(4\text{-PDS})]_n$ (S-S, 2,028(1) Å, C-S-S-C, 91,2°); (Suen, Wang *et al.*, 2005); $[\{\text{Cu}(4\text{DPDS})_2(\text{SO}_4)\} \cdot (1.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH})]_n$ (S-S, 2,033 Å, C-S-S-C, 88,4°) e $[\text{Cd}(4\text{-DPDS})_2(\text{Cl})_2]_n$ (S-S, 2,022(3) Å, C-S-S-C, 95,1°) (Luo, Hong *et al.*, 2003).

Os átomos de cobalto adjacentes estão conectados por dois ligantes 4-DPSS formando um arranjo unidimensional em dupla cadeia, o qual se estende ao longo do eixo cristalográfico *c*, como mostra a Figura 97.

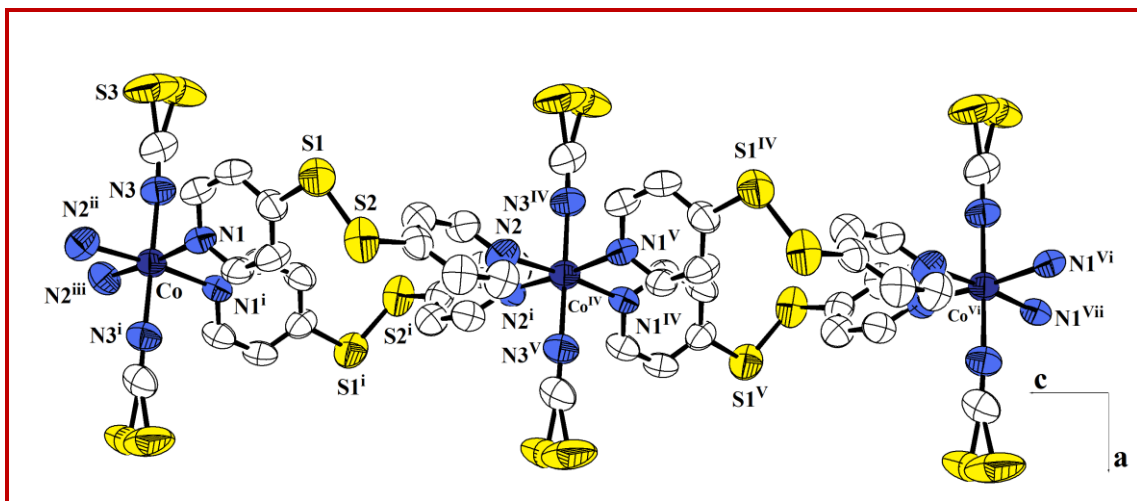


Figura 97 Visão ORTEP da dupla cadeia polimérica 1-D ao longo do eixo cristalográfico *b*. Átomos de hidrogênio foram omitidos por claridade. Códigos de simetria utilizados para gerar alguns átomos: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -1 + z$; (iii) $x, y, -1 + z$; (IV) $x, y, 1 + z$; (V) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 + z$; (Vi) $x, y, 2 + z$; (Vii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 2 + z$.

Em cada cadeia os ligantes 4-DPSS adotam uma das duas configurações P ou M, exibindo quiralidade axial, como observado nos demais complexos apresentados neste trabalho contendo esse ligante.

A separação $\text{Co}\cdots\text{Co}$ encontrada em **(11)** é de 10,871 Å, a qual é ligeiramente maior do que a encontrada no complexo **(9)** (10,6(4) Å) e significativamente maior do que a distância de 7,302 Å encontrada para o complexo $[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{bpds})]_n$ (Manna, Ghosh *et al.*, 2006) (bpds, dissulfeto de di(4-piridila); dca, dicianoamida) descrito na literatura.

A cadeia unidimensional de $[\text{Co}(4\text{-DPSS})_2(\text{NCS})_2]_n$ **(11)** é muito similar às de $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(4\text{-PDS})]_n$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-PDS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (Suen, Wang *et al.*, 2005) e $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(4\text{-pds})_2(\text{DMF})_2]_n$ (Horikoshi e Mikuriya, 2005) sendo 4-pds= 4-dpss. No entanto, comparando os parâmetros cristalográficos dos complexos de Zn^{II} e Fe^{II} com o obtido para o complexo de Co^{II} apresentado aqui, pode ser notado que somente o complexo de ferro é isoestrutural ao composto **(11)**.

As cadeias 1-D de **(11)** estão interconectados por fracas ligações de hidrogênio do tipo $\text{CH}\cdots\text{S}$, envolvendo os átomos de enxofre dos ânions isotiocianato e os grupos CH dos ligantes 4-DPSS com uma distância $\text{C5}\cdots\text{S3}$ de 3,699(9) Å, gerando uma associação bidimensional (2-D), ao longo do eixo cristalográfico *a* (Figura 98).

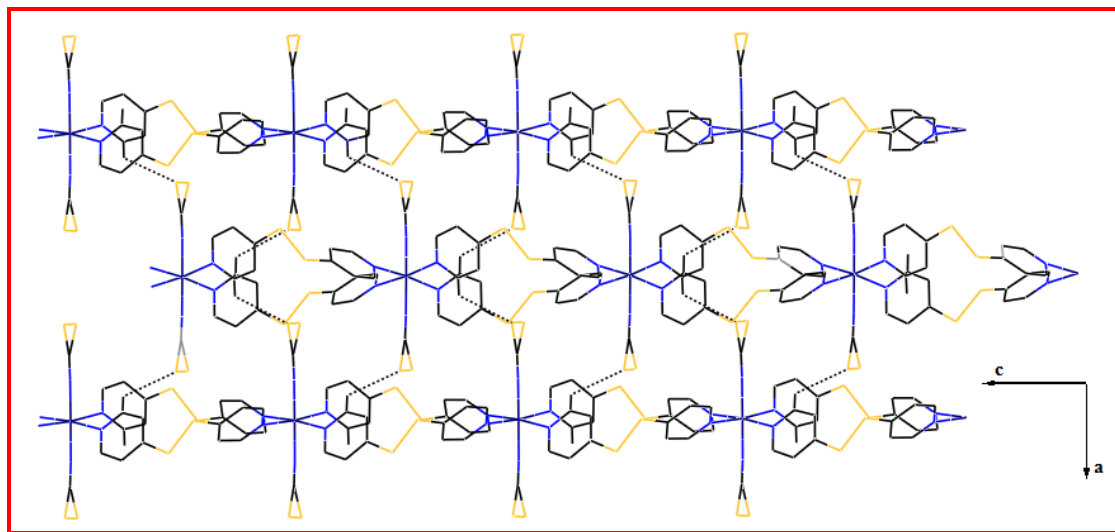


Figura 98 Ligações de hidrogênio CH...S responsáveis pela formação do arranjo 2-D ao longo do eixo cristalográfico *a*. Todos os átomos de hidrogênio não envolvidos foram omitidos.

Interações de ligação de hidrogênio do tipo CH...S já foram relatadas em outros compostos, como em [Co(NCS)₂(2,5-bis(3-pyridyl)-3,4-diaza-2,4-hexadiene)₂; 2,5-bis(3-pyridyl)-3,4-diaza-2,4-hexadiene= 2,5-bis(3-piridil)-3,4-diazo-2,4-hexadieno] (distância S-C(9) 3,719(4) Å) (Dong, Smith *et al.*, 2000) e [Fe(NCS)₂(1,2-bis(4-pyridyl)ethane)₂; 1,2-bis(4-pyridyl)ethane= 1,2-bis(4-piridil)etano] (Hernandez, Barandika *et al.*, 1999) (distância S(2)-C(9) 3,518(2) Å). Essas interações não covalentes conectam as cadeias 1-D dando origem a redes 2-D. Ainda há evidências da importância dessas fracas ligações de hidrogênio (CH...S) em sistemas biológicos [Desiraju *et al.*, 1996] e para a organização estrutural de complexos metálicos contendo ligantes dissulfeto (Carballo, Covelo *et al.*, 2008).

Em adição, o aumento da dimensionalidade para uma rede tri-dimensional observada em **(11)** ocorre através de fracas interações S...S entre os átomos de enxofre de ligantes 4-DPSS, como pode ser observado pela Figura 99. A distância encontrada em **(11)** foi de 3,445(4) Å, a qual é menor do que a soma dos raios de van der Waals do enxofre (3,7 Å), sendo portanto, significativa no processo de auto-organização.

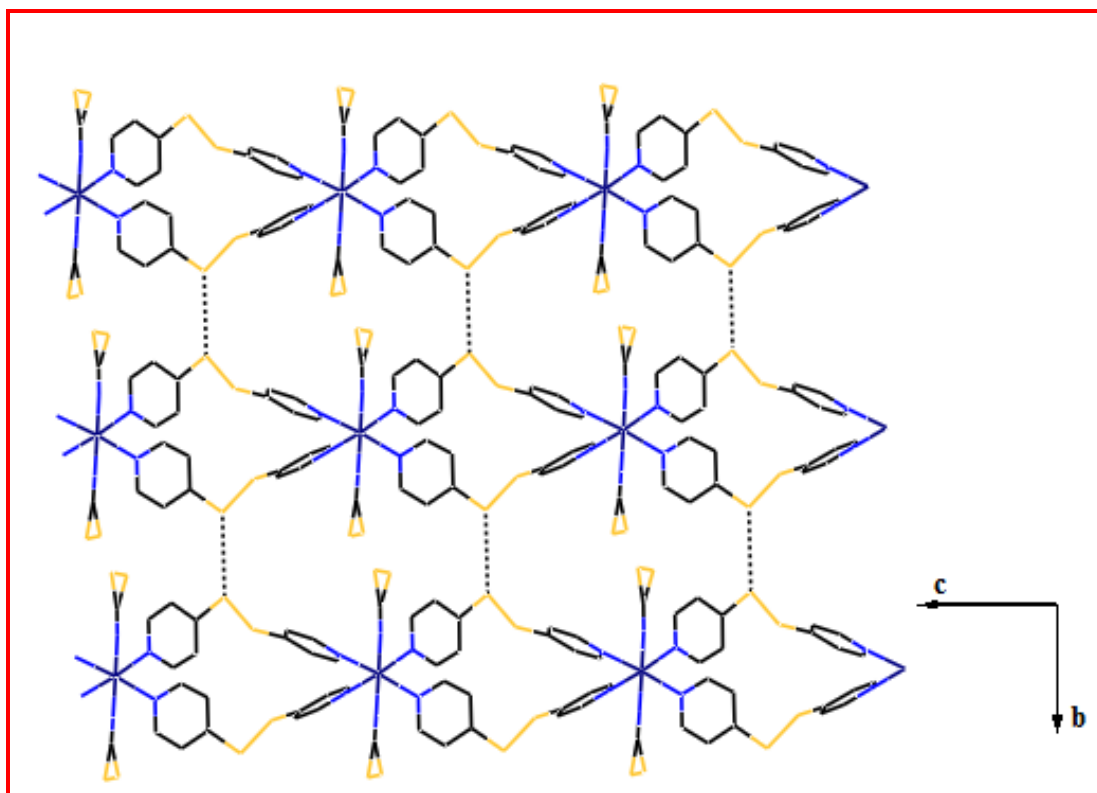


Figura 99 Fracas interações S...S presentes ao longo do eixo cristalográfico *b* no composto **(11)**.

O espectro de EPR do composto **(11)** medido a temperatura de 10 K e 9,39 GHz é mostrado na Figura 100, e é muito similar ao do complexo **(9)**. Novamente, o espectro é medido assumindo dois íons de cobalto independentes com os parâmetros de tensor *g* para Co1 (Co2): $g_1 = 8,71$ (5,95); $g_2 = g_3 = 2,74$ (2,68) com o comprimento da linha de 28 mT para ambos os íons resultando em $g_{\text{médio}} = 4,71$ (3,77).

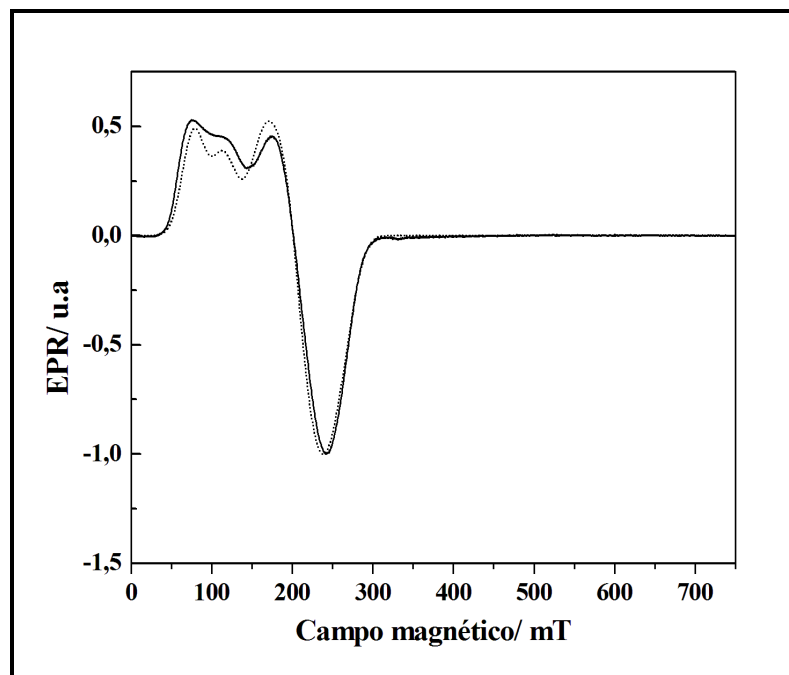


Figura 100 (—) Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para o composto **(11)**. (···) Simulação do espectro.

3.2.4- Caracterização do di(isotiocianato)bis(dissulfeto de di(4-piridila)manganês(II)) $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2]_n$ **(12)**.

O composto **(12)** foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na seção **3.1.1.5**. A reação envolveu a substituição dos íons cloretos na esfera de coordenação do precursor $[\text{Mn}(\text{DPSS})\text{Cl}_2]$ por ânions isotiocianato, fornecendo um produto de estequiometria $(1:2:2/(\text{Mn}^{+2}:\text{DPSS}:\text{NCS}^-))$.

A curva termogravimétrica realizada para o composto **(12)**, exibida na Figura 101, demonstra que o referido composto é anidro, em virtude da existência de um patamar de estabilidade até 200°C . Acima dessa temperatura inicia-se a termodecomposição do complexo em duas etapas consecutivas. A soma das duas etapas pode ser atribuída à perda total dos ligantes DPSS (observado 74,86, calculado 72,04 %). Finalmente, em 700°C , pode-se constatar uma massa residual constituída de um mol de MnS associada com material remanescente do grupos isotiocianatos (observado 25,14, calculado 23,72 %). A curva DTA

apresentada na Figura 102 confirma os resultados termogravimétricos, exibindo dois picos endotérmicos em 221 e 247°C, os quais foram atribuídos à decomposição do complexo.

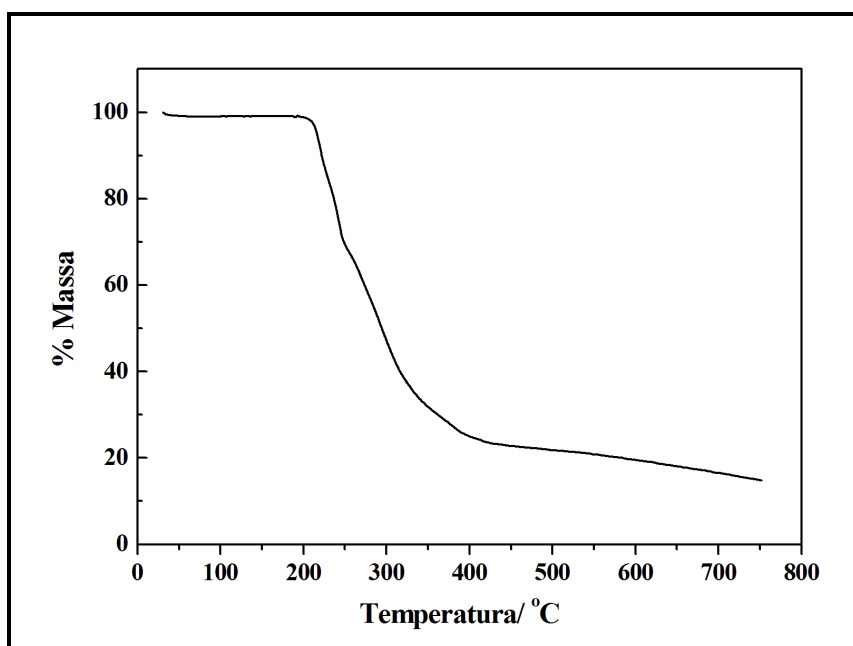


Figura 101 Curva TG para o complexo (12).

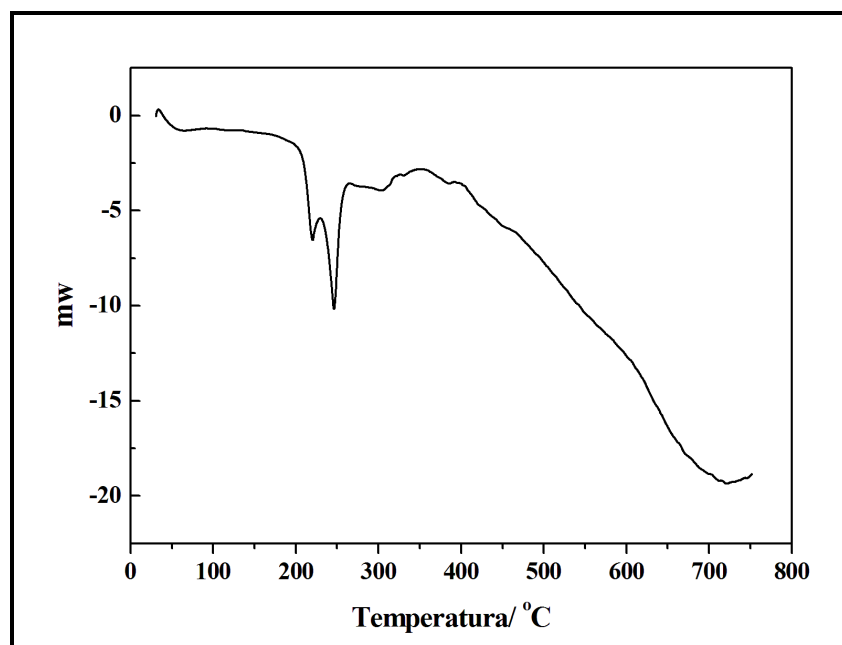


Figura 102 Curva DTA para o complexo (12).

Pode-se observar pelo espectro de absorção na região do infravermelho que as bandas atribuídas aos estiramentos $\nu_{CC/CN}$ dos anéis aromáticos encontram-se em maiores números de

onda, 1584 e 1411 cm^{-1} , no espectro do complexo. Como descrito anteriormente, este resultado indica fortemente a coordenação do referido ligante ao sítio metálico pelos átomos de nitrogênio piridínicos. Outro aspecto interessante refere-se às bandas de forte intensidade em 2067 e 2043 cm^{-1} , as quais foram atribuídas aos estiramentos ν_{CN} dos grupos tiocianato em **(12)**. Esses dados indicam que o modo de coordenação do ânion SCN^- aos sítios de Mn^{II} em **(12)** é do tipo terminal N-ligado ou isotiocianato, sendo que esta atribuição pode ser confirmada pela presença da vibração ν_{CS} em 804 cm^{-1} no referido complexo.

O espectro Raman do complexo **(12)** está em perfeito acordo com as atribuições feitas no infravermelho, exibindo claramente bandas características da presença de ânions isotiocianato e da coordenação do ligante nitrogenado piridila, conforme pode ser visualizado na Figura 103.

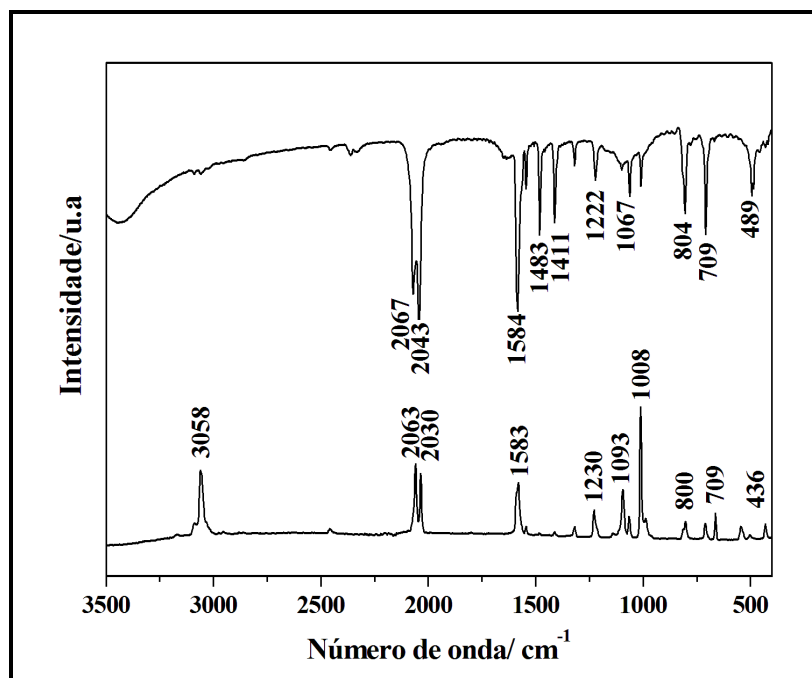


Figura 103 Espectros vibracionais de infravermelho e Raman obtidos para o composto **(12)**.

Portanto, os dados apresentados neste trabalho referentes ao complexo **(12)**, indicam fortemente a formação de uma estrutura polimérica, na qual cada sítio de Mn^{II} encontra-se hexacoordenado, adotando uma geometria octaédrica, tal qual mostrada na Figura 104.

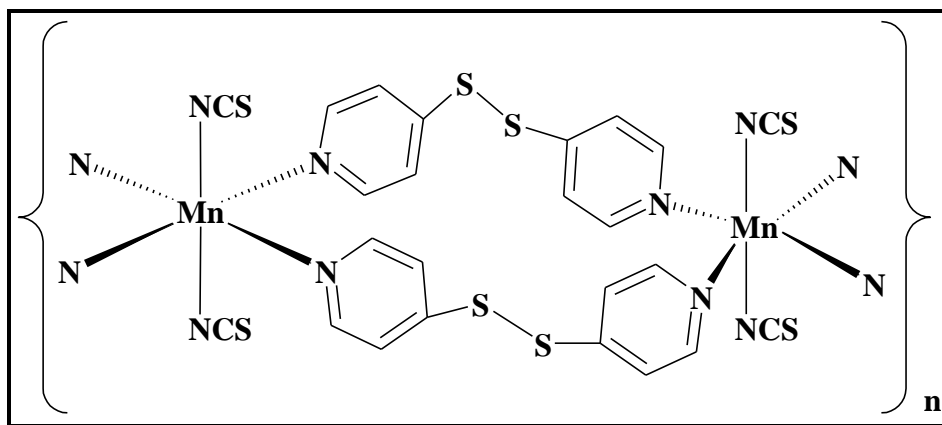


Figura 104 Proposta estrutural para o complexo **(12)**.

3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dessa forma, nesta seção sintetizaram-se cinco compostos formulados e denominados $\{[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(8)**, $\{[\text{Co}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_4(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_4](\text{ClO}_4)_4\}_n$ **(9)**, $\{[\text{Mn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_4(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_4](\text{ClO}_4)_4\}_n$ **(10)**, $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2]_n$ **(11)**, $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2]_n$ **(12)**, contendo o ligante dissulfeto de di(4-piridila).

Tais compostos foram caracterizados por análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA) e espectroscopia vibracional (IV e Raman) e por ressonância paramagnética eletrônica, exceto o composto **(12)**. Através da curva TG do composto **(8)** foi possível inferir a respeito da presença de moléculas de água na estrutura devido à observação de eventos de perda de massa abaixo de 100 °C, enquanto as curvas TG dos demais complexos mostraram a perda de moléculas de DMF coordenadas para os complexos **(9)** e **(10)**, e de ânions isotiocianatos nos compostos **(11)** e **(12)** acima de 200 °C.

Através dos espectros vibracionais (IV e Raman), analisou-se a coordenação do ligante nitrogenado através do deslocamento das bandas atribuídas ao modo $\nu_{\text{CC/CN}}$ para maiores números de onda nos espectros dos compostos em relação aos dos ligantes livres. Foi possível também verificar a presença dos ânions nitrato, perclorato e tiocianato nas estruturas através das bandas de absorção características, como resume a Tabela 25, destacando as principais bandas observadas para os compostos **(8)**, **(9)** e **(11)**.

Tabela 25 Proposta de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm^{-1}) para os referidos compostos **(8)**, **(9)** e **(11)**.

(8)		(9)		(11)		Atribuição
IV	Raman	IV	Raman	IV	Raman	
497F	433f	500m		495m		$\nu(\text{M-O})$
711F	712m	722m	722f	711F		$\delta(\text{CH})$
		625m	662			$\delta(\text{O-Cl-O})$
				815m		$\nu(\text{CS})$ de DPSS
					792f	$\nu(\text{CS})$ de NCS^-
825o						$\nu(\text{NO})$
		1060f				$\nu(\text{ClO}_4)$
		1089F				
		1113F	1119F			
		1144m				
1214m	1221f	1214m	1226	1221m	1221f	Deformação do anel Piridila
1478F		1477m		1480m		$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$
1584F	1584	1587F	1580	1584m	1585	
		1650F		1674F		$\nu(\text{CO})$ de DMF
				2068F	2070F	$\nu(\text{CN})$ de NCS^-
3063f	3069m	3064f	3062m	3063f	3062m	$\nu(\text{CH})$ aromático

Os compostos (**8-11**) tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal, sendo que (**9**) e (**10**) apresentaram os mesmos parâmetros de refinamento e, portanto, se mostraram isoestruturais. A estrutura cristalina destes compostos revelou a presença de uma cadeia quiral contendo ligantes 4-DPSS em apenas uma de suas formas enantioméricas (P ou M), os quais atuaram em ponte dupla entre os centros metálicos formando polímeros de coordenação unidimensionais. O arranjo bidimensional foi observado pela presença de interações de hidrogênio clássicas e não-clássicas. Interações do tipo S...S foram responsáveis pelo empacotamento tri-dimensional nos compostos (**9-10**), mostrando a importância das interações não covalentes na formação do arranjo supramolecular, bem como da estabilização da estrutura.

4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES 1,2-BIS(4-PIRIDILETILENOAMINO)-ETANO (DPDI), N,N'-BIS(4-PIRIDILMETIL)-4,4'-BIFENILDIIMINA (DPBI) E OS COMPLEXOS METÁLICOS DERIVADOS DO LIGANTE DPBI.

A primeira parte desta seção descreve a síntese dos ligantes 1,2-bis(4-piridilmetilenoamino)-etano (DPDI) e N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina (DPBI), a partir da adição nucleofílica de uma amina primária a um aldeído, formando os derivados nitrogenados de iminas.

A segunda parte envolve técnicas de manipulação para os complexos sensíveis ao ar em condições de atmosfera inerte utilizando linha de vácuo/nitrogênio e vidrarias de Schlenk. Os solventes empregados nas referidas sínteses foram devidamente tratados seguindo métodos padrão de purificação (Perrin e Armarego, 1989). Estas condições foram utilizadas para a síntese de três complexos $[\text{Co}_2(\text{DPBI})(\text{NCS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**13**), $[\text{Cu}(\text{DPBI})(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**14**) e $[\text{Mn}(\text{DPBI})_2(\text{NCS})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**15**).

Cabe ressaltar que outros métodos de síntese foram testados sem sucesso, evidenciando a necessidade e a eficácia das reações em atmosfera inerte, assim como, a sensibilidade de formação desses compostos em condições normais. Os complexos contendo o ligante DPBI e os contra-íons nitrato e perclorato, assim como os compostos derivados do ligante DPDI não foram caracterizados em virtude destes não serem estáveis a temperatura ambiente após expostos ao ar.

Os ligantes foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C). Já os complexos foram caracterizados por análise elementar (% CHN), espectroscopia vibracional (IV e Raman) e análise térmica (TG/DTA). Os complexos derivados do ligante DPBI se mostraram estáveis à temperatura ambiente por apenas alguns dias e insolúveis em todos os solventes usuais, o que tornou inviável a recristalização dos sólidos formados e da possível formação de cristais para análise por difração de raios X de monocristal.

4.1 PARTE EXPERIMENTAL

4.1.1 Síntese do ligante 1,2-bis(4-piridilmetilenoamino)-etano (DPDI).

O ligante DPDI foi preparado segundo a metodologia descrita na literatura [Sun et al., 2001]. A Figura 105 representa esquematicamente o procedimento sintético, o qual é detalhado em sequência.

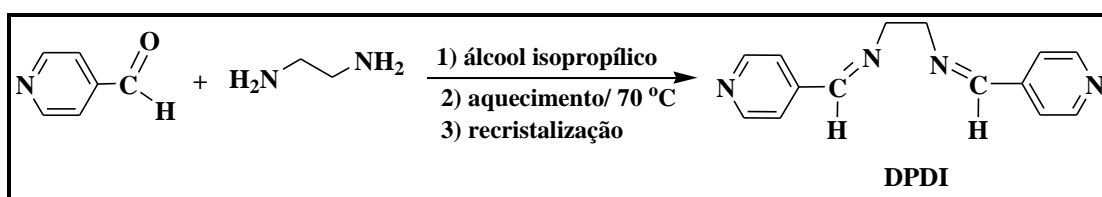


Figura 105- Representação esquemática da síntese do ligante DPDI.

Em um balão contendo 1,41 mL (15 mmol) de 4-piridinocarboxaldeído previamente solubilizados em 30 mL de metanol tratado, adicionou-se lentamente, uma solução de 30 mL contendo 0,53 mL (7,9 mmol) de etilenodiamina, o que resultou em uma solução levemente amarelada. A reação foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por 1 hora e posteriormente aquecida sob refluxo a 70°C por 3 horas. Mantendo-se a agitação, procedeu-se o resfriamento até a temperatura ambiente e em seguida o solvente foi removido por rotavapor. O produto foi extraído com 30 mL de água destilada e 4 porções de 25 mL de clorofórmio. A fase orgânica foi assim evaporada e o sólido amarelo foi recristalizado em mistura de clorofórmio e éter-etílico. Após lenta evaporação do solvente, obtiveram-se 1,553 g de produto correspondendo a um rendimento de 87 %.

IV (KBr, cm^{-1}): 3059f, 3028f ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2904f, 2835f ($\nu_{\text{CHalif.}}$); 1650F ($\nu_{\text{C=N}}$); 1598F, 1545m, 1488m, 1412F ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 822F, 807m (δ_{NH}).

RMN de ^1H (300,00 MHz, CDCl_3): 8,65 (H1/H3); 7,54 (H2/H4), 7,70 (H5) e 4,04 (H6)

RMN de ^{13}C (75,43 MHz, CDCl_3): δ : 161,05 (C6); 149,48 (C1/C5); 150,57 (C3); 122,06 (C2/C4) e 61,44 (C7).

4.1.2 Síntese do ligante N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina (DPBI).

O ligante N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina (DPBI), foi sintetizado através da reação entre os precursores 4-piridinocarboxaldeído e benzidina, solubilizados em metanol, como mostra a Figura 107. O ligante DPBI foi sintetizado de forma similar ao ligante DPDI, utilizando como precursor o 4-piridinocarboxaldeído e derivados de diamina.

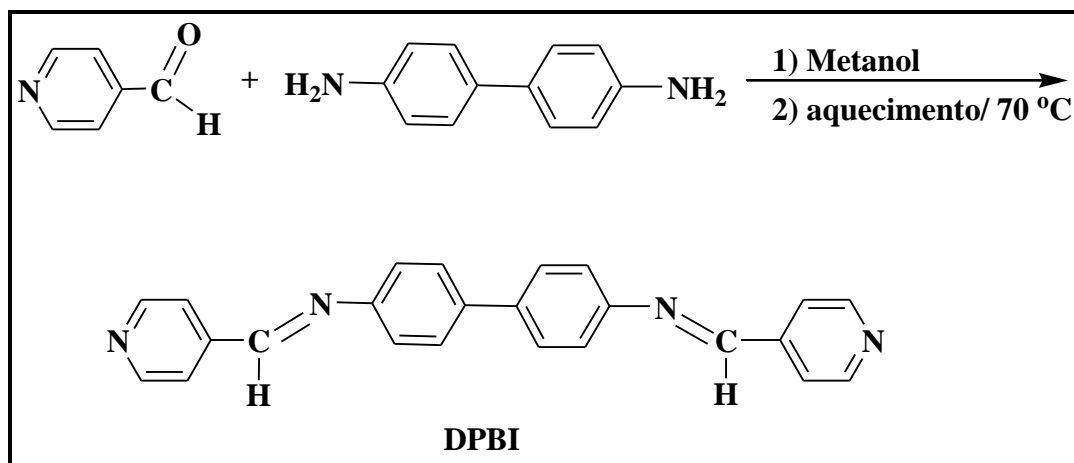


Figura 106 Metodologia adotada para a síntese do ligante DPBI.

Em um balão contendo 0,430 g (2,33 mmol) de benzidina em 15 mL de metanol tratado foram adicionados 0,500 g (4,67 mmol) de 4-piridinocarboxaldeído previamente solubilizados em 15 mL do mesmo solvente, observando-se uma nítida coloração amarela canário com formação de um precipitado de mesma cor. A reação foi agitada por 1 hora em temperatura ambiente e posteriormente aquecida sob refluxo a 70°C por 3 horas. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o sólido foi separado por filtração a vácuo, o qual foi lavado com éter de petróleo. O produto foi secado no dessecador, obtendo-se 800 mg, equivalentes a 95 % de rendimento.

IV (KBr, cm^{-1}): 3071f, 3032f ($\nu_{\text{CHarom.}}$); 2989f, 2878f ($\nu_{\text{CHalif.}}$); 1623F ($\nu_{\text{C=N}}$); 1598F, 1546m, 1490m, 1411F ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 823F, 807m (δ_{NH}); 713m, 702m (δ_{CH}).

RMN de ^1H (300,00 MHz, CDCl_3): δ 8,79 (H1/H5); δ 8,54 (H2/H4), δ 7,80 (H6); δ 7,71 (H8/H12) e δ 7,38 (H9/H11)

RMN de ^{13}C (75,43 MHz, CDCl_3): a δ 158,98 (C6); 150,31 (C1/C5); 142,97 (C7); 139,36 (C3); 129,11 (C2/C4.); 128,02 (C8/C12.); 127,01 (C9/C11); 122,48 (C10).

4.1.3 Síntese dos Complexos contendo o ligante DPBI e os sais dos metais de transição de fórmula geral (MX₂, M= Co^{II}, Cu^{II} e Mn^{II}; X= SCN⁻).

4.1.3.1 Síntese do di[(isocianato)(nitrato)]-(N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina) dicobalto(II) diclorometano [Co₂(DPBI)(NCS)₂(NO₃)₂].CH₂Cl₂ (**13**).

A metodologia sintética para a obtenção dos complexos (**13-15**) se baseou em condições de atmosfera inerte e tubos de Schlenk. A Figura 107 representa a metodologia de síntese empregada.

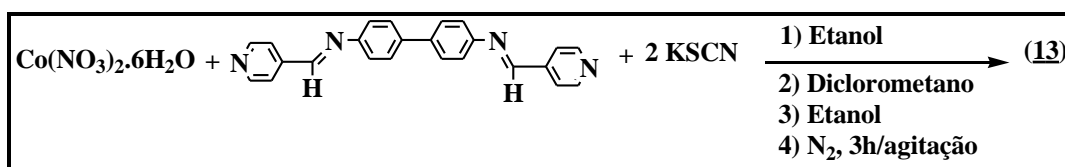


Figura 107 Metodologia de síntese para (**13**) sob atmosfera de N₂.

Em um tubo de Schlenk, solubilizou-se 70 mg (0,19 mmol) do ligante DPBI em diclorometano. Em seguida, uma solução etanólica contendo 56 mg (0,19 mmol) de Co(NO₃)₂·6H₂O foi adicionada sob N₂, verificando-se uma mudança instantânea da solução amarela do ligante para uma coloração laranja intensa indicando a coordenação do ligante ao íon metálico. Posteriormente, foi adicionada uma solução em etanol contendo 37 mg (0,38 mmol) de KSCN, e novamente observou-se uma mudança da coloração originalmente laranja para amarelo intenso com formação de precipitado. O volume total de solvente utilizado para solubilização dos reagentes foi de aproximadamente 20 mL. A solução foi mantida sob N₂ durante 3 horas com agitação magnética. Decorrido esse tempo de reação, o solvente foi retirado sob vácuo, fornecendo um sólido verde, o qual foi lavado três vezes com mistura de THF/Hexano. O complexo mostrou-se estável ao ar e foram obtidos 62 mg, correspondentes a um rendimento de 80 %.

Ponto de Fusão: Não observado até 300 °C.

Análise Elementar: Experimental: C, 41,29; H, 2,52 e N, 14,53 %.

Calculado: C, 40,26, H, 2,50 e N, 13,91% para C₂₇H₂₀Cl₂Co₂N₈O₆S₂.

IV (KBr, cm^{-1}): 2103m, 2087m (ν_{NCS}); 1611m (ν_{NC}); 1551f, 1487f, 1417f ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1384F (ν_{NO_3}); 832f (δ_{NH}); 826f (ν_{CS}); 661f, 551f (ν_{CCl}).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 2106f (ν_{NCS}); (1623o (ν_{CN} , imina); 1598F, 1542f ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1287 ($\delta_{\text{anel piridila}}$), 1011f (respiração do anel).

4.1.3.2 Síntese do di(isocianato)-(N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina) cobre(II) bis (diclorometano) [$\text{Cu}(\text{DPBI})(\text{NCS})_2$]. $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**14**).

O complexo (**14**) foi preparado conforme metodologia apresentada na Figura 108.

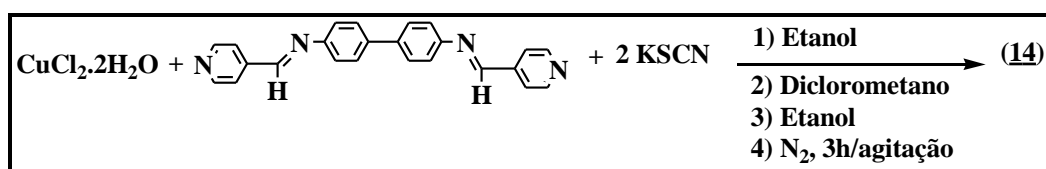


Figura 108 Representação esquemática da síntese de (**14**) em atmosfera inerte.

Em um tubo de Schlenk, solubilizou-se 33 mg (0,19 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em etanol. Em seguida, foi adicionada sob N_2 , uma solução em diclorometano contendo 70 mg (0,19 mmol) do ligante DPBI e em seguida, uma solução etanólica com 37 mg (0,38 mmol) de KSCN com formação de um precipitado verde intenso. A solução foi mantida sob N_2 durante 3 horas com agitação magnética. Após esse tempo, o solvente foi retirado sob vácuo, fornecendo um sólido verde microcristalino o qual foi lavado três vezes com mistura de THF/Hexano. Foram obtidos 123 mg, correspondentes a um rendimento de 90 %.

Ponto de Fusão: 198 °C (d)

Análise Elementar: Experimental: C, 45, 28; H, 2,95 e N, 11,89 %.

Calculado: 47,23, H, 3,11 e N, 11,80 % para $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{CuN}_6\text{S}_2$

IV (KBr, cm^{-1}): 3058f, 3035f, 3001f ($\nu_{\text{CH,arom}}$); 2895f ($\nu_{\text{CH,alif}}$); 2098F (ν_{NCS}); 1614m (ν_{NC}); 1549f, 1486f, 1422f ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 834m (ν_{CS}); 667m, 552m (ν_{CCl}).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 2095f (ν_{NCS}); (1623o (ν_{CN} , imina); 1603F, 1547f ($\nu_{\text{CC/CN}}$); 1280 ($\delta_{\text{anel piridila}}$).

4.1.3.3 Síntese do di[(isocianato)-(N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina)] manganês(II) tetraquis(diclorometano) [Mn(DPBI)₂(NCS)₂].4CH₂Cl₂ (**15**).

O complexo (**15**) foi obtido de forma similar aos dois complexos anteriores, como mostra esquematicamente a Figura 109.

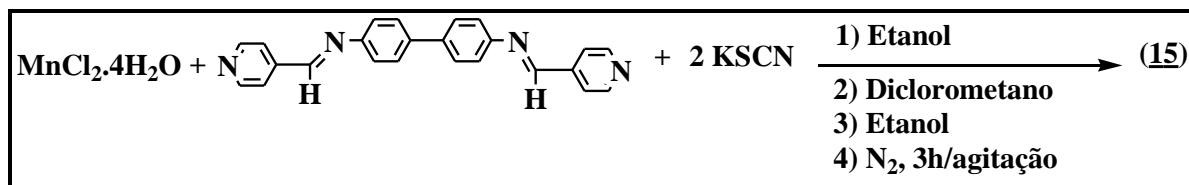


Figura 109 Representação do esquema de obtenção do complexo (**15**) em atmosfera inerte.

Em um tubo de Schlenk, solubilizou-se 70 mg (0,19 mmol) do ligante DPBI em tetrahidrofurano. Em seguida uma solução etanólica contendo 38 mg (0,19 mmol) de MnCl₂.4H₂O foi adicionada sob N₂. Posteriormente, foi adicionada uma solução em etanol contendo 37 mg (0,38 mmol) de KSCN, e novamente observou-se uma mudança da coloração originalmente laranja para amarelo intenso com formação de precipitado. O volume total de solvente utilizado para solubilização dos reagentes foi de aproximadamente 20 mL. A solução foi mantida sob N₂ durante 3 horas de agitação magnética. Decorrido esse tempo de reação, o solvente foi retirado sob vácuo, fornecendo um sólido verde, o qual foi lavado três vezes com mistura de THF/Hexano. O complexo mostrou-se estável ao ar e foram obtidos 137 mg, correspondentes a um rendimento de 58 %.

Ponto de Fusão: Não observado até 300 °C.

Análise Elementar: Experimental: C, 54,63; H, 3,43 e N, 10,85 %.

Calculado: C, 52,49, %H, 3,59 e N, 11,34 % para C₂₇H₂₀Cl₂Co₂N₈O₆S₂.

IV (KBr, cm⁻¹): 3058f, 3035f, 3001f (ν_{CH,arom}); 2895f (ν_{CH,alif}); 2069f (ν_{NCS}); 1609m (ν_{NC}); 1623o (ν_{CN, imina}); 1593f, 1549f, 1487m, 1421m (ν_{CC/CN}); 827F (ν_{CS}); 659F, 547F, 538m (ν_{CCl}).

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 1625o (ν_{CN, imina}); 1597F, 1546f (ν_{CC/CN}); 1280 (δ_{anel piridila}); 1012f (respiração do anel).

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 Caracterização dos ligantes 1,2-bis(4-piridilmetilenoamino)-etano (DPDI) e N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina (DPBI).

Os ligantes DPDI e DPBI foram obtidos conforme metodologia apresentada nas seções 4.1.1 e 4.1.2. De forma similar ao mecanismo de síntese proposto para o ligante 4-DPS, a Figura 110 exibe uma proposta do mecanismo geral para uma reação entre um aldeído e uma amina primária.

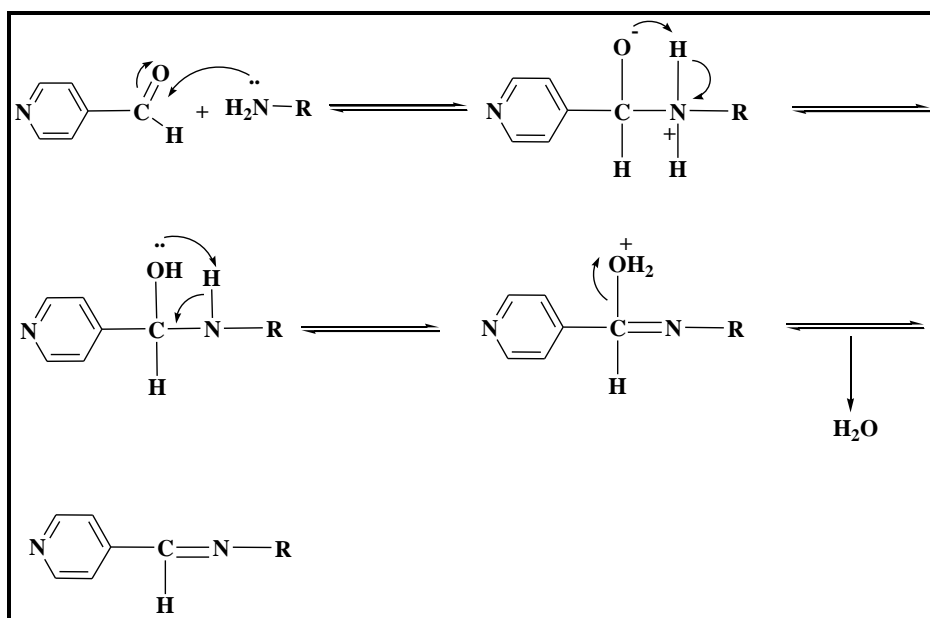


Figura 110 Proposta geral do mecanismo da metodologia sintética dos ligantes DPDI e DPBI.

Os espectros de IV mostram duas principais bandas características de iminas ($\text{C}=\text{N}$) bem como de $\nu_{\text{CC}/\text{CN}}$ de anel piridínico na região de 1623 e 1598 cm^{-1} , respectivamente. No espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , Figura 111) do ligante DPDI, observa-se um tripleto em δ 4,04 referente aos hidrogênios H6, um singlete em δ 7,70 referente ao H5, dois dupletos, um em δ 8,67 referente aos hidrogênios H1/H3 e outro em δ 7,54 referente aos hidrogênios H2/H4. No espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , Figura 112) observam-se 5 sinais, em δ 161,05; 149,48; 150,57; 122,06 e 61,44 referentes aos C6, C1/C5, C3, C2/C4 e C7, respectivamente.

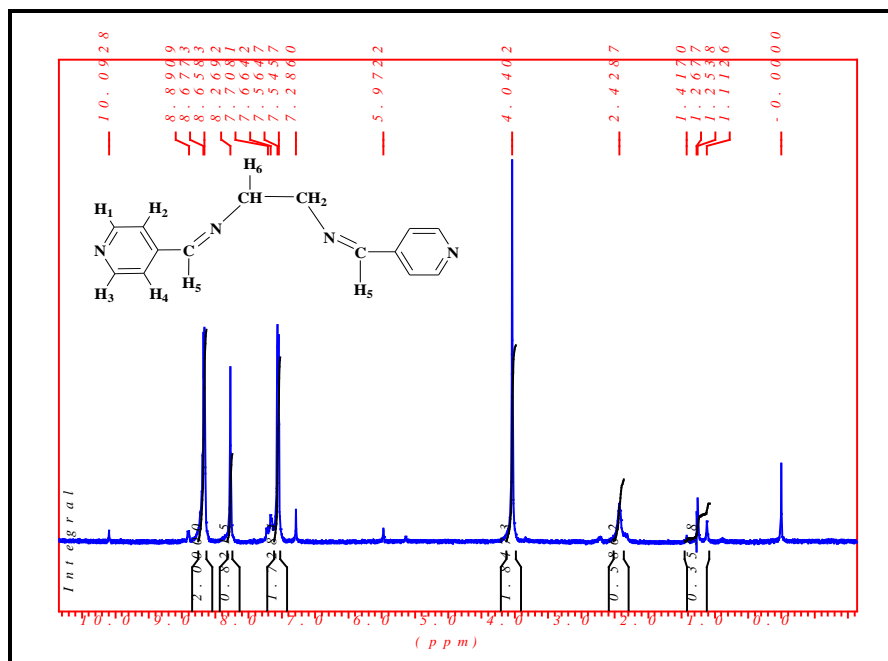


Figura 111 Espectro de RMN de ^1H (300,00 MHz, CDCl_3) do ligante DPDI.

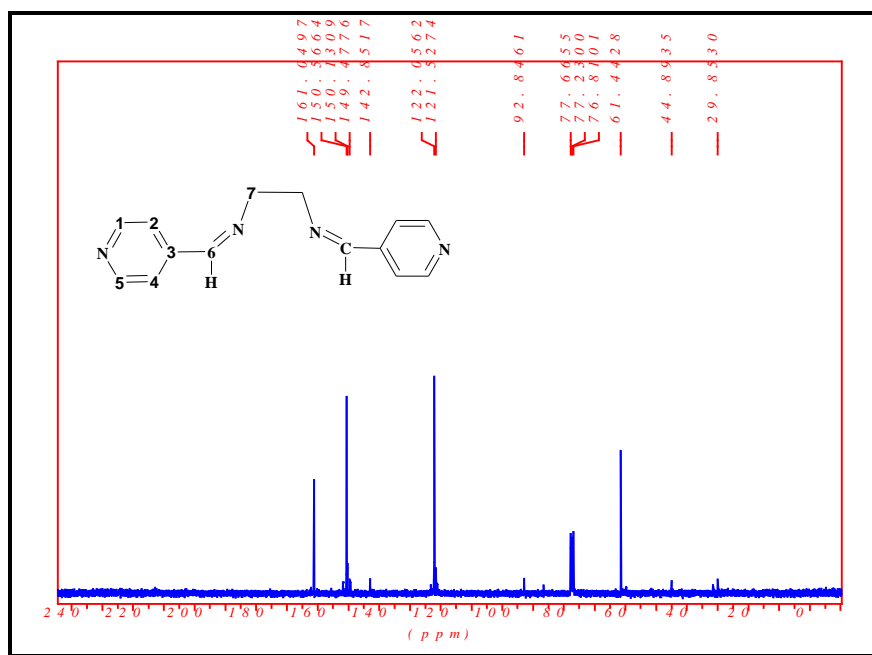


Figura 112 Espectro de RMN de ^{13}C (75,43 MHz, CDCl_3) do ligante DPDI.

No espectro de RMN de ^1H (Figura 113) do ligante DPBI, observam-se dois dupletos, um em δ 8,79 referente aos hidrogênios H1/H5 e outro em δ 8,54 referente aos hidrogênios H2/H4, um singlete em δ 7,80 (H6), e dois dupletos em δ 7,71 (H8/H12) e δ 7,38 (H9/H11). No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 109), observam-se 8 sinais, em δ 158,98 (C6); 150,31

(C1/C5); 142,97 (C7); 139,36 (C3); 129,11 (C2/C4.); 128,02 (C8/C12.); 127,01 (C9/C11); 122,48 (C10).

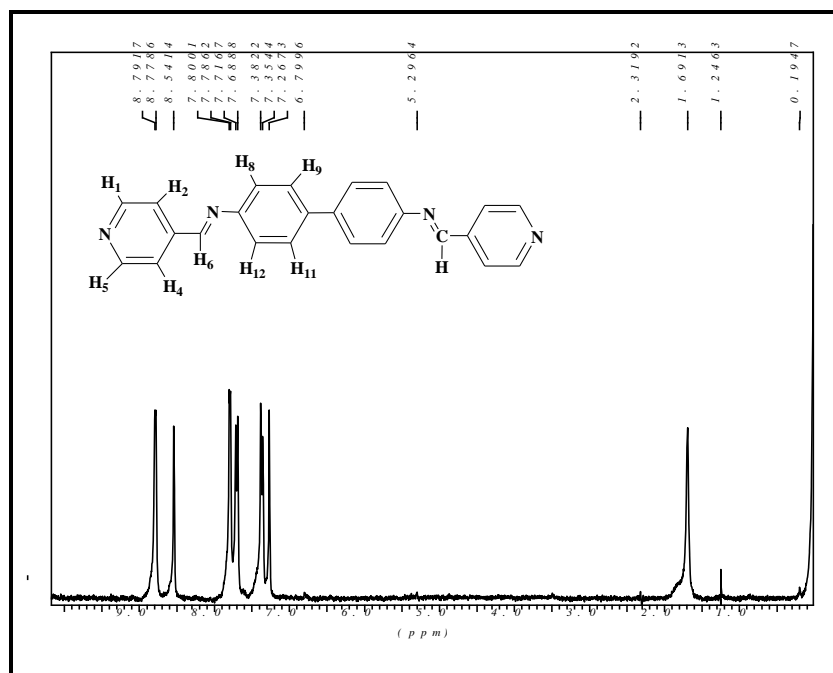


Figura 113 Espectro de RMN de ^1H (300,00 MHz, CDCl_3) do ligante DPBI.

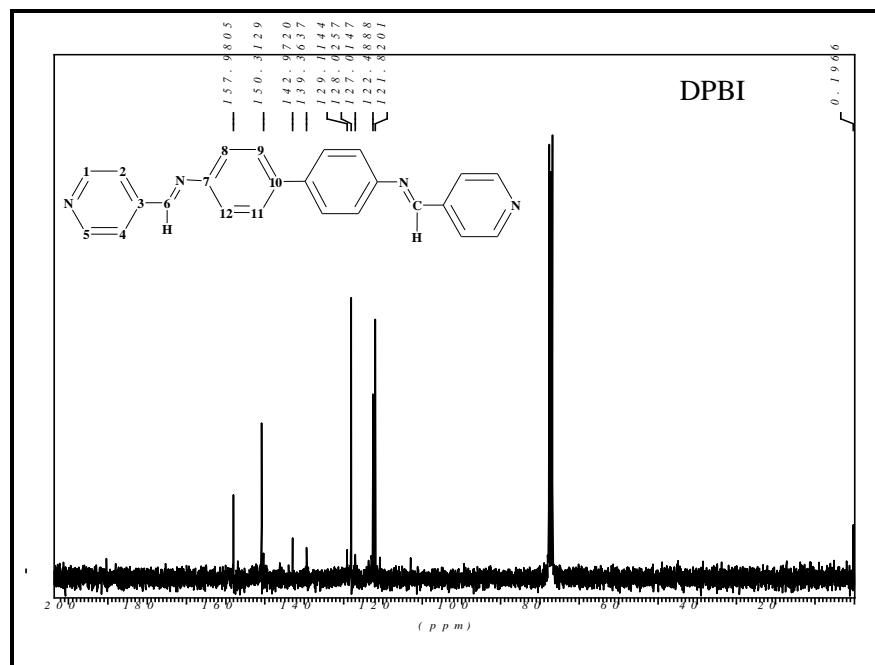


Figura 114 Espectro de RMN de ^{13}C (75,43 MHz, CDCl_3) do ligante DPBI.

4.2.2 Caracterização do di[(isocianato)(nitrato)]-(N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina) dicobalto(II) diclorometano [Co₂(DPBI)(NCS)₂(NO₃)₂].CH₂Cl₂ (13**).**

A metodologia sintética para a síntese de (**13**) se baseou no procedimento apresentado na seção 4.1.3.1 utilizando condições de atmosfera inerte e tubos de Schlenk. Os dados analíticos concordam com a formação de um composto polimérico de proporção (2:1:2:2/Co⁺²:DPBI:NCS⁻: NO₃⁻).

A curva termogravimétrica, exibida na Figura 115 revela uma pequena perda de massa (3 %) até 300°C e acima dessa temperatura, uma perda maior de 31,83 % condizente com a saída de ½ mol do ligante DPBI juntamente com a molécula de CH₂Cl₂ (calculado, 33,16 %). Em sequência ocorre uma segunda perda de massa de 19,58 % atribuída à saída de dois ânions nitrato e um fragmento NC do ânion isotiocianato (calculado, 18,63 %). Em 750°C pode-se constatar que a decomposição do complexo está incompleta devido ao alto valor do resíduo (48,59 %) nessa temperatura, podendo ser constituído de uma mistura de 2 moles de CoS, material remanescente do DPBI e um fragmento NC do segundo grupo isotiocianato (calculado, 48,46 %).

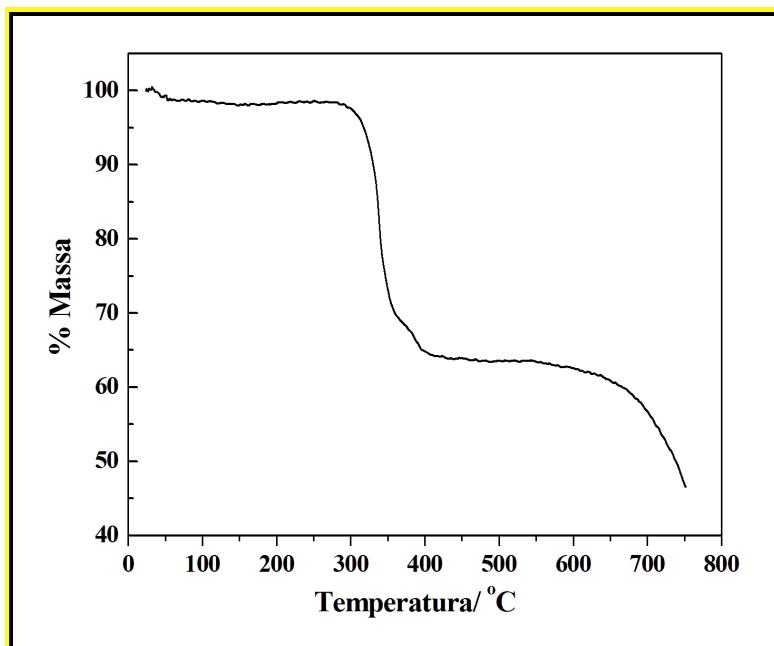


Figura 115 Curva termogravimétrica observada no composto (**13**).

A curva DTA mostra um pico endotérmico em 58°C que foi atribuído à saída da molécula de diclorometano, evidenciando a presença de solvente no complexo, embora não tenha sido possível calcular a perda de massa na curva termogravimétrica provavelmente pelo fato da molécula de diclorometano estar dentro das vacâncias do polímero tornando mais difícil a perda total da molécula. A curva DTA mostra também dois picos endotérmicos em 320 e 346°C seguido do pico exotérmico em 384°C, os quais podem ser atribuídos as etapas de termodecomposição do complexo. Estes resultados podem ser visualizados pela Figura 116.

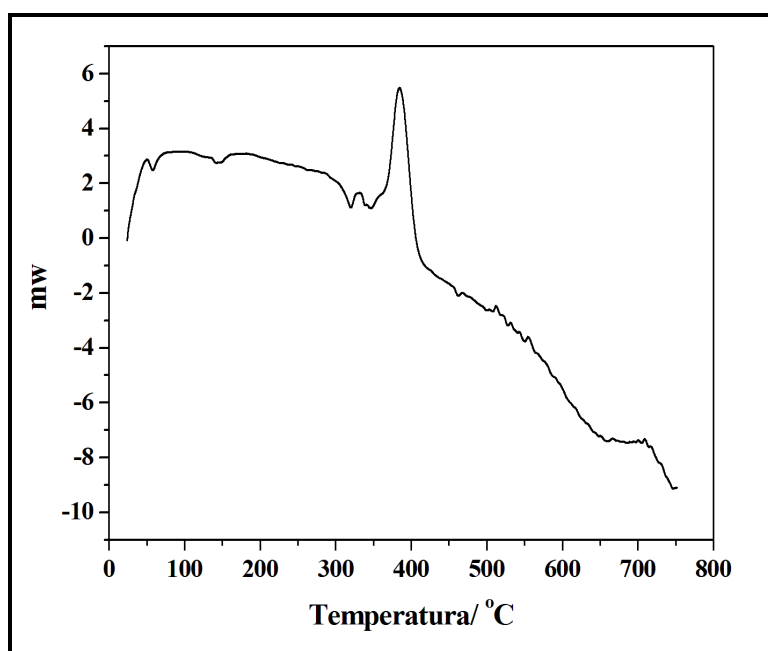


Figura 116 Curva DTA observada no composto **(13)**.

O espectro vibracional na região do infravermelho obtido para o complexo $[\text{Co}_2(\text{DPBI})(\text{NCS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**13**), apresentado na Figura 117, mostra uma banda em 1611 cm^{-1} , atribuída a coordenação do nitrogênio piridínico ao centro metálico. O estiramento $\nu_{\text{CH}=\text{N}}$ de iminas geralmente ocorre na região de $1690\text{-}1580 \text{ cm}^{-1}$ (Nakamoto, 1986) e no caso do ligante DPBI livre, esta banda ocorre em 1623 cm^{-1} , e no complexo apresenta-se na mesma região, indicando que a imina não está coordenada ao centro metálico. O ligante DPBI provavelmente não se coordenará ao centro metálico pelo grupo imina em virtude do tamanho do grupo espaçador entre os dois anéis piridínicos. Ao contrário deste, para o ligante DPDI, a coordenação através do grupo imina já é descrita na literatura, como relatado para o composto $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{CH}_3\text{CN})]\text{NO}_3$, onde $\text{L}2 = 1,2\text{-bis}(4\text{-piridilmetilenoamino})\text{-etano}$ ou DPDI

(Sun, Fei *et al.*, 2001). A Figura 118 mostra uma representação de sua estrutura, bem como de sua cadeia polimérica.

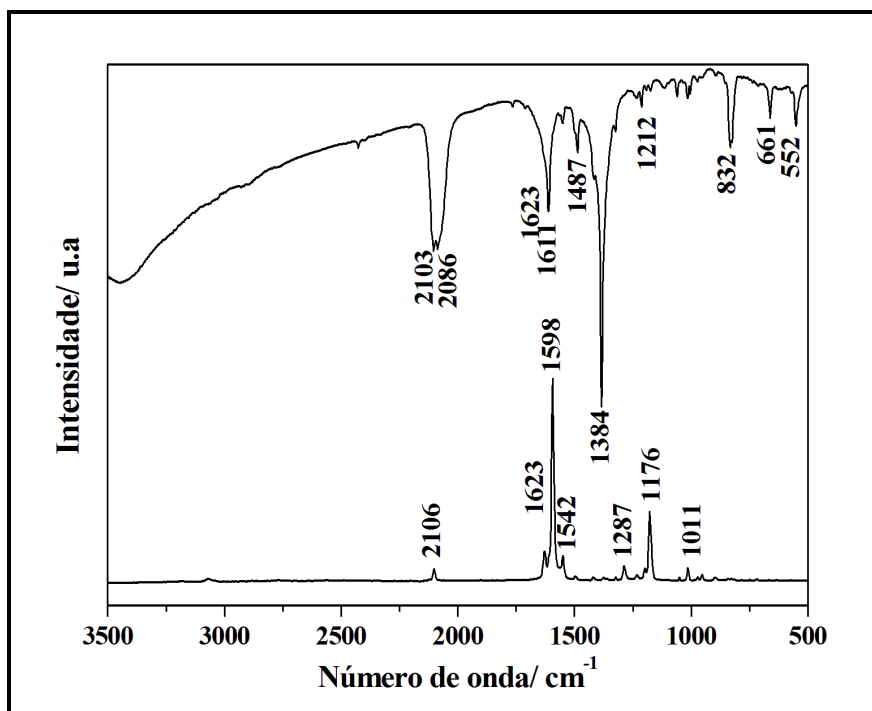


Figura 117 Espectro vibracional de absorção na região do IV para **(13)**.

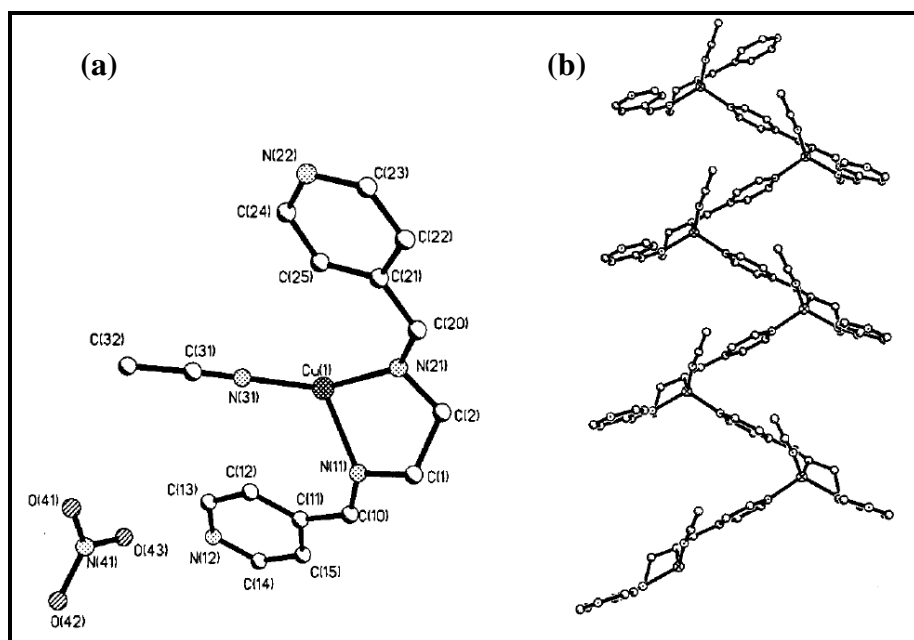


Figura 118 (a) Estrutura cristalina de $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{CH}_3\text{CN})]\text{NO}_3$ com esquema de numeração (b) Cadeia polimérica em hélice de $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{CH}_3\text{CN})]\text{NO}_3$.

Observa-se ainda no espectro de IV do composto (**13**), que a banda referente ao estiramento ν_{CN} do grupo tiocianato encontra-se desdobrada em 2103 e 2086 cm^{-1} . Como já descrito neste trabalho, as frequências de estiramento ν_{CN} do grupo tiocianato podem ser usadas como diagnóstico para a atribuição do modo de coordenação do pseudo-haleta ao metal. Diferentemente do caso dos compostos anteriores, que inequivocamente apresentam apenas os ligantes isotiocianatos N-ligados aos centros metálicos de forma terminal, em (**13**) pode-se propor que os ligantes SCN^- apresentam-se coordenados em ponte entre dois sítios de Co^{II} , em virtude da elevada frequência (2103 cm^{-1}) observada para o estiramento ν_{CN} do referido grupo. Adicionalmente, a presença da banda em 662 cm^{-1} atribuída ao estiramento ν_{CCl} e estiramento em 1384 cm^{-1} confirma a presença de moléculas de diclorometano e ânions nitrato na estrutura.

O espectro Raman confirma algumas proposições como a presença da imina não coordenada através da banda em 1623 cm^{-1} e do ânion isotiocianato coordenado em ponte aos centros de cobalto(II).

Dessa forma, comparando-se os resultados encontrados na literatura para um complexo de cobre contendo o ligante DPDI (Sun, Fei *et al.*, 2001) com os resultados apresentados nesse trabalho referentes ao complexo (**13**), pode-se propor uma estrutura dimérica na qual, cada sítio de Co^{II} encontra-se tetracoordenado, adotando uma geometria quadrática plana, conforme ilustrado na Figura 119.

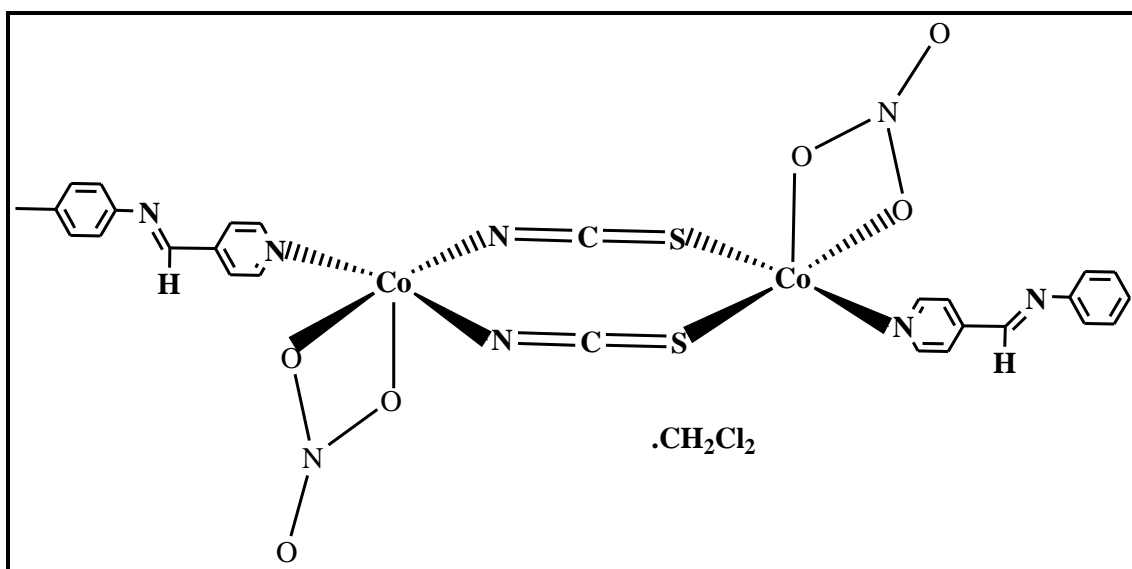


Figura 119 Representação esquemática da proposta estrutural para o complexo (**13**).

4.2.3 Caracterização do di(isocianato)-(N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina) cobre(II) bis (diclorometano) [Cu(DPBI)(NCS)₂].2CH₂Cl₂ (**14**).

O complexo (**14**) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na seção 4.1.3.2. De maneira similar ao complexo anterior, a síntese envolveu a reação entre o precursor metálico, o ligante DPBI e o ânion isotiocianato, em uma estequiometria (1:1:2/Cu⁺²:DPBI:SCN⁻). Os resultados microanalíticos são consistentes com a formação de um complexo de mesma estequiometria utilizada na reação.

A análise termogravimétrica realizada para o complexo (**14**) demonstra como visualizada pela Figura 120, duas perdas de massa na faixa de temperatura 26-220°C atribuída à saída de um mol de diclorometano (observado, 11,44%, calculado, 11,93 %). Em sequência ocorre uma terceira perda de massa de 36,03 %, a qual foi atribuída à decomposição parcial do ligante nitrogenado (1/2 mol) associada com a saída de mais um mol de diclorometano (calculado, 37,52 %). Uma quarta perda de massa foi observada sendo condizente com a saída de 1 mol do ânion tiocianato (observado, 8,18 %, calculado, 8,15 %). Em 750°C ainda se observa que a decomposição do complexo continua incompleta com um alto teor de massa de 44,35 % o qual pode ser atribuído a uma mistura de CuS, um fragmento NC e 1/mol do ligante DPBI em acordo com o teor calculado de 42,67 %.

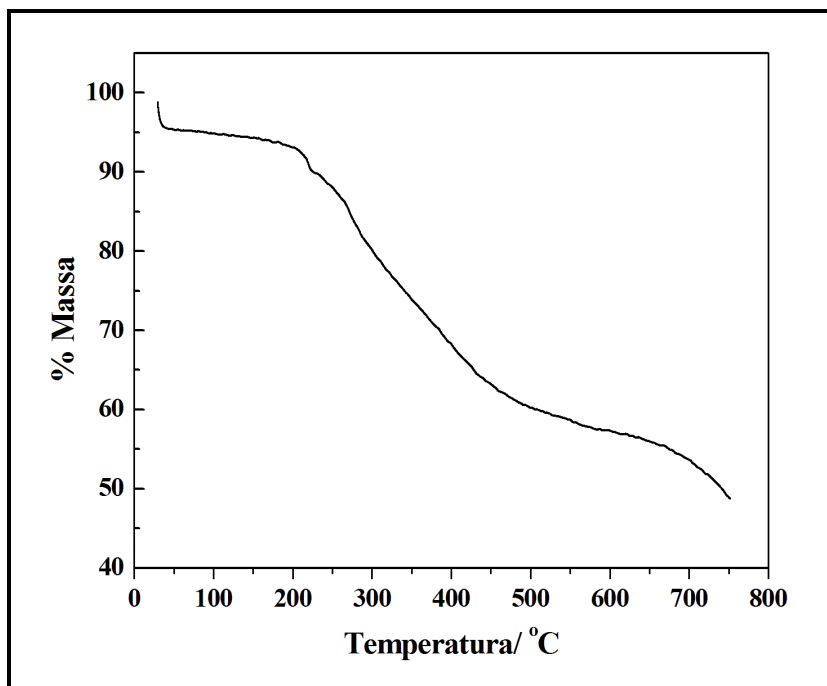


Figura 120 Curva termogravimétrica observada para o composto (**14**).

A curva DTA (Figura 121) exibe um pico endotérmico de baixa intensidade em 165°C atribuído à perda de diclorometano na estrutura, um outro evento endotérmico em 265°C seguido de um exotérmico em 273°C atribuído a decomposição do complexo.

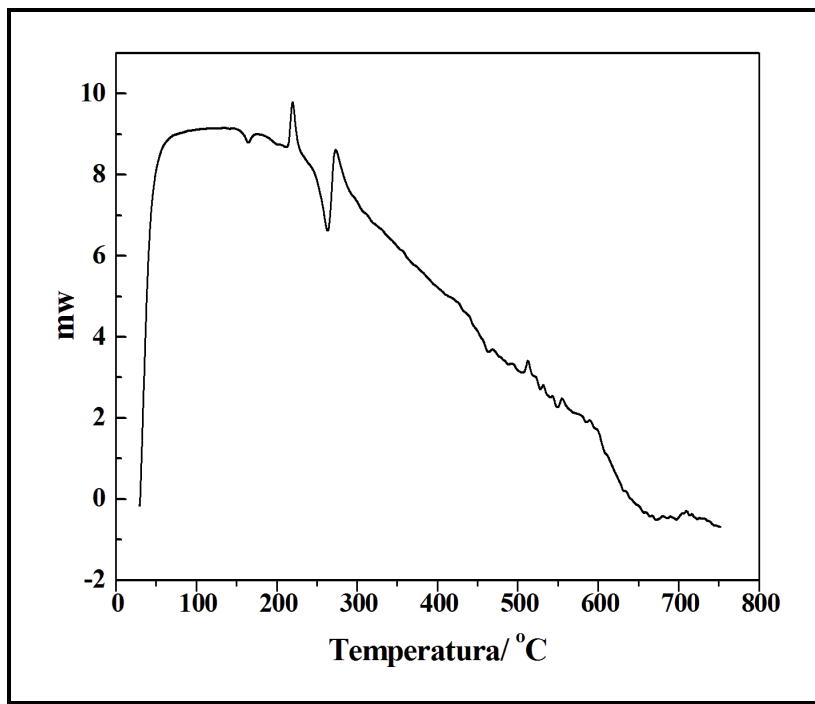


Figura 121 Curva DTA observada para **(14)**.

O espectro de infravermelho de **(14)** (Figura 122) é muito similar ao do complexo **(13)** com uma única banda centrada em 1613 cm^{-1} referente à coordenação do ligante nitrogenado ao centro metálico pelos nitrogênios piridínicos bem como uma intensa banda em 2100 cm^{-1} atribuída ao estiramento ν_{CN} do grupo tiocianato que de forma similar ao complexo **(13)**, encontra-se coordenado em ponte simétrica ou $\mu\text{-}1,3$. O espectro Raman acompanha os resultados destacando uma banda em 1623 cm^{-1} correspondente à imina não coordenada. Entretanto a presença da banda em 1598 cm^{-1} indica fortemente que um dos átomos de nitrogênio piridínico não está coordenado ao metal, sugerindo a formação de um complexo bimetalico, tal qual exibido na Figura 123.

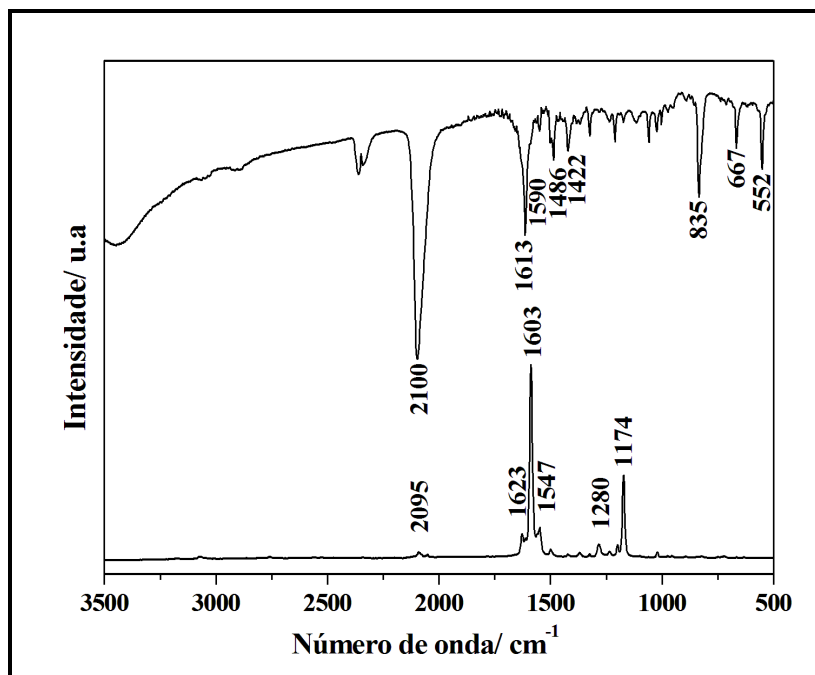


Figura 122 Espectros vibracionais (IV e Raman) para o composto **(14)**.

Através dos resultados de espectroscopia vibracional juntamente com os resultados analíticos e térmicos apresentados pode-se propor uma estrutura representada pela Figura 123.

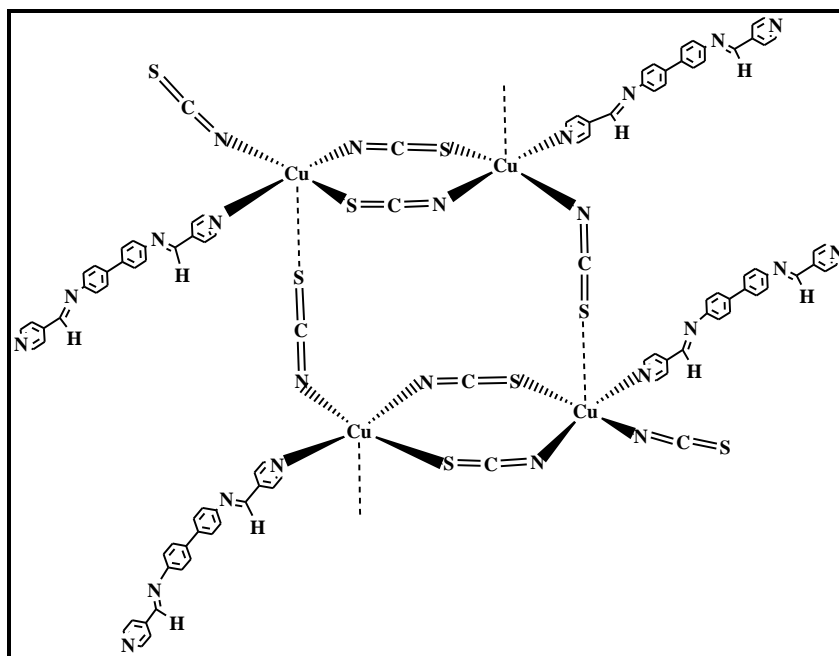


Figura 123 Proposta estrutural para o composto **(14)**.

4.2.4 Caracterização do di[(isotiocianato)-(N,N'-bis(4-piridilmetil)-4,4'-bifenil-diimina)] manganês(II) tetraquis(diclorometano) $[\text{Mn}(\text{DPBI})_2(\text{NCS})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**15**).

O complexo (**15**) foi preparado seguindo-se o procedimento descrito na seção 4.1.3.3 e diferentemente dos complexos anteriores propõe-se um complexo polimérico de proporção (1:2:2/ Mn^{+2} :DPBI:NCS⁻), em acordo com os resultados microanalíticos.

A análise da curva termogravimétrica mostrou um primeiro evento de perda de massa acima de 300°C, o qual foi atribuído a saída de 4 moles de diclorometano e um mol do ligante DPBI (observado, 54,29 %, calculado, 56,76 %). Em seguida duas perdas de massa consecutivas associadas com a saída do segundo ligante nitrogenado DPBI e um grupo isotiocianato (observado, 35,01 %, calculado, 34,05%). Pode-se observar que a 750°C a decomposição do complexo permanece incompleta, com uma massa constituída provavelmente de uma mistura de MnS e o fragmento NC do segundo grupo isotiocianato (observado, 10,70 %, calculado, 11,26 %). A Figura 124 exhibe a curva TG para o referido composto.

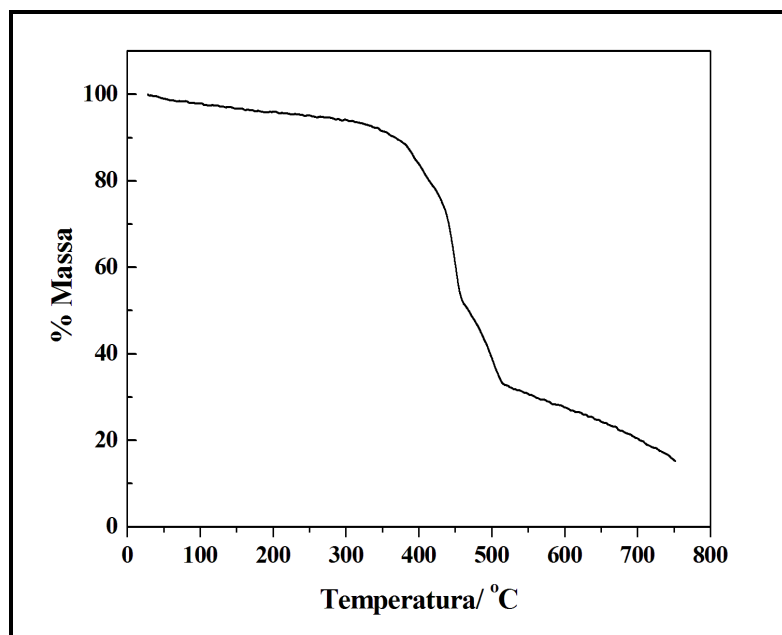


Figura 124 Curva TG observada no complexo (**15**).

O espectro de infravermelho exibido na Figura 125 mostra uma principal banda em 1610 cm^{-1} evidenciando a participação dos nitrogênios piridínicos na coordenação ao centro metálico.

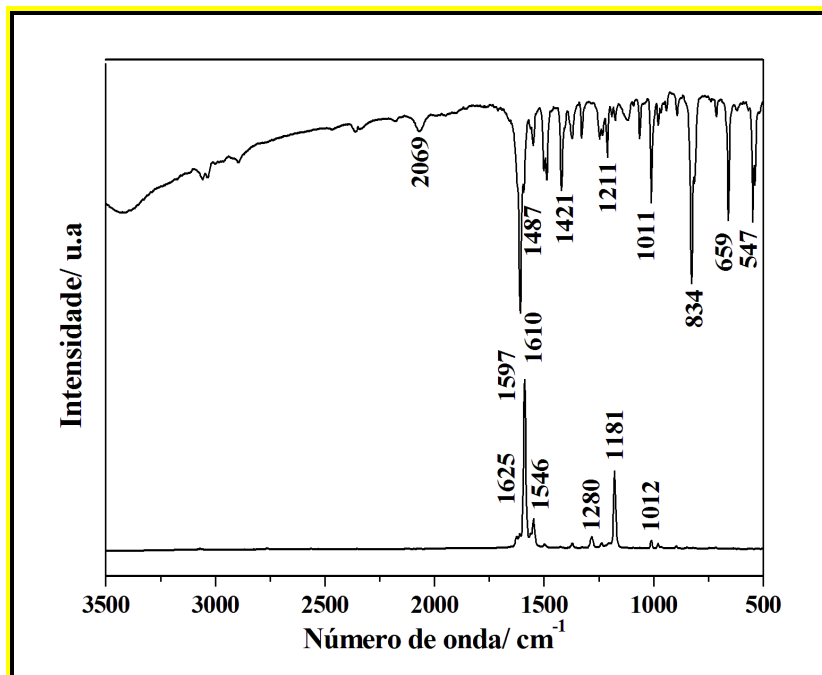


Figura 125 Espectros vibracionais (IV e Raman) para o composto **(15)**.

Um ponto intrigante no espectro de IV é a presença da banda em 2069 cm^{-1} em baixa intensidade a qual é referente a presença do ânion tiocianato de forma N-terminal ou isotiocianato ao centro metálico. Adicionalmente bandas referentes ao ν_{CCl} foram observadas em 652 cm^{-1} em virtude da presença de moléculas de diclorometano livres na rede. Já o espectro Raman apresenta apenas bandas referentes ao ligante nitrogenado.

A literatura (Ouyang, Fei *et al.*, 2003) relata um complexo de cobalto contendo ligantes NCS^- coordenados de forma terminal N-ligado e o ligante DPDI, denominado como $[\text{Co}(\text{L1})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{EtOH}$, sendo $\text{L1} = 1,2\text{-bis}(4\text{-piridilmetilenoamino})\text{-etano}$ denominado neste trabalho como DPDI. A estrutura cristalina e molecular do composto $[\text{Co}(\text{L1})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{EtOH}$, é apresentada na Figura 126.

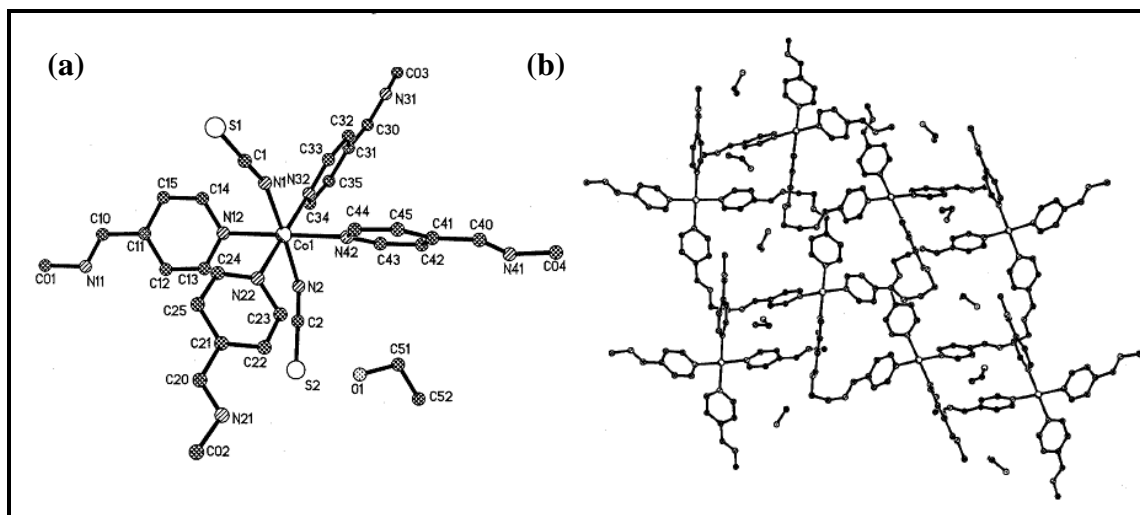


Figura 126 (a) Estrutura cristalina e molecular da unidade assimétrica do composto $[\text{Co}(\text{L1})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{EtOH}$ descrito na literatura [Ouyang et al., 2003]. (b) Rede 2-D do complexo com moléculas de etanol situadas nas vacâncias da rede 2-D.

De forma análoga ao composto da literatura, através dos resultados encontrados nesse trabalho referentes ao composto (**15**), pode-se propor para o mesmo uma estrutura polimérica, onde cada sítio de Mn^{II} encontra-se hexacoordenado adotando uma geometria octaédrica, tal qual mostrada na Figura 127.

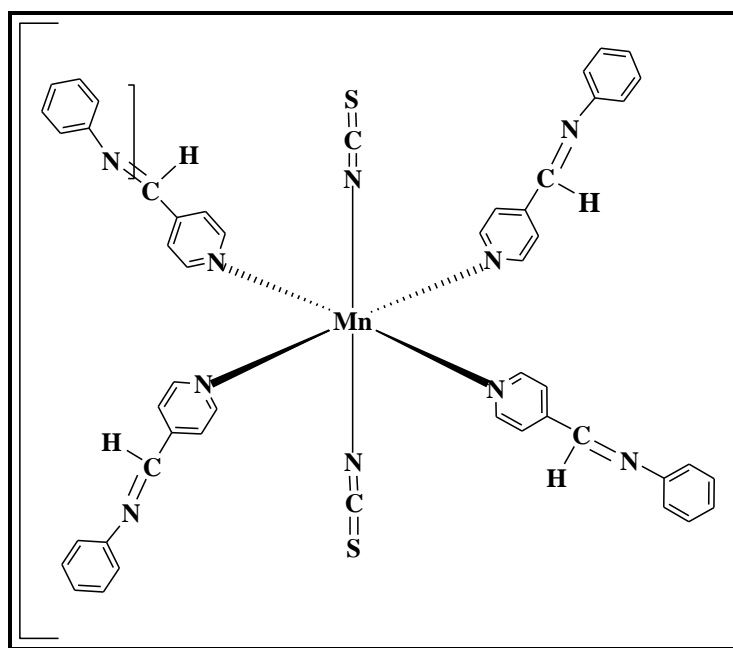


Figura 127 Representação esquemática da proposta estrutural para (**15**).

4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados três complexos inéditos envolvendo o ligante DPBI e os sítios de Co(II), Cu(II) e Mn(II) contendo o ânion tiocianato, denominados: $[\text{Co}_2(\text{DPBI})(\text{NCS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**13**), $[\text{Cu}(\text{DPBI})(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**14**) e $[\text{Mn}(\text{DPBI})_2(\text{NCS})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**15**).

A caracterização dos complexos foi baseada nos resultados de análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA) e espectroscopia vibracional (IV e Raman). A curva termogravimétrica foi importante para estabelecer a proporção estequiométrica de cada constituinte, enquanto a análise do espectro vibracional permitiu inferir a respeito do modo de coordenação do ânion tiocianato, sendo que dois modos de coordenação foram observados: N-terminal (ou isotiocianato) ($\nu \approx 2069 \text{ cm}^{-1}$) no composto (**15**) e em ponte simétrica ($\nu \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$) (*end-to-end*) nos outros dois compostos. O espectro mostrou também informação do modo de coordenação dos ligantes DPBI, os quais apresentaram-se coordenados ao centro metálico pelos átomos de nitrogênio piridínicos, provavelmente devido a presença dos anéis fenilas entre os grupos iminas. A rigidez da cadeia desfavorece estericamente a coordenação pelos átomos de nitrogênio do grupo imina.

E por fim, em função da baixa solubilidade dos complexos não obteve-se sucesso nos processos de recristalização dos mesmos. Cabe ressaltar que os outros compostos derivados do ligante DPBI com os contra-íons nitrato e perclorato foram obtidos, mas após exposição ao ar, estes se decompunham tornando inviável as caracterizações.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO TRABALHO

Neste trabalho foram sintetizados três ligantes nitrogenados (4-DPS, DPDI e DPBI) bem como 15 novos complexos envolvendo ligantes nitrogenados derivados de sulfeto e imina, contra-íons nitrato, perclorato e tiocianato com os metais de transição paramagnéticos Co^{+2} , Cu^{+2} e Mn^{+2} , formulados e intitulados como:

$\{[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4\text{-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(1)**,
 $\{[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(2)**, $\{[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(3)**,
 $\{[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(4)**, $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(5)**,
 $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(6)**, $\{[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(7)**,
 $\{[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(8)**,
 $\{[\text{Co}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_4(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_4](\text{ClO}_4)_4\}_n$ **(9)**,
 $\{[\text{Mn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_4(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_4](\text{ClO}_4)_4\}_n$ **(10)**, $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2]_n$ **(11)**,
 $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2]_n$ **(12)**, $[\text{Co}_2(\text{DPBI})(\text{NCS})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **(13)**,
 $[\text{Cu}(\text{DPBI})(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **(14)** e $[\text{Mn}(\text{DPBI})_2(\text{NCS})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **(15)**.

A maioria dos compostos foi obtida pelos métodos convencionais (difusão e/ou agitação/recristalização), sendo que apenas dois foram sintetizados por métodos de tratamento hidrotérmico (ou solvotérmico) e três por sínteses em condições de atmosfera inerte. A caracterização destes foi baseada em técnicas analíticas (% CHN e TG/DTA) e espectroscópicas (IV, Raman e EPR). Em especial a espectroscopia vibracional na região do infravermelho permitiu estabelecer os modos de coordenação dos ligantes nitrogenados, sendo que o ligante 4-DPS apresentou-se coordenado nos modos monodentado, ponte simples e ponte dupla, bem como livre na rede do complexo $\{[\text{Co}(4\text{-DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4\text{-DPS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(1)**. Já o ligante 4-DPSS apresentou-se apenas no modo de ponte dupla para todos os compostos. Entretanto, para o ligante DPBI, por se tratar de um ligante tetradentado as suposições obtidas por IV são ambíguas, mas considerando a característica rígida do ligante pode-se inferir que os resultados obtidos indicam a coordenação em ponte aos centros metálicos apenas pelos átomos de nitrogênio piridínicos. Outra importante contribuição da técnica foi quanto a presença dos respectivos ânions envolvidos, com estiramentos em regiões características do espectro para a identificação dos seus modos de coordenação. Pode-se assim induzir que na maioria dos compostos os ânions nitrato e perclorato atuaram como contra-íons, livres na rede, e os ânions tiocianatos coordenados de forma monodentada N-terminal.

Adicionalmente, 10 destes compostos foram obtidos como monocristais e tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal, onde através desta, foi possível confirmar as suposições estruturais obtidas pelas demais técnicas de caracterização bem como estabelecer a presença de interações intermoleculares não covalentes no arranjo cristalino do composto. Em todos os compostos exceto para o complexo (7), fracas interações de hidrogênio estavam presentes e foram responsáveis pelo aumento da dimensionalidade do sistema bem como a estabilização da rede.

Finalmente, conclui-se que um conjunto de fatores está diretamente relacionado com a predição da estrutura do composto sintetizado, mas que, entretanto, os mesmos não podem ser generalizados em virtude da complexidade dos arranjos cristalinos que se formam. Cada cristal apresenta uma característica própria e as condições reacionais utilizadas servem para direcionar o composto esperado, e em virtude do processo lento de formação o sistema se auto-organiza buscando uma baixa energia de estabilização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abragam, A. e B. Bleaney. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. New York: Dover. 1986

Aragoni, M. C., M. Arca, et al. Predictable and unpredictable reactions between 4,4'-dipyridyldisulfide and phosphonodithioato/dithiophosphato Ni-II complexes: novel coordination polymers and the unique example of 4,4'-dipyridyltrisulfide. *Crystengcomm*, v.9, n.10, p.873-878. 2007.

Armentano, D., G. De Munno, et al. 2,2'-bipyrimidine- and 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine-containing manganese(II) compounds: structural and magnetic properties. *Dalton Transactions*, n.24, Dec, p.4626-4634. 2003.

Batten, S. R., S. M. Neville, et al. *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*. Australia: Royal Society of Chemistry. 2009. cap.1-2 p.

Batten, S. R. e R. Robson. Interpenetrating nets: Ordered, periodic entanglement. *Angewandte Chemie-International Edition*, v.37, n.11, Jun, p.1460-1494. 1998.

Brunsveld, L., B. J. B. Folmer, et al. Supramolecular polymers. *Chemical Reviews*, v.101, n.12, p.4071-4097. 2001.

Carballo, R., B. Covelo, et al. Structural versatility in copper(II) alpha-hydroxycarboxylate complexes with the twisted ligands 4,4'-dipyridyldisulfide and bis(4-pyridylthio)methane: From molecular compounds to two-dimensional coordination polymers. *Crystal Growth & Design*, v.8, n.3, Mar, p.995-1004. 2008.

_____. From copper(II) carboxylate to copper(II) 4-pyridylsulfonate coordination polymers as a consequence of the copper(II)-assisted oxidative cleavage of the 4,4'-dipyridyldisulfide ligand. *Crystengcomm*, v.11, n.5, p.817-826. 2009.

Carrington, A. e A. D. Mclachlam. *Introduction To Magnetic Resonance With Applications To Chemistry And Chemical Physics*. New York: Harper & Row. 1967

Chand, B., U. Ray, et al. 2D extended supramolecular structures via pi-pi interactions of 1D coordination polymers of cadmium(II) complexes of arylazoimidazole using azido and thiocyanato bridging ligands. *Polyhedron*, v.23, n.10, Jun, p.1669-1676. 2004.

Chen, H. J., L. Z. Zhang, et al. Organic-inorganic hybrid materials assembled through weak intermolecular interactions. Synthesis, structures and non-linear optical properties of [4,4'-bipyH(2)][M(NCS)(4)] (M = Mn²⁺, Co²⁺ or Zn²⁺; 4,4'-bipy=4,4'-bipyridine). *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, n.14, p.2463-2466. 2000.

Correa, C. C., R. Diniz, et al. Transition metal complexes with squarate anion and the pyridyl-donor ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (BPP): Synthesis, crystal structure and spectroscopic investigation. *Polyhedron*, v.26, n.5, Mar, p.989-995. 2007.

_____. Synthesis, vibrational spectroscopy and crystal structures of polymers involving transition metals with squarate ions and 1,3-bis(4-pyridyl)propane. *Vibrational Spectroscopy*, v.45, n.2, Nov, p.82-88. 2007.

Dakovic, M., Z. Popovic, et al. Thiocyanate complexes of the group 12 metals with pyridine-2-carboxamide: Synthesis and structural characterization. *Polyhedron*, v.27, n.1, Jan, p.210-222. 2008.

De Faria, D. M., M. I. Yoshida, et al. Preparation, crystal structures and spectroscopic characterization of oxalate copper(II) complexes containing the nitrogen ligands 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and di(2-pyridyl) sulfide. *Polyhedron*, v.26, n.15, Sep, p.4525-4532. 2007.

De Munno, G., D. Armentano, et al. Novel sheet-like manganese(II) networks. Synthesis and structure of [Mn(bpe)(NCS)(2)(CH₃OH)(2)] and [Mn(bpe)(NCS)(2)-(CH₃OH)(2)]center dot bpe [bpe = trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethene]. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, n.11, p.1813-1817. 1999.

Desiraju, G. R. Strength and Linearity of C-H...O Bonds in Molecular-Crystals - a Database Study of Some Terminal Alkynes. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, n.6, p.454-455. 1990.

_____. The C-H...O Hydrogen-Bond in Crystals - What Is It. *Accounts of Chemical Research*, v.24, n.10, p.290-296. 1991.

_____. The C-H center dot center dot center dot O hydrogen bond: Structural implications and supramolecular design. *Accounts of Chemical Research*, v.29, n.9, p.441-449. 1996.

Diaz, C., J. Ribas, et al. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of catena-poly[(2,2'-bipyridylcopper)-di-mu-thiocyanato] and bis(2,2'-bipyridyl)thiocyanatocopper(II) perchlorate. *Inorganica Chimica Acta*, v.286, n.2, Mar, p.169-174. 1999.

Dong, Y. B., M. D. Smith, et al. New inorganic-organic coordination polymers generated from rigid or flexible bidentate ligands and Co(NCS)(2)center dot xH(2)O. *Journal of Solid State Chemistry*, v.155, n.1, p.143-153. 2000.

Du, M., X. H. Bu, et al. First Cu-II diamondoid net with 2-fold interpenetrating frameworks. The role of anions in the construction of the supramolecular arrays. *Inorganic Chemistry*, v.41, n.19, Sep, p.4904-4908. 2002.

_____. From metallacyclophanes to 1-D coordination polymers: Role of anions in self-assembly processes of copper(II) and 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole. *Inorganic Chemistry*, v.42, n.2, Jan, p.552-559. 2003.

Farani, R. D., W. M. Teles, et al. Spectroscopic and structural analyses of the copper(II) 2-D coordination polymer {[Cu-2(BPP)(4)(NCS)(4)]}(n) (BPP=1,3-bis(4-pyridyl)propane) comprising interpenetrated layers of (4,4) topology. *Inorganica Chimica Acta*, v.361, n.7, May, p.2045-2050. 2008.

Feng, Y. H., C. Wang, et al. Two-dimensional grid structure based on dimeric manganese(III) tetradentate Schiff-base: Synthesis, structure and magnetic properties. *Inorganic Chemistry Communications*, v.11, n.5, May, p.549-552. 2008.

Fujita, M., Y. J. Kwon, et al. Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a 2-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine. *Journal of the American Chemical Society*, v.116, n.3, p.1151-1152. 1994.

Ghosh, A. K., D. Ghoshal, et al. Novel solid-state molecular self-assemblies of manganese(II) constructed with flexible ligands: Influences of pi-pi and C-H center dot center dot center dot pi interactions on their crystal packing. *Crystal Growth & Design*, v.4, n.4, p.851-857. 2004.

_____. Higher dimensional networks of Mn(II) azide/cyanate using flexible N-donor ligands: Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Journal of Molecular Structure*, v.796, n.1-3, p.195-202. 2006.

Ghoshal, D., T. K. Maji, et al. A three-dimensional honeycomb-like network constructed with novel "sinusoidal" one-dimensional chains via hydrogen bonding and pi-pi interactions. *Crystal Growth & Design*, v.3, n.1, p.9-11. 2003.

Grove, H., M. Julve, et al. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of copper(II) polynuclear and dinuclear compounds with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine (dpp) and pseudohalide as ligands. *Inorganica Chimica Acta*, v.325, n.1-2, Dec, p.115-124. 2001.

Hao, Z. M. e X. M. Zhang. Ligand concentration controlled supramolecular isomerism in two CuSCN based coordination polymers with in situ synthesized 4,4 '-dipyridylsulfide as a co-ligand. *Crystal Growth & Design*, v.7, n.1, p.64-68. 2007.

Hernandez, M. L., M. G. Barandika, et al. Structural analysis and magnetic properties of the 1-D compounds [M(NCS)(2)bpa(2)] [M = Fe, Co, Ni and bpa = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane]. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, n.9, p.1401-1406. 1999.

Higashi, L. S., M. Lundeen, et al. Empirical Relations between Disulfide Bond Lengths, (N or C)-C-S-S Torsion Angles, and Substituents in Aromatic Disulfides - Crystal and Molecular-Structure of 3,3'-Dihydroxydi-2-Pyridyl Disulfide. *Journal of the American Chemical Society*, v.100, n.26, p.8101-8106. 1978.

Horikoshi, R. e M. Mikuriya. Self-assembly of repeated rhomboidal coordination polymers from 4,4 '-dipyridyl disulfide and ZnX₂ salts (X = SCN, NO₃, ClO₄). *Crystal Growth & Design*, v.5, n.1, p.223-230. 2005.

Horikoshi, R. e T. Mochida. Metal complexes of 4,4 '-dipyridyldisulfide-structural diversity derived from a twisted ligand with axial chirality. *Coordination Chemistry Reviews*, v.250, n.19-20, Oct, p.2595-2609. 2006.

Horikoshi, R., T. Mochida, et al. Coordination polymer complexes of 4,4 '-dipyridyldisulfide and AgX (X = PF₆⁻, ClO₄⁻, OTs⁻, NO₃⁻, BF₄⁻) with twisted rhomboid networks, 2-D sheets, and 1-D chain structures. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, n.1, Jan, p.28-33. 2002.

_____. Coordination polymers from M(hfac)(2) [M = Cu-II, Mn-II] and 4,4 '-dipyridyldisulfide. *Inorganic Chemistry*, v.40, n.10, May, p.2430-+. 2001.

Hou, H. W., X. R. Meng, et al. Two-dimensional rhombohedral grid coordination polymers [M(bbbt)(2)(NCS)(2)](n) (M=Co, Mn, or Cd; bbbt=1,1 '-(1,4-butanediyl) bis-1H-benzotriazole): Synthesis, crystal structures, and third-order nonlinear optical properties. *Inorganic Chemistry*, v.41, n.15, Jul, p.4068-4075. 2002.

Janiak, C. A critical account on pi-pi stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, n.21, p.3885-3896. 2000.

Jones, C. J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. Porto Alegre: Bookman. 2002

Jung, O. S., S. H. Park, et al. Novel double-stranded chains vs two-layer interwoven sheets. Subtle coligand effects and related properties for $[CO(Py2S)(2)X-2](n)$ (Py2S = 4,4'-dipyridyl sulfide; X = NCS, Cl). *Inorganic Chemistry*, v.37, n.4, Feb, p.610-+. 1998.

Kabesova, M., R. Boca, et al. Bonding Properties of Thiocyanate Groups in Copper(II) and Copper(I) Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v.140, Mar, p.115-135. 1995.

Khlobystov, A. N., A. J. Blake, et al. Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, v.222, p.155-192. 2001.

Kondo, M., M. Shimamura, et al. Synthesis and structures of coordination polymers with 4,4'-dipyridyldisulfide. *Journal of Solid State Chemistry*, v.152, n.1, Jun, p.113-119. 2000.

Lehn, J. M. *Perspectives in supramolecular chemistry: From molecular recognition towards self-organisation*. ***Progress in Biophysics & Molecular Biology***, v.65. 1996. PL4-PL4 p.

Li, J. X., Z. X. Du, et al. Syntheses, crystal structures and properties of Cd(II) and Co(II) complexes with 4,4'-dipyridylsulfide ligand. *Inorganica Chimica Acta*, v.362, n.14, Nov, p.4884-4890. 2009.

Li, M. X., G. Y. Xie, et al. Synthesis, Characterization and Magnetic-Properties of One-Dimensional 4,4'-Bipyridine-Bridged Manganese(II) Complex - Crystal-Structure of $[Mn(\mu-4,4'-Bipy)(4,4'-Bipy)(Ncs)(2)(H2o)(2)](N)$. *Polyhedron*, v.14, n.9, p.1235-1239. 1995.

Lu, J., T. Paliwala, et al. Coordination polymers of $Co(NCS)(2)$ with pyrazine and 4,4'-bipyridine: Syntheses and structures. *Inorganic Chemistry*, v.36, n.5, p.923-929. 1997.

Luo, J. H., M. C. Hong, et al. Self-assembly of three Cd-II- and Cu-II-containing coordination polymers from 4,4'-dipyridyl disulfide. *European Journal of Inorganic Chemistry*, n.19, Oct, p.3623-3632. 2003.

Manna, S. C., A. K. Ghosh, et al. Synthesis, crystal structure, magnetic behavior and thermal property of three polynuclear complexes: $[M(dca)(2)(H2O)2](n)$ center dot $(hmt)(n)$ [$M = Mn(II), Co(II)$] and $[Co(dca)(2)(bpds)](n)$ [dca , dicyanamide; hmt , hexamethylenetetramine; $bpds$, 4,4'-bipyridyl disulfide]. *Inorganica Chimica Acta*, v.359, n.5, p.1395-1403. 2006.

Manna, S. C., S. Konar, et al. Two new μ -(1,3-azido)-bridged polymers: Alternating single and double bridges in a 1D nickel(II) complex and uniform bridge in a 2D copper(II) complex: Syntheses, single-crystal structures and magnetic studies. *European Journal of Inorganic Chemistry*, n.9, May, p.1751-1758. 2005.

Manna, S. C., J. Ribas, et al. Dipyridyl bridged coordination polymers of Cu(II): Synthesis, crystal structure and magnetic study. *Polyhedron*, v.26, n.17, Oct, p.4923-4928. 2007.

Marinho, M. V., M. I. Yoshida, et al. Synthesis, crystal structure, and spectroscopic characterization of trans-Bis $[(\mu-1,3-bis(4-pyridyl)propane)(\mu-(3-thiopheneacetate-O))(3-thiopheneacetate-O)]$ -dicopper(II), $\{[Cu_2(O_2CCH_2C_4H_3S)(4)\mu-(BPP)(2)](n)\}$: From a dinuclear paddle-wheel copper(II) unit to a 2-D coordination polymer involving monatomic carboxylate bridges. *Inorganic Chemistry*, v.43, n.4, Feb, p.1539-1544. 2004.

_____. Synthesis and characterization of two manganese(II) complexes containing di(4-pyridyl)sulfide (4-DPS) ligand: The effects of the counter ion and of the weak non-covalent interactions in the crystal structures of $[Mn(4-DPS)_4(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ and $\{[Mn(4-DPS)_2(NCS)_2](center\ dot)2H_2O\}_n$. *Journal of Molecular Structure*, v.923, n.1-3, p.60-66. 2009.

Moss, G. P. Basic terminology of stereochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, v.68, n.12, Dec, p.2193-2222. 1996.

Moulton, B. e M. J. Zaworotko. From molecules to crystal engineering: Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chemical Reviews*, v.101, n.6, p.1629-1658. 2001.

Muthu, S., Z. Ni, et al. Photoluminescent coordination polymers of d(10) metals with 4,4 '-dipyridylsulfide (dps). *Inorganica Chimica Acta*, v.358, n.3, Feb, p.595-605. 2005.

Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, . New York: Wiley Interscience. 1986

Navarro, J. A. R., M. A. Romero, et al. First example of equatorial-equatorial disposition of end-to-end thiocyanate bridges in a polynuclear copper(II) complex and its relation to the very efficient transmission of the magnetic interaction. *Inorganic Chemistry*, v.36, n.22, Oct, p.4988-4991. 1997.

Neels, A., H. Stoeckli-Evans, et al. $\{(NBu_4)_2Mn[Cu(opba)]_2\}_n$: a new structural class among 'opba' bimetallic magnets. *Inorganica Chimica Acta*, v.326, n.1, Dec, p.106-110. 2001.

Ni, Z. e J. J. Vittal. Interpenetrating versus noninterpenetrating (4,4) nets: Influence of the size of the metal and counter ions. *Crystal Growth & Design*, v.1, n.3, p.195-197. 2001.

Niu, Y. Y., Z. J. Li, et al. Three-dimensional molecular network, $\{[Cu(dps)_2(SO_4)]_2 center\ dot 3H_2O center\ dot DMF\}_n$, and its different third-order NLO performance (dps=4,4 '-dipyridyl sulfide). *Journal of Solid State Chemistry*, v.179, n.12, p.4003-4010. 2006.

Noro, S., R. Kitaura, et al. Framework engineering by anions and porous functionalities of Cu(II)/4,4 '-bpy coordination polymers. *Journal of the American Chemical Society*, v.124, n.11, Mar, p.2568-2583. 2002.

Noro, S., M. Kondo, et al. Syntheses and crystal structures of iron co-ordination polymers with 4,4 '-bipyridine (4,4 '-bpy) and 4,4 '-azopyridine (azpy). Two-dimensional networks supported by hydrogen bonding, $\{[Fe(azpy)(NCS)_2(MeOH)_2]_2 center\ dot azpy\}_n$ and $\{[Fe(4,4 '-bpy)(NCS)_2(H_2O)_2]_2 center\ dot 4,4 '-pby\}_n$. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, n.10, p.1569-1574. 1999.

Ouyang, X. M., B. L. Fei, et al. Syntheses, crystal structures, and properties of four two-dimensional network complexes with multidentate bis(Schiff base) ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, n.4, Feb, p.618-627. 2003.

Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, v.85, n.22, p.3533-&. 1963.

Pedireddi, V. R. e G. R. Desiraju. A Crystallographic Scale of Carbon Acidity. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, n.14, p.988-990. 1992.

Perrin, D. D. e W. L. F. Armarego. *Purification of Laboratory Chemicals*. New York: Pergamon Press. 1989

Plater, M. J., M. R. S. Foreman, et al. Structures of Mn(II) thiocyanate co-ordination polymers from flexible bipyridyl ligands. *Inorganica Chimica Acta*, v.318, p.175. 2000.

_____. Structures of Mn(II) thiocyanate co-ordination polymers from flexible bipyridyl ligands. *Inorganica Chimica Acta*, v.318, n.1-2, p.175-180. 2001.

Robin, A. Y. e K. M. Fromm. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. *Coordination Chemistry Reviews*, v.250, n.15-16, p.2127-2157. 2006.

Scopelliti, R., G. Bruno, et al. Incorporation of non-planar chelating ligands in the coordination sphere of ruthenium(II) complexes - Unusual S-thioether N-pyridyl chelation mode of di-2-pyridyl sulfide (dps) to Ru(N,N-dps)(2) core: NMR studies of sterically induced internal dynamics. *Inorganica Chimica Acta*, v.313, n.1-2, Feb, p.43-55. 2001.

Su, X. C., Y. H. Guo, et al. Crystal structures and physico-chemical properties of two new one-dimensional zinc(II) complexes with sulfide bridging bispyridines. *Journal of Molecular Structure*, v.643, n.1-3, p.147-153. 2002.

Suen, M. C. e J. C. Wang. Syntheses and structural characterization of infinite coordination polymers from bipyridyl ligands and zinc salts. *Structural Chemistry*, v.17, n.3, Jun, p.315-322. 2006.

Suen, M. C., Y. H. Wang, et al. Syntheses and structural characterization of transition metal(II) coordination polymers containing 4,4'-dipyridyl disulfide. *Polyhedron*, v.24, n.18, Dec, p.2913-2920. 2005.

Sun, W. Y., B. L. Fei, et al. Construction and characterization of organic-inorganic hybridized molecules with infinite 2D grid network and 1D zigzag chain structures. *European Journal of Inorganic Chemistry*, n.7, Jul, p.1855-1861. 2001.

Tabellion, F. M., S. R. Seidel, et al. Discrete supramolecular architecture vs crystal engineering: The rational design of a platinum-based bimetallic assembly with a chairlike structure and its infinite, copper analogue. *Journal of the American Chemical Society*, v.123, n.31, Aug, p.7740-7741. 2001.

Teles, W. M., R. D. Farani, et al. Synthesis and crystal structure of a novel Zn(II) 2-D coordination polymer containing 1,3-bis(4-pyridyl)propane ligand and Croconate Violet dianion. *Polyhedron*, v.26, n.7, May, p.1469-1475. 2007.

Teles, W. M., N. G. Fernandes, et al. The chemical behaviour of di(2-pyridyl)sulphide, dps. Crystal and molecular structure of μ -di(2-pyridyl)sulphidebis(trans-dichlorotriethylphosphine platinum(II)), $[\{Pt(PEt_3)Cl_2\}_2\mu\text{-dps}]$ and its reactivity towards stannylated species. *Transition Metal Chemistry*, v.24, n.3, Jun, p.321-325. 1999.

Teles, W. M., M. V. Marinho, et al. Mono- and binuclear copper(II) complexes containing di(2-pyridyl) sulfide (DPS) as chelating ligand: Spectroscopic characterization and crystal structures of $[Cu(DPS)(H_2O)Cl_2]$ center dot H_2O and $[\{Cu(DPS)Cl\}_2\mu\text{-}(Cl)_2]$. *Inorganica Chimica Acta*, v.359, n.14, Nov, p.4613-4618. 2006.

Tong, M. L., H. K. Lee, et al. A novel three-dimensional triangular organic-inorganic hybrid network self-assembled by mononuclear $[Mn(4,4'$ -bipyridine) $](2)(H_2O)(4)](2+)$ cations and rich solvate 4,4'-bipyridine molecules through hydrogen-bonding and π - π interactions. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, n.21, p.3657-3659. 1999.

Tresoldi, G., E. Rotondo, et al. Reactions of Di-2-Pyridyl Sulfide with the Palladium(II) and Platinum(II) Diene or Methoxydiene Complexes - Dynamic Behavior of the Cationic Compounds - Crystal-Structure of $Pd(Di-2-Pyridyl\ Sulfide)Cl_2$. Inorganica Chimica Acta, v.194, n.2, Apr, p.233-241. 1992.

Tzeng, B. C., H. T. Yeh, et al. Novel Coordinated-Solvent Induced Assembly of Cd(II) Coordination Polymers Containing 4,4'-Dipyridylsulfide. Crystal Growth & Design, v.9, n.6, Jun, p.2552-2555. 2009.

Venkataraman, D., G. B. Gardner, et al. Zeolite-Like Behavior of a Coordination Network. Journal of the American Chemical Society, v.117, n.46, Nov, p.11600-11601. 1995.

Wang, J., S. L. Zheng, et al. New in situ cleavage of both S-S and S-C(sp²) bonds and rearrangement reactions toward the construction of copper(I) cluster-based coordination networks. Inorganic Chemistry, v.46, n.3, Feb, p.795-800. 2007.

Wej, W., M. Wu, et al. Frameworks Tuned by Different Anions via Charge-Assisted Weak Hydrogen Bonds. Z. Anorg. Allg. Chem., v.634, n.14, Nov, p.2623-2628. 2008.

Xu, J. Y., W. Gu, et al. 1D zigzag coordination polymer $[Cu(tacn)(4,4'$ -bipy $)](n)center\ dot(ClO_4)(2n)$ (tacn=1,4,7-triazacyclononane): structure, spectroscopic, and magnetic properties. Inorganic Chemistry Communications, v.6, n.5, May, p.513-516. 2003.

Xu, Q. F., Q. X. Zhou, et al. Synthesis, structures and NLO properties of five non-centrosymmetric coordination compounds from the copper(II)/dps system (dps=4,4'-dipyridyl sulfide). Polyhedron, v.26, n.17, Oct, p.4849-4859. 2007.

Yao, J. C., W. Huang, et al. A novel tetranuclear copper(II) complex with 3,5-pyridinedicarboxylate bridges. Polyhedron, v.23, n.7, p.1169-1173. 2004.

Yuan, A. H., J. Z. Zou, et al. An unusual three-dimensional porous framework complex $\{[Cu(en)(2)][KCr(CN)(6)]\}_{infinity}$ (en = ethylenediamine) from a template self-assembly reaction. Chemical Communications, n.14, p.1297-1298. 2000.

Zhao, G. H., X. S. Hu, et al. Synthesis and DNA-binding properties of binuclear platinum complexes with two trans- $[Pt(NH_3)(2)Cl](+)$ units bridged by 4,4'-dipyridyl sulfide or selenide. Transition Metal Chemistry, v.29, n.6, p.607-612. 2004.

Zheng, S. L., M. L. Tong, et al. Toward designed assembly of microporous coordination networks constructed from silver(I)-hexamethylenetetramine layers. Inorganic Chemistry, v.40, n.14, p.3562-3569. 2001.

Zurowska, B., J. Mrozinski, et al. Structural, spectral, and magnetic properties of end-to-end di- μ -thiocyanato-bridged polymeric complexes of Ni(II) and Co(II). X-ray crystal structure of di- μ -thiocyanatobis(imidazole)nickel(II). Inorganic Chemistry, v.41, n.7, Apr, p.1771-1777. 2002.

ANEXO: COMUNICAÇÕES CIÊNTÍFICAS

1) M.V.Marinho, R.Diniz, F.C.Machado, *Estrutura Cristalina de um novo polímero 1-D de Coordenação* $[Mn(DPS)_2(NCS)_2(H_2O)_2]_n$ contendo o ligante flexível sulfeto de 1,4-dipiridila (DPS) e o ânion isotiocianato. Apresentação Oral na 18ª Reunião Anual da Associação Brasileira de Cristalografia, Campinas-SP, 03 a 05 de setembro de 2007.

2) M.V.Marinho, M.I.Yoshida, R.Diniz, F.C.Machado, *Formação de novos complexos de coordenação de Mn(II) envolvendo ligantes sulfeto de dipiridila (DPS e DPSS) e ânions isotiocianato. Trabalho apresentado na forma de painel, na 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 26 a 30 de maio de 2008.*

3) M.V.Marinho, M.I.Yoshida, R.Diniz, F.C.Machado., *A NOVEL 3-D SUPRAMOLECULAR NETWORK SELF-ASSEMBLED BY $[Mn(4-DPS)_4(H_2O)_2]^{2+}$ CATIONS.* Trabalho apresentado na forma de painel, no XIV Brazilian Meeting in Inorganic Chemistry (BMIC), Foz do Iguaçu-PR, 30 de agosto a 3 de setembro de 2008.

4) M.V.Marinho, R.Diniz, M.I.Yoshida, F.C.Machado, *Síntese Hidrotérmica, Estudos Térmicos e Estrutura Cristalina de um Novo Polímero de Co(II) com o Ligante sulfeto de di(4-piridila).* Apresentação Oral na 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 28 a 31 de maio de 2010.

5) M.V.Marinho, L.C.Visentin, R.Diniz, K.Krambrock, M.I.Yoshida, F.C.Machado, *Síntese, Estrutura Cristalina e Propriedades de Ressonância Paramagnética Eletrônica de um Novo Polímero de Coordenação de Mn(II).* Apresentação Oral na 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 28 a 31 de maio de 2010.

- Trabalho publicado no periódico *Journal of Molecular Structure* intitulado como:

*Synthesis and characterization of two manganese(II) complexes containing di(4-pyridyl)sulfide (4-DPS) ligand: The effect of the counter ion and the weak non-covalent interactions in the crystal structures of $[Mn(4-DPS)_4(H_2O)_2](ClO_4)_2.H_2O$ and $\{[Mn(4-DPS)_2(NCS)_2].2H_2O\}_n$; M.V.Marinho, M.I.Yoshida, K.Krambrock, L.F.C. De Oliveira, R.Diniz and F.C.Machado, *J.Mol.Struct.* 923 (2009) 60.*

- Trabalho publicado no periódico *Polyhedron* intitulado como:

Syntheses, Crystal Structures and Electron Paramagnetic Resonance Studies of Co(II) and Mn(II) coordination polymers with the Twisted Ligand di(4-pyridyl)disulfide in double bridge fashion. M.V.Marinho, L.C.Visentin, M.C. de Souza, R.Diniz, K.Krambrock, M.I.Yoshida and F.C.Machado, XX (2010) XX.