



UNESP ARARAQUARA

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio Mesquita Filho”



Instituto de Química de Araraquara

Dissertação de Mestrado

**“Compostos de Níquel (II) Coordenados a
Pseudohaletos e Diaminas- Síntese, Caracterização e
Investigação do Comportamento Magnético”**

Adriana Pereira Duarte

Maio
2007

ADRIANA PEREIRA DUARTE

**Compostos de Níquel (II) Coordenados a Pseudohaletos e
Diaminas- Síntese, Caracterização e Investigação do
Comportamento Magnético.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Química, área de concentração Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^a. Dra. Vânia Martins Nogueira

Co-orientador: Prof^o. Dr. Antônio Eduardo Mauro

**Araraquara
2007**

ADRIANA PEREIRA DUARTE

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 20 de junho de 2007.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Vânia Martins Nogueira (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Clélia Mara de Paula Marques
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos

Dedico este trabalho a meus pais, **Nelson e Marinez**, pelo amor, carinho, confiança.....e por sempre acreditarem em mim, muitas vezes mais que eu mesma.

A meus irmãos, **Andréia e Eduardo**, pelo apoio e amizade. Mesmo de longe foram meu porto seguro.

Agradecimento

Agradeço:

A **DEUS**, por me permitir ter vida e saúde para chegar até este momento;

A minha orientadora, **Prof^a Dra. Vânia Martins Nogueira**, por me aceitar como aluna, sem saber nada a meu respeito, pela orientação e conselhos durante o mestrado;

Ao meu co-orientador, **Prof^o Dr. Antônio Eduardo Mauro**, pela colaboração e incentivo;

Aos meus pais, **Nelson e Marinez**, pela educação, amor e apoio incondicional. Sem dúvida, sem a confiança e apoio de vocês não teria chegado até aqui;

Aos meus irmãos, **Andréia e Eduardo**, por me apoiarem em todos os momentos e por serem meus melhores amigos. A minha afiliada **Amanda**, minha princesinha, que ilumina minha vida;

A minha família de Araraquara, **Néia (Mami), Josi, Sil e Rafa**, pela amizade e companheirismo. Vocês fazem parte de um momento muito importante da minha vida, e com certeza, nossa amizade estará guardada para sempre em meu coração;

Aos **Funcionários do DQGI**, principalmente a **Irene** e a **Valéria**, que sempre auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho;

Aos colegas do Laboratório de Organometálicos, principalmente **Alexandre, Antônio, Alessandra, Pedro, Rafael, Patrícia, Katinha, Amadeu, Talita, João e Rodrigo** que de uma forma ou outra me auxiliaram. Obrigada pelos conselhos, pelo apoio e estímulo nos momentos de desânimo;

Aos **funcionários do IQ**, pela eficiência e dedicação a todos os serviços prestados;

As amigas de república, **Silene, Carol, Andreza e Simone** pelos momentos de descontração, apoio, bagunça e pelas muitas lembranças que estarão sempre bem guardadas em meu coração;

A todos os **amigos** que conheci nestes dois anos de Unesp- Araraquara, com certeza foram fundamentais para que eu acostumasse nesta cidade, longe da família e amigos de Toledo.

A **CAPES**, pela bolsa concedida;

As demais pessoas que de longe ou de perto estiveram presentes e contribuíram na minha caminhada.

**“A vida me ensinou...
A dizer adeus às pessoas que amo,
Sem tirá-las do meu coração;
Sorrir às pessoas que não gostam de mim,
Para mostrá-las que sou diferente do que elas pensam;
Fazer de conta que tudo está bem quando isso não é verdade,
Para que eu possa acreditar que tudo vai mudar;
Calar-me para ouvir;
Aprender com meus erros .
Afinal eu posso ser sempre melhor.”**

Autor desconhecido

**"Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar
a vida com paixão, perder
com classe e vencer com ousadia,
pois o triunfo pertence a quem se atreve...
A vida é muita para ser
insignificante".**

Charles Chaplin

RESUMO

Compostos de níquel (II) coordenado a pseudohaletos e diaminas em geral têm sido investigados principalmente pelas suas propriedades magnéticas e aplicações. As habilidades coordenantes dos ligantes, a natureza do centro metálico e dos ligantes são responsáveis pelas propriedades e aplicações do sistema envolvendo Ni(II) – pseudohaletos – diaminas. O desenvolvimento deste trabalho teve como finalidade preparar e caracterizar compostos de Ni(II), utilizando pseudohaletos como ligante aniônicos e aminas polidentadas como ligantes nitrogenados. As sínteses dos compostos foram realizadas mantendo-se a proporção metal: pseudohaletos: diamina (1:2:1) e (1:2:2), sendo que a adição dos ligantes à solução do metal foi feita na seqüência pseudohaletos – diamina e diamina– pseudohaletos, os solventes utilizados foram etanol e água. Observou-se que a ordem de adição dos ligantes não modificou o produto das reações e em todas as sínteses ocorreu a precipitação do produto da reação nos 30 minutos iniciais de agitação. Os compostos sintetizados foram caracterizados por análise de teor de C, N, e H e pelas espectroscopias vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) e eletrônica de absorção ultravioleta-visível (UV-vis). Com a interpretação dos resultados foram propostas as fórmulas dos compostos isolados: $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$, $[\text{Ni}(\mu\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$, $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$, $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$ e $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$. O comportamento térmico dos compostos foi estudado através das curvas TG e DTA simultâneas, sendo os resíduos provenientes da decomposição térmica identificados por difração de raios X, (método de pó). A termogravimetria auxiliou na confirmação das fórmulas propostas e permitiu inferir a estabilidade térmica dos compostos sintetizados. O comportamento magnético dos compostos de interesse foi investigado através de medidas de susceptibilidade magnética a baixa temperatura. Na interpretação dos resultados obteve-se que todos os compostos são paramagnéticos acima da temperatura de Curie.

Abstract

Nickel (II) coordinated to pseudohalides and diamines in general have been mainly investigated for their magnetic properties and applications. The nature of the ligands and metallic center, and the coordinating properties of the ligands are responsible for the properties and applications of the system involving Ni (II) - pseudohalides-diamines. The development of this work had as purpose to prepare and to characterize compounds of Ni (II) using pseudohalides as anionic ligands and diamines as nitrogen ligands. The compounds prepared were: $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$; $[\text{Ni}(\mu\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$; $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; $[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$; $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$ e $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$. The prepared compounds were characterized by elemental analysis, infrared (IR) and UV/vis spectroscopies. The thermal behavior of the compounds was studied through simultaneous curves TG and DTA, being the originating residues identified by X-ray diffraction, (powder method). The magnetic behavior of the interested compounds was investigated through magnetic susceptibility measurement at low temperature and, all compounds are paramagnetic higher the Curie temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{Et}_3\text{P})_2]$ [6].....	17
Figura 2: Estrutura molecular do $[\text{Ni}(\text{en})_2]_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3]	18
Figura 3: Modos de coordenação do íon azida: (a) terminal; (b) ponte EO; (c) ponte EE	19
Figura 4: Estrutura molecular do $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HLM})_2]$ [8]	20
Figura 5: Estrutura molecular do cátion $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)(\mu\text{-pydz})]^{2+}$.[14]	21
Figura 6: Estrutura molecular do $[\{\text{Co}(\text{5-metilpirazol})_4(\text{N}_3)\}_n](\text{ClO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_n$ [12]	22
Figura 7: Estrutura molecular do composto $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ [5]	23
Figura 8: Geometrias possíveis ao redor do centro metálico do níquel (II): a) octaédrica; b) bipirâmide trigonal e pirâmide de base quadrada e c) tetraédrica.	24
Figura 9: Compostos que apresentam mudanças de coloração com a temperatura a) $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e b) $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen})_2]$. [20]	25
Figura 10: Representação das aminas N,N'-dimen, N,N-dimen e 4,4'-bpy.....	26
Figura 11: Estruturas de ressonância do íon cianato.	27
Figura 12: Estruturas de ressonância do íon cianeto.	28
Figura 13: Estruturas de ressonância do íon tiocianato.	29
Figura 14: Modos de coordenação do íon tiocianato: (a) terminal; (b) ponte "end-on"; (c) ponte "end-to-end".	29
Figura 15: Exemplo de uma curva de histerese.	32
Figura 16: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'\text{-bpy}})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	44
Figura 17: Proposta da fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'\text{-bpy}})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45
Figura 18: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'\text{-bpy}})]_n$. ..	46
Figura 19: Proposta da fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'\text{-bpy}})]_n$	46

Figura 20: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$	47
Figura 21: Proposta da fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$	48
Figura 22: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$..	48
Figura 23: Proposta da fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	49
Figura 24: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50
Figura 25: Proposta da fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50
Figura 26: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	51
Figura 27: Proposta estrutural do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	52
Figura 28: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$	52
Figura 29: Proposta estrutural do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$	53
Figura 30: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$	54
Figura 31: Proposta estrutural do composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$	54
Figura 32: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$	55
Figura 33: Proposta estrutural do composto $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$	56
Figura 34: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{OH})(4,4'\text{-bpy})]$	57
Figura 35: Espectros na região do Uv-vis dos compostos (I) $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (II) $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$, (III) $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$ e (IV) $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	59
Figura 36: Espectros na região do Uv-vis dos compostos (V) $[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{dimeen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (VI) $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{dimeen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$, (VII) $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$ e (VIII) $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$	60
Figura 37: Difratoograma de raios X do resíduo obtido da termodecomposição dos compostos.	62

Figura 38: Curva TG, DTA e DTG do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63
Figura 39: Curva TG e DTA do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$	64
Figura 40: Curva TG, DTA e DTG do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$	65
Figura 41: Curva TG, DTA e DTG do composto $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$	66
Figura 42: Variação da susceptibilidade magnética do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em função da temperatura	68
Figura 43: Ajuste linear dos valores de susceptibilidade magnética do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	69
Figura 44: Variação de $\chi_m T$ em função da temperatura do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	69
Figura 45: Variação da susceptibilidade magnética do composto $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$ com a temperatura	70
Figura 46: Ajuste linear dos valores de susceptibilidade magnética do composto $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$	71
Figura 47: Variação de $\chi_m T$ com a temperatura do composto $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$	71
Figura 48: Variação da magnetização em função do campo (histereses) em diferentes temperaturas do composto $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$	72
Figura 49: Variação da susceptibilidade magnética em função da temperatura do composto $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	73
Figura 50: Variação de $\chi_m T$ com a temperatura do composto $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	74
Figura 51: Variação da magnetização em função do campo aplicado (histereses) em diferentes temperaturas do composto $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	74
Figura 52: Variação da susceptibilidade magnética com temperatura do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	75
Figura 53: Ajuste linear dos valores de susceptibilidade magnética do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	76

Figura 54: Variação de $\chi_m T$ com a temperatura do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	77
Figura 55: Variação da magnetização em função do campo (histereses) em diferentes temperaturas do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	77
Figura 56: Variação da susceptibilidade magnética com temperatura do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$	78
Figura 57: Variação de $\chi_m T$ com a temperatura do composto $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$	79
Figura 58: Variação da magnetização em função do campo (histereses) em diferentes temperaturas do composto $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados nas sínteses.....	35
Tabela 2: Compostos obtidos preparados e resultado do teor de N, C, H.	39
Tabela 3: Principais modos vibracionais, em cm^{-1} , observados no espectro de absorção na região do infravermelho dos azido-complexos [29].	41
Tabela 4: Principais modos vibracionais, em cm^{-1} , observados no espectro de absorção na região do infravermelho dos tiocianato-complexos [29].	41
Tabela 5: Principais modos vibracionais, em cm^{-1} , observados no espectro de absorção na região do infravermelho dos cianato-complexos [29].	42
Tabela 6: Principais modos vibracionais da N,N-dimetiletilenodiamina(dimeen) e N,N'-dimetiletilenodiamina(dimeen') nos compostos:.....	43
Tabela 7: Principais modos vibracionais da 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy) nos compostos ..	43
Tabela 8: Posição dos máximos de absorção das bandas (nm) observadas nos espectros dos compostos.	59
Tabela 9: Posição dos máximos de absorção das bandas (nm) observadas nos espectros dos compostos.	61
Tabela 10: Dados termoanalíticos obtidos das curvas TG/DTA do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63
Tabela 11: Dados termoanalíticos obtidos das curvas TG/DTA do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$	64
Tabela 12: Dados termoanalíticos obtidos das curvas TG/DTA do composto $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$	65
Tabela 13: Dados termoanalíticos obtidos das curvas TG/DTA do composto $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$	66

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	16
1.1- CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS COMPLEXOS DE Ni(II)	24
1.2- OS LIGANTES.....	25
1.2.1- Diaminas	25
1.2.2- Pseudohaletos	26
1.2.2.1- Azida (N_3^-).....	27
1.2.2.2- Cianato (NCO^-)	27
1.2.2.3- Cianeto (CN^-)	28
1.2.2.4- Tiocianato (SCN^-)	28
1.3- PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	29
2- OBJETIVO.....	34
3- METODOLOGIA.....	35
3.1- REAGENTES UTILIZADOS PARA A PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS	35
3.2- TÉCNICAS EMPREGADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ISOLADOS	35
3.2.1- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	35
3.2.2- Determinação de ponto de fusão	35
3.2.3- Análise de teor de C, H, e N.....	36
3.2.4- Análise Termogravimétrica (TG)	36
3.2.5- Medidas de Susceptibilidade Magnética	36
3.2.6- Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta- Visível	36
3.2.7- Difratogramas de raios X.....	36
3.3- PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	37
3.4- TRATAMENTO TÉRMICO.....	37
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1- PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	38
4.2- CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS	40
4.2.1- Espectroscopia Vibracional no Infravermelho	40

4.2.1.1-	Interpretação dos espectros de IV dos compostos.....	43
4.2.1.1.1-	$[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43
4.2.1.1.2-	$[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$	45
4.2.1.1.3-	$[\text{Ni}(\mu\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$	47
4.2.1.1.4-	$[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48
4.2.1.1.5-	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	49
4.2.1.1.6-	$[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	51
4.2.1.1.7-	$[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$	52
4.2.1.1.8-	$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$	53
4.2.1.1.9-	$[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$	55
4.2.1.1.10-	$[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$ obtido por tratamento térmico	56
4.2.2-	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta- Visível.....	57
4.2.3-	Decomposição Termogravimétrica	61
4.2.3.1-	$[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	62
4.2.3.2-	$[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$	63
4.2.3.3-	$[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$	64
4.2.3.4-	$[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$	65
4.2.4-	Susceptibilidade Magnética	67
4.2.4.1-	$[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	67
4.2.4.2-	$[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$	70
4.2.4.3-	$[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	72
4.2.4.4-	$[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{dimeen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	75
4.2.4.5-	$[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$	78
5-	CONCLUSÕES	81
6-	REFERÊNCIAS	83

1- INTRODUÇÃO

O interesse na investigação de novos compostos de coordenação de Ni (II), tendo como ligantes pseudohaletos e diaminas em geral, está intimamente relacionado com os vários modos possíveis de coordenação dos pseudohaletos ao centro metálico [1], que reflete principalmente na aplicabilidade dos compostos, como por exemplo, para obtenção de filmes metálicos, como precursores de compostos de alta dimensionalidade e com propriedades magnéticas [2-10].

Dentro do quadro bastante amplo dos interesses na investigação do comportamento, propriedades e aplicações de compostos de metais de transição coordenados a pseudohaletos, especialmente a azida, e as diaminas, podemos destacar o da utilização destes compostos para produzir filmes metálicos e óxidos metálicos em superfícies [6, 9, 10].

A indústria eletrônica tem investido na obtenção de filmes metálicos para produção litográfica de materiais condutores. Os métodos tradicionais de produção de filmes metálicos de alta qualidade, como deposição química de vapor (CVD), técnica de plasma e deposição fotoquímica de vapor (PCVD), envolvem técnicas e equipamentos sofisticados. No entanto, métodos fotoquímicos permitem deposições diretas do filme, simplificando toda a metodologia. A fotolitografia, usando uma camada fotoresistiva adicional, permitiu obter filmes metálicos com padrão geométrico reproduzível nas várias camadas depositadas [9]. O ânion azida é fotossensível e pode decompor-se resultando metal ou nitreto metálico.

No estado sólido a perda da azida foi observada quando o composto $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{Et}_3\text{P})_2]$, figura 1, foi irradiado fotoquimicamente obtendo-se filmes metálicos [6]. Sistemas constituídos por azido compostos de Ni(II), Cu(II) e Cr(III) coordenados a aminoálcoois, quando submetidos a fotodecomposição, geraram produtos voláteis conduzindo a filmes metálicos livres de contaminantes [9].

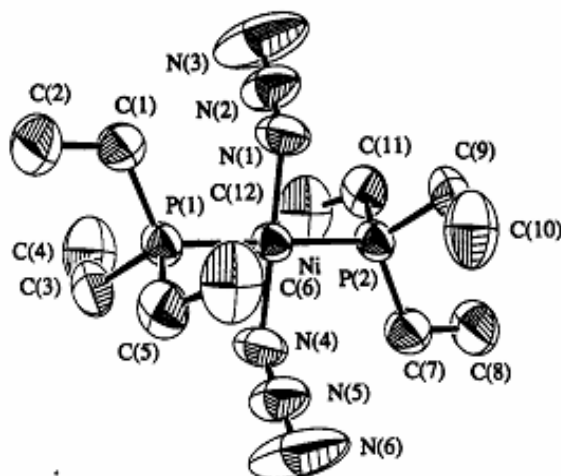


Figura 1: Estrutura molecular do $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{Et}_3\text{P})_2]$ [6]

Na preparação de novos materiais magnéticos de alta dimensionalidade a partir de compostos de coordenação, o uso de ligantes que formam ponte entre metais, tais como oxalatos e pseudohaletos, amplia a rede de compostos ferromagnéticos e antiferromagnéticos que apresentam ordenação magnética à baixa temperatura [1, 2, 7].

Ânions pseudohaletos são excelentes ligantes para se obter sistemas discretos uni, bi e tridimensionais [2, 3, 43]. Entre esses o ligante azida é o mais versátil na ligação com íons metálicos bivalentes. Considerando Ni(II) e Mn(II), um grande número de complexos polinucleares de complexos M(II) com o ligante azida em ponte tem sido reportado na literatura [13]. Estes complexos podem ser divididos de acordo com a dimensão do sistema: moléculas discretas, sistemas unidimensional, bidimensional e tridimensional.

A utilização de associações de pontes de ciano para produção de compostos bimetalicos, baseando-se em hexacianometalatos construindo grupos $[\text{M}(\text{CN})_6]_n^-$, fornece uma ampla variedade de materiais magnéticos com estruturas classificadas como clusters de redes prolongadas (3D) e interessantes propriedades magnéticas e magnetoópticas. Para ajustar a dimensionalidade das estruturas, $[\text{M}(\text{CN})_6]_n^-$, figura 2, esta sendo associado com poliaminas e complexos de metais de transição contendo ligantes polidentados, [3].

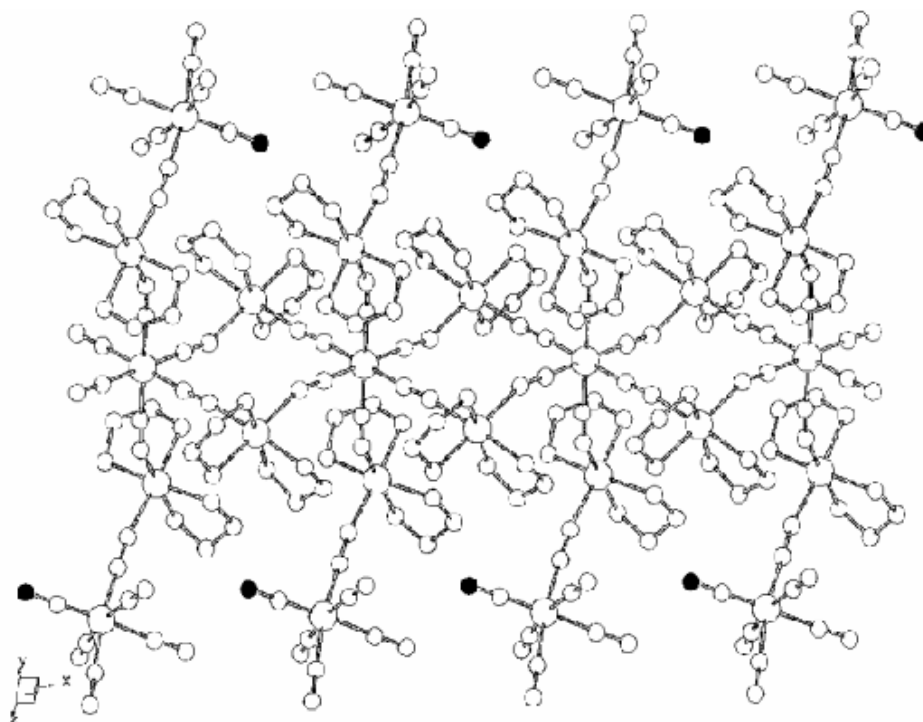


Figura 2: Estrutura molecular do $[\text{Ni}(\text{en})_2]_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3]

Uma marcante evolução tem ocorrido no campo do magnetismo molecular. Muitos materiais moleculares exibindo magnetização espontânea, abaixo da temperatura crítica (T_c), foram investigados nas últimas duas décadas com a expectativa de aplicações tecnológicas [4,8,11]. Várias estratégias são atualmente exploradas na intenção de desenvolver materiais que exibam magnetismo espontaneamente. Uma das vias de síntese para obtenção de magnetos moleculares utiliza íon pseudohaleta como ligante em ponte entre dois íons de metais de transição. Levando em consideração os fatores que afetam os meios de conexão entre os centros paramagnéticos, o próprio uso de ligantes que formam ponte é importante, pois influenciam a força e a natureza magnética de uma molécula.

A grande quantidade de informações que têm sido coletada sobre pseudohaletos que formam ponte entre vários metais de transição, tem demonstrado ser decisivo na estabilidade do campo magnético das moléculas. Depois de alguns anos em que tentativas foram direcionadas para compostos binucleares com uma única localização

elétrica por centro metálico, uma nova imagem destes compostos tem sido estabelecida, e o interesse tem mudado a aplicação destes conhecimentos na síntese de estruturas com elevada dimensionalidade, inclusive de clusters de complexos polinucleares com comportamentos magnéticos [8,11,12]. O sistema níquel (II) com pseudohaleta azida tem sido muito estudado. Evidências indicam que a maior característica das pontes de azida é a relação entre modo de coordenação e propriedades magnéticas. Quando o ânion N_3^- atua como ligante ponte ele apresenta dois modos típicos de coordenação: **(b)** *end-on* (EO ou 1,1) e **(c)** *end-to-end* (EE ou 1,3).

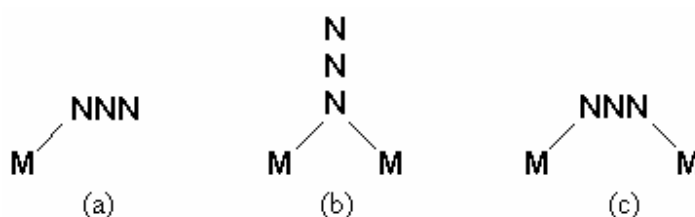


Figura 3: Modos de coordenação do íon azida: (a) terminal; (b) ponte EO; (c) ponte EE.

Normalmente, o modo de coordenação *end-to-end* leva a acoplamento antiferromagnético enquanto o modo *end-on* a acoplamento ferromagnético, mas para sistemas com ângulo de ligação $M - \mu_{1,3} - N_3 - M$ muito grande o acoplamento magnético pode ser invertido. Quando as pontes de azida são exclusivamente *end-to-end* ou *end-on* não significa que todas as pontes são, estrutural e cristalograficamente, idênticas [13]. Num mesmo sistema (uni ou bidimensional) duas ou mais pontes estruturalmente diferentes podem estar presentes, inferindo nas distâncias e/ou ângulos diferentes encontrados na estrutura. Estes sistemas são ferro ou antiferromagnéticos, mas eles fazem parte dos sistemas denominados “magnéticos alternantes”, indicando ser necessário introduzir dois ou mais parâmetros de acoplamento de troca (J) como mostram os resultados experimentais em contraste com o sistema magnético uniforme, no qual todas os íons azida em ponte têm o mesmo modo de coordenação e o mesmo parâmetro estrutural [13].

Para pontes *end-to-end* do ligante cianato comportamentos ferro- ou antiferromagnéticos são possíveis, quanto ao tiocianato (figura 4) e o selenocianato, comportamento ferromagnéticos são mais freqüentemente observados.

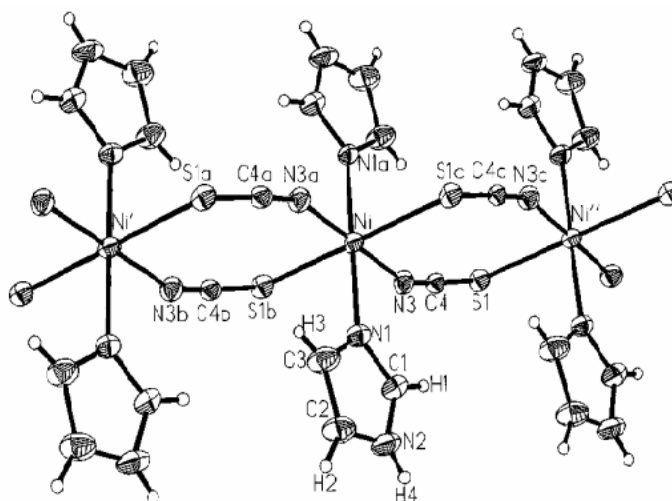


Figura 4: Estrutura molecular do $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HLm})_2]$ [8]

Neste sentido, muitos esforços têm sido feitos para a síntese de novos polímeros de coordenação com dimensionalidade elevada com base nos conceitos como engenharia de cristais, arquitetura molecular, etc. Um dos pontos a serem seriamente considerados para a preparação destes sistemas é o emprego do ligante apropriado, aspecto especialmente relevante quando se deseja estruturas magnéticas. O pseudohaletos azida têm demonstrado não apenas ser um ligante versátil como elemento construtor de sistemas poliméricos, mas também um excelente acoplador magnético [5,14,15].

Dentre vários sistemas descritos na literatura podemos citar os compostos insaturados de níquel (II) estudados quanto a sua habilidade de atuar como *building block* para a preparação de complexos polinucleares de níquel de alto spin no estado fundamental. Entre os possíveis complexos com estas características temos o $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)](\text{BPh}_4)_2$, onde L_2 representa a forma dianiônica do ligante N_4S_2 , por exemplo, o N,N'-bis(2-tio-3-aminometil-5-terc-butilbenzil)propano-1,3-diamina. O tratamento de $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)](\text{BPh}_4)_2$ com piridazina (pydz) e NH_4SCN favorece a formação do complexo

binuclear $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)(\mu\text{-pydz})(\text{NCS})_2]$, e a reação de $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)](\text{BPh}_4)_2$ com pydz e NaN_3 , em proporção equimolar adequada, fornece o composto tetranuclear $[\{\text{Ni}_2(\text{L}_2)(\mu\text{-pydz})(\text{N}_3)\}_2](\text{BPh}_4)_2$. A determinação da estrutura por cristalografia de raios X indicou que as subunidades $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)(\mu\text{-pydz})]^{2+}$ (figura 5) do binuclear $[\{\text{Ni}_2(\text{L}_2)(\mu\text{-pydz})(\text{N}_3)\}_2](\text{BPh}_4)_2$ são ligadas por dois íons azida favorecendo um arranjo retangular com íons Ni(II) hexacoordenados. Análise da susceptibilidade magnética revelou interações externas ferromagnéticas entre os íons Ni(II) das subunidades devidas as pontes $\mu_{1,3}\text{-N}_3$ entre os íons Ni(II) [14].

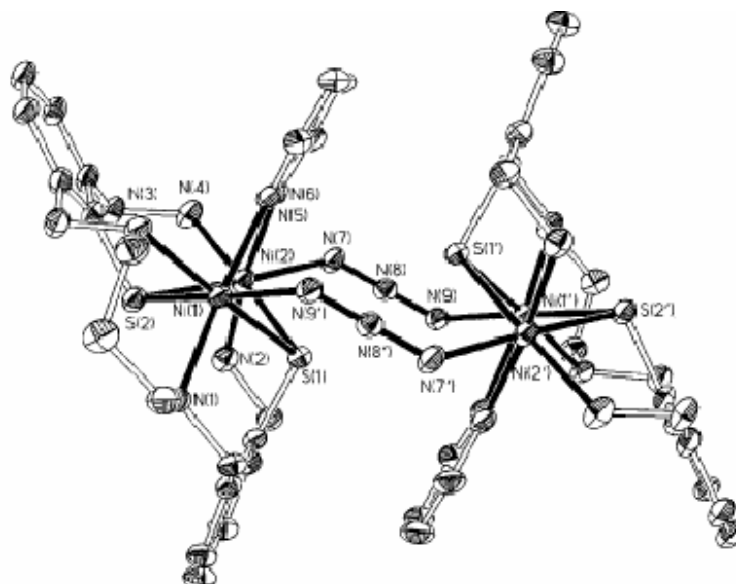


Figura 5: Estrutura molecular do cátion $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)(\mu\text{-pydz})]^{2+}$. [14]

Hong et al [12] investigaram os compostos unidimensionais $[\{\text{M}(5\text{-metilpirazol})_4(\text{N}_3)\}_n](\text{ClO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_n$ $[\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}]$, figura 6, que apresentam o ligante azida em ponte entre os íons metálicos (II). Os compostos são isoestruturais e o ligante azida apresenta um único modo de coordenação, em ponte *end-to-end*, ligando dois íons metálicos vizinhos em posição *cis* relativa a azida, formando as cadeias de Ni (II). Os dois íons metálicos adotam ambiente octaédrico com quatro ligantes pirazolato em posição equatorial e os dois azida em posição axial. Foi observado que os ângulos $\text{M-N}_3\text{-M}$ associado a azida em ponte é um parâmetro estrutural importante responsável pelo comportamento magnético desses compostos. Ambos têm propriedades

magnéticas de ferromagnetismo. Cálculos de Orbital Molecular indicaram a quase-ortogonalidade entre os orbitais magnéticos do metal e dos orbitais p da azida em ponte, possibilitando observar as estruturas e o ferromagnetismo [12].

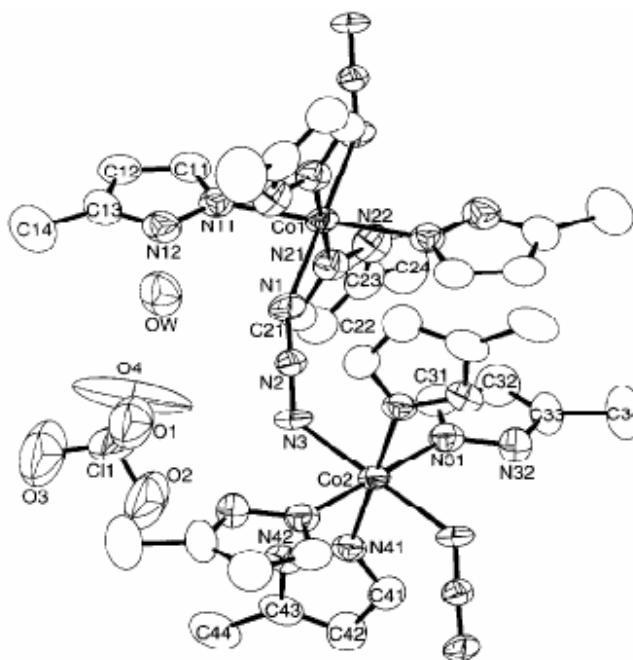


Figura 6: Estrutura molecular do $[\{\text{Co}(5\text{-metilpirazol})_4(\text{N}_3)\}_n](\text{ClO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_n$ [12]

Compostos de fórmula geral $[\text{M}(4,4'\text{-bpy})(\text{N}_3)_2]_n$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) foram sintetizados e caracterizados magneto-estruturalmente por medidas de difração de raios X, espectroscopia IV e ESR, e medidas de susceptibilidade magnética e magnetização. O composto com manganês exibe estrutura 3D onde os íons Mn (II) se ligam através de ponte *end-to-end* de azida, os ligantes 4,4'-bpy coordenam-se nas posições axiais da esfera octaédrica reforçando as conexões intermetálicas [5]. Para este composto é observado magnetismo fraco. Compostos com zinco, cobalto e níquel são isomorfos e consistem em arranjos 2D onde as cadeias de azida *end-to-end* e *end-on* apresentam-se alternadas, EO + EE/EO + EE/EO + EO, e são ligadas por ligantes 4,4'-bpy resultando empilhamento pi-pi de colunas piridil (figura 7). A disposição do ligante azida

nos compostos com cobalto e níquel possibilita sistema do tipo $-AF-AF-F-$, (AF=antiferromagnético, F= ferromagnético) que dá origem a um comportamento ferromagnético topológico [5].

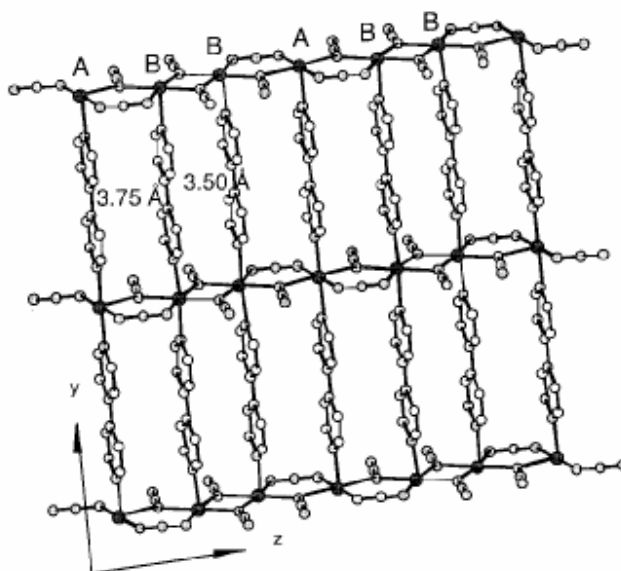


Figura 7: Estrutura molecular do composto $[Ni(N_3)_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ [5]

Outros pseudohaletos demonstraram favorecer a formação de espécies poliméricas. Tiocianato complexos de Ni (II) e de Co (II) de composição $[Ni(NCS)_2(HIm)_2]$ (figura 4) e $[Co(NCS)_2(HIm)_2]$ onde HIm = imidazol, foram investigados [8]. A determinação de estrutura indicou que composto de níquel consiste de uma cadeia polimérica unidimensional na qual os íons de Ni(II) são ligados por dois grupos tiocianato do tipo *end-to-end* num arranjo trans. Comparações de dados de difração de raios X e o espectro no IV indicaram que compostos de Ni(II) e Co(II) são isomorfos. Medidas magnéticas comprovaram que estes dois compostos são os primeiros exemplos de sistemas poliméricos unidimensional com acoplamento ferromagnético com duas pontes *end-to-end* de tiocianato.

1.1- Características gerais dos Complexos de Ni(II)

A relativa simplicidade da química do níquel quanto aos números de oxidação é contrabalançada pela considerável complexidade quanto ao número de coordenação e arranjos geométricos dos ligantes em torno do íon Ni (II).

O íon níquel (II) forma complexos cujas formas estruturais mais importantes são a octaédrica, a tetraédrica e a quadrada planar (figura 8). Esta diversidade ocorre devido ao íon apresentar camada d incompleta, podendo ocorrer hibridização dos orbitais, permitindo um grande número de geometrias ao redor do centro metálico.

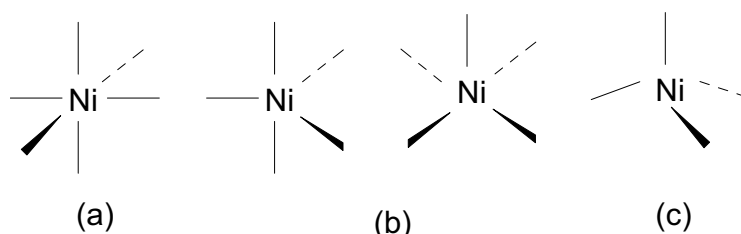


Figura 8: Geometrias possíveis ao redor do centro metálico do níquel (II): a) octaédrica; b) bipirâmide trigonal e pirâmide de base quadrada e c) tetraédrica.

Os complexos tetracoordenados podem associar-se ou polimerizar-se, dando espécies pentacoordenadas ou hexacoordenadas. Em alguns casos a associação é muito forte e os monômeros tetracoordenados são observados em temperatura elevada. Em outros casos, a posição de equilíbrio permite que estejam presentes, nas vizinhanças da temperatura ambiente, os monômeros vermelhos, diamagnéticos e os polímeros azuis ou verdes, paramagnéticos; esse equilíbrio é dependente da temperatura e da concentração relativa das espécies [17].

Nos estudos envolvendo síntese, caracterização e investigação térmica de complexos de níquel com diaminas que formam anéis de cinco membros, observou-se o fenômeno de transição de fase no estado sólido, que pode ser identificado pela mudança de cor. Tal comportamento foi observado principalmente em compostos onde o pseudohaleta utilizado foi o íon tiocianato [18,19]. Na literatura são descritos vários sistemas de níquel coordenado a diaminas que exibem mudança de cor devido ao

termocromismo [19-22]. O composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen})_2]$, figura 9(b), pode ser obtido pelo tratamento térmico de $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 9(a) onde ocorre a perda de uma molécula de água, observando-se a mudança de coloração de lilás para azul.

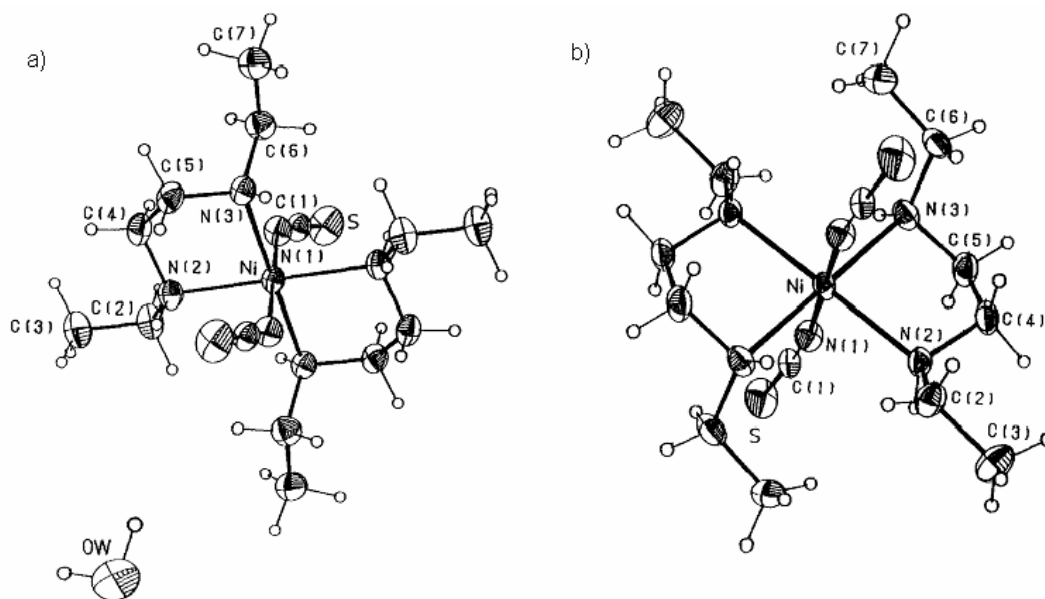


Figura 9: Compostos que apresentam mudanças de coloração com a temperatura a) $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e b) $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen})_2]$. [20]

1.2- Os Ligantes

1.2.1- Diaminas

As aminas bidentadas apresentam uma química peculiar, pois devido ao efeito quelato, seus complexos são mais estáveis do que os análogos com aminas monodentadas.

As aminas de interesse em nosso trabalho (figura 10), tais como, a N,N-dimetiletenodiamina (dimen) e N,N'-dimetiletenodiamina (dimen') se coordenam de forma quelante metal formando um anel de cinco membros, conferindo estabilidade ao complexo formado. A 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy), devido a sua estrutura linear, não forma

anéis quelantes, mas forma ponte entre metais, facilitando a formação de compostos com alta dimensionalidade[5,33].

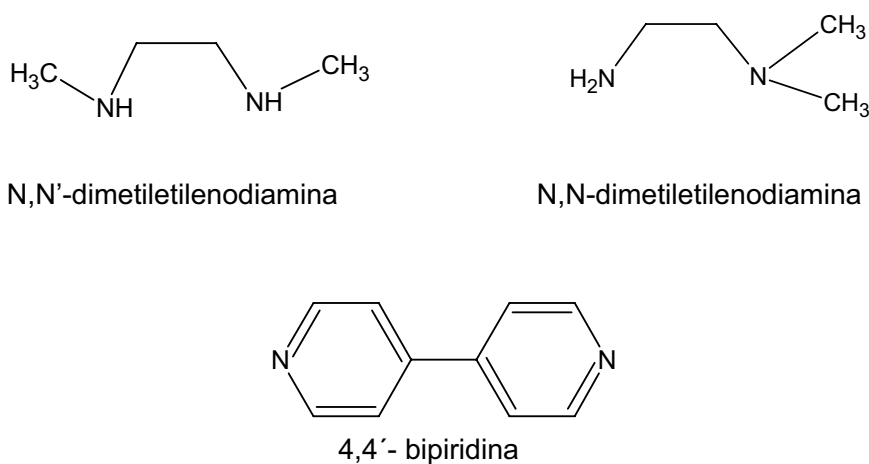


Figura 10: Representação das aminas N,N'-dimen, N,N-dimen e 4,4'-bpy.

1.2.2- Pseudohaletos

Os pseudohaletos tais como os ânions azida (N_3^-), cianato (OCN^-), tiocianato (NCS^-), cianeto (CN^-), entre outros, originam uma química de compostos de coordenação ampla e diversificada, pois podem se coordenar de modo terminal ou em ponte a centros metálicos originando complexos monoméricos e/ou poliméricos [23 -25].

A designação destes íons como pseudohaletos decorre das semelhanças entre as propriedades destes com aquelas dos haletos autênticos, tais como: alta eletronegatividade; formação de sais pouco solúveis com a Ag(I) e Hg(I) e Pb(I); formação de complexos; formação de pseudohalogênios (X_2) através do emprego de agentes oxidantes apropriados e a ligação a radicais orgânicos (alquilas) originando compostos covalentes, RX [26, 27]. Todavia, a três diferenças marcantes entre eles são: os ácidos construídos por haletos são mais fortes do que os dos pseudohaletos; a insaturação dos pseudohaletos lhes conferem acentuadas propriedades como agentes

complexantes e a reatividade dos pseudohaletos possibilita a formação de novas espécies coordenada ao centro metálico.

Entre os pseudohaletos e haletos, o íon azida possui o mais forte efeito nefelauxético, o que sugere uma forte contribuição covalente na ligação metal-azida [24,26].

1.2.2.1- Azida (N_3^-)

A química das azidas pode ser dividida em dois grandes grupos: azidas orgânicas (ou covalentes) e azidas inorgânicas. Compostos orgânicos contendo o grupo azida encontram importante aplicação como fármacos. Na química inorgânica o íon azida constitui diversos sais e na química de coordenação são conhecidos compostos de azida com praticamente todos os metais de transição [25].

O ligante azida pode se coordenar de modo terminal (a) em complexos contendo uma azida ligada a um átomo metálico. Também se coordena em ponte(μ) unindo dois metais: ponte “end-on” (EO) μ -(1,1) (b) ou ponte “end-to-end” (EE) μ -(1,3) (c), conforme apresentado na figura 3.

1.2.2.2- Cianato (NCO^-)

O íon cianato tem uma tendência muito forte a ligar-se via átomo de nitrogênio por formar compostos mais estáveis que aqueles ligados pelos outros átomos [24, 28-30]. Não há exemplos de cianato ligado ao íon metálico através do átomo de oxigênio de maneira estável. Este íon pode ser representado pelas estruturas representadas na figura 11.

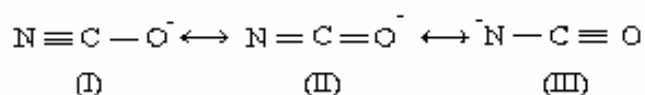


Figura 11: Estruturas de ressonância do íon cianato.

A coordenação do cianato depende da natureza do metal e do ligante. Considerando os dois modos de coordenação em ponte do íon cianato: ponte do tipo “*end-on*” (EO) e “*end-to-end*” (EE). Seria esperado que ponte EE fosse favorecida por um aumento da forma ressonante da Figura 11-I, enquanto que a forma EO aumentaria a importância da forma ressonante mostrada na Figura 11-III.

1.2.2.3- Cianeto (CN⁻)

O íon cianeto pode ser encontrado ligado ao metal (representado por M) e as duas principais estruturas estão representadas na figura 12. Este íon atua como um doador de elétrons ao metal e também como receptor de elétrons provenientes do metal [23]. Assim como os demais pseudohaletos, o cianeto pode se coordenar via terminal ou em ponte (tanto EE como EO), dependendo da natureza do metal e do ligante [3].

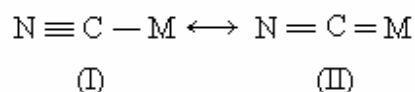


Figura 12: Estruturas de ressonância do íon cianeto.

1.2.2.4- Tiocianato (SCN⁻)

O íon tiocianato é um pseudohaletos que também é denominado calcogenocianato. Ele pode coordenar a um ácido de Lewis pelo átomo de nitrogênio, pelo átomo de enxofre ou por ambos [25,28,29]. O modo de ligação para este íon é representado pelas estruturas na figura 13.

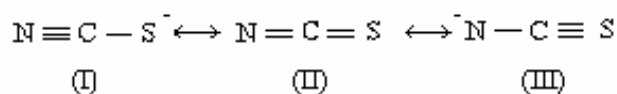


Figura 13: Estruturas de ressonância do íon tiocianato.

Tanto o átomo de nitrogênio como o átomo de enxofre podem se coordenar ao metal, denominando-se tiocianato quando pelo enxofre (-SCN) e isotiocianato quando pelo nitrogênio (-NCS), diferenciando o modo de coordenação. De acordo com o conceito desenvolvido por Person [30], em geral metais da primeira serie de transição, tais como Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, coordenam-se através do átomo de nitrogênio, enquanto que metais, tais como, Rh, Pd, Ag, Cd, Ir, Pt, Au, Hg, coordenam-se através do átomo de enxofre. Entretanto, outros fatores tais como estado de oxidação do metal, natureza dos ligantes, e efeitos estéricos, também influenciam os modos de coordenação.

Segundo estudos realizados, cinco possíveis modos de ligações do grupo tiocianato foram determinados via difração de raios X de monocristal. Segundo esses estudos, o tiocianato pode estar coordenado de modo terminal pelo nitrogênio ou enxofre ou pode atuar como ponte, como mostrado na figura 14.

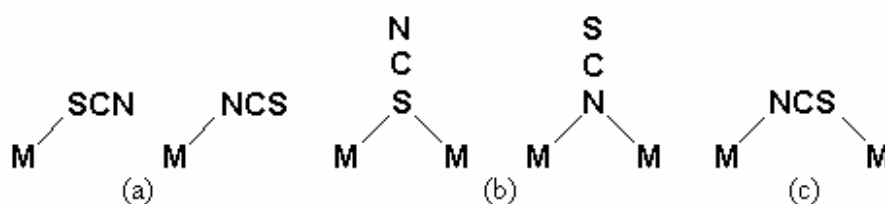


Figura 14: Modos de coordenação do íon tiocianato: (a) terminal; (b) ponte “*end-on*”; (c) ponte “*end-to-end*”.

1.3- Propriedades Magnéticas

Toda matéria exibe propriedades magnéticas quando submetida a um campo magnético externo. Isto pode ser evidenciado, inclusive, com substâncias como cobre e

alumínio, as quais normalmente são livres de propriedades magnéticas, e que são afetadas quando estão na presença de um campo magnético. Dependendo se há uma atração ou repulsão pelo pólo de um ímã, a matéria é classificada como sendo paramagnética ou diamagnética, respectivamente. Alguns materiais, como o ferro, mostram uma atração muito grande na presença do pólo de uma barra permanente de ímã; materiais estes chamados ferromagnéticos [17].

Em 1845, Faraday foi o primeiro a classificar substâncias como diamagnéticas ou paramagnéticas, fundamentado na observação da força exercida sobre uma substância num campo magnético não homogêneo. Sobre ação de forças de campo moderadas, a magnetização (M) de uma substância é linearmente proporcional a força do campo aplicado (H). A magnetização é especificada pela susceptibilidade magnética, e definida pela relação $M=H$. Uma amostra de volume V , colocada num campo H dirigido na direção do eixo x , e aumentando nessa direção segundo a taxa dH/dx , sofrerá uma força na direção x de $F = VH (dH/dx)$. Se a susceptibilidade magnética for positiva, essa força sofrida estará na direção onde a força do campo é crescente, e se for negativa estará na direção onde a força do campo é decrescente [17].

Substâncias para as quais a susceptibilidade magnética é negativa (por exemplo, cobre e prata) são classificadas como diamagnéticas. A susceptibilidade é pequena, na ordem de 10^{-5} para sólidos e líquidos e 10^{-8} para gases. Uma característica marcante do diamagnetismo é que o momento magnético por unidade de massa, em um determinado campo, é virtualmente constante para uma substância sobre uma ampla região de temperaturas, ou seja, ocorre uma pequena variação entre sólido, líquido, e gás. Esta variação na susceptibilidade é quase que completamente devido à mudança no número de moléculas por unidade de volume. Isto indica que o momento magnético induzido em cada molécula, num determinado campo, é primariamente uma propriedade característica da molécula.

Substâncias para as quais a susceptibilidade magnética é positiva são classificadas como paramagnéticas. Em alguns casos (maioria dos metais), a susceptibilidade independe da temperatura, no entanto, medidas feitas pelo físico francês Pierre Curie, em 1895, mostraram que para muitas substâncias, a susceptibilidade é inversamente proporcional a temperatura absoluta T , quer dizer, igual

a C/T (1). Esta relação aproximada é conhecida como a lei de Curie e a constante C , como a constante de Curie. Uma equação mais precisa é obtida, em muitos casos, modificando a equação acima para $C/(T-T_c)$, chamada de Lei de Curie-Weiss. Abaixo desta temperatura, os materiais exibem magnetização espontânea, isto é, tornam-se ferromagnéticos [35].

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (1)$$

O diamagnetismo é uma propriedade que todos os materiais que tem cargas em movimento apresentam quando sujeitas a um campo externo ou a sua variação. É caracterizada por uma pequena susceptibilidade magnética negativa e independe da temperatura, ou seja a magnetização induzida por um campo externo é contrária e proporcional ao campo [35].

Os átomos ou moléculas constituintes de materiais paramagnéticos têm momento magnético permanente (dipolo), mesmo na ausência de um campo aplicado. Isto ocorre geralmente devido à presença de elétrons desemparelhados nos orbitais atômicos/molecular. No paramagnetismo puro, os dipolos não interagem um com o outro e são orientados aleatoriamente na ausência de um campo externo devido a agitação térmica, tendo por resultado o momento magnético líquido zero. Quando um campo magnético é aplicado, os dipolos tendem a se alinhar com o campo aplicado, tendo por resultado um momento magnético líquido no sentido do campo aplicado. Ou seja, este alinhamento ocorre devido a um torque que está sendo fornecido pelo campo aplicado. O comportamento paramagnético pode também ser observado nos materiais ferromagnéticos que estão acima de sua temperatura de Curie, e nos antiferromagnéticos acima de sua temperatura de Néel [35].

O ferromagnetismo é o ordenamento magnético de todos os momentos magnéticos de uma amostra, na mesma direção e sentido, os quais devem estender-se por todo o sólido. O ferromagnetismo é um processo físico no qual certos materiais eletricamente descarregados atraem fortemente outros materiais, um exemplo é a magnetita, um óxido de ferro (II), e ferro (III) que são dois materiais encontrados na

natureza que têm a capacidade de adquirir forças atrativas e por isso são freqüentemente chamados ferromagnéticos naturais. Eles foram descobertos a mais de 2000 anos e serviram de base para os primeiros estudos científicos do magnetismo. Hoje em dia os materiais ferroelétricos são usados numa ampla variedade de aparelhos essenciais do dia-a-dia, como por exemplo, motores elétricos, geradores, transformadores, telefones e autofalantes [35,36].

Ferromagnetismo é um tipo de magnetismo que está associado com os elementos ferro, cobalto, níquel e algumas ligas ou compostos contendo um ou mais destes elementos. O ferromagnetismo também ocorre em alguns poucos elementos terras-raras. Em contraste com outras substâncias, os materiais ferroelétricos são magnetizados facilmente e quando submetidos a um forte campo elétrico a magnetização aproxima-se de um limite, este é conhecido por saturação. Quando um campo elétrico é aplicado e então removido a magnetização não retorna ao seu valor original. Isso pode ser evidenciado, observando-se as curvas de magnetização (curva sólida) e histerese (curva pontilhada) encontrados na figura 15, esse fenômeno é chamado de histerese [17,37].

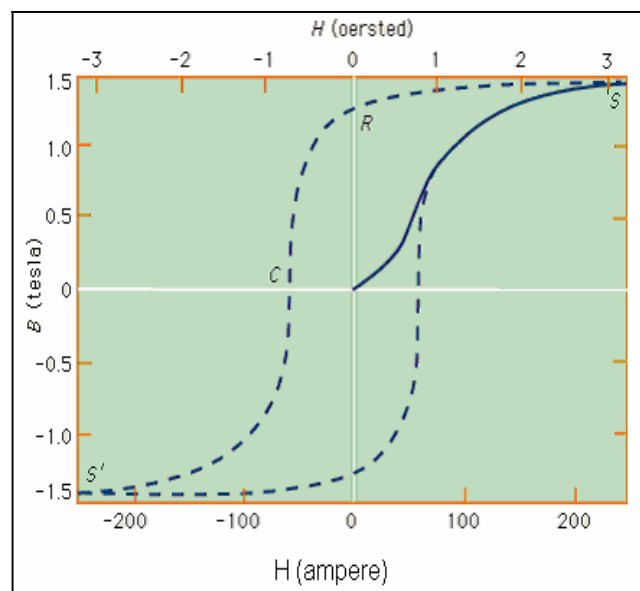


Figura 15: Exemplo de uma curva de histerese.

Quando aquecido a uma determinada temperatura, chamada temperatura de Curie, a qual é diferente para cada substância, os materiais ferroelétricos perdem suas propriedades características e deixam de ser magnéticos, no entanto, eles tornam-se ferromagnéticos quando submetidos a um resfriamento [17, 35,37].

A coercividade, ou campo coercivo, de um material ferromagnético é a intensidade do campo magnético aplicado necessário para reduzir a magnetização desse material a zero depois que a magnetização da amostra foi dirigida a saturação. A coercividade geralmente é medida em ampère. Quando o campo coercivo de um ferromagneto é grande, o material é dito ser um ímã duro ou permanente. Os ímãs permanentes encontram a aplicação nos motores elétricos, em meios magnéticos da gravação (por exemplo discos flexíveis, ou fita adesiva magnética) e na separação magnética. Um ferromagneto com um campo coercivo baixo é dito ser macio e pode ser usado em dispositivos de microonda, em transformadores ou em cabeças de gravação [38].

2- OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivos:

- Preparar e caracterizar compostos de Ni (II), utilizando pseudohaletos como ligante aniônico e ligantes nitrogenados, preferencialmente as aminas polidentadas;
- Investigar o comportamento magnético dos compostos com os pseudohaletos coordenados em ponte.

3- METODOLOGIA

Preparação e caracterização dos compostos obtidos.

3.1- Reagentes utilizados para a preparação dos compostos

Tabela 1: Reagentes utilizados nas sínteses.

Fórmula Molecular	Nome da substância	Procedência
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de níquel	Carlo Erba
KCN	Cianeto de potássio	Merck
KCNO	Cianato de potássio	Merck
KSCN	Tiocianato de potássio	Merck
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	4,4'-bipiridina	Merck
$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$	N, N'- dimetiletilenodiamina	Merck
$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$	N, N- dimetiletilenodiamina	Merck

3.2- Técnicas empregadas para caracterização dos compostos isolados

3.2.1- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros foram registrados no espectrofotômetro Nicolet FT-IR 400 na região de 1400- 400nm, com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando a técnica de pastilha em KBr (proporção composto: KBr de 1:100 e pressão de 10.000 Pounds)

3.2.2- Determinação de ponto de fusão

As medidas foram realizadas utilizando-se o aparelho M.Q. APF 301 que apresenta limite de temperatura de 300°C .

3.2.3- Análise de teor de C, H, e N.

A determinação dos teores de C, H, e N destes elementos foram realizadas no analisador automático EA 110 CHNS – O da CE – Instruments do IQ – UNESP - Araraquara e no CHN 2400 Perkin-Elmer do IQ – USP – São Paulo.

3.2.4- Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas empregando-se o equipamento SDT Q600 TA- Instrument, em cadinho de α - alumina para amostra e referência utilizando-se massas entre 5,000 mg, que foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 1000°C, obedecendo a uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ empregando ar sintético como atmosfera de forno, com vazão de 100 mL.min⁻¹

3.2.5- Medidas de Susceptibilidade Magnética

As medidas magnéticas foram realizadas em um equipamento magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) da Quantum Design com campo máximo aplicado de 70 KOe e controlador de temperatura por fluxo de Hélio entre 1,8K e 400K do IF – USP – São Paulo.

3.2.6- Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

Os espectros eletrônicos de absorção na região do Uv-vis. foram obtidos no Espectrofotômetro Cary 5000, utilizando-se o acessório de reflectância difusa e como referência óxido de magnésio.

3.2.7- Difratogramas de raios X

Os difratogramas de raios X (método de pó) dos resíduos das termodecomposições foram obtidos utilizando o difratômetro automático Siemens, modelo D-5000, com radiação K α (Cu) ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$).

3.3- Preparação dos compostos

As sínteses dos compostos foram realizadas mantendo-se a proporção metal: pseudohaleta: diamina (1:2:1) e (1:2:2). A adição dos ligantes à solução do metal foi feita na seqüência pseudohaleta - diamina. Os solventes utilizados foram etanol e água.

Em todas as reações empregou-se 0,348g (1,198 mmol) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 10 mL de solvente, temperatura ambiente e agitação por 30 minutos. A esta solução de níquel foram adicionados, na proporção (1:2:1), a massa correspondente a 2,396 mmol do sal do pseudohaleta e a massa ou volume correspondente a 1,198 mmol da diamina; na proporção (1:2:2), a massa correspondente a 2,396 mmol do sal do pseudohaleta e a massa ou volume correspondente a 2,396 mmol da diamina.

A mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos. O sólido formado isolado por filtração, lavado com o solvente empregado na síntese e mantido em dessecador para secar. Nas sínteses realizadas em etanol, o sólido foi lavado exaustivamente em água para a total retirada o íon nitrato. O sobrenadante foi levado à geladeira para possível precipitação de sólido.

3.4- Tratamento Térmico

Na determinação da temperatura de fusão dos sólidos isolados verificou-se que o composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, quando submetido ao aquecimento apresentou mudança de coloração próximo a 220°C. O composto foi então aquecido no forno EDGECON 5P com circulação de ar sintético, controle da velocidade de aquecimento e tempo de permanência (patamar) na temperatura máxima.

As condições de aquecimento foram: razão de aquecimento de 10 °C /min com circulação de ar sintético com um patamar de 20 minutos a temperatura de 200 °C. O produto obtido foi caracterizado por análise elementar e espectroscopia no infravermelho.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Preparação dos compostos

A metodologia utilizada para a síntese dos compostos já havia sido estabelecida em trabalhos anteriores [31,32].

Na obtenção dos compostos foi investigada a influência de alguns parâmetros durante o processo reacional. Observou-se que a ordem de adição dos ligantes não modificou o produto das reações. Em todas as preparações ocorreu a precipitação do produto da reação nos 30 minutos iniciais de agitação. Após o sólido ser isolado por filtração o sobrenadante foi mantido a baixa temperatura na geladeira e não ocorreu precipitação posterior de sólido.

Em todas as sínteses o produto foi obtido como um pó bem fino que quando aquecido até 300°C, no aparelho de ponto de fusão, não apresentou qualquer alteração visível. Também foi observado que os compostos em questão foram insolúveis nos diversos solventes testados (acetona, etanol, metanol, clorofórmio, ciclohexano, acetonitrila e dimetilsulfóxido) tanto em temperatura ambiente quanto em temperatura mais elevada (banho Maria a aproximadamente 70°C).

Estão apresentados na tabela 2 os compostos obtidos e informações como: razão molar, solvente utilizado na síntese, cor e resultado do teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio.

Tabela 2: Compostos obtidos preparados e resultado do teor de N, C, H.

Composto	Razão Molar solvente	Cor	Teor de C, N e H (cal./ enc.)
$[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'bpv})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2: 1 água	azul	N(13,89/14,16); C(35,75/36,31); H (4,00/3,89)
$[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'bpv})]_n$	1:2: 1 etanol	verde	N(14,49/15,06); C(45,56/46,05); H (3,12/3,32)
$[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'bpv})]_n$	1:2: 1 água	verde	N(18,70/18,77); C(48,20/48,17); H (2,69/2,93)
$[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4'bpv})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2: 1 água	verde	N(18,56/19,40); C(47,53/46,61); H (4,00/3,82)
$[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimeen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2: 2 etanol	lilás	N(35,21/ 35,48); C(25,94/26,5); H(8,08/ 7,72)
$[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimeen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2];$	1:2: 1 etanol	verde	C(19,30/ 19,42) N (45,02/45,28) H (5,67/ 5,79).
$[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimeen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$	1:2:1 etanol	violeta	C(26,12/26,32) N (22,15/22,41) H (6,38/6,86).
$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$	1:2: 2 etanol	lilás	C(34,21/34,32) N (23,94/23,21) H (6,88/6,51).
$[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$	1:2: 2 etanol	roxo	C(37,64/37,32) N (26,34/26,21) H (7,58/7,89).

4.2- Caracterização dos compostos sintetizados

4.2.1- Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica bastante interessante para investigar compostos com pseudohaletos coordenados, pois fornece informações importantes para inferir o modo de coordenação dos pseudohaletos azida (N_3^-), cianeto (CN^-), cianato (NCO^-) e tiocianato (NCS^-). Além disso, permite investigar a presença das aminas coordenadas ao metal. As interpretações dos espectros contribuem bastante com as propostas das fórmulas dos compostos preparados.

Com o propósito de caracterizar os compostos isolados investigaram-se, principalmente, as regiões de frequência de estiramento assimétrico dos pseudohaletos.

As bandas de absorção no infravermelho atribuídas aos modos vibracionais de estiramento assimétrico (ν_{as}) dos pseudohaletos situam-se entre 2200-2000 cm^{-1} , uma região do espectro bastante limpa, onde na maioria dos casos, não aparecem bandas de outros ligantes [29]. Considera-se que a presença de uma única banda na região de 2200-2000 cm^{-1} caracteriza apenas um modo de coordenação. Mais de uma banda caracteriza a coordenação em ponte e terminal indicando a formação de espécies diméricas e/ ou poliméricas.

Na tabela 3 são exibidas as regiões típicas dos estiramentos vibracionais dos vários modos de coordenação do íon azida.

Tabela 3: Principais modos vibracionais, em cm^{-1} , observados no espectro de absorção na região do infravermelho dos azido-complexos [29].

TIPO DE COMPOSTO	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	$\delta(\text{NNN})$
NNN (iônico)	2040	1344	645
M-NNN	2050-2030	1280-1350	500-700
M-NNN-M	2090-2070	1280-1350	500-700
$\begin{array}{c} \text{M} \\ \diagdown \\ \text{NNN} \\ \diagup \\ \text{M} \end{array}$	2050-2070	1280-1350	500-700

O grupo SCN pode se coordenar ao metal através do átomo de nitrogênio, do enxofre ou por ambos (M-NCS-M). O tipo de coordenação do grupo tiocianato afeta a ordem de ligação dos grupos CN e CS. A frequência ν_{CN} dos compostos contendo tiocianato aumentam na ordem: $\text{NCS}^- < \text{M-NCS} < \text{M-SCN} < \text{M-NCS-M}'$, observando-se portanto que o ν_{CN} do tiocianato em ponte, é deslocado para frequências maiores[26].

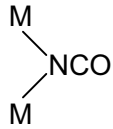
O modo de coordenação, M-NCS ou M-SCN, é também inferido da posição da frequência de ν_{CS} . Para a coordenação via átomo de enxofre, a forma de ressonância $\text{N}\equiv\text{C-S}$ predomina e a frequência de ν_{CS} é observada entre 760 a 700 cm^{-1} , e para a coordenação através do átomo de nitrogênio a ordem da ligação do grupo C-S aumenta, e ν_{CS} aumenta, sendo observado no intervalo de 870-820 cm^{-1} [30]. Na tabela 4 estão listados os intervalos de frequência fundamentais para os diferentes tipos de coordenação do íon tiocianato.

Tabela 4: Principais modos vibracionais, em cm^{-1} , observados no espectro de absorção na região do infravermelho dos tiocianato-complexos [29].

TIPO DE COMPOSTO	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\delta(\text{NCS})$
NCS (iônico)	2053	746	486-471
M-NCS	2100-2050	870-820	475-458
M-SCN	2130-2085	760-700	470-430
M-NCS-M	2165-2065	800-750	470-440

O grupo NCO pode se coordenar ao metal através do átomo de oxigênio, nitrogênio ou por ambos [29]. A coordenação através do átomo de nitrogênio é dominante para o íon cianato. Para os complexos em ponte os deslocamentos para frequências maiores, observados para as bandas ν_{CN} e ν_{CO} , são relativamente menores quando comparados com as de grupos terminais. Um resumo das principais frequências observadas para os diferentes tipos de coordenação do íon cianato é mostrado na tabela 5.

Tabela 5: Principais modos vibracionais, em cm^{-1} , observados no espectro de absorção na região do infravermelho dos cianato-complexos [29].

TIPO DE COMPOSTO	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{NCO})$
NCO (iônico)	2165	1254	637, 628
M-NCO	2240-2170	1350-1320	640-590
M-OCN	2240-2200	1320-1070	630-590
	2210-2150	1340-1300	660-610

Os ciano complexos podem ser facilmente identificados por exibirem bandas referentes ao ν_{CN} entre 2200 e 2000 cm^{-1} . A banda de ν_{CN} do íon CN^- em pastilha de KBr aparece em 2081 cm^{-1} . Com a coordenação ao metal, o ν_{CN} desloca-se para frequências mais altas. O íon CN^- atua como um doador de elétrons para o metal e também como um π -receptor de elétrons proveniente do metal [29]. Além da frequência de ν_{CN} de ciano complexos, estes apresentam bandas atribuídas aos ν_{MC} , δ_{CN} e δ_{CMC} na região de 600-350 cm^{-1} , 500-350 cm^{-1} , 130-60 cm^{-1} , respectivamente.

Pelo espectro de absorção na região do infravermelho, também se pode observar a coordenação das aminas. As principais frequências vibracionais que evidenciam a coordenação da N,N-dimetiletlenodiamina (dimen), N,N'-dimetiletlenodiamina (dimen') e 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy) nos compostos são apresentadas nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6: Principais modos vibracionais da N,N-dimetiletilenodiamina (dimen) e N,N'-dimetiletilenodiamina (dimen') nos compostos:

Atribuição	Número de onda/ cm^{-1}
νNH	3300-3160
νCH	2990-2800
νCH_2	1440-1460

Tabela 7: Principais modos vibracionais da 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy) nos compostos

Atribuição	Número de onda/ cm^{-1}
νCH	3080-3010
$\nu\text{C}=\text{C}$ e $\nu\text{C}=\text{N}$	1600-1430
δCH	900-675

4.2.1.1- Interpretação dos espectros de IV dos compostos

As interpretações dos espectros no IV foram associadas com os resultados de análise elementar para propor as fórmulas e estruturas dos compostos.

4.2.1.1.1- $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O espectro representado pela figura 16 refere-se ao composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pó azul. Pode-se evidenciar a coordenação do íon tiocianato de modo terminal e em ponte. A banda em aproximadamente 2075 cm^{-1} foi atribuída ao ν_{CN} , indicando a coordenação do tiocianato através do nitrogênio de modo terminal. A banda em 2110 cm^{-1} indicou a coordenação do íon tiocianato em ponte a dois centros metálicos. Bandas que representam o estiramento axial $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ e $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (1603 cm^{-1} , 1533 cm^{-1} , 1491 cm^{-1}) e δ_{CH} (802 cm^{-1}) indicam a coordenação da 4,4'-bpy ao metal. As bandas em 3435 cm^{-1} e em 1612 cm^{-1} evidenciam a coordenação da água.

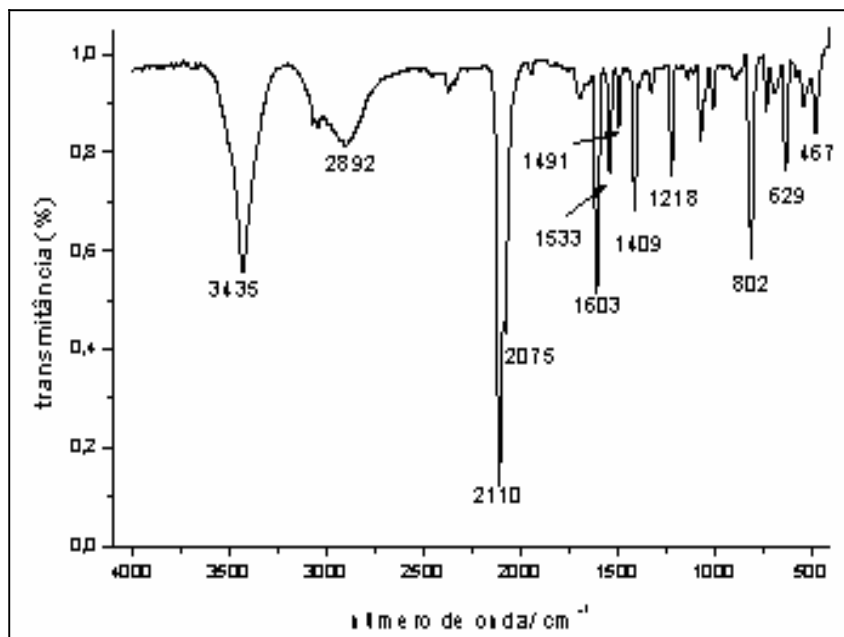


Figura 16: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Os dados da análise de teor de C, N, H e a interpretação do espectro de IV permitiu propor a fórmula estrutural do composto, representada na figura 17. Na fórmula proposta a 4,4'-bpy encontra-se em ponte ligando as unidades de níquel coordenado ao pseudohaleta NCS terminal e em ponte, propiciando uma cadeia com crescimento longitudinal ao longo dos grupos amina.

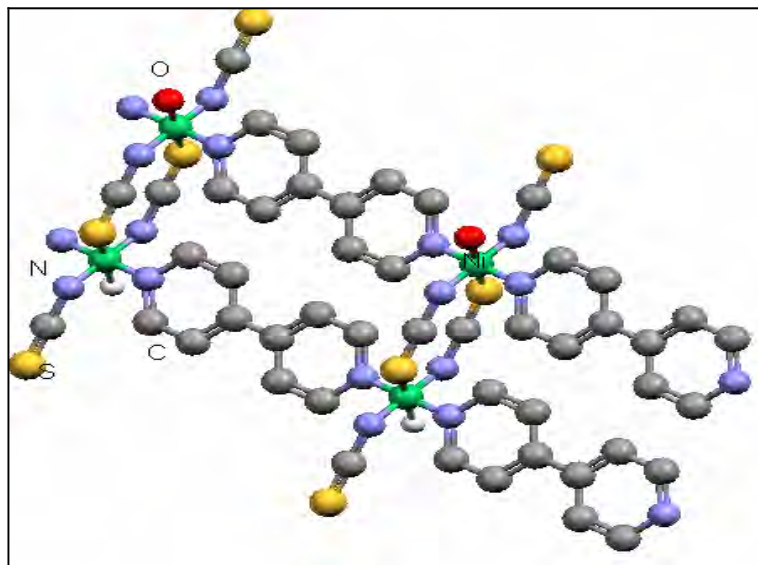


Figura 17: Proposta da fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.2.1.1.2- $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$

No espectro IV do $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$, obtido na síntese realizada em etanol, (figura 18) observa-se uma única banda em 2110 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico ν_{as} do íon tiocianato coordenado em ponte a dois centros metálicos. Bandas indicativas da coordenação da 4,4'-bpy também são observadas. As bandas em 3435 cm^{-1} e 1227 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento OH. A banda em 998 cm^{-1} confirma o grupo OH formando ponte entre centros metálicos.

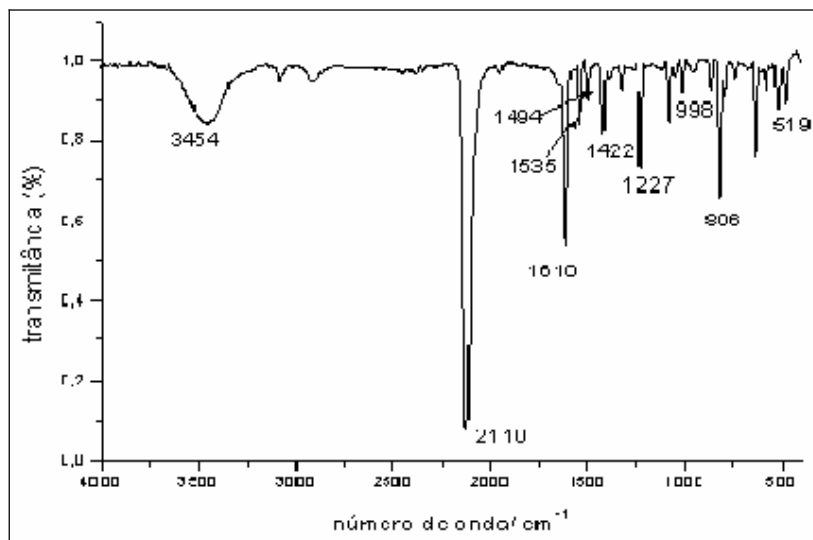


Figura 18: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$.

A possível fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$ esta representada na figura 19. O ligante 4,4'-bpy encontra-se em ponte ligando as unidades de níquel coordenado ao pseudohaleta e o grupo hidroxila. Os ligantes tiocianato e hidroxila também formam ponte entre íons níquel formando uma estrutura bidimensional.

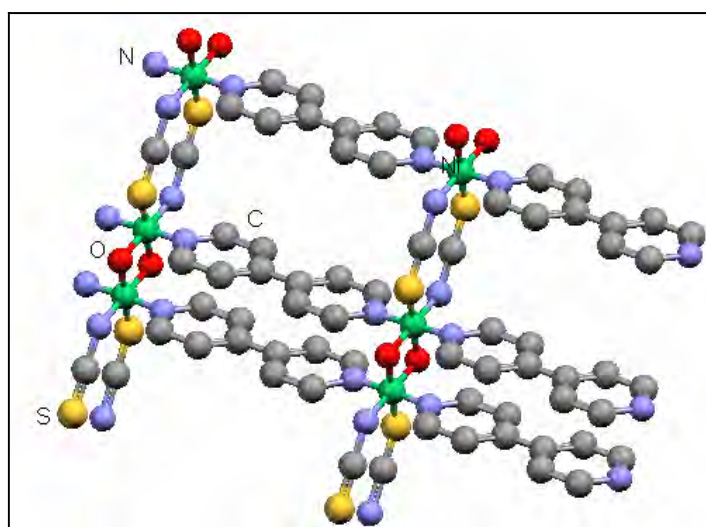


Figura 19: Proposta da fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$.

4.2.1.1.3- $[\text{Ni}(\mu\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$

A figura 20 apresenta o espectro do composto $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$. Observa-se uma banda em 2210 cm^{-1} atribuída ao ν_{as} do íon cianato indicando a coordenação do NCO em ponte *end-to-end* entre dois centros metálicos. A evidência da coordenação da 4,4'-bpy ao metal é a presença das bandas $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ e $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (1610 cm^{-1} , 1539 cm^{-1} , 1494 cm^{-1}), ν_{CH} (3072 cm^{-1}) e δ_{CH} (804 cm^{-1}) no espectro.

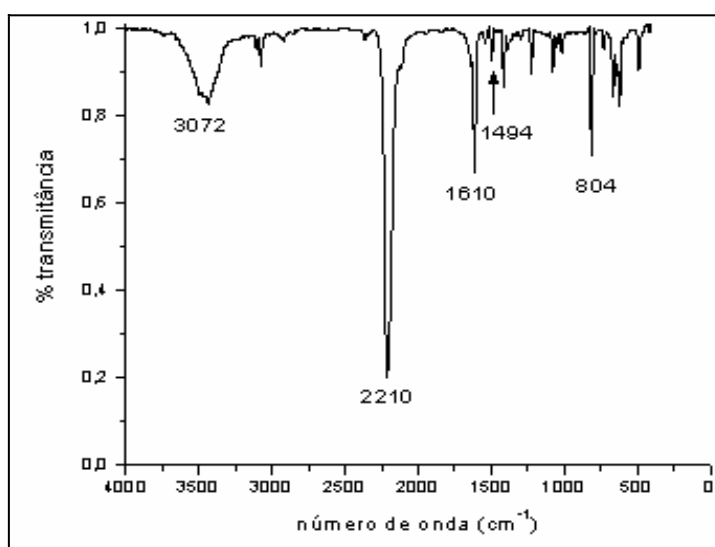


Figura 20: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$.

Na figura 21 esta representada a proposta de fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$ associando os resultados de análise elementar e interpretação do espectro de IV. Os ligantes, 4,4'-bpy e cianato, formam ponte entre íons níquel formando uma estrutura bidimensional.

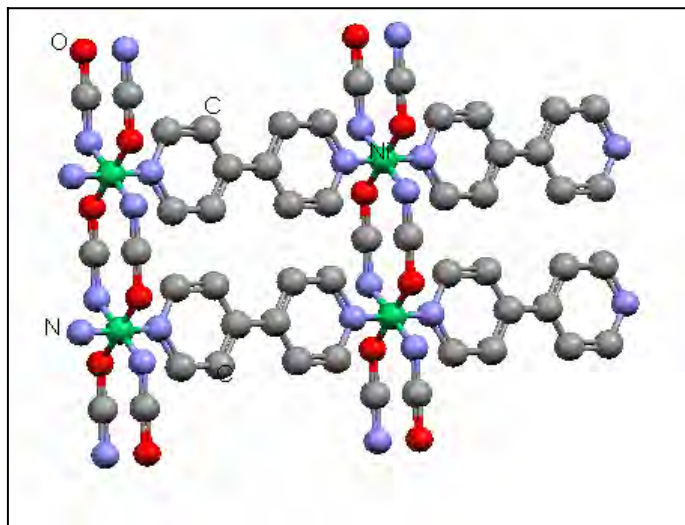


Figura 21: Proposta da fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$

4.2.1.1.4- $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O espectro do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, figura 22, apresenta uma única banda em 2160 cm^{-1} , atribuída a coordenação do íon cianeto via átomo de carbono e nitrogênio a dois centros metálicos. A banda em 3416 indica a presença da água. A presença das bandas $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ e $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (1606 cm^{-1} , 1535 cm^{-1} , 1487 cm^{-1}), ν_{CH} (3076 cm^{-1}) e δ_{CH} (804 cm^{-1}) confirmam a presença da amina coordenada.

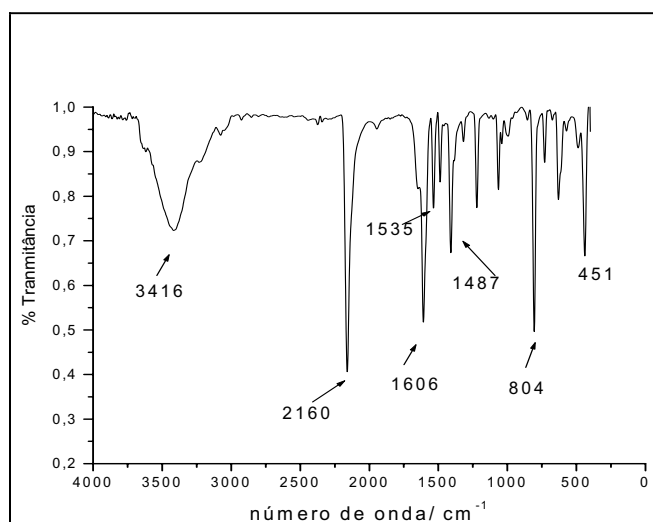


Figura 22: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na figura 23 esta representada a proposta de fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ associando os resultados de análise elementar e interpretação do espectro de IV. Os ligantes, 4,4'-bpy e cianeto, formam ponte entre íons níquel formando uma estrutura bidimensional.

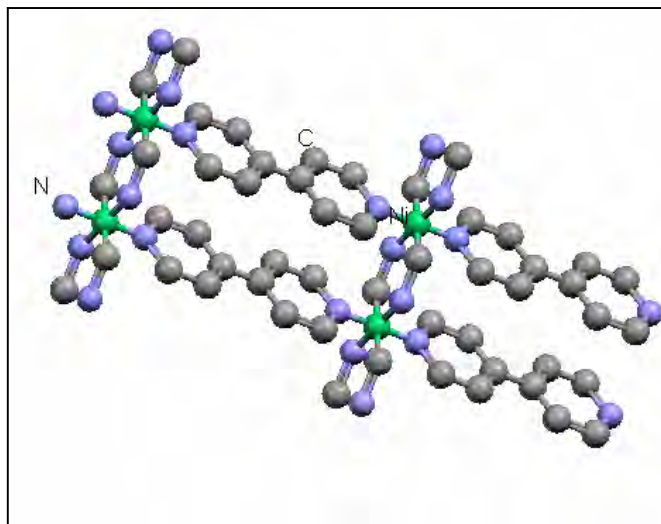


Figura 23: Proposta da fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.2.1.1.5- $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O espectro do composto lilás, $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, figura 24, exibiu duas bandas, em 2171 e 2130 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, a cianeto em ponte e terminal. A banda em 1384 cm^{-1} indica a presença de nitrato iônico no composto. Bandas que representam o estiramento axial $\nu_{\text{N-H}}$ (3346 e 3272 cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ (2970 a 2792 cm^{-1}) e ν_{CH_2} (1467 cm^{-1}) indicam a coordenação da dimen ao metal.

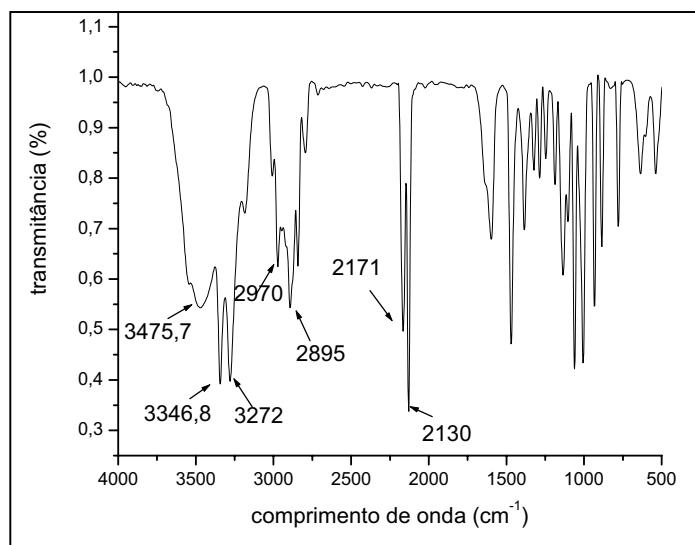


Figura 24: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na figura 25 esta representada a proposta de fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimeen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ associando os resultados de análise elementar e interpretação do espectro de IV. O ligante dimen, devido a sua estrutura, coordena-se ao metal formando anel quelato. As bandas de cianeto em ponte e terminal, no espectro IV, evidenciam a formação de dímero.

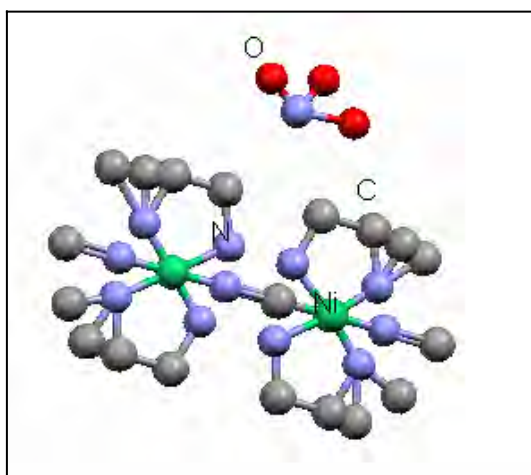


Figura 25: Proposta da fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.2.1.1.6- $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

A figura 26 exibe o espectro do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, que apresentou bandas de absorção em 2050 e 2088 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, a presença de azida terminal coordenada ao metal e em ponte na forma *end-to-end*. Tal resultado permite propor que este composto poderia ser uma espécie dimérica com azida ligada a dois centros metálicos. Observam-se as bandas que confirmam a coordenação da diamina ao níquel.

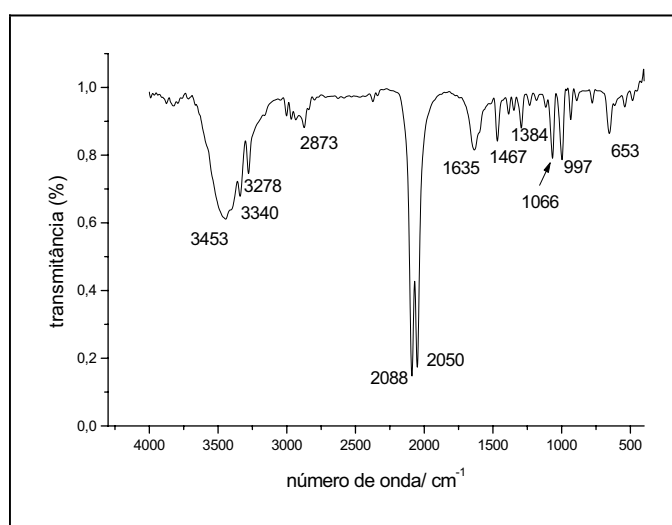


Figura 26: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Na figura 27 esta representada a proposta de fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ associando os resultados de análise elementar e interpretação do espectro de IV. O ligante dimen, devido a sua estrutura, coordena-se ao metal formando anel quelato. A azida coordenada em ponte e terminal ao íon níquel, evidenciam a formação de dímero.

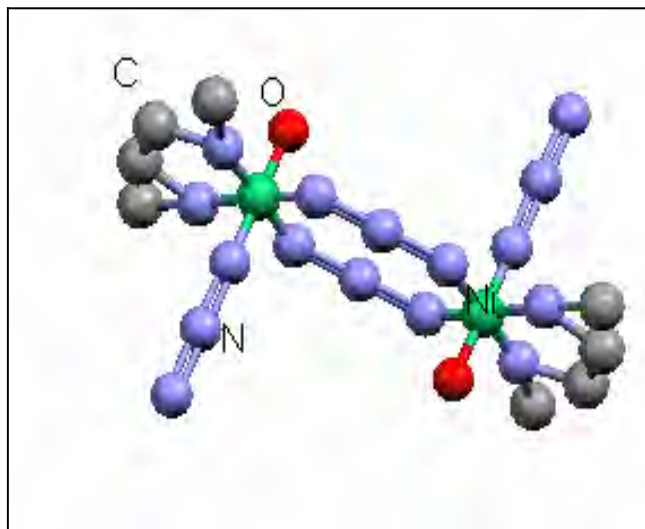


Figura 27: Proposta estrutural do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

4.2.1.1.7- $[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$

O espectro do composto violeta, $[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimeen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$, figura 28, exibiu duas bandas, em 2142 e 2119 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, a cianeto em ponte e terminal. A banda em 1384 cm^{-1} indica a presença de nitrato iônico no composto. Existem bandas que evidenciam a coordenação da dimen' no complexo. As bandas em 3448 cm^{-1} e em 1635 cm^{-1} evidenciam a coordenação da água.

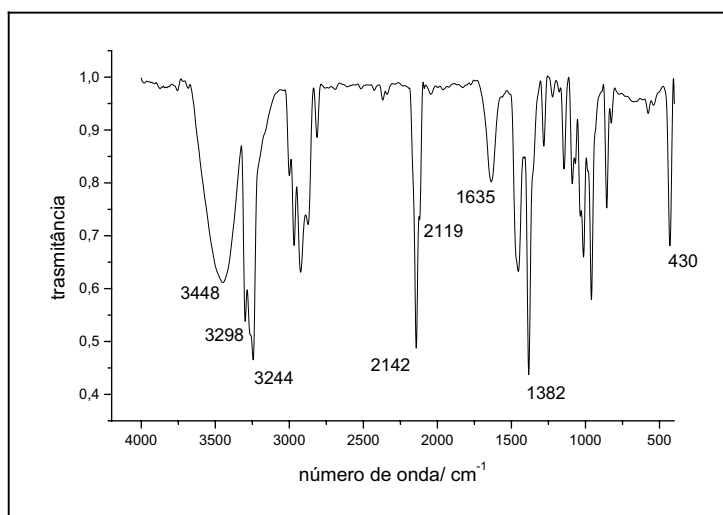


Figura 28: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$

A possível fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimeen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$ esta representada na figura 29. O ligante dimen', devido a sua estrutura, coordena-se ao metal formando anel quelato. O cianeto coordenado em ponte e terminal ao íon níquel, evidencia a formação de dímero.

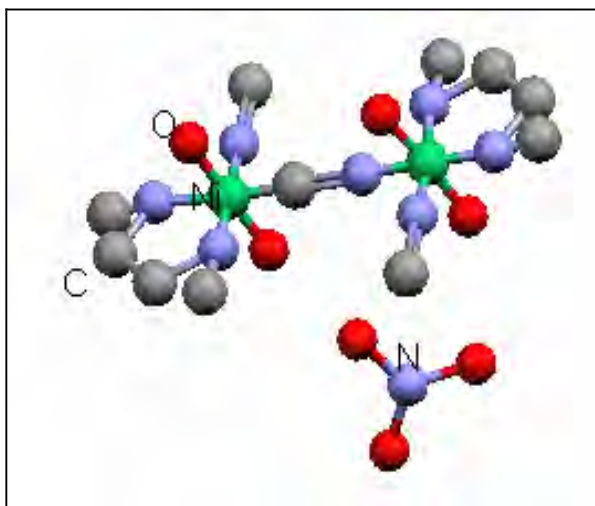


Figura 29: Proposta estrutural do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimeen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$

4.2.1.1.8- $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$

O espectro representado pela figura 30 refere-se ao composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$ pó lilás. A banda em aproximadamente 2097 cm^{-1} foi atribuída ao ν_{CN} , indicando a coordenação do tiocianato através do nitrogênio de modo terminal. Existem bandas que evidenciam a coordenação da dimen' no complexo.

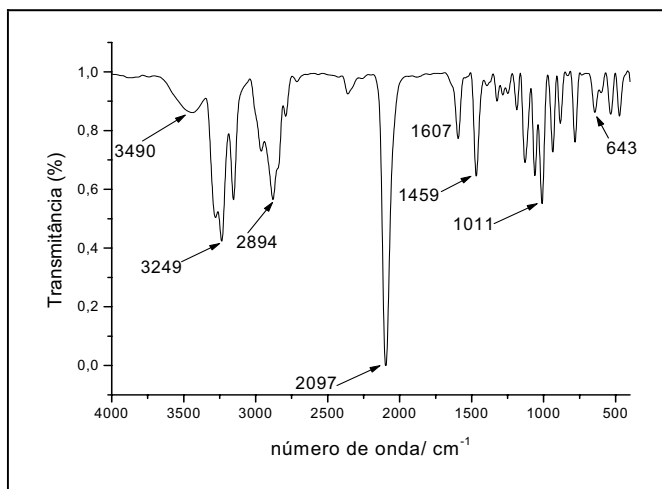


Figura 30: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$

A possível fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$ esta representada na figura 31. O ligante dimen' coordena-se ao metal formando anel quelato. O pseudohaletos coordena-se de modo terminal ao íon níquel, evidencia a formação de monômero.

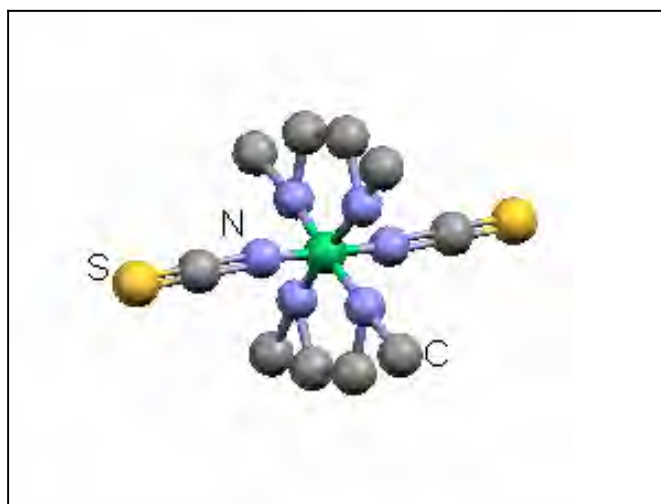


Figura 31: Proposta estrutural do composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$

4.2.1.1.9- $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$

O espectro do composto roxo, $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$, figura 32, exibiu uma banda em 2206cm^{-1} que indica a coordenação do cianato através do nitrogênio de modo terminal ao centro metálico. No espectro a bandas que evidenciam a coordenação da dimen' no complexo.

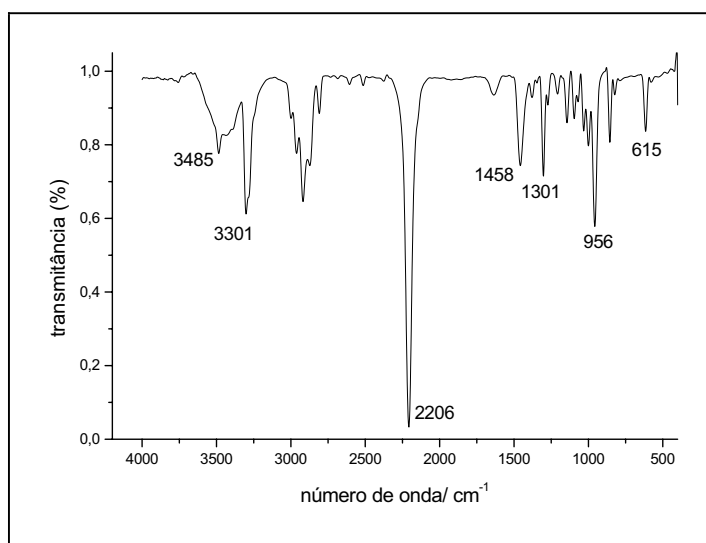


Figura 32: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$

A possível fórmula estrutural do composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$ esta representada na figura 33. O ligante dimen' coordena-se ao metal formando anel quelato. O pseudohaleta coordena-se de modo terminal ao íon níquel, evidencia a formação de monômero.

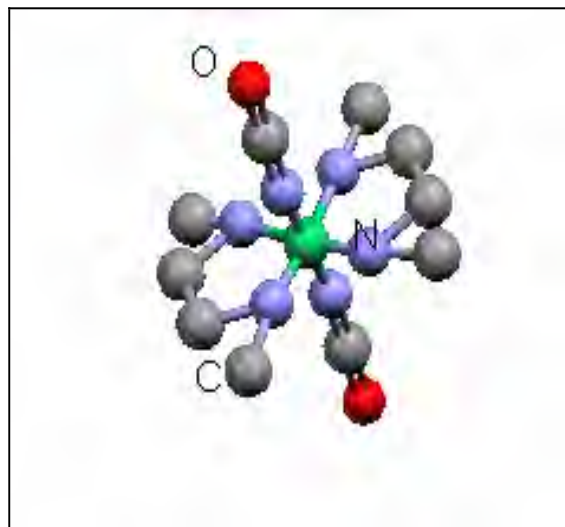


Figura 33: Proposta estrutural do composto $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$

4.2.1.1.10- $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{OH})(4,4'\text{-bpy})]_n$ obtido por tratamento térmico

Na tentativa de determinar o ponto de fusão do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ observou-se que em aproximadamente 200°C o composto azul apresentou mudança de coloração para verde. Continuando-se o aquecimento até 300°C , temperatura limite do aparelho, não observou-se qualquer modificação do composto verde. Após resfriamento até temperatura ambiente o composto conservou coloração verde, indicando um comportamento irreversível.

O espectro no IV (figura 34) do produto verde, obtido pelo aquecimento em forno nas condições já citadas anteriormente, exibiu bandas que representam o estiramento axial $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ e $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (1603cm^{-1} , 1533cm^{-1} , 1492cm^{-1}) e $\delta_{\text{C-H}}$ (806cm^{-1}) indicando que a 4,4'-bpy manteve-se coordenada após o aquecimento. Na região típica da coordenação do pseudohaletos observou-se modificações quando comparando este com o espectro IV (figura 16) do composto precursor. Tendo agora apenas uma banda em 2111cm^{-1} atribuída ao íon tiocianato coordenado em ponte entre dois centros metálicos. Observou-se a banda de estiramento OH na região de 3441cm^{-1} .

Tais resultados, associados aos de análise elementar: $(\text{N}(14,49/14,89)$; $\text{C}(45,56/45,05)$; $\text{H}(3,12/3,80)$, sugerem que o produto verde tem fórmula molecular $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{OH})(4,4'\text{-bpy})]_n$.

Devido as semelhanças entre os espectros no IV do produto obtido por via térmica e o composto $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{OH})(4,4'\text{-bpy})]_n$ preparado em etanol, e também o resultado de teor de N, H, C, foi proposto a mesma fórmula molecular para os compostos obtidos em síntese em etanol e por tratamento térmico.

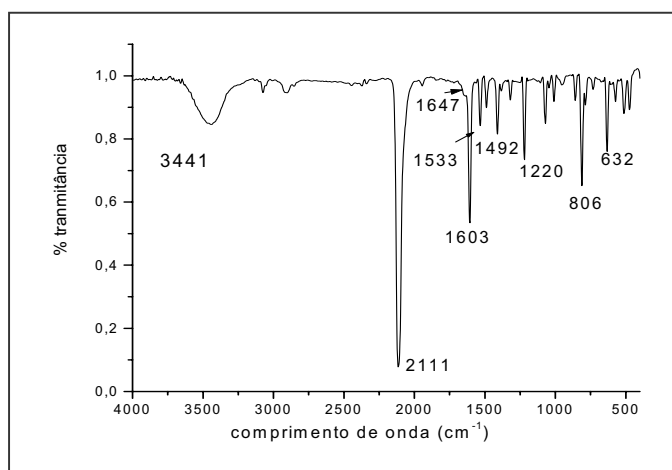


Figura 34: Espectro de absorção no IV do composto $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{OH})(4,4'\text{-bpy})]_n$.

Podemos constatar que a técnica espectroscopia vibracional no Infravermelho permitiu verificar os diversos modos de coordenação dos pseudohaletos aos centros metálicos, bem como observar a presença dos ligantes nitrogenados coordenados ao metal. Sendo importante salientar que em todos os compostos analisados, o ligante bpy se encontra coordenado em ponte entre dois centros metálicos proporcionando a formação de espécies poliméricas com diferentes dimensões no espaço, sendo que a distinção entre essas espécies se dá pelos vários modos de coordenação dos pseudohaletos em questão. Em contrapartida, a dimen e dimen' têm estruturas que conduzem a formação de anéis quelatos com o metal, obtendo-se dímeros ou monômeros apenas.

4.2.2- Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível é uma técnica que permite investigar o centro metálico dos compostos de coordenação através das

transições eletrônicas típicas de cada sistema **d**. As espécies de níquel (II) são de especial interesse, pois exibem número de coordenação que varia de 2 a 6. O termo que representa o estado fundamental é o 3F , que em campo octaédrico gera o termo fundamental $^3A_{2g}$. Os compostos hexacoordenados de níquel (II) com geometria octaédrica e pseudoctaédrica apresentam, geralmente, três bandas permitidas por spin, correspondentes às transições $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$, $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ e $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(F)$ [39], que ocorrem nos intervalos de 1400-770nm, 900-500nm e 500-370nm, respectivamente. Outras duas transições proibidas por spin para o nível 1E_g e $^1T_{2g}$, podem ser observadas, ocorrendo perto da segunda transição e no intervalo entre a segunda e a terceira transição permitida.

As bandas de transferência de carga no caso do níquel (II) são intensas quando comparadas com as de transições de campo ligante. Estas bandas ocorrem na região do visível e ultravioleta, e são do tipo ligante metal quando os ligantes têm par de elétrons não ligados com energia relativamente elevada ou se o metal possuem orbitais semipreenchidos. As transições de carga metal ligante são mais observadas em complexos com ligantes que possuem orbitais π^* semipreenchidos, especialmente ligantes aromáticos. A transição ocorrerá em regiões de baixa energia se o íon metálico tiver um número de oxidação baixo, seus orbitais d estarão então em níveis de energia relativamente altos. Espécies octaédrica de níquel (II) exibem transferência de carga metal ligante em regiões de alta energia [39].

Os espectros dos compostos com os pseudohaletos (NCS^- , NCO^- e CN^-) e a amina 4,4'-bipiridina são apresentados na figura 35, e suas bandas características na tabela 8. As características do espectros indicam que os compostos apresentam geometria octaédrica ou pseudoctaédrica, com três bandas de absorção. Pode ser observada na região do UV duas bandas, abaixo de 300 nm, atribuídas a transições intraligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ da amina e de transição de carga ligante-metal (LMCT).

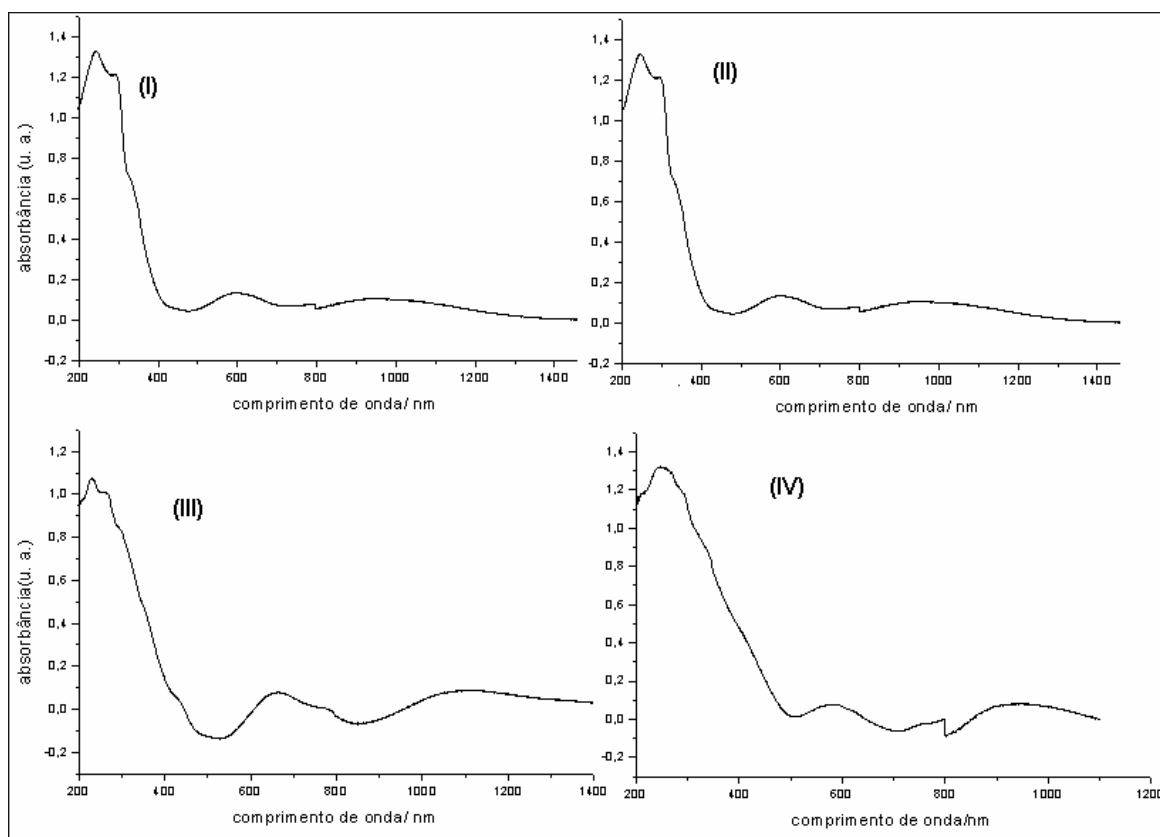


Figura 35: Espectros na região do Uv-vis dos compostos **(I)** $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **(II)** $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$, **(III)** $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$ e **(IV)** $[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabela 8: Posição dos máximos de absorção das bandas (nm) observadas nos espectros dos compostos.

Composto	Máximo de absorção das bandas(nm)
$[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	962, 532 e 332
$[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$	955, 530 e 328
$[\text{Ni}(\mu\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$	1081, 661 e 425
$[\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	971, 582 e 397

Os espectros dos compostos com o ligante amina N,N'-dimetiletlenodiamina (dimen') apresentados na figura 36, apresentam as bandas (tabela 9) nas regiões característica de sistemas octaédricos de níquel (II), sendo estes sistemas pseudoctaédricos.

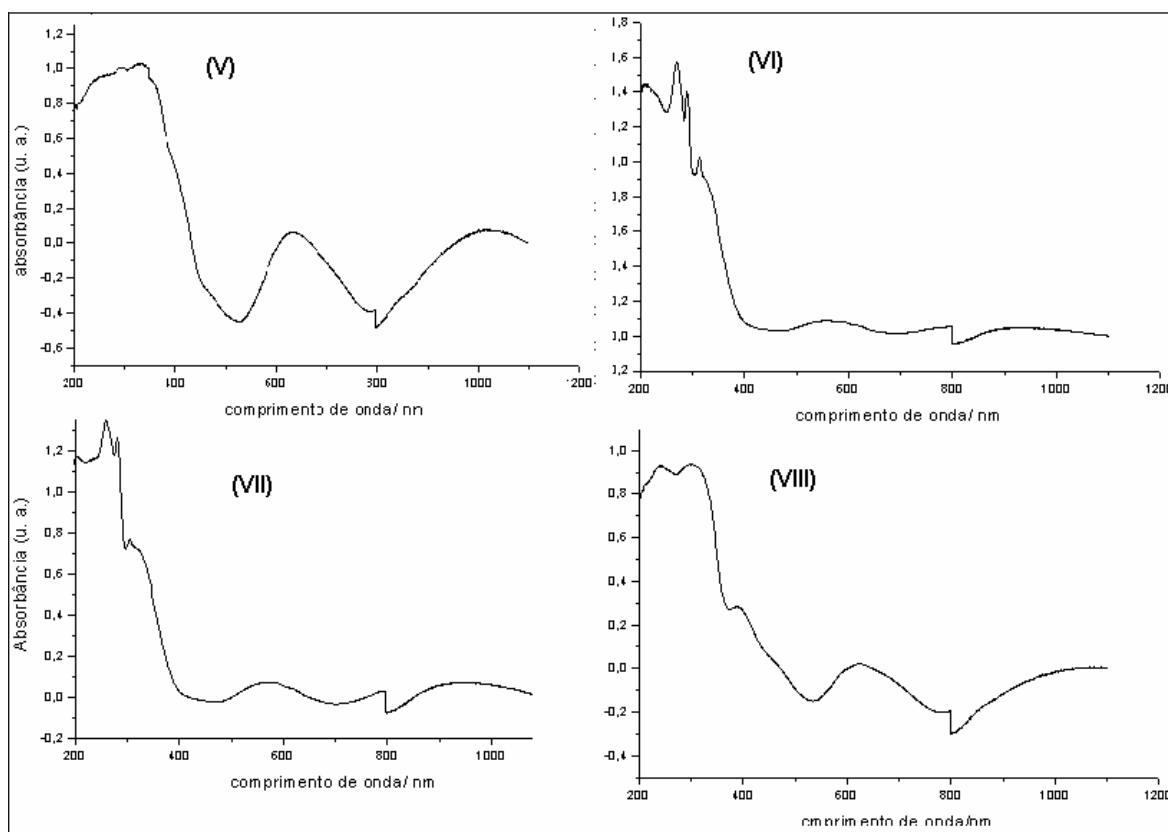


Figura 36: Espectros na região do Uv-vis dos compostos **(V)** $[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{dimeen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **(VI)** $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{dimeen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$, **(VII)** $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]\text{e}$ **(VIII)** $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$

Tabela 9: Posição dos máximos de absorção das bandas (nm) observadas nos espectros dos compostos.

Composto	Máximo de absorção das bandas(nm)
$[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{dimeen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	1021, 634 e 405
$[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{dimeen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$	926, 556 e 315
$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{dimen}')_2]$	953, 569 e 319
$[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$	1035, 626 e 390

A técnica de espectroscopia eletrônica permitiu, através das transições eletrônicas observadas nos complexos confirmar a proposta do número de coordenação do íon metálico nestes compostos, bem como fazer uma especulação a respeito da influência de cada ligante nas fórmulas estruturais.

Todos os ligantes presentes na esfera de coordenação afetam na energia das transições d-d do metal. Analisando a energia da primeira transição dos compostos com 4,4'-bpy (figura 35), podemos organizar os ligantes pseudohaletos em ordem crescente de energia: $\text{NCO}^- < \text{CN}^- < \text{SCN}^-$.

Nos compostos com dimem' os ligantes pseudohaletos podem ser colocados em ordem crescente de energia, sendo: $\text{NCO}^- < \text{N}_3^- < \text{SCN}^- < \text{CN}^-$.

Na literatura [39], a série espectroquímica envolvendo os ligantes de interesse é dita como: $\text{SCN}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{bipy} < \text{CN}$. As séries espectroquímicas propostas não coincidem com da literatura, isso pode ter ocorrido, pois há outros ligantes na esfera de coordenação do metal, como: H_2O , OH e os próprios ligantes nitrogenados.

4.2.3- Decomposição Termogravimétrica

Os resultados de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) dos compostos em estudo, são discutidos a seguir, sendo que para todos os compostos investigados o resíduo final foi óxido de níquel (II), fato este comprovado pelo difratograma de raios X de pó ilustrado na figura 37.

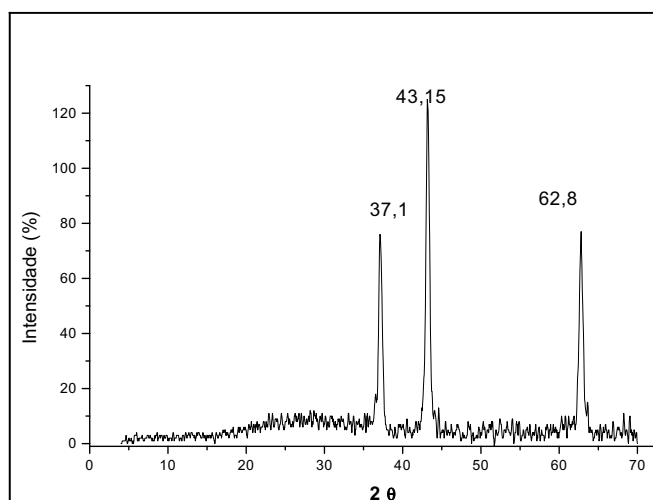


Figura 37: Difratograma de raios X do resíduo obtido da termodecomposição dos compostos.

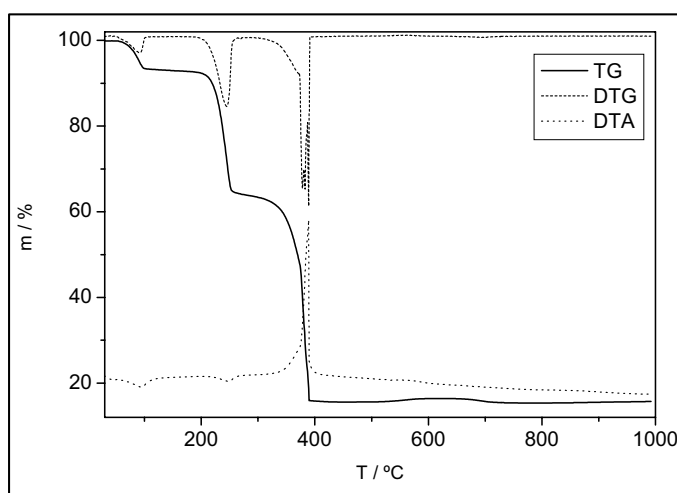
4.2.3.1- $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na tabela 10 observam-se os dados referentes à decomposição térmica, cujas curvas TG/DTA são mostradas na figura 38. A decomposição térmica do complexo ocorre em três etapas consecutivas apresentando um resíduo de 0,9305mg. A interpretação da curva sugere que na primeira etapa, 54 -112°C, ocorreu a perda das moléculas de água de hidratação. No intervalo de 192 -273°C, segunda etapa, atribuiu-se à saída de HNCS e H₂O. Na terceira e última etapa, no intervalo de temperatura 308 - 433°C sugere-se a perda da 4,4'-bipiridina e HNCS, ocorrendo à formação do resíduo. O difratograma de raios X do resíduo, (figura 37), obtido da termodecomposição do composto apresentou reflexões 2θ (Int %) semelhantes as de óxido de níquel: 37,265 (67,5%), 43,298 (99,9%) e 62,896 (43,4%) [40]. Neste caso podemos dizer que o resíduo final da termodecomposição do composto é óxido de níquel.

Os picos endotérmicos em 94 e 244°C apresentados pela DTA, evidenciam a perda de massa nas duas primeiras etapas. O pico exotérmico em 389°C, evidencia a perda de massa pela queima de matéria orgânica, referente a amina.

Tabela 10: Dados termoanalíticos obtidos das curvas TG/DTA do composto
$$[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Etapa	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	Calc. (%)	Exp. (%)	Ganho	Perda	Picos End.($^{\circ}\text{C}$)	Picos Exo.($^{\circ}\text{C}$)
1	54-112	8,94	9,12	—	2 H ₂ O	94	—
2	192-273	19,38	19,80	½ O ₂	HSCN e 2 H ₂ O	244	—
3	308-433	53,15	52,47	—	HSCN e 4,4' bpy	—	389
Resíduo	>760	18,41	18,61	—	—	—	—

**Figura 38:** Curva TG, DTA e DTG do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.2.3.2- $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$

A decomposição térmica (TG/DTA) do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$, é apresentada na figura 37, e os dados na tabela 11. A decomposição térmica do complexo ocorre em três etapas consecutivas apresentando um resíduo de 1,2901 mg. A interpretação da curva sugere que na primeira etapa, 251 -364C, atribuiu-se à saída de HNCS e OH. Na segunda e terceira etapa, no intervalo de temperatura 364 - 582°C

sugere-se a perda da 4,4'-bipiridina e ganho de $\frac{1}{2}$ O₂, ocorrendo à formação do resíduo. O resíduo de óxido de níquel que foi confirmado por difratograma de raios X.

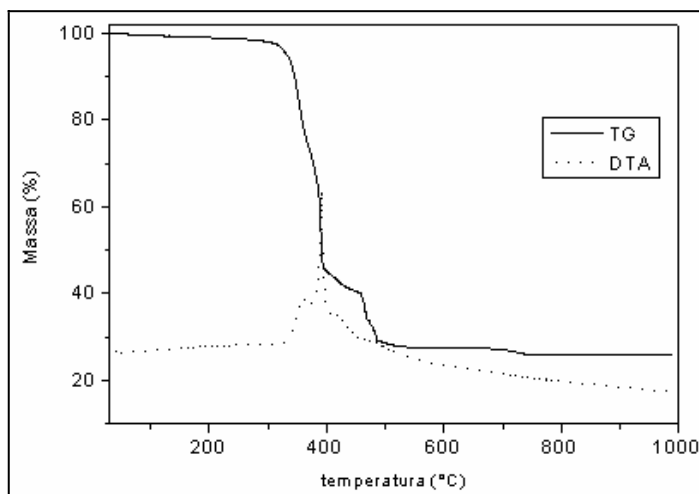


Figura 39: Curva TG e DTA do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$

Tabela 11: Dados termoanalíticos obtidos das curvas TG/DTA do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$

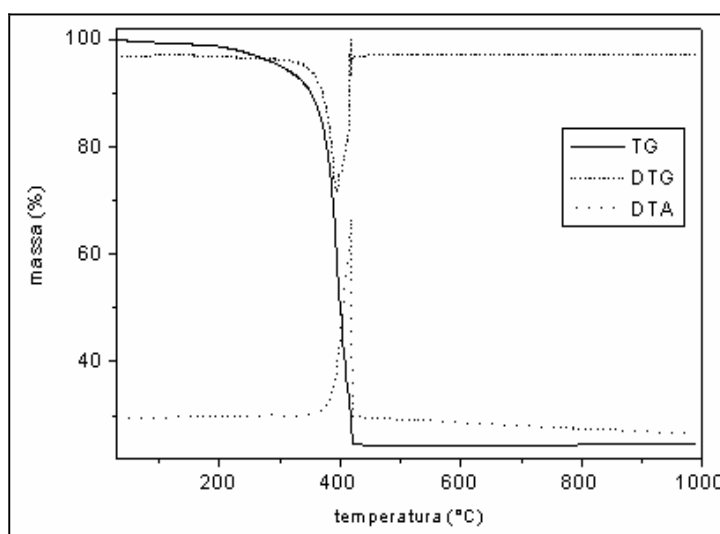
Etapa	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	Calc. (%)	Exp. (%)	Ganho	Perda	Picos End.($^{\circ}\text{C}$)	Picos Exo.($^{\circ}\text{C}$)
1	251-364	25,87	25,90	—	NCS e OH	—	—
2 e 3	364-586	48,35	48,40	$\frac{1}{2}$ O ₂	4,4'-bpy	—	389
Resíduo	>640	25,76	25,80	—	—	—	—

4.2.3.3- $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$

A figura 38 exibe a curva TG/DTA e na tabela 12 estão dispostos os dados referentes da decomposição térmica do $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n$. A decomposição térmica do composto ocorreu em uma única etapa, 208-296°C, onde houve a perda dos ligantes NCO e 4,4'-bpy e o ganho de $\frac{1}{2}$ O₂, obtendo um resíduo de 1,221 mg. A formação de óxido de níquel como resíduo foi confirmado pela técnica de Difração de raios X de pó.

Tabela 12: Dados termoanalíticos obtidos das curvas TG/DTA do composto $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$

Etapa	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	Calc. (%)	Exp. (%)	Ganh o	Perda	Picos End.($^{\circ}\text{C}$)	Picos Exo.($^{\circ}\text{C}$)
1	208-496	75,10	75,05	$\frac{1}{2} \text{O}_2$	2 NCO e 4,4'-bpy	—	417
Resíduo	750	25,06	24,42	—	—	—	—

**Figura 40:** Curva TG, DTA e DTG do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$

4.2.3.4- $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$

A figura 39 exibe a curva TG/DTA e na tabela 13 estão dispostos os dados referentes da decomposição térmica do $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$. A decomposição térmica do composto ocorreu em três etapas. No intervalo de 166 -244 $^{\circ}\text{C}$, onde houve a perda dos ligantes NCO, e nas etapas seguintes a perda do ligante dimen' e ganho de $\frac{1}{2} \text{O}_2$, obtendo um resíduo de 1,1770 mg. A formação de óxido de níquel como resíduo foi confirmado pela técnica de Difração de raios X de pó.

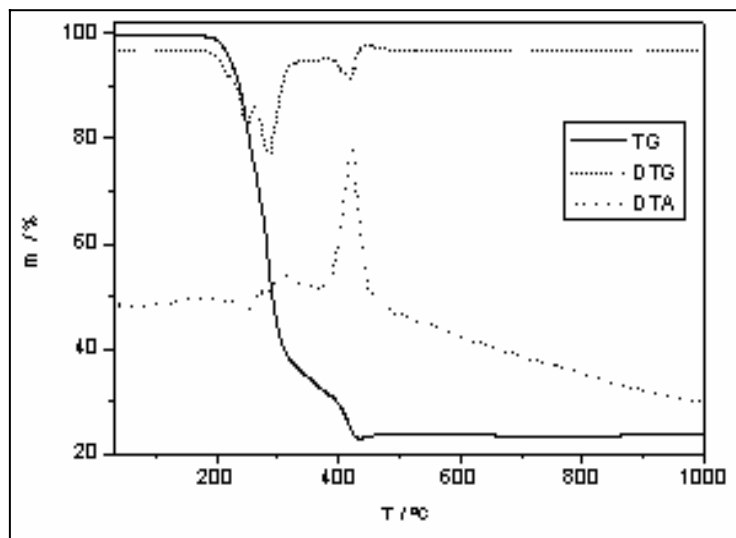


Figura 41: Curva TG, DTA e DTG do composto $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$

Tabela 13: Dados termoanalíticos obtidos das curvas TG/DTA do composto $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2]$

Etapa	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	Calc. (%)	Exp. (%)	Ganho	Perda	Picos End.($^{\circ}\text{C}$)	Picos Exo.($^{\circ}\text{C}$)
1	166-264	26,34	26,48	—	2 NCO	245	—
2 e 3	264-495	50,24	49,98	$\frac{1}{2} \text{O}_2$	dimen'	-	303 e 418
Resíduo	>495	23,42	23,54	—	—	—	—

Com os resultados de termogravimetria obtidos, podem-se estabelecer algumas conclusões sobre a série de compostos contendo pseudohaletos e diaminas quanto a estabilidade térmica, bem como a natureza dos ligantes envolvidos em cada caso.

Podemos estabelecer a seguinte ordem crescente de estabilidade: $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O} < [\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{dimen}')_2] < [\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n < [\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{OH})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$.

No composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ citado acima, foi constatada que a moléculas de água de hidratação, visto que a temperatura de perda dessas moléculas é de aproximadamente 100 °C. Considerando que o composto foi

exaustivamente seco em *Abderhalden* pode-se propor que as moléculas estão apenas ocluídas em uma cavidade formada por estes complexos

A dimen coordena-se ao metal formando anéis de cinco membros com o níquel, anéis quelatos, que por si só conferem uma maior estabilidade para o composto, mas os compostos com a bpy apresentam-se mais estáveis, isto ocorreu devido ao fato de a 4,4'-bipiridina coordena-se em ponte entre dois centros metálicos, possibilitando a formação de polímeros. Observa-se também que a perda dos ligantes pseudohaletos em ponte ocorrem a temperaturas maiores que os ligantes terminais.

Finalizando, pode-se afirmar que as interpretações das curvas termogravimétricas conduziram a fórmulas dos compostos concordantes com as propostas obtidas a partir dos resultados de análise elementar e interpretação dos espectros de IV confirmando, conseqüentemente, as estequiometrias propostas para os complexos.

4.2.4- Susceptibilidade Magnética

As amostras foram resfriadas deste a temperatura ambiente até 2 K na ausência de campo, depois foi aplicado um campo de H=10G ou 50G. Em seguida, a temperatura foi aumentada a partir de 2K, sendo que a temperatura máxima variou para cada composto. Realizou-se medidas do momento magnético, obtendo-se a curva ZFC (*zero field cooling*). Posteriormente a temperatura foi abaixada até 2K, obtendo a curva FC (*field cooling*). As curvas de susceptibilidade magnética obtidas foram similares as de magnetização, pois o campo aplicado foi mantido constante durante as medidas.

4.2.4.1- $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Foram obtidas as medidas de susceptibilidade magnética, χ_m , figura 42, em campo de 50G e num intervalo de temperatura de 2-150 K. Os resultados mostram que o composto é paramagnético acima de 2K. Nenhuma evidência de transição foi encontrada.

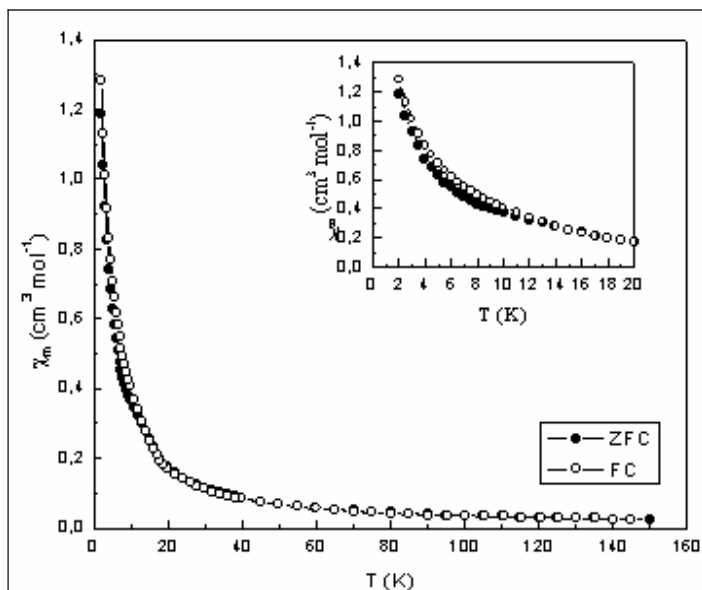


Figura 42: Variação da susceptibilidade magnética do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em função da temperatura.

Para ter uma determinação mais precisa da temperatura crítica deve-se utilizar a relação (1) e (2)

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (1)$$

que deve ser satisfeita por um material paramagnético. Assim, num gráfico de T versus $\chi_m \cdot T$ para a região paramagnética deve-se observar uma reta dada pela equação:

$$T = \frac{C}{\chi} + T_c \quad (2)$$

Empregando-se as relações acima construímos a figura 43. O ajuste linear foi realizado para todos os valores de $1/\chi_m$, obtendo-se a θ (temperatura crítica) e C_m iguais a $-2,03$ K e $0,5642$ $\text{K} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente. Segundo o ajuste, a temperatura crítica está abaixo da temperatura alcançada pelo aparelho SQUID. O valor negativo da temperatura crítica pode estar associado a um acoplamento antiferromagnético abaixo desta temperatura.

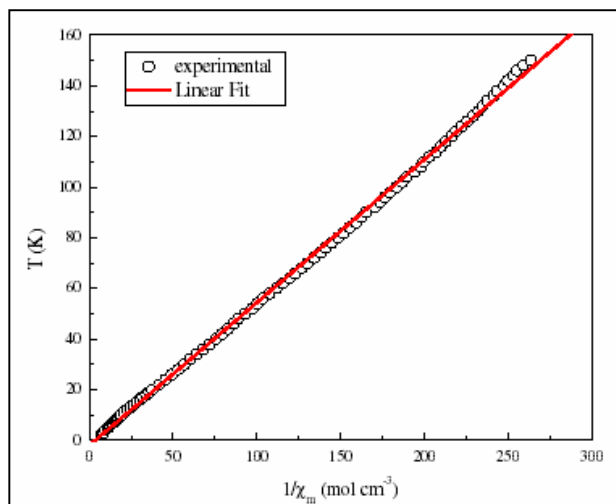


Figura 43: Ajuste linear dos valores de susceptibilidade magnética do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na Figura 44 temos o gráfico de $\chi_m T$ versus T. A linearidade observada na curva a partir de 9 K caracteriza o comportamento paramagnético do composto .

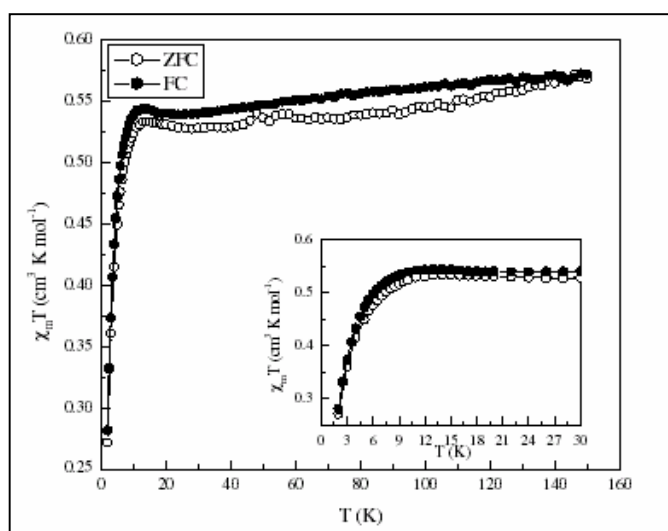


Figura 44: Variação de $\chi_m T$ em função da temperatura do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})(\mu\text{-4,4'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.2.4.2- $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$

Foram obtidas as medidas de susceptibilidade magnética, χ_m , do composto no intervalo de temperatura de 2-150 K, em um campo aplicado de 10G. As curvas da figura 45 mostram que o composto é paramagnético acima de aproximadamente 14K e também observar-se duas transições magnéticas, uma perto de 13 K e outra aproximadamente em 8 K.

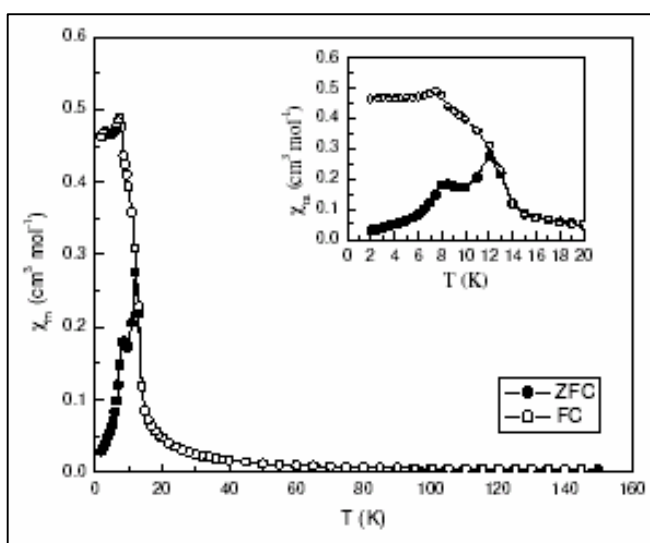


Figura 45: Variação da susceptibilidade magnética do composto $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$ em função da temperatura

Utilizando as relações (1) e (2) construímos a Figura 46. O ajuste linear foi realizado com os valores de $1/\chi_m$ superiores a $40\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ aproximadamente, obtendo-se a θ e C_m iguais a 13,3 K e $0,248\text{K}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente. Segundo o ajuste, o valor de θ obtido é bem próximo do primeiro pico observado na curva ZFC, assim, este primeiro pico parece corresponder à transição ferromagnética.

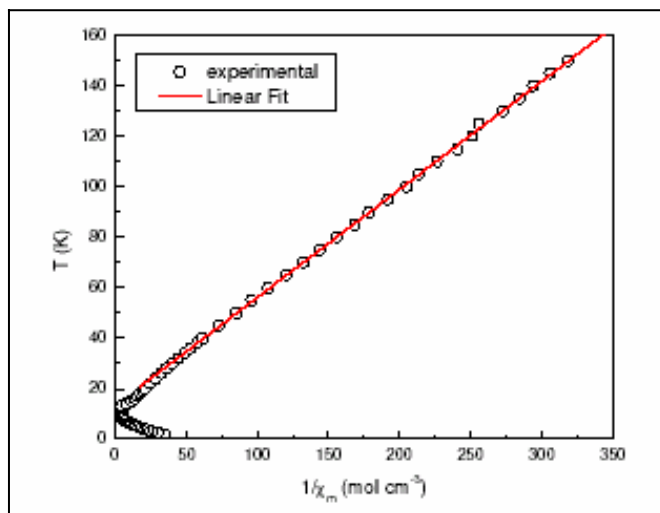


Figura 46: Ajuste linear dos valores de susceptibilidade magnética do composto $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]_n$

Observando-se o gráfico de $\chi_m T$ versus T , Figura 47, os dados de ZFC evidenciam as duas transições. Pela fórmula do composto pode-se esperar dois acoplamentos entre os spins de níquel, ou seja, Ni:NCO e Ni: 4,4'-bpy. Ambos parecem ser ferromagnéticos e são afetados pela energia térmica em temperaturas diferentes

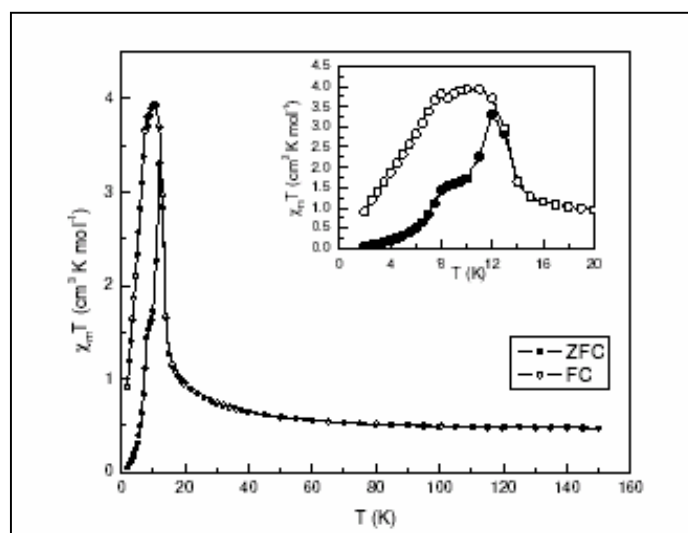


Figura 47: Variação de $\chi_m T$ com a temperatura do composto $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]_n$

Na Figura 48 temos ciclos de histerese para cinco temperaturas diferentes: 5 K, 8,5K, 10 K, 12 K e 20 K. O composto somente mostra coercividade para 5 K, ou seja, somente abaixo do segundo pico é que temos histerese.

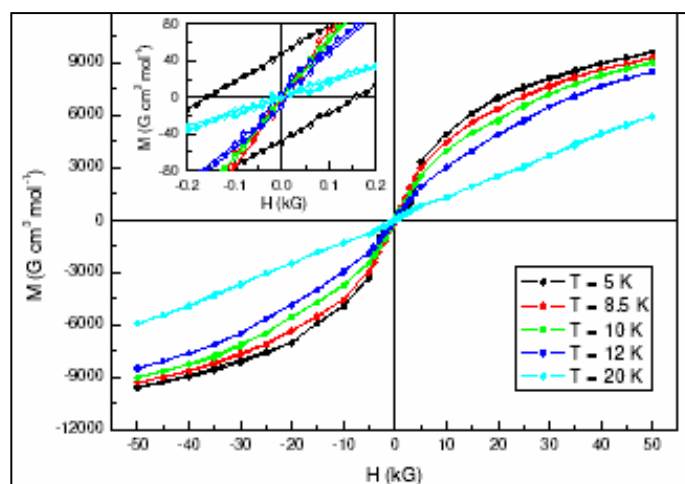


Figura 48: Variação da magnetização em função do campo (histereses) em diferentes temperaturas do composto $[\text{Ni}(\mu_{1-3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-4,4}'\text{-bpy})]_n$

4.2.4.3- $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Foram obtidas as medidas de susceptibilidade magnética, χ_m , do composto no intervalo de temperatura de 2- 150 K. Os resultados mostram que o composto é paramagnético acima de 2K. Nenhuma evidência de transição foi encontrada (figura 49).

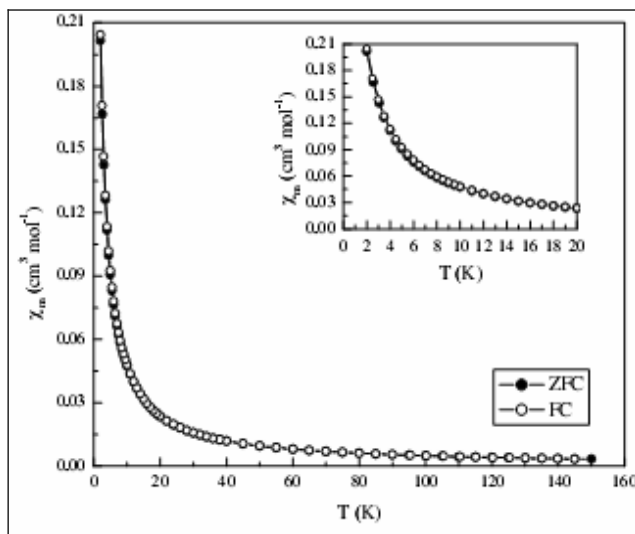


Figura 49: Variação da susceptibilidade magnética em função da temperatura do composto $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Através das equações (1) e (2) obtivemos uma curva T versus $1/\chi_m$ semelhante a figura 43. O ajuste linear foi realizado com os valores de $1/\chi_m$ obtendo-se a θ e C_m iguais a $-1,12$ K e $0,4981$ $\text{K}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente. Segundo o ajuste, a temperatura crítica está abaixo da temperatura alcançada pelo aparelho SQUID. O valor negativo da temperatura crítica pode estar associado a um acoplamento antiferromagnético abaixo desta temperatura.

Na figura 50 temos o gráfico de $\chi_m \cdot T$ versus T . Desconsiderando os desvios experimentais na região acima dos 80 K, pertinentes a possíveis problemas de estabilidade do equipamento, o comportamento exibido pelo composto é tipicamente paramagnético acima de 2K

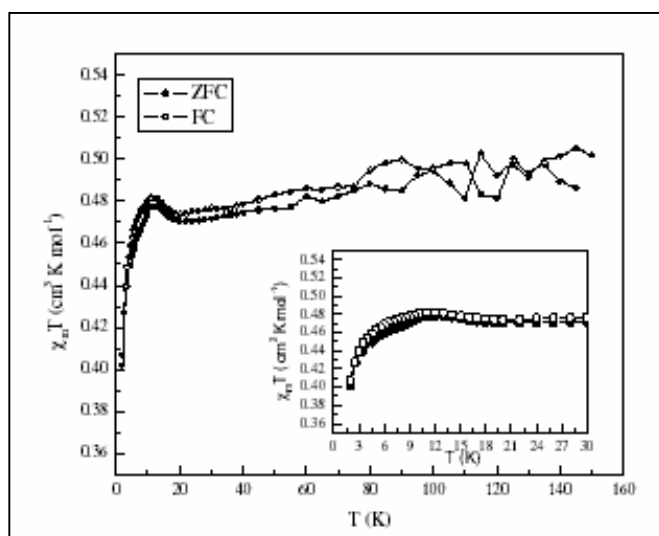


Figura 50: Variação de $\chi_m T$ com a temperatura do composto $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na figura 51 são apresentados os ciclos de histerese para três temperaturas: 2, 10, e 20K, observa-se que em nenhum dos casos vemos histerese e coersividade, característica de comportamento paramagnético.

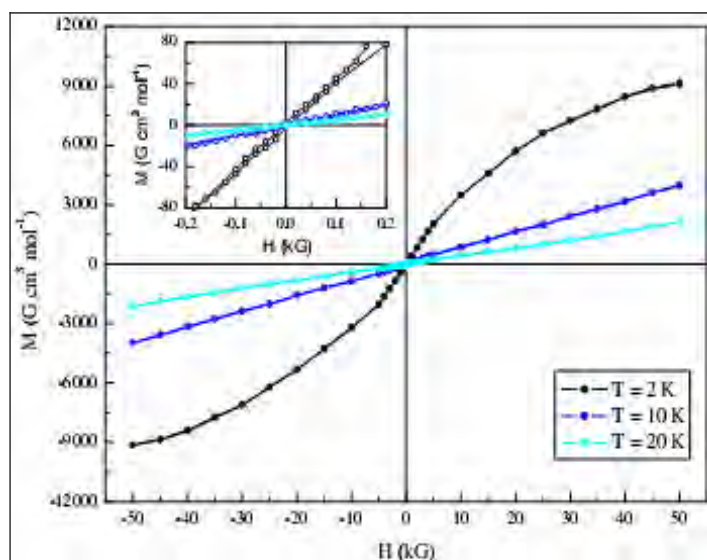


Figura 51: Variação da magnetização em função do campo aplicado (histereses) em diferentes temperaturas do composto $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})(\text{dimen})_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.2.4.4- $[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Foram obtidas as medidas de susceptibilidade magnética, χ_m , do composto no intervalo de temperatura de 2- 150 K, em um campo aplicado de 10G. Foram realizadas medidas de magnetização do tipo zero field cooling (ZFC) e field cooling (FC), que são apresentadas na figura 52.

O máximo exibido pelas curvas na Figura 52 em $T_b = 4.5$ K parece corresponder ao que chamamos de temperatura de bloqueio. Ela não é a temperatura crítica (temperatura de Curie T_c) de transição ferromagnética -paramagnética. Ela está relacionada com o volume das partículas do sistema e sua anisotropia magnetocristalina.

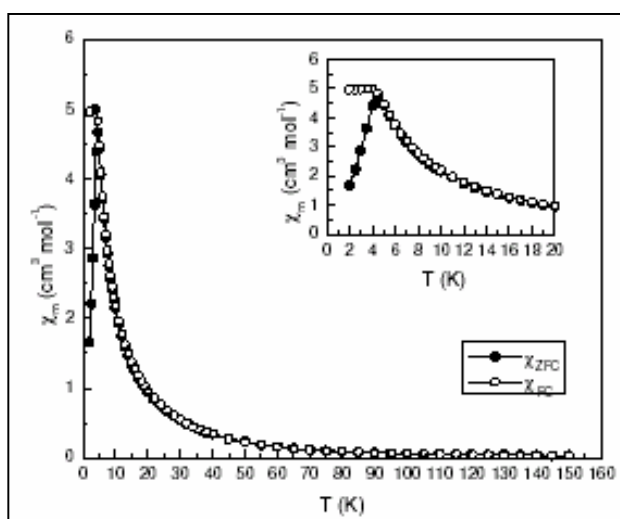


Figura 52: Variação da susceptibilidade magnética com temperatura do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

A partir das relações (1) e (2) construiu-se a curva, figura 53. O ajuste linear foi realizado com os valores de $1/\chi_m$ superiores a $5 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ aproximadamente, obtendo-se a θ e C_m iguais a 36,6 K e $3,89 \text{ K cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente. Então era esperado que o sistema fosse ferromagnético para temperatura menor que θ , porém, isto não é evidente na figura 54, onde as curvas ZFC e FC parecem muito similares até aproximadamente 4,5 K.

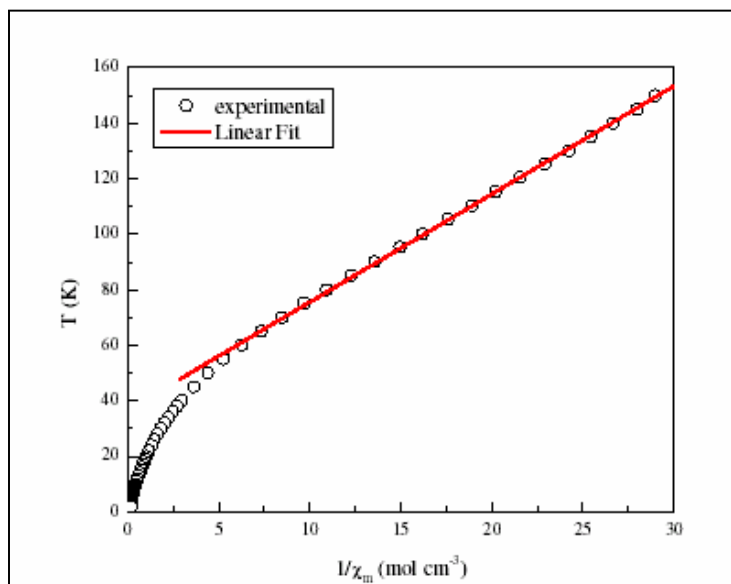


Figura 53: Ajuste linear dos valores de susceptibilidade magnética do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Na região de temperatura $T_b < T < T_c$, o material está no chamado regime superparamagnético. Isso significa que, embora as interações entre os íons níquel do composto sejam ferromagnéticas, o tamanho de cristalito do material é tão pequeno que a direção do momento magnético do cristalito é instável nessa faixa de temperatura. Podemos imaginar que a direção do momento magnético total do cristalito muda rapidamente e ao acaso devido a energia térmica. Isto faz com que o material, mesmo sendo ferromagnético e na presença de campo aplicado, se comporte como se fosse formado por momentos magnéticos grandes, mudando de direção em forma aleatória. Este fenômeno é conhecido como superparamagnetismo.

Abaixo da temperatura de bloqueio, T_b , a energia térmica não é suficiente para mudar a direção dos momentos magnéticos dos cristalitos. Dizemos então que os cristalitos estão bloqueados. Assim, somente abaixo de T_b é que esperamos ver curvas de magnetização do tipo ferromagnéticas.

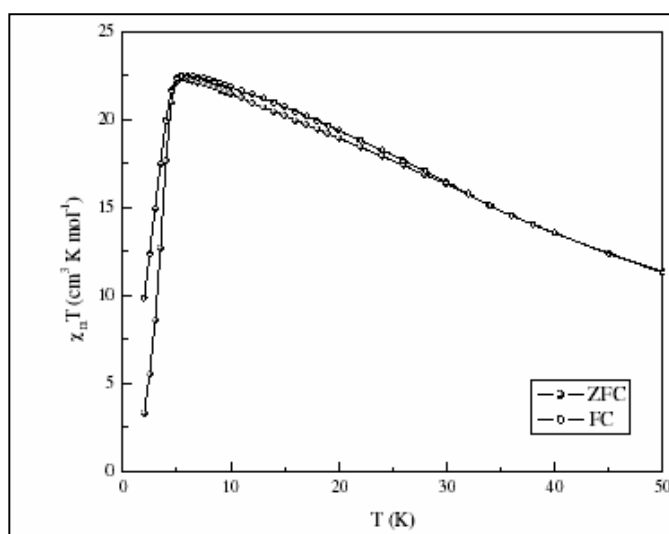


Figura 54: Variação de $\chi_m T$ com a temperatura do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Na figura 55 apresentam-se os ciclos de histerese para três temperaturas diferentes. Quanto $T = 2\text{K}$ observa-se que o material possui coercividade, tendo um ciclo de histerese claramente ferromagnético. Já para $T = 5\text{K}$ e $T = 10\text{K}$, o comportamento é superparamagnético, e não é observado coercividade alguma.

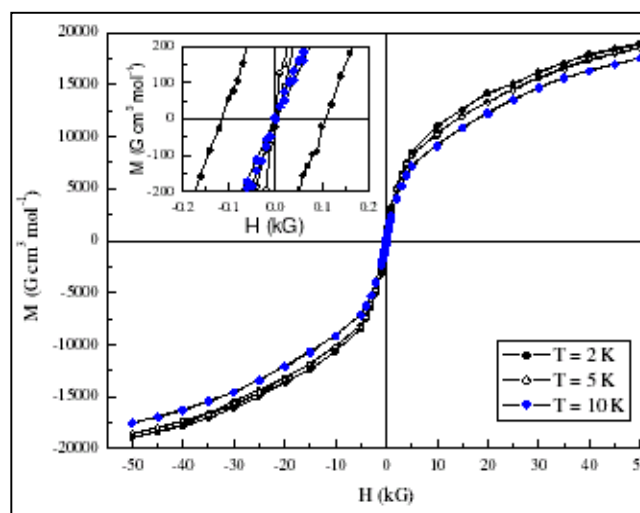


Figura 55: Variação da magnetização em função do campo (histereses) em diferentes temperaturas do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

4.2.4.5- $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$

Foram obtidas as medidas de susceptibilidade magnética, χ_m , do composto no intervalo de temperatura de 2- 150 K. Todos os resultados mostram que o composto é paramagnético acima de 2K. Nenhuma evidência de transição foi encontrada (figura 56).

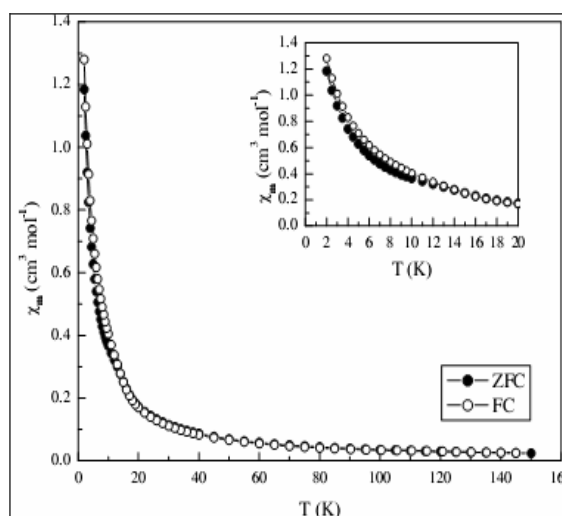


Figura 56: Variação da susceptibilidade magnética com temperatura do composto $[\text{Ni}_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{CN})_2(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$.

Através das equações (1) e (2) obtivemos uma curva T versus $1/\chi_m$ semelhante a figura 43. O ajuste linear foi realizado com os valores de $1/\chi_m$ superiores a $6 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ aproximadamente, obtendo-se a θ e C_m iguais a $-1,42 \text{ K}$ e $3,571 \text{ K}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente. Segundo o ajuste, a temperatura crítica está abaixo da temperatura alcançada pelo aparelho SQUID. O valor negativo da temperatura crítica pode estar associado a um acoplamento antiferromagnético abaixo desta temperatura.

Na Figura 57 apresenta-se o gráfico $\chi_m T$ versus T . A separação das curvas ZFC e FC entre 20 K e 110 K, pode ter ocorrido devido alguma perda de calibração durante as medidas. Observando os pontos da curva ZFC evidenciamos um comportamento paramagnético do composto. Porém a existência de um pico em 13 K indica que ocorreu algum tipo de mudança na propriedade magnética do composto.

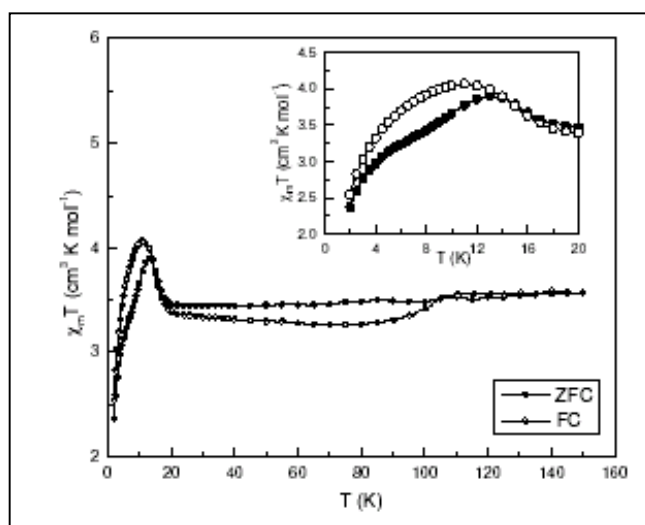


Figura 57: Variação de $\chi_m T$ com a temperatura do composto $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$.

A figura 58 apresenta os ciclos de histerese para as temperaturas 2, 6, 13 e 20K, observa-se que em nenhum dos casos vemos histerese e coersividade, sendo todos os ciclos de comportamento paramagnético.

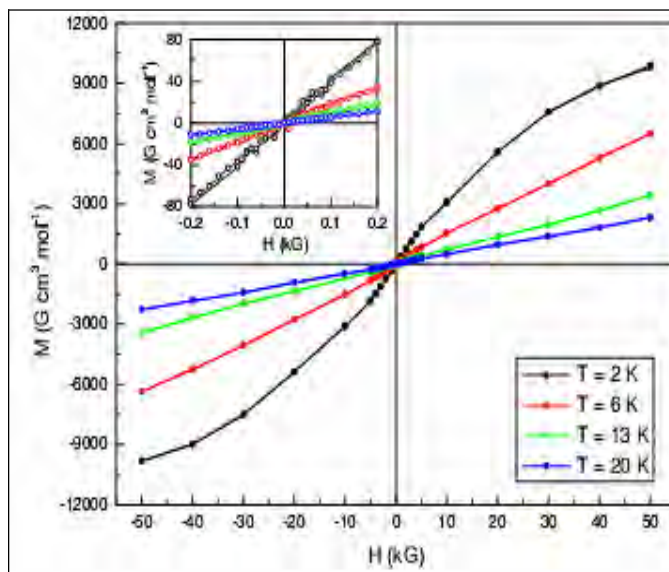


Figura 58: Variação da magnetização em função do campo (histereses) em diferentes temperaturas do composto $[\text{Ni}_2(\text{CN})_2(\mu_{1,2}\text{-CN})(\text{dimen}')_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$.

Com os resultados das medidas de susceptibilidade magnética, podemos concluir que todos os compostos apresentam-se paramagnéticos acima da temperatura de Curie, e abaixo desta apresentam possível comportamento ferromagnético.

A princípio, o comportamento magnético dos compostos seria influenciado apenas pelo pseudohaleta coordenado em ponte entre os metais. No composto $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ observou-se duas temperaturas de transição magnética, atribuídas a acoplamentos dos spins de Ni-4,4'-bpy e Ni-NCO. Diante disto, o ligante 4,4'-bipiridina que forma ponte entre íons níquel pode estar influenciando diretamente no comportamento magnético do composto. No entanto, esta potencialidade da 4,4'-bpy em atuar sobre o comportamento magnético dos compostos de Ni(II) não pode ser generalizada. Por limitações do equipamento não se observou o mesmo comportamento no composto com tiocianato.

Nos compostos com os pseudohaletos cianeto e azida, observou-se que o ligante dimen e dimen' não tem qualquer influência sobre o comportamento magnético dos mesmos.

5- CONCLUSÕES

De acordo com as condições reacionais empregadas na síntese para obtenção dos compostos de níquel (II): pseudohaletos: diaminas, pode-se verificar que a ordem de adição dos ligantes à solução do íon metálico não influencia no produto da reação. Todos os compostos apresentaram-se na forma de um pó fino, insolúvel nos diversos solventes testados e estáveis ao ar.

As aminas dimen e dimen', devido a sua propriedade quelante, formaram anéis de cinco membros com o íon níquel, contribuindo para uma considerável estabilidade aos compostos formados. Entretanto, a amina 4,4'-bipiridina, devido a sua estrutura linear, pode apresentar-se em ponte entre metais favorecendo a formação de estruturas poliméricas.

Devido as suas habilidade coordenantes os pseudohaletos formaram um diversificado número de compostos de coordenação, ligando-se de modo terminal ou em ponte ao centro metálico, originando complexos monoméricos e/ou poliméricos.

As técnicas de caracterização empregadas, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise elementar, decomposição termogravimétrica e espectroscopia no UV-Vis foram bastante interessantes e convenientes para o sistema em estudo. A espectroscopia no IV é uma técnica que possibilitou a investigação da coordenação pseudohaletos e a determinação do modo de coordenação destes ao Ni(II), além da coordenação das aminas. A espectroscopia de absorção no UV-Vis permitiu investigar o centro metálico quanto ao número de coordenação do íon metálico, através das transições eletrônicas típicas de cada sistema d. Os resultados observados permitiram propor as fórmulas moleculares dos compostos obtidos.

Nos compostos que apresentam como ligantes dimen, dimen' e os pseudohaletos azida e cianeto, as fórmulas propostas foram de espécies diméricas, onde os pseudohaletos se encontram coordenado em ponte e terminal ao centro metálico. Nos compostos de dimen' com cianato e tiocianato, propõe-se os ligante pseudohaletos coordenados de modo terminal, formando espécies monoméricas. Nas fórmulas estão satisfeitos o balanço de carga e o número de coordenação do Ni (II).

Dos compostos preparados com a amina 4,4'-bpy em meio aquoso, a interpretação dos resultados estabeleceu-se uma relação de 1Ni(II):2 (pseudohaleta): $1(4,4'\text{-bpy})$, sempre com a presença de pelo menos um pseudohaleta em ponte. Nas fórmulas mínimas propostas apenas o balanço de carga foi contemplado. Associando tudo isto a habilidade da bpy em formar ponte entre dois centros metálicos, sugere-se que os compostos preparados com este ligante tenham estrutura polimérica. Susana Martín et al [5] relatou a preparação e caracterização do $[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{N}_3)_2]$, no qual determinou sua estrutura polimérica por difratometria de raios X, evidenciando a contribuição da bpy na organização da rede polimérica. Com isso, podemos propor que os compostos preparados em nosso trabalho sejam estruturalmente semelhantes com o apresentado na literatura .

As medidas de susceptibilidade magnética mostraram que não há comportamento magnético sistemático dos compostos estudados. Mas as observações demonstraram a importância dos ligantes pseudohaletos e 4,4'-bpy como fatores determinantes das propriedades magnéticas dos complexos de níquel(II).

Os aspectos observados, tais como a variação dos produtos em função das condições de síntese, obtenção de monômeros ou polímeros, associado à capacidade do pseudohaleta atuar como ligante monodentado ou bidentado, confirma a riqueza do sistema $\text{Ni(II): pseudohaleta: diamina}$.

6- REFERÊNCIAS

1 MUNNO, G. de; LOMBARDI, M. G.; PAOLI, P.; LLORET, F.; JULVE, M. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the first single azido-bridged copper(II) chain $[\text{Cu}(\text{Bpym})(\text{N}_3)_2]_n$ (bpym = 2,2'-bipyrimidine). **Inorg. Chim. Acta**, v. 282, n. 2, p. 252-256, 1998.

2 ESCUER, A.; VICENTE, R.; GOHER, M. A. S.; MAUTENER, F. M. Structure and magnetic behavior of a new two-dimensional antiferromagnetic manganese(II) $-\mu$ -1,3-azido system. **Inorg. Chem.**, v. 34, n. 23, p. 5708-5709, 1995.

3 CLEMENT- LEÓN, M.; CORONADO, E.; GALÁN- MASCARÓS, C. J.; CLEMENT- JUAN, J. M. Bimetallic cyanide-bridged complexes based on the photochromic nitroprusside anion and paramagnetic metal complexes. syntheses, structures, and physical characterization of the coordination compounds $[\text{Ni}(\text{en})_2]_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Mn}(3\text{-MeOsalen})(\text{H}_2\text{O})]_2 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, and $[\text{Mn}(5\text{-Brsalen})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. **Inorg. Chem.**, v. 40, n. 1, p. 87-89, 2001.

4 TUCZEK, F.; BENSCH, W. Strong antiferromagnetic coupling in cis- $-\mu$ -1,3-azide-bridged copper(II) dimers: trigonal-bipyramidal vs. quadratic planar coordination with a nearly identical binucleating ligand system. **Inorg. Chem.**, v. 34, n. 6, p. 1482-1486, 1995.

5 MARTIN, S.; BARANDIKA, M. G.; LEZEMA, L.; PIZARRO, J. L.; SERNA, Z. E.; LARRAMENDI, J. I. R.; CORTES, R. Weak M(II)-azide-4,4'-bipy ferromagnets based on unusual diamondoid (M = Mn) and 2D arrays (M = Co, Ni). **Inorg. Chem.**, v. 40, n. 17, p. 4109-4115, 2001.

6 BECALSKA, A.; BATCHELOR, R. J.; EINSTEIN, F. W. V.; HIIL, R. H.; PALMER, B. J. Solid-state photochemistry and structure of trans- $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{N}_3)_2$: photodeposition of nickel. **Inorg. Chem.**, v. 31, n. 14, p. 3118-3123, 1992.

7 NI, Z.; ZHAO, Y.; KOU, H.; ZHENG, L.; WANG, R.; CUI, A.; SATO, O. $[\text{Fe}(\text{bpb})(\text{CN})_2]^-$ as a versatile building block for the design of novel low-dimensional heterobimetallic systems: synthesis, crystal structures, and magnetic properties of cyano-bridged $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ complexes [$(\text{bpb})^{2-} = 1,2\text{-bis}(\text{pyridine-2-carboxamido})\text{benzenate}$]. **Inorg. Chem.**, v. 44, n. 6, p. 2050- 2059, 2005.

8 ZUROWSKA, B.; MROZENSKI, J.; JULVE, M.; LLORET, F.; MASLEJOVA, A.; DOBROWOLSKA, W. Structural, spectral, and magnetic properties of end-to-end di- $-\mu$ -thiocyanato-bridged polymeric complexes of Ni(II) and Co(II). X-ray crystal structure of di- $-\mu$ -thiocyanatobis(imidazole)nickel(II). **Inorg. Chem.**, v. 41, n. 7, p. 1771-1777, 2002.

- 9 DIVAN, R.; BREZEANU, M.; ANTONIU, A.; CRUCERU, L. Azide complexes as forerunners for metallic thin films on Si surfaces. **Appl. Surf. Sci.**, p. 144-145, 1999.
- 10 BLAIR, S. L.; HUTCHINS, J.; HILL, R. H. Solid-state photochemistry of platinum(ii) methylazide complexes as thin films on Si(III) surfaces: photolithography of platinum films. **J. Matter. Sci.**, v. 29, n. 8, p. 2143-2146, 1994.
- 11 FORTEA, A. R.; ALEMANY, P.; ALVAREZ, S.; RUIZ, E.; JULVE, M. Exchange coupling in cyano-bridged homodinuclear Cu(II) and Ni(II) complexes: synthesis, structure, magnetism, and density functional theoretical study. **Inorg. Chem.**, v. 40, n. 23, p. 5868-5877, 2001.
- 12 HONG, C. S.; SON, S.; KOO, J.; LEE, Y. S.; KIM, Y.; DO, Y. Unusual ferromagnetic couplings in single end-to-end azide-bridged cobalt(II) and nickel(II) chain systems. **Chem. J. Germ.**, v. 7, n. 19, p. 4243-4252, 2001.
- 13 RIBAS, J.; ESCUER, A.; MONFORT, M.; VICENTE, R.; CORTÉS, R.; LEZAMA, L.; ROJO, T. Polynuclear Ni(II) and Mn (II) azido bridging complexes. structural trends and magnetic behavior. **Coord. Chem. Rew.**, v. 193-195, p. 1027-1068, 1999.
- 14 KERSTING, B.; STEINFELD, G.; SIEBERT, D. Binuclear complexes as building blocks for polynuclear complexes with high-spin ground states: synthesis and structure of a tetranuclear nickel complex with an S = 4 ground state. **Chem. - Eur. J.**, v. 7, n. 19, p. 4253-4258, 2001.
- 15 XIAO-YAN, C.; WEI, S.; JUN, X.; PENG, C.; BIN, Z.; HAI-BIN, S.; HONG-GEN, W.; SHI-PING, Y.; DAI-ZHENG, L.; ZONG-HUI, J. Effect of the semirigid capping ligand on the structure formation of cyano-bridged bimetallic assemblies: syntheses, crystal structures, and magnetic properties. **Inorg. Chem.**, v. 44, n. 12, p. 4263-4269, 2005.
- 16 TERCERO, J.; DIAZ, C.; RIBAS, J.; RUIZ, E.; MAHIA, J.; MAESTRO, M. New oxamidato-bridged Cu^{II}-Ni^{II} complexes: supramolecular structures with thiocyanate ligands and hydrogen bonds. Magnetostructural studies: DFT calculations. **Inorg. Chem.**, v. 41, n. 25, p. 6780-6789, 2002.
- 17 COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1962.
- 18 GOODGAME, D. M. L.; VENANZI, L. Diamine complexes of nickel (II). I. complexes with N,N-diethylenediamine. **J. Chem. Soc.**, p. 616-627, 1963.
- 19 MONDAL, A.; DAS, D.; CHAUDHURI, N. R. Thermal studies of bis(2-aminoethyl)methylamine complexes of nickel(II) in the solid state. **Thermochim. Acta**, v. 326, n. 2, p. 175-182, 1999.

- 20 PARIYA, C.; GOSH, A.; CHAUDHURI, N. R. Synthesis, chemical characterization, structural data and solid state behaviour of N, N'-diethyl-1, 2-ethanediamine complexes of nickel(II) thiocyanate. **Polyhedron**, v. 15, n. 10, p. 1643-1650, 1996.
- 21 KOHNER, S.; GHOSH, A.; PARIYA, C.; DAS, D.; KIKUCHI, H.; OKAMOTO, K.; IKEDA, R. J. Thermochromism in nickel(II) complexes: thermal, IR spectroscopic, solid-state ¹H NMR and single crystal X-ray analysis of diaqua-bis(2,2-dimethyl-1,3-propanediamine) nickel(II) nitrate. **J. Molec. Struc.**, v. 345, p. 265-272, 1995.
- 22 DAS, D.; GHOSH, A.; CHAUDHURI, N. R. Thermal studies of 2-aminoethanol complexes of nickel (II) in the solid state. **Thermochim. Acta**, v. 285, n. 1, p. 99-107, 1996.
- 23 CASAGRANDE, O. L.; KEIN, S. I.; MAURO, A. E.; TOMITA, K. Synthesis and solid-state structural characterization of di-μ-azido-bis-[(azido(normal, normal-diethylrthylenediamine)) copper (II)]. **Trans. Met. Chem.**, v. 14, n. 1, p. 45, 1989.
- 24 SARGENTELLI, V. **Síntese, estudo do comportamento térmico e eletroquímica e reatividade de pseudo-haletos complexos de cobre(II)**. 1996. 228 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 1996.
- 25 DORI, Z.; ZIOLO, R. F. Chemistry of coordinated azides. **Chem. Rev.**, v. 73, n. 3, p. 247-254, 1973.
- 26 GOLUB, A. M.; KOHLER, H.; SKOPENKO, V. V. **Chemistry of pseudohalides**. New York: Elsevier, 1986. 479 p.
- 27 SANTOS, Z. L.; NEVES, E. A. O caráter pseudo-halogênio pseudo-haleto. **Quím. Nova**, v. 7, n. 1, p. 15-19, 1984
- 28 ANDRADE, C. F. **Utilização de pseudohaletos na obtenção de complexos de cobre (II) com diversas nuclearidades**. 1998. 55 f. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 1998.
- 29 NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- 30 KOHOUT, J.; HUASTIJOV, A. M. Cyanato-copper(II) complexes with nitrogen organic ligands: preparation, properties and structure. **Chem. Rev.**, v. 27, n. 2, p. 141, 1978.
- 31 AL-ASFOUR, S. V. **Preparação e caracterização de compostos de Ni(II) coordenado a pseudohaletos e diaminas**. 2002. 41 f. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2002.

- 32 ALVES, C. A. **Obtenção e caracterização de compostos de coordenação de Ni(II) tendo como ligantes pseudohaletos e aminas quelantes**. 2003. 47 f. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2003.
- 33 LU, J.; PALIWALA, T.; LIM, S. C.; YU, C.; NIU, T.; JACOBSON, A. J. Coordination polymers of $\text{Co}(\text{NCS})_2$ with pyrazine and 4,4'-bipyridine: syntheses and structures. **Inorg. Chem.**, v. 36, n. 5, p. 923-929, 1997.
- 34 CHARLES, K. **Introduction to solid state physics**. New York: Wiley, 1996.
- 35 FIGGIS, B. N.; LEWIS, J. **The magnetochemistry of chemical compounds**. New York: Interscience, 1960. p. 400-454.
- 36 WOHLFARTH, E. P. **Ferromagnetic materials**. North-Holland: Wiley, 1980.
- 37 ISAAK, D.; MAYERGO, Y. Z. **Mathematical models of hysteresis and their applications**. 2nd ed. New York: Academic Press, 2003.
- 38 LIVINGSTON, J. D. A review of coercivity mechanisms. **J. Appl. Phys.**, v. 53, n. 3, p. 2544-2548, 1981.
- 39 LEVER, A. B. P. **Inorganic electronic spectroscopy**. New York: Elsevier, 1984.
- 40 NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS TECHNOLOGY; INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATE. **ICDD diffraction databases**: 1993-1994. Gaithersburg: NIST; Newtown Square: ICDD, c1986-1994. PDF number 78-0643. NiO.
- 41 KAHN, O. **Molecular magnetism**. New York: VCH, 1993.
- 42 MATHORIERE, C.; NUTTALL, C. J.; CARLING, S. G.; DAY, P. Ferrimagnetic mixed-valency and mixed-metal tris(oxalate)iron(III) compounds: Synthesis, structure, and magnetism. **Inorg. Chem.**, v. 35, n. 5, p. 1201-1206, 1996.
- 43 ESCUER, A.; VICENTE, R.; GOHER, M. A. S.; MAUTENER, F. M. Synthesis and structural characterization of $[\text{Mn}(\text{ethyl isonicotinate})_2(\text{N}_3)_2]_n$, a two-dimensional alternating ferromagnetic -antiferromagnetic compound. Magnetostructural correlations for the end-to-end pseudohalide-manganese system. **Inorg. Chem.**, v. 35, n. 22, p. 6386-6391, 1996.
- 44 MAUTNER, F. A.; HANNA, S.; CORTES, R.; LEZAMA, L.; BARANDIKA, M. G.; ROJO, T. Crystal structure and spectroscopic and magnetic properties of the manganese(II) and copper(II) azidotetramethylammonium systems. **Inorg. Chem.**, v. 38, n. 21, p. 4647-4652, 1999.