

PEDRO MITSUO TAKAHASHI

***Síntese e Caracterização de Espécies Supramoleculares
de Níquel(II) Contendo Pirazóis e Pseudo-haletos com
Possíveis Aplicações Magnéticas***

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

Orientadora: Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem Di Nardo
Co-Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro

ARARAQUARA-SP

2007

PRINCIPAIS DADOS CURRICULARES

PEDRO MITSUO TAKAHASHI

Dados pessoais

Nascimento: 02/12/1978

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Jundiaí – SP

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Pai – Teruo Takahashi

Mãe – Alice Mitue Takahashi

Formação acadêmica

01. Bacharelado em Química com atribuições tecnológicas

Título: Relatório referente ao estágio supervisionado realizado na empresa Metasil Química Comércio e Indústria Ltda.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Trevisan

Data da conclusão: Dezembro/2001

Instituição: Instituto de Química de Araraquara – UNESP

02. Mestrado em Química

Título: Espécies supramoleculares derivadas de reações de auto-organização de complexos pirazólicos de Ni(II) com pseudo-haletos

Orientadora: Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem Di Nardo

Co-Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro

Data da conclusão: Setembro/2003

Instituição: Instituto de Química de Araraquara – UNESP

03. Doutorado em Química

Título: Síntese e Caracterização de Espécies Supramoleculares de Níquel(II) Contendo Pirazóis e Pseudo-haletos com Possíveis Aplicações Magnéticas

Orientadora: Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem Di Nardo

Co-Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro

Data da conclusão: Dezembro/2007

Instituição: Instituto de Química de Araraquara – UNESP

Trabalho publicados

01. MURAOKA, T. K.; DUARTE, A. P.; TAKAHASHI, P. M.; NOGUEIRA, V. M.; NETTO, A. G. V.; MAURO, A. E.: Reatividade do $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ frente a compostos de Cu(I): Síntese de espécies binucleares heterometálicas contendo CS_2 em ponte entre Fe(0) e Cu(I). **Eclética Química**, 32, 7-11, 2007.
02. TAKAHASHI, P. M.; NETTO, A. V. G.; MAURO, A. E.; FREM, R. C. G.; MATOS, J. R. Thermal studies on nickel(II) 4-iodopirazole complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 87, 797-800, 2007.
03. TAKAHASHI, P. M.; MELO, L. P.; FREM, R. C. G.; NETTO, A. V. G.; MAURO, A. E.; SANTOS, R. H. A.; FERREIRA, J. G. Self-assembly of metallosupramolecules directed by $(\text{N-H})_2 \dots \text{SCN-M}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), $\text{C-H} \dots \pi$ and $\pi \dots \pi$ synthons. **Journal of Molecular Structure**, 783, 161-167, 2006.
04. TAKAHASHI, P. M.; NETTO, A. V. G.; MAURO, A. E.; FREM, R. C. G. Thermal study of nickel(II) pyrazolyl complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 79, 335-338, 2005.
05. NETTO, A. V. G.; TAKAHASHI, P. M.; MAURO, A. E.; FREM, R. C. G.; ZOREL JR, H. Thermal decomposition of palladium(II) pyrazolyl complexes. Part I. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 72, 183-189, 2004.

Supervisão Científica

Colaboração na orientação do trabalho de Iniciação Científica da aluna Juliana dos Santos de Souza, intitulado “Complexos de cobre(I) como sistemas alternativos às polipiridinas de rutênio(II) na sensibilização de células solares” (FAPESP, 2006/00473-2).

Visitas técnicas

01. Realização de ensaios termoanalíticos no Laboratório do grupo do Prof. Dr. Jivaldo R. Matos do IQ – USP – SP.

PARA CAMILA KISE HIGA

Pelo incentivo, carinho, ajuda e
paciência ao longo destes anos.

A toda minha Família, pelo apoio,
confiança, amparo e sobretudo
exemplos de vida e luta que
guardarei como modelo
de força e dignidade.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem Di Nardo, pela orientação, incentivo, conselhos e principalmente pela sua amizade durante o Mestrado e o Doutorado;

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro, pela sua colaboração, incentivo e sua amizade;

Ao Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto, pela sua colaboração, incentivo e sua amizade;

À Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos e Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni pelas suas valiosas sugestões no meu exame de Qualificação;

Ao Prof. Dr. Wendel Andrade Alves, da Universidade Federal do ABC, pelo auxílio na interpretação dos resultados de magnetismo molecular e pelas suas valiosas sugestões na minha defesa de Doutorado;

Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro e a Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques pelas suas valiosas sugestões na minha defesa de Doutorado;

À Profa. Dra. Marisa Spirandeli Crespi, do Departamento de Química Analítica deste Instituto, pelas medidas de TG/DTA e pelas suas valiosas sugestões na minha defesa de Doutorado;

À Profa. Dra. Ana Maria da Costa Ferreira, do Instituto de Química da USP-SP, pela realização dos experimentos de EPR;

Ao Prof. Dr. Armando Paduan Filho, do Instituto de Física da USP-SP, pela realização das medidas de susceptibilidade magnética a baixa temperatura;

Ao Prof. Dr. Osvaldo de Lazaro Casagrande Junior, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela realização dos experimentos de catálise;

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosario Matos, do Instituto de Química da USP-SP, pelas medidas de

TG e DSC;

Aos amigos de Laboratório, Alexandre, Antônio, Alessandra, Adriana, Rafael, Patrícia, Katinha, Amadeu, Talita, João, Juliana e Rodrigo que de uma forma ou outra me auxiliaram.

Aos amigos Douglas, Flávia e Ricardo pela grande amizade, carinho e presença nos momentos de alegria e dificuldade;

Aos amigos da Turma 98 que mesmo de longe torcem pelo meu sucesso;

Aos amigos da República Atecubanos pela torcida;

À Irene e a Valéria, que sempre auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho;

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

À todos os amigos do IQ;

A CAPES, pela bolsa concedida.

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO.....	18
I.1 – A Química Supramolecular.....	18
I.2 – A Química Supramolecular dos pirazóis e pseudo-haletos.....	18
I.3 – Potenciais Aplicações.....	23
I.3.1 – Vapocromismo.....	23
I.3.2 – Propriedades Catalíticas.....	26
I.3.3 – Propriedades Magnéticas.....	27
II – OBJETIVOS.....	33
III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
III.1 – Procedência dos reagentes e solventes.....	34
III.2 – Preparação dos complexos.....	34
III.3 – Estudo do comportamento vapocrômico de $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (11).....	39
III.4 – Métodos Instrumentais.....	40
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
IV.1 – Caracterização dos compostos 1-8	42
IV.1.1 – Compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (1) e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (2).....	42
IV.1.2 – Compostos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (3), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (4), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (5) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (6).....	46
IV.1.3 – Compostos $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (7) e $[\text{Ni}(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)(\mu\text{-}_{1,3}\text{-N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (8).....	54
IV.2 – Estudo do comportamento térmico dos complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (9) e $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (10) e Formação dos compostos $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (11) e $[\text{Ni}(\mu\text{-}_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (12) via reação de estado sólido.....	57
IV.3 – Estudo do comportamento vapocrômico de $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (11).....	60
IV.4 – Aplicação da Teoria do Campo Cristalino para complexos pirazólicos octaédricos de níquel(II).....	71
IV.5 – Atividade catalítica.....	75
IV.6 – Ressonância paramagnética eletrônica.....	76
IV.7 – Experimentos de susceptibilidade magnética à baixa temperatura.....	77
V – CONCLUSÕES.....	89
VI – REFERÊNCIAS.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 – Fórmulas estruturais dos 1,2-azóis [06, 07].....	19
Figura 02 – Modos de coordenação do pirazol; (a) monodentado, (b) monodentado desprotonado, (c) exobidentado, (d) endobidentado, (e) η^5 [08, 09].....	19
Figura 03 – Estruturas moleculares dos compostos poliméricos $[\text{Cu}(\mu\text{-Pz})]_n$, $[\text{Co}(\mu\text{-Pz})_2]_n$, $[\text{Ni}(\mu\text{-Pz})_2]_n$ e $[\text{Fe}(\mu\text{-Pz})_3]_n$. [12].....	20
Figura 04 – Estrutura molecular (a) e empacotamento cristalino do complexo $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (b) [10].....	20
Figura 05 – Modos mais comuns de coordenação dos pseudo-haletos N_3^- e SCN^-	21
Figura 06 – Representação ORTEP do polímero de coordenação $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Hlm})_2]_n$ [21].....	22
Figura 07 – Representação ORTEP com esquema de numeração (a) e o empacotamento cristalino do complexo $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]_n$ (b) [20].....	23
Figura 08 – Estrutura proposta para o complexo catiônico $[\text{PtCl}(\text{Me}_2\text{bzimpy})]^+$ (a) e foto da exposição destes complexos em vapor de metanol e acetonitrila (b) [28].....	24
Figura 09 – Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SQU})_2(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) e o processo de mudança de cor devido a perda das moléculas de água coordenadas (b) [29].....	25
Figura 10 – Estrutura proposta para complexos de fórmula geral $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SQU})_2(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{M} = \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}\}$ (a) e a estrutura proposta para os mesmos complexos após a perda das moléculas de água (b) [30].....	25
Figura 11 – Polimerização do etileno catalisada pelo complexo pirazólico de Ni(II) [31].....	27
Figura 12 – Oligomerização do etileno catalisada por complexo pirazólico de Ni(II) [32].....	27
Figura 13 – (a) Alinhamento paralelo dos momentos magnéticos em substâncias ferromagnéticas, (b) arranjo de spins antiparalelos em um material antiferromagnético.....	29
Figura 14 – Gráfico de susceptibilidade versus temperatura e a estrutura cristalográfica para o complexo $[\text{Cu}_2(\text{pz})(\text{phen})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (antiferromagnético) [37].....	30
Figura 15 – Gráfico de susceptibilidade versus temperatura e a estrutura cristalográfica para o complexo $[\text{NiCl}_2(\text{CH}_2\text{dmPz})_2]$ (ferromagnético) [38].....	30
Figura 16 – (A) Representação estrutural do composto $[\text{Fe}(\mu\text{-triazol})_3]_n$; (B) Curva de histerese a temperatura ambiente; (C) – (E) Representação esquemática do funcionamento do display eletrônico: arranjo de elementos aquecidos e resfriados e fios conectores (C), camada fina do sistema de cruzamento de spin bi-estável (D), formação do número 5, pelo aquecimento dos elementos apropriados (E) [39].....	32

Figura 17 - Sistema utilizado para efetuar o estudo do comportamento vapocrômico da espécie $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (11).....	39
Figura 18 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (1) e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (2), em pastilha de KBr.....	43
Figura 19 – Espectros eletrônicos na região do visível e infravermelho próximo para os compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (1) {etanol} e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (2) {água destilada}.....	45
Figura 20 – Estruturas propostas para os complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (1) e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (2).....	46
Figura 21 – Espectros vibracionais na região do IV para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4].\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (3), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (4), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (5) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (6), em pastilha de KBr.....	48
Figura 22 – Espectros eletrônicos na região do visível e infravermelho próximo para os compostos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4].\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (3), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (4), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (5) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (6), em etanol.....	49
Figura 23 – Curvas TG (a) e DSC (b) para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4].\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (3), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (4), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (5) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (6) obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($100 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ para as curvas TG, e atmosfera de nitrogênio ($100 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ para as curvas DSC.....	50
Figura 24 – Difratoograma de raios-X do resíduo da termodecomposição do complexo $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4].\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (3) identificado como NiO.....	52
Figura 25 – Difratoograma de raios-X do intermediário, identificado como NiS, da termodecomposição do complexo $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (5).....	52
Figura 26 – Estruturas propostas para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4].\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (3), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (4), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (5) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (6).....	53
Figura 27 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (7) e $[\text{Ni}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (8), em pastilha de KBr.....	55
Figura 29 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo $[\text{Ni}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (8) expandido na região entre $2200\text{-}1950 \text{ cm}^{-1}$, em pastilha de KBr.....	55
Figura 30 – Espectro eletrônico na região do UV para o composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (7) (a); região do VIS e IV próximo (b), em etanol.....	56
Figura 31 – Estruturas propostas para os complexos $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (7) e $[\text{Ni}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (8).....	57
Figura 32 – Curvas (—)TG/(---)DTA para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4].n.2\text{H}_2\text{O}$ (9) e $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmPz})_4].n.2\text{H}_2\text{O}$ (10) obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($150 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$) e razão	

de aquecimento de 20°C.min ⁻¹	58
Figura 33 – Complexo [Ni ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₄] (11) antes (a) e depois da exposição em ambiente saturado de água destilada (b), amônia (c) e piridina (d).....	60
Figura 34 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos [NiCl ₂ (HdmPz) ₄] _n .n2H ₂ O (9), [Ni ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₄] (11), [Ni(H ₂ O) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₂] (11ag), [Ni(NH ₃) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .4H ₂ O (11am) e [Ni(py) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .H ₂ O (11py), em pastilhas de KBr.....	63
Figura 35 – Espectros vibracionais na região do IV de 700-150 cm ⁻¹ para o ligante HdmPz e para os complexos [NiCl ₂ (HdmPz) ₄] _n .n2H ₂ O (9) e [Ni ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₄] (11), em pastilha de CsI.....	64
Figura 36 – Espectros de reflectância difusa para os compostos [NiCl ₂ (HdmPz) ₄] _n .n2H ₂ O (9), [Ni(H ₂ O) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₂] (11ag), [Ni(NH ₃) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .4H ₂ O (11am) e [Ni(py) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .H ₂ O (11py).....	65
Figura 37 – Espectros eletrônicos de reflectância difusa para o complexo [Ni ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₄] (11) exposto à ambiente saturado de água destilada, registrados em intervalos de 10 minutos.....	66
Figura 38 – Curvas TG (a) e DSC (b) para os complexos [NiCl ₂ (HdmPz) ₄] _n .n2H ₂ O (9), [Ni ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₄] (11), [Ni(H ₂ O) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₂] (11ag), [Ni(NH ₃) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .4H ₂ O (11am) e [Ni(py) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .H ₂ O (11py) obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL.min ⁻¹) e razão de aquecimento de 20°C.min ⁻¹ para as curvas TG, e atmosfera de nitrogênio (100 mL.min ⁻¹) e razão de aquecimento de 20°C.min ⁻¹ para as curvas DSC.....	68
Figura 39 – Estruturas propostas para os complexos [NiCl ₂ (HdmPz) ₄] _n .n2H ₂ O (9), [Ni ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₄] (11), [Ni(H ₂ O) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₂] (11ag), [Ni(NH ₃) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .4H ₂ O (11am) e [Ni(py) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .H ₂ O (11py),.....	71
Figura 40 – Estrutura molecular para o complexo [Ni(dae)Cl ₂] ₂ [57].....	71
Figura 41 – Diagrama de energia de Tanabe-Sugano para sistemas d ⁸ octaédricos [58].....	72
Figura 42 – Variação da razão v ₃ /v ₂ com Dq/B para complexos pirazólicos de Ni ²⁺ em campo octaédrico.....	73
Figura 43 – Espectros de EPR para os compostos [Ni(H ₂ O) ₂ (HPz) ₄](NO ₃) ₂ (1), [Ni(μ-1,3-NCS) ₂ (HdmPz) ₂] _n (12), [Ni(NCS) ₂ (HPz) ₄] _n (13) e [Ni(N ₃) ₂ (HPz) ₄] _n (14).....	77
Figura 44 – Gráficos da susceptibilidade magnética (χ _m) “o” e o inverso da susceptibilidade magnética (1/χ _m) “▲” em função da temperatura para o composto [Ni(H ₂ O) ₂ (HPz) ₄](NO ₃) ₂ (1); a reta (---) representa a regressão linear com os dados de 1/χ _m	78
Figura 45 – Gráficos da susceptibilidade magnética (χ _m) “o” e o inverso da susceptibilidade magnética (1/χ _m) “▲” em função da temperatura para o composto [NiCl ₂ (HIPz) ₄].C ₃ H ₆ O (3); a reta (---) representa a regressão linear com os dados de 1/χ _m	79

Figura 46 – Gráficos da susceptibilidade magnética (χ_m) “o” e o inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi_m$) “▲” em função da temperatura para o composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]_n$ (13); a reta (---) representa a regressão linear com os dados de $1/\chi_m$	79
Figura 47 – Gráficos da susceptibilidade magnética (χ_m) “o” e o inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi_m$) “▲” em função da temperatura para o composto $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HPz})_4]_n$ (14); a reta (---) representa a regressão linear com os dados de $1/\chi_m$	80
Figura 48 – Gráficos da susceptibilidade magnética (χ_m) e o inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi_m$) em função da temperatura para o composto $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (11); a curva em (o) e (—) representam os dados experimentais e teóricos, respectivamente; a reta em (▲) e (---) representam os dados de $1/\chi_m$ e sua regressão linear.....	83
Figura 49 – Relação entre J/k e θ/R (J/k = integral de acoplamento magnético intramolecular, θ = ângulo de ligação Ni-Cl-Ni, R = distância da ligação Ni-Cl).....	85
Figura 50 – Gráficos da susceptibilidade magnética (χ_m) e o inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi_m$) em função da temperatura para o composto $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (12); a curva em (o) e (—) representam os dados experimentais e teóricos, respectivamente; a reta em (▲) e (---) representam os dados de $1/\chi_m$ e sua regressão linear	87
Figura 51 – Estrutura proposta para o complexo $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (12) [24].....	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01 – Frequências vibracionais (cm ⁻¹) dos grupos tiocianato e azida em alguns complexos de Ni(II).....	22
Tabela 02 – Mudança de cor dos complexos de fórmula geral [M(H ₂ O) ₂ (SQU) ₂ (4,4'-bipy) ₂].3H ₂ O {M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)} após a perda de moléculas de água [29, 30].....	26
Tabela 03 – Lista de reagentes e solventes utilizados neste trabalho.....	34
Tabela 04 – Bandas de absorção fundamentais para o íon nitrato (cm ⁻¹) [46].....	42
Tabela 05 – Frequências vibracionais (cm ⁻¹) no IV referentes aos complexos [Ni(H ₂ O) ₂ (HPz) ₄](NO ₃) ₂ (1) e [Ni(H ₂ O) ₂ (HdmPz) ₄](NO ₃) ₂ (2).....	44
Tabela 06 – Frequências vibracionais (cm ⁻¹) no IV referentes aos complexos [NiCl ₂ (HIPz) ₄].C ₃ H ₆ O (3), [Ni(H ₂ O) ₂ (HIPz) ₄](NO ₃) ₂ (4), [Ni(NCS) ₂ (HIPz) ₄] (5) e [Ni(N ₃) ₂ (HIPz) ₄] (6).....	47
Tabela 07 – Dados e atribuições das bandas observadas no UV-Vis para os compostos [NiCl ₂ (HIPz) ₄].C ₃ H ₆ O (3), [Ni(H ₂ O) ₂ (HIPz) ₄](NO ₃) ₂ (4), [Ni(NCS) ₂ (HIPz) ₄] (5) e [Ni(N ₃) ₂ (HIPz) ₄] (6)	49
Tabela 08 – Resultados obtidos a partir da termoanálise dos compostos [NiCl ₂ (HIPz) ₄].C ₃ H ₆ O (3), [Ni(H ₂ O) ₂ (HIPz) ₄](NO ₃) ₂ (4), [Ni(NCS) ₂ (HIPz) ₄] (5) e [Ni(N ₃) ₂ (HIPz) ₄] (6).....	51
Tabela 09 – Frequências vibracionais (cm ⁻¹) no IV referentes aos complexos [Ni(NCS) ₂ (HdmIPz) ₄] (7) e [Ni(μ _{-1,1} -N ₃)(μ _{-1,3} -N ₃)(HdmIPz) ₂] _n (8).....	54
Tabela 10 – Resultados obtidos a partir da termoanálise dos compostos [NiCl ₂ (HdmPz) ₄] _n .n2H ₂ O (9) e [Ni(NCS) ₂ (HdmPz) ₄] _n .n2H ₂ O (10).....	59
Tabela 11 – Frequências vibracionais (cm ⁻¹) no IV referentes aos complexos [NiCl ₂ (HdmPz) ₄] _n .n2H ₂ O (9), [Ni ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₄] (11), [Ni(H ₂ O) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₂] (11ag), [Ni(NH ₃) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .4H ₂ O (11am) e [Ni(py) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .H ₂ O (11py).....	62
Tabela 12 – Dados e atribuições das bandas observadas nos espectros de reflectância difusa para os compostos [NiCl ₂ (HdmPz) ₄] _n .n2H ₂ O (9), [Ni(H ₂ O) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₂] (11ag), [Ni(NH ₃) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .4H ₂ O (11am) e [Ni(py) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .H ₂ O (11py).....	65
Tabela 13 – Resultados obtidos a partir da termoanálise dos compostos [NiCl ₂ (HdmPz) ₄] _n .n2H ₂ O (9), [Ni ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₄] (11), [Ni(H ₂ O) ₂ Cl ₂ (HdmPz) ₂] (11ag), [Ni(NH ₃) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .4H ₂ O (11am) e [Ni(py) ₄ (HdmPz) ₂]Cl ₂ .H ₂ O (11py).....	69
Tabela 14 – Valores de B e 10Dq (cm ⁻¹) e as transições eletrônicas observadas para os compostos de Ni(II) octaédricos.....	74
Tabela 15 – Relação entre estrutura e propriedade magnética envolvendo compostos dinucleares do tipo Ni-Cl-Ni [38, 62, 66, 67].....	84

ABREVIATURAS

2-Mepy = 2-metilpiridina

3-Mepy = 3-metilpiridina

333-tet = N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina

4,4'-bipy = 4,4'-bipiridina

ampy = 1-(2-aminoetil)pirrolidina

CH₂dmPz = (3,5-dimetilpirazolil)-metano

dae = (2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil)etilamina

dien = dietilenodiamina

en = etilenodiamina

HBPz = (3-metilpirazolil)borato

Hdetr = 3,5-dietil-1,2,4-triazol

HdmPz = 3,5-dimetilpirazol

HdmIPz = 3,5-dimetil-4-iodo-pirazol

Hdmtr = 3,5-dimetil-1,2,4-triazol

HIm = imidazol

HIPz = 4-iodopirazol

HmPz = 3-metilpirazol

HmIm = 1-metilimidazol

HPz = pirazol

HtdBuPz = 3,5-di*tert*-butilpirazol

MAO = metilaluminoxano

Me₂bzimpy = 2,6-bis(N-metilbenzimidazol-2-il)piridina

medpt = bis(3-aminopropil)etilamina

phen = 1,10-fenantrolina

py = piridina

Pz = íon pirazolato

qn = 2-(2-piridil)-quinoxalina

qnqn = *trans*-2(2'-quinolil)metileno-3-quinuclidinona

SQU = ácido esquárico

terpy = 2,6-di(2-piridil)piridina

triazol = 1,2,4-triazol

SÍMBOLOS

$10Dq$ – desdobramento do campo cristalino

B – parâmetro de Racah

C – constante de Curie-Weiss

D – tensor de desdobramento do campo zero

H – campo magnético

$J'z'$ – integral de acoplamento magnético intermolecular

J/k – integral de acoplamento magnético intramolecular

M – magnetização molar

N – número de Avogadro

p – contribuição paramagnética (espécies monoméricas livres)

$S_u - \{S_i, S' (S_1+S_2), S_{z,i}\}$ operador de spin total

T – temperatura

T_c – temperatura de Curie

T_n – temperatura de Néel

χ_m – susceptibilidade magnética molar

λ – constante de acoplamento spin-órbita

ε – absorvidade molar ($M^{-1}cm^{-1}$)

μ_b – constante do magneto de Bohr

Δ – diferença de energia entre estados

RESUMO

A primeira etapa deste trabalho consistiu na síntese e caracterização espectroscópica e térmica dos complexos inéditos de níquel (II) contendo pirazóis e grupos aniônicos: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**) {HPz = pirazol}, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**2**) {HdmPz = 3,5-dimetilpirazol}, $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**) {HIPz = 4-iodopirazol}, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (**5**), $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (**6**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (**7**) {HdmIPz = 3,5-dimetil-4-iodopirazol} e $[\text{Ni}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (**8**) pelo método de síntese via úmida.

A partir de reações no estado sólido e usando como precursores os compostos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**) e $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**10**), foram também obtidos neste trabalho o dímero $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) e o polímero de coordenação $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**), respectivamente.

Também foi realizado um estudo sobre o comportamento vapocrômico do composto amarelo $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), que na presença de vapor de água, amônia e piridina transforma-se, respectivamente, nos compostos azul claro $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), lilás $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e azul $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**). Estas espécies foram caracterizadas pelas técnicas de análise elementar, espectroscopia vibracional no IV e reflectância difusa na região do UV-Vis.

Experimentos de susceptibilidade magnética a baixa temperatura, realizados para os compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**), $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]_n$ (**13**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HPz})_4]_n$ (**14**), revelaram que os complexos monoméricos **1**, **3**, **13** e **14** não apresentaram acoplamento magnético, enquanto que os compostos **11** e **12** exibem acoplamentos antiferromagnético e ferromagnético, respectivamente.

Palavras-chave: Propriedades magnéticas. Níquel. Pirazóis.

ABSTRACT

This present work initiates with the synthesis and spectroscopic and thermal characterization of inedit nickel(II) complexes containing pyrazolyl ligands and anionic groups: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**) {HPz = pyrazole}, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**2**) {HdmPz = 3,5-dimethylpyrazole}, $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**) {HIPz = 4-iodopyrazole}, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (**5**), $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (**6**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (**7**) {HdmIPz = 3,5-dimethyl-4-iodopyrazole} and $[\text{Ni}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (**8**) by wet-chemical route.

From reactions in the solid state and using the compounds $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**) and $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**10**) as precursor materials, the dimeric complex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) and the coordination polymer $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**) were obtained, respectively.

Studies on vapochromic behavior of the yellow $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) were also carried out in this work. This compound, when in the presence of water, ammonia or pyridine vapors becomes, respectively, in the light-blue $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), purple $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) and blue $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**) complexes. These species were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy and diffuse reflectance in the UV-Vis region.

Low-temperature magnetic measurements revealed that the monomeric compounds $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**), $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]_n$ (**13**) and $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HPz})_4]_n$ (**14**) did not show magnetic exchange interaction while the dimmer $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) and the coordination polymer $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**) are antiferromagnetically and ferromagnetically coupled, respectively.

Key words: Magnetic properties. Nickel. Pyrazolyl ligands.

I – INTRODUÇÃO

I.1 – A Química Supramolecular

A Química Supramolecular, definida como a “química além da molécula”, está relacionada à entidades organizadas de alta complexidade, resultantes da associação de duas ou mais espécies químicas (moléculas, íons) unidas por ligações covalentes e/ou por forças intermoleculares não-covalentes (interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, etc.) [01-02].

Interações intermoleculares constituem a base de processos biológicos altamente específicos, como a ligação de substratos por enzimas ou receptores, a formação de complexos proteicos, associação imunológica antígeno-anticorpo, indução de sinais por neurotransmissores, reconhecimento celular, decodificação do código genético, entre outros [01]. Em particular, as ligações de hidrogênio têm sido exploradas no reconhecimento molecular associado com a atividade biológica e na engenharia cristalina de sólidos moleculares, devido à alta seletividade e possibilidade de interações nas três dimensões [03].

Inserida neste contexto, a Engenharia Cristalina de arquiteturas supramoleculares de compostos de coordenação tem se expandido rapidamente nos últimos anos devido às suas interações intra e intermoleculares, diversidade estrutural e principalmente por suas potenciais aplicações. Esta diversidade é proporcionada pelo planejamento e a construção de arquiteturas supramoleculares, a partir de promissores *building blocks*, que permitem o design de materiais moleculares funcionais que possam exibir propriedades tecnológicas como condutividade elétrica, ótica não-linear, etc [04-05].

I.2 – A Química Supramolecular dos pirazóis e pseudo-haletos

Azóis são heterociclos aromáticos contendo um átomo de nitrogênio e um outro heteroátomo dispostos na posição-1,2 de um anel de cinco membros [06]. Os pirazóis pertencem à família dos 1,2-azóis, juntamente com os isotizóis e isoxazóis [07] (Figura 01).

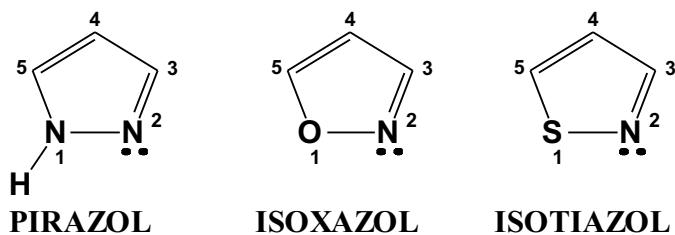


Figura 01 – Fórmulas estruturais dos 1,2-azóis [06, 07].

De maneira semelhante à piridina, o átomo de nitrogênio N-2 dos pirazóis apresenta um par de elétrons livre disponível para protonação e/ou coordenação.

Os pirazóis podem interagir com os íons metálicos através de diversos modos de coordenação [08-10], representados na Figura 02.

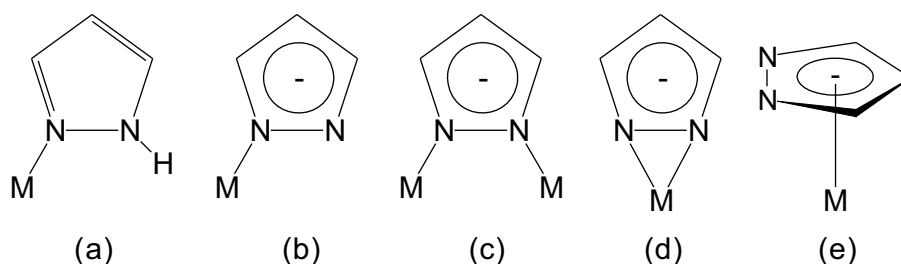


Figura 02 – Modos de coordenação do pirazol; (a) monodentado, (b) monodentado desprotonado, (c) exobidentado, (d) endobidentado, (e) η^5 [08, 09].

O fato dos pirazóis reunirem dois átomos de nitrogênio diferentes quimicamente (piridínico e pirrólico) torna-os *building blocks* promissores na criação de diversas estruturas inorgânicas, possibilitando assim, a construção de arquiteturas supramoleculares discretas (como triângulos, quadrado moleculares, por exemplo) até redes poliméricas, através da formação de ligações coordenadas e/ou ligações de hidrogênio [11].

A título de ilustração, podem ser mencionados os polímeros de coordenação $[\text{Cu}(\mu\text{-Pz})]_n$, $[\text{Co}(\mu\text{-Pz})_2]_n$, $[\text{Ni}(\mu\text{-Pz})_2]_n$ e $[\text{Fe}(\mu\text{-Pz})_3]_n$, que são construídos através da interação covalente entre ânions pirazolatos e os íons metálicos Cu^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} , conforme estruturas moleculares representadas na Figura 03 [12].

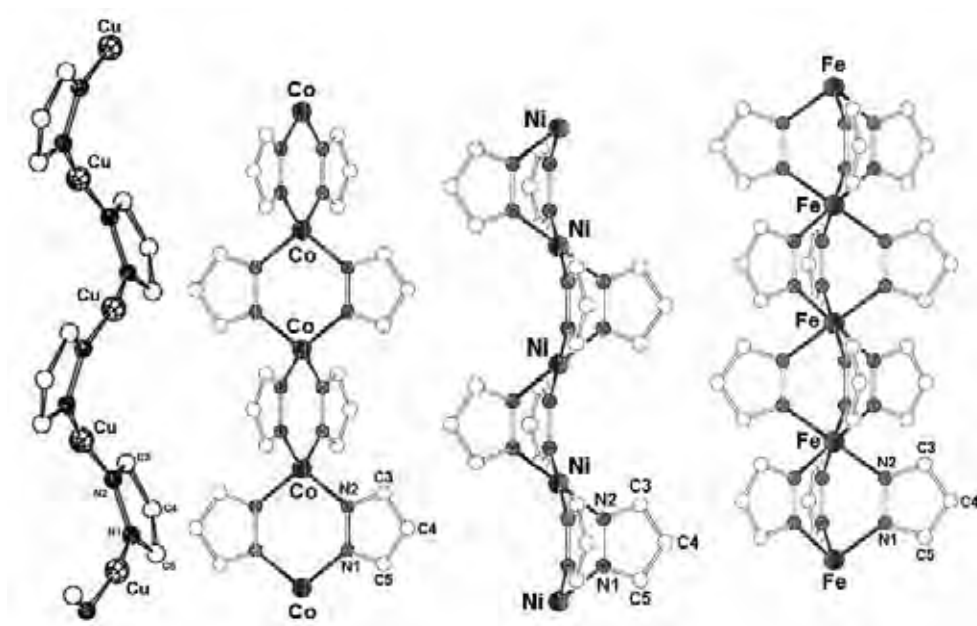


Figura 03 – Estruturas moleculares dos compostos poliméricos $[\text{Cu}(\mu\text{-Pz})]_n$, $[\text{Co}(\mu\text{-Pz})_2]_n$, $[\text{Ni}(\mu\text{-Pz})_2]_n$ e $[\text{Fe}(\mu\text{-Pz})_3]_n$. [12].

Uma outra possibilidade consiste na utilização de ligações de hidrogênio como ferramenta para a criação de sistemas supramoleculares baseados em ligantes pirazólicos. Por exemplo, o composto $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{HdmPz})_2]_n$, preparado e caracterizado pelo nosso grupo de pesquisa, se auto-organiza a partir do reconhecimento molecular da ligação de hidrogênio entre o grupo N-H do pirazol e o átomo de nitrogênio do tiocianato [10] (Figura 04), dando origem a cadeias unidimensionais infinitas.

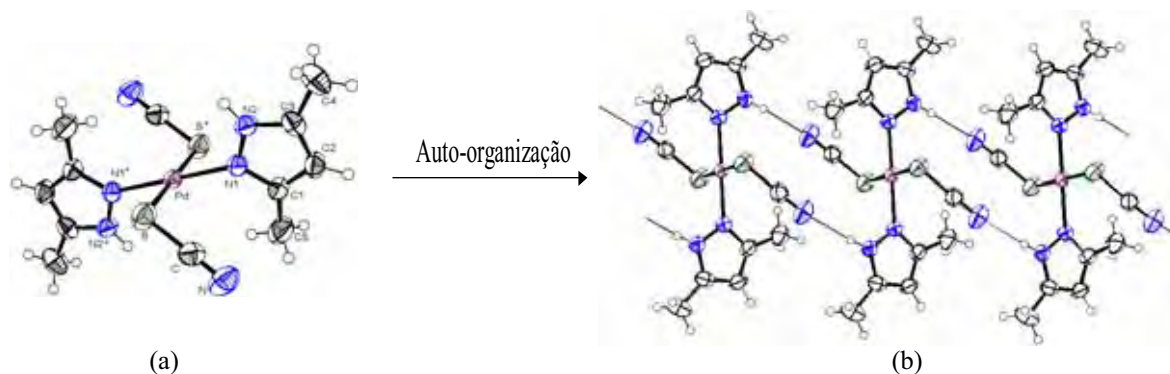


Figura 04 – Estrutura molecular (a) e empacotamento cristalino do complexo $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (b) [10].

Particularmente, a coordenação de pseudo-haletos em sistemas pirazólicos possibilita a construção de arquiteturas inorgânicas ainda mais sofisticadas, visto que estes grupos também apresentam diversos modos de coordenação [13]. Dentre eles (ver Figura 05) destacam-se os modos *end-on* e *end-to-end* pela possibilidade de construção de sistemas polinucleares [14], via ligação coordenada, bem como de transmissão de efeitos magnéticos entre os metais [15].

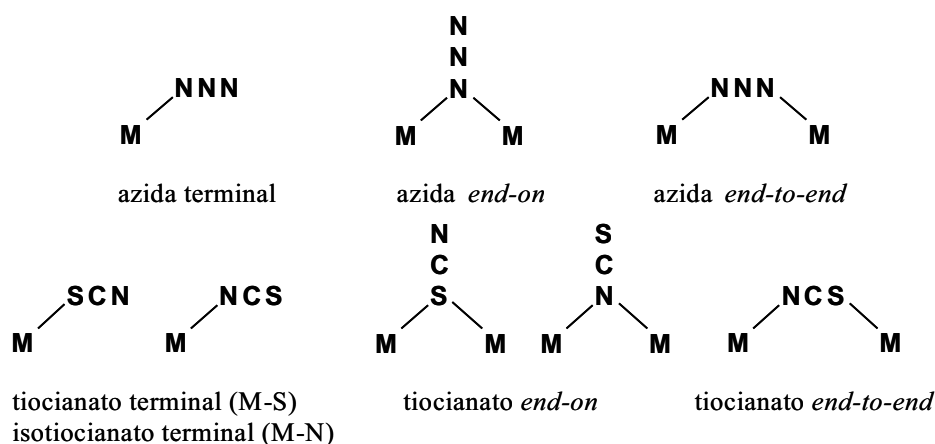


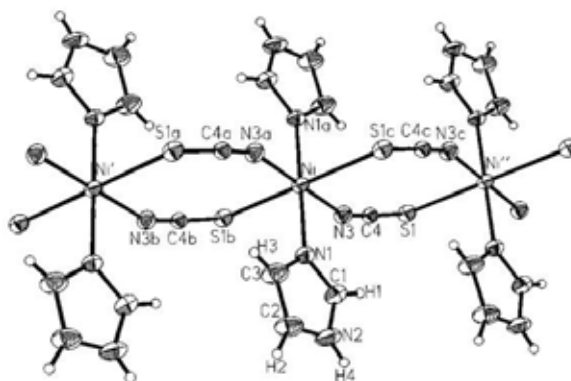
Figura 05 – Modos mais comuns de coordenação dos pseudo-haletos N_3^- e SCN^- .

Convém ressaltar que a espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma ferramenta muito importante para auxiliar na elucidação dos diferentes modos de coordenação que os pseudo-haletos podem apresentar. De um modo geral, os espectros no IV de tiocianato-complexos e azido-complexos apresentam bandas características próximas a 2096 e 2079 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de estiramento assimétrico $\nu_{as}(NCS)$ e $\nu_{as}(N_3)$, respectivamente [16-17]. Ocorre que a posição destas bandas muda significativamente em função do modo pelo qual esses ânions coordenam-se a centros metálicos. Compostos de coordenação de Ni(II) contendo tiocianato em ponte do tipo *end-to-end* (coordenação *end-on* para sistemas de Ni(II) é muito rara) apresentam vibrações $\nu_{as}(NCS)$ no intervalo de 2121-2105 cm^{-1} , enquanto que tiocianato-complexos apresentando coordenação terminal (invariavelmente pelo átomo de nitrogênio) absorvem em frequências mais baixas (ver Tabela 01) [16]. A análise dessa tabela também revela que para complexos de Ni(II) contendo azida em ponte são observadas vibrações $\nu_{as}(N_3)$ no intervalo de 2127-2050 cm^{-1} , enquanto que azidas coordenadas terminalmente absorvem em frequências mais baixas [17]. Em alguns trabalhos, observou-se que azido-complexos terminais podem apresentar bandas $\nu_{as}(N_3)$ em frequências acima dos valores esperados para esse modo de coordenação (2070 cm^{-1}), que pode ser atribuído a interações intermoleculares entre espécies monoméricas.

Tabela 01 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) dos grupos tiocianato e azida em alguns complexos de Ni(II)

Composto	$\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	Coordenação	Ref.
KSCN	2053	-	-	18
$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmPz})_4]$	2080	-	Ni-NCS	19
$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]$	2075	-	Ni-NCS	20
$[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HIm})_2]$	2121	-	ponte <i>end-to-end</i>	21
$[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(2\text{-Mepy})_2]$	2105	-	ponte <i>end-to-end</i>	22
$[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(3\text{-Mepy})_2]$	2120	-	ponte <i>end-to-end</i>	22
KN_3	-	2041	-	17
$[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HmPz})_4]$	-	2043	terminal	23
$[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HPz})_4]$	-	2078	terminal	24
$[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(333\text{-tet})]_n(\text{ClO}_4)_n$	-	2104	ponte <i>end-to-end</i>	25
$[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(333\text{-tet})]_n(\text{PF}_6)_n$	-	2127	ponte <i>end-to-end</i>	25
$[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\text{phen})]_n$	-	2075, 2050	ponte <i>end-to-end</i> e ponte <i>end-on</i>	26
$[\text{Ni}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)(\text{terpy})]_2$	-	2050, 2020	ponte <i>end-on</i> e terminal	27

Para exemplificar a utilização dos pseudo-haletos como ferramenta na construção de estruturas inorgânicas complexas, pode-se destacar o composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIm})_2]_n$, que cristaliza-se na forma de um polímero de coordenação, cujos centros metálicos estão interconectados por ligantes tiocianato coordenados pelo modo em ponte *end-to-end*, conforme observado na Figura 06 [21].

**Figura 06** – Representação ORTEP do polímero de coordenação $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIm})_2]_n$ [21].

Além disso, os pseudo-haletos podem participar, também, da estabilização de estruturas supramoleculares através de interações não covalentes. Dentro desse contexto, pode-se destacar o composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]_n$, que cristaliza-se na forma de uma metalosupramolécula, via ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo $\text{N-H} \cdots \text{SCN}$ envolvendo dois grupos pirazólicos de uma molécula vizinha (Figura 07) [20].

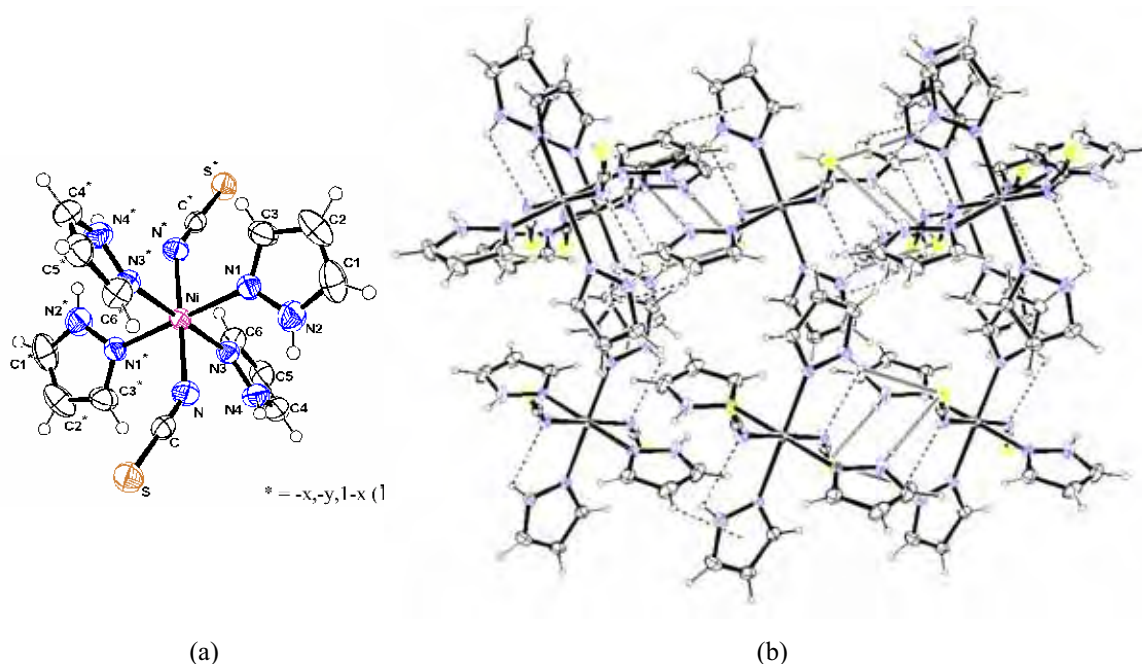


Figura 07 – Representação ORTEP com esquema de numeração (a) e o empacotamento cristalino do complexo $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]_n$ (b) [20].

I.3 – Potenciais Aplicações

I.3.1 – Vapocromismo

Materiais vapocrômicos são compostos que apresentam uma mudança de cor acentuada e reversível, na região do visível, após sua interação com substâncias voláteis, como por exemplo, compostos orgânicos voláteis (VOCs). Estes materiais estão chamando atenção de grande parte da comunidade científica pela possibilidade de empregá-los como sensores químicos [28].

Dentre os compostos vapocrômicos observados na literatura, pode-se citar os

complexos $[\text{PtCl}(\text{Me}_2\text{bzimpy})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, PF_6^-) que foram utilizados como sensores para compostos orgânicos voláteis. Estes compostos são os primeiros exemplos de complexos de Pt(II) que exibem propriedades vapocrômicas. A Figura 08 apresenta a estrutura proposta para o complexo catiônico, bem como suas interações com vapores de metanol ($\text{X} = \text{Cl}^-$) e acetonitrila ($\text{X} = \text{PF}_6^-$), acompanhadas pela mudança em sua cor, de amarelo para vermelho. Acredita-se que a intercalação reversível destes compostos orgânicos voláteis (VOCs) nas cavidades dos complexos perturbe as interações π -stacking e dielétricas destes sistemas no estado sólido, sendo, portanto, responsável pela alteração de cor [28].

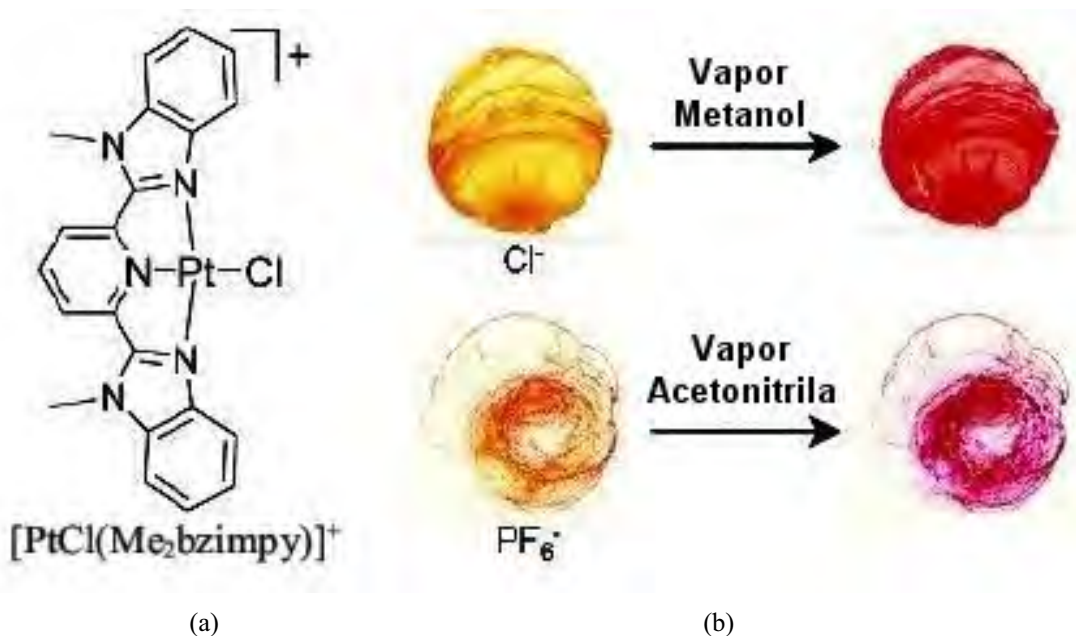


Figura 08 – Estrutura proposta para o complexo catiônico $[\text{PtCl}(\text{Me}_2\text{bzimpy})]^+$ (a) e foto da exposição destes complexos em vapor de metanol e acetonitrila (b) [28].

O fenômeno do vapocromismo em complexos também pode ocorrer por efeito de alteração na esfera de coordenação. Por exemplo, o complexo branco $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SQU})_2(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [29] (ver Figura 09a), ao perder as moléculas de água coordenadas, torna-se amarelo, conforme observado na Figura 09b.

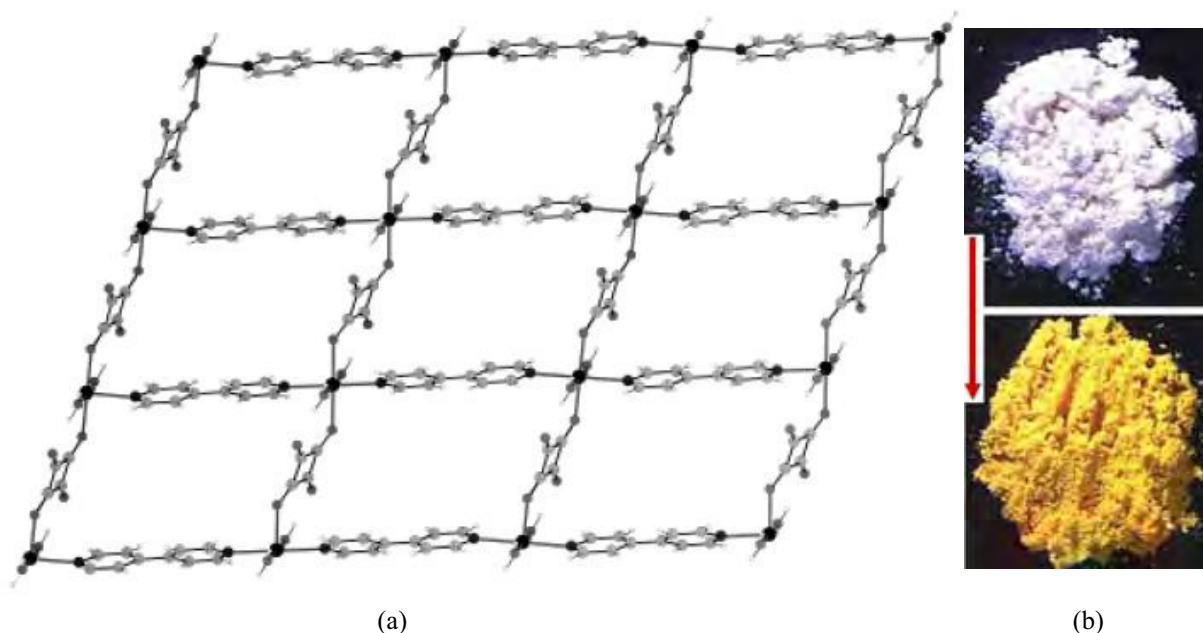


Figura 09 – Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SQU})_2(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) e o processo de mudança de cor devido a perda das moléculas de água coordenadas (b) [29].

Outros compostos da mesma família, quando expostos à moléculas de água sofrem o mesmo processo, acompanhado da mudança de cor dos materiais, conforme observado na Tabela 02. As estruturas destes complexos do tipo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SQU})_2(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})\}$, antes e após a coordenação de moléculas de água, encontram-se representadas na Figura 10 [30].

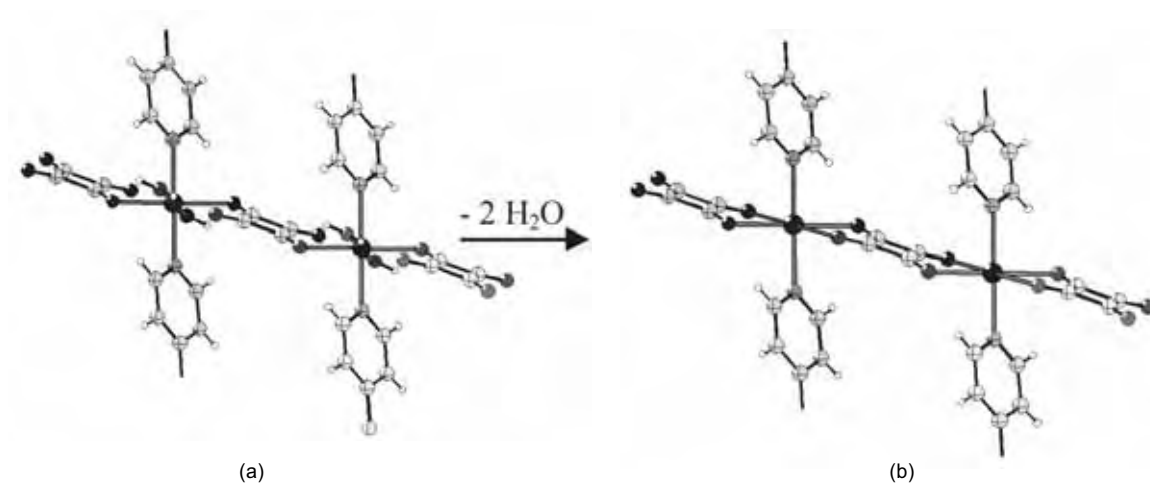


Figura 10 – Estrutura proposta para complexos de fórmula geral $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SQU})_2(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})\}$ (a) e a estrutura proposta para os mesmos complexos após a perda das moléculas de água (b) [30].

Tabela 02 – Mudança de cor dos complexos de fórmula geral $[M(H_2O)_2(SQU)_2(4,4'\text{-bipy})_2].3H_2O$ $\{M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)\}$ após a perda de moléculas de água [29, 30]

Complexo	Cor antes da perda de moléculas de água	Cor depois da perda de moléculas de água
$[Mn(H_2O)_2(SQU)_2(4,4'\text{-bipy})_2].3H_2O$	branco	amarelo
$[Fe(H_2O)_2(SQU)_2(4,4'\text{-bipy})_2].3H_2O$	laranja	marrom
$[Co(H_2O)_2(SQU)_2(4,4'\text{-bipy})_2].3H_2O$	rosa	amarelo
$[Ni(H_2O)_2(SQU)_2(4,4'\text{-bipy})_2].3H_2O$	azul claro	amarelo

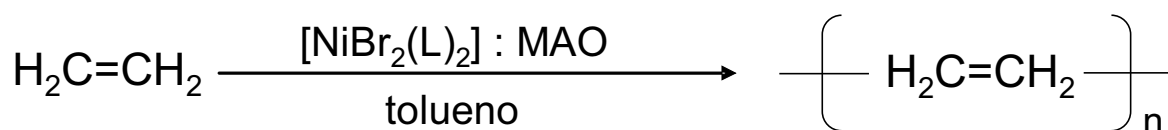
Conforme apresentado na Figura 10a, é possível observar que as moléculas de água encontram-se coordenadas nestes complexos. Após um processo de aquecimento, estas moléculas são eliminadas dos seus sítios de coordenação e sofrem um processo de rearranjo estrutural, formando novos compostos, conforme demonstrado na Figura 10b. Estes complexos, quando expostos novamente à vapores de água, apresentam um processo de reversibilidade.

I.3.2 – Propriedades Catalíticas

Como se sabe, poliolefinas têm sido muito utilizadas na produção de materiais plásticos, que apresentam inúmeras aplicações. O interesse destes materiais foi renovado pelo emprego de compostos de coordenação como catalisadores na reação de polimerização de olefinas [31, 32].

Neste contexto, compostos de níquel e paládio contendo ligantes do tipo α -diaminas e complexos de ferro e cobalto com ligantes do tipo bis(piridilamina) são bons candidatos como catalisadores na reação de polimerização de olefinas, devido ao fato destes ligantes nitrogenados serem facilmente modificados originando, deste modo, polietilenos com diferentes microestruturas e de alto peso molecular.

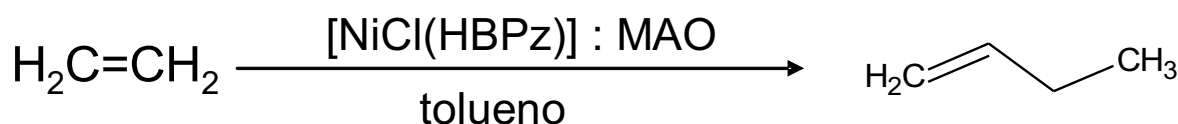
Complexos pirazólicos podem ser bons candidatos a catalisadores nestas reações, como pode ser observado no trabalho de Nelana *et alli*, onde complexos de fórmula geral $[NiBr_2L_n]$ $\{n = 2, L = HdmPz, HtdBuPz\}$ foram utilizados na polimerização do etileno, tendo o metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador [31] (Figura 11).



Onde: L = HdmPz (3,5-dimetilpirazol); HtdBuPz (3,5-ditertbutilpirazol)

Figura 11 – Polimerização do etileno catalisada pelo complexo pirazólico de Ni(II) [31].

Outro emprego de complexos pirazólicos na área catalítica pode ser observado para o composto $[\text{NiCl}(\text{HBPz})]$, que foi empregado como catalisador na oligomerização do etileno (Figura 12), na presença de MAO como co-catalisador [32].



(HBPz = $\text{HB}(\text{3-mesitilpirazolil})_3^-$)

Figura 12 – Oligomerização do etileno catalisada por complexo pirazólico de Ni(II) [32].

1.3.3 – Propriedades Magnéticas

Como se sabe, toda matéria exibe propriedades magnéticas quando submetidas 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 [33-36].

Essa classificação é fundamentada 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 molar (χ_m), e definida pela relação $M=\chi_m H$ [33-35].

Os compostos diamagnéticos possuem níveis eletrônicos completos, conseqüentemente elétrons emparelhados. Neste caso, a magnetização M é uma função linear

do campo H ; χ_m é uma constante negativa e independe do campo aplicado e da temperatura. Já materiais paramagnéticos possuem um momento magnético resultante porque os elétrons se encontram desemparelhados. Na ausência de um campo magnético, estes momentos normalmente encontram-se sem orientação, produzindo nenhuma magnetização macroscópica. Entretanto, na presença de um campo magnético, os momentos tendem-se à alinhar preferencialmente na direção do campo aplicado e produzem uma magnetização resultante. Quando os elétrons desemparelhados são ativos individualmente sem interações mútuas entre eles é denominado como sendo um composto paramagnético. A susceptibilidade magnética (χ_m) é positiva, porque os momentos se alinham na mesma direção do campo e, logo, aumentam a densidade de fluxo magnético. Embora os momentos magnéticos individuais tendem à se alinhar com o campo magnético, há uma tendência oposta do movimento térmico que torna caótica a orientação dos spins [33, 36].

Em baixas temperaturas, alguns compostos paramagnéticos sofrem uma transição de fase a um estado no qual grandes domínios de spins alinham-se com orientação paralela. Este alinhamento cooperativo proporciona uma magnetização forte e é denominada como ferromagnetismo. Em outros casos, este efeito cooperativo conduz a uma orientação alternada de spins, e então são encontrados em um arranjo de baixa magnetização, gerando uma fase antiferromagnética. A transição ferromagnética ocorre na temperatura de Curie (T_c), e a transição antiferromagnética ocorre na temperatura de Néel (T_n). Na Figura 13 pode-se observar a orientação de spins para os compostos ferro e antiferromagnéticos [33, 36].

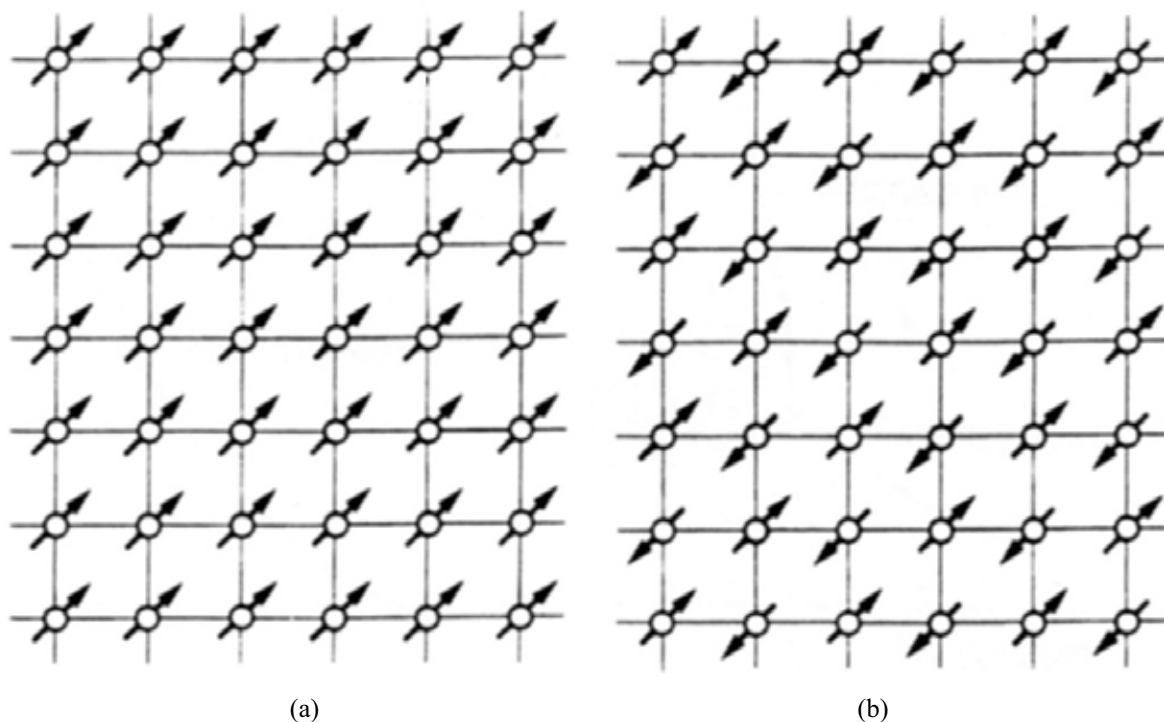


Figura 13 – (a) Alinhamento paralelo dos momentos magnéticos em substâncias ferromagnéticas, (b) arranjo de spins antiparalelos em um material antiferromagnético.

Há na literatura uma série de trabalhos sobre a ocorrência de acoplamentos magnéticos em compostos de coordenação. Como exemplo, pode-se citar o complexo $[\text{Cu}_2(\text{pz})(\text{phen})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde a coordenação em ponte dos íons cloro e pirazolato aos centros metálicos é responsável pelo efeito anti-ferromagnético deste composto [37]. Já para a espécie $[\text{NiCl}_2(\text{CH}_2\text{dmPz})_2]$ foi observado um acoplamento ferromagnético, também devido a coordenação em ponte dos ligantes entre os íons paramagnéticos de níquel [38]. As Figuras 14 e 15 apresentam os gráficos de susceptibilidade magnética *versus* temperatura, bem como as estruturas destes dois complexos, respectivamente.

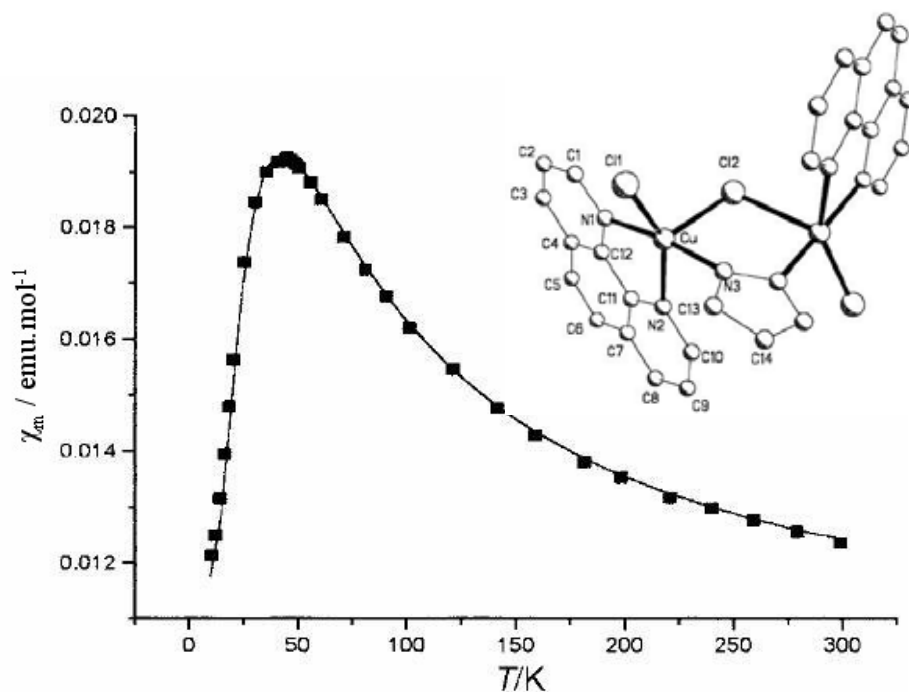


Figura 14 – Gráfico de susceptibilidade versus temperatura e a estrutura cristalográfica para o complexo $[\text{Cu}_2(\text{pz})(\text{phen})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (antiferromagnético) [37].

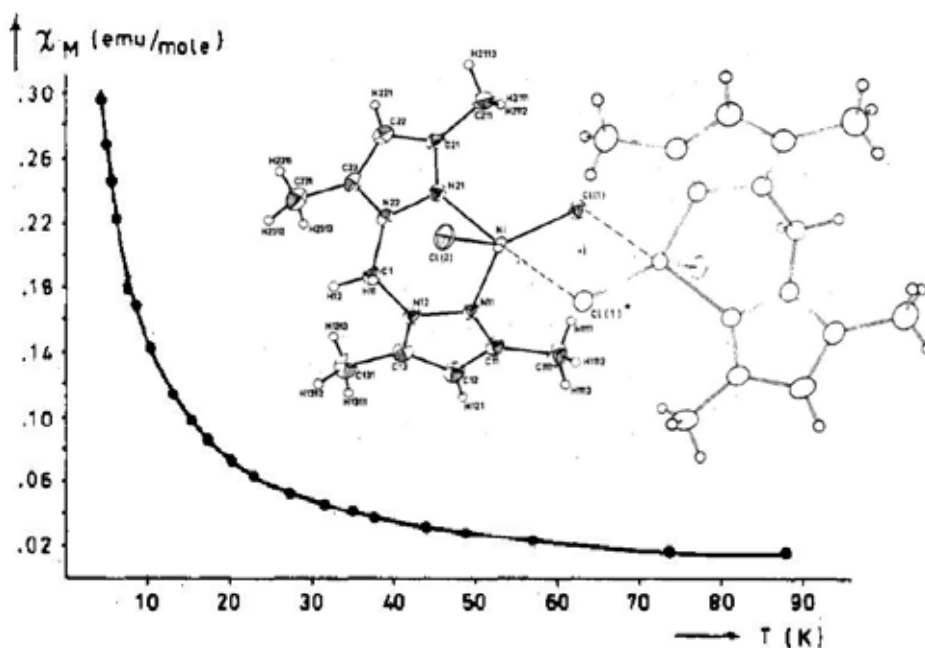


Figura 15 – Gráfico de susceptibilidade versus temperatura e a estrutura cristalográfica para o complexo $[\text{NiCl}_2(\text{CH}_2\text{dmPz})_2]$ (ferromagnético) [38].

Outra propriedade magnética importante que complexos podem apresentar, o cruzamento de spins, pode ser usada para a construção de dispositivos moleculares. De fato, a flexibilidade química inerente aos compostos de coordenação pode ser usada para projetar compostos cuja temperatura crítica (a temperatura na qual o estado alto spin transforma-se em um estado baixo spin) é modulada um pouco abaixo ou acima da temperatura ambiente. Como, na maioria das vezes, a cor de um composto é determinada pelas transições eletrônicas envolvendo os orbitais d , a mudança do estado de spin é, em geral, acompanhada por uma alteração de cor. É também relativamente frequente o fato de que a interação entre os complexos cria o chamado efeito de histerese, no qual a temperatura crítica onde ocorre a transformação alto spin $\rightarrow$ baixo spin é diferente da temperatura crítica onde ocorre a mudança baixo spin $\rightarrow$ alto spin. Nesta situação, o sistema comporta-se como bi-estável, porque em uma dada faixa de temperatura, ele pode ter dois valores de spin, dependendo do processo térmico envolvido. Em outras palavras, começando de temperatura alta, o sistema será alto spin e branco (ver a seguir), enquanto que vindo de temperatura baixa ele apresenta baixo spin e cor vermelha. O sistema trata-se de um polímero de ferro contendo triazol como ligante-ponte, o *catena*-[Fe(μ -triazol)₃]_n, e foi estudado pelo brilhante pesquisador Olivier Kahn, o que possibilitou o seu emprego na construção de um *display* eletrônico [39], apresentado na Figura 16.

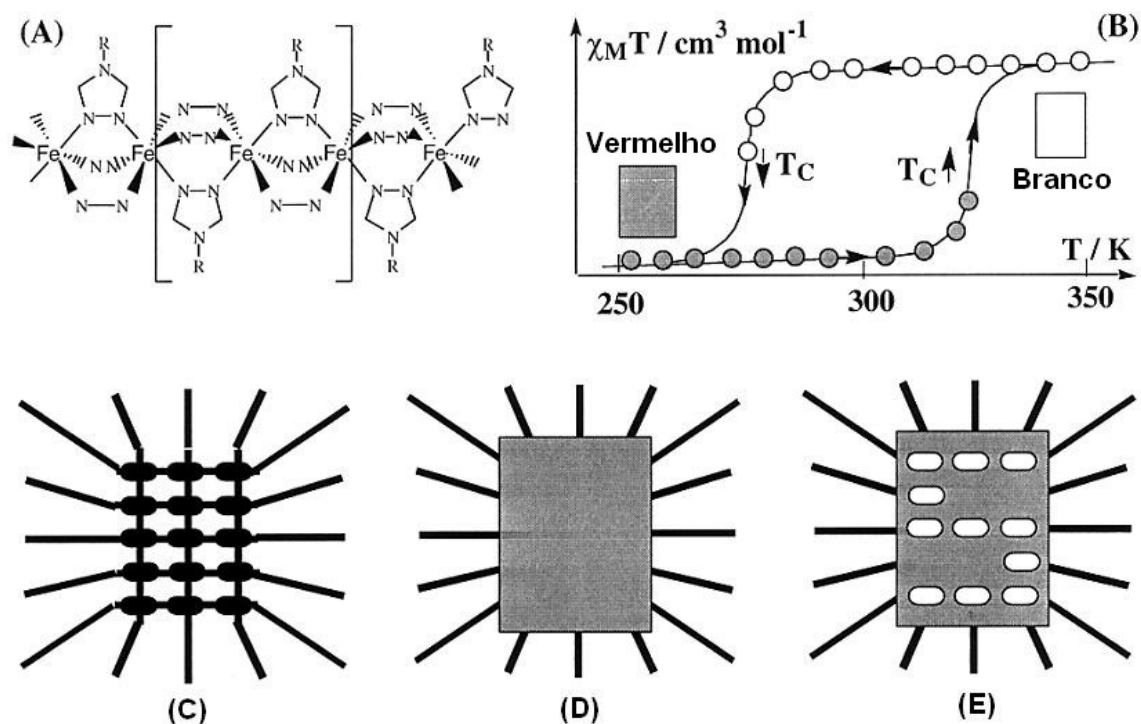


Figura 16 – (A) Representação estrutural do composto $[\text{Fe}(\mu\text{-triazol})_3]_n$; (B) Curva de histerese a temperatura ambiente; (C) – (E) Representação esquemática do funcionamento do *display* eletrônico: arranjo de elementos aquecidos e resfriados e fios conectores (C), camada fina do sistema de cruzamento de spin bi-estável (D), formação do número 5, pelo aquecimento dos elementos apropriados (E) [39].

A pesquisa envolvendo compostos de coordenação mononucleares, polinucleares e supramoleculares contendo pirazóis e pseudo-haletos vem sendo desenvolvida com sucesso pelo nosso grupo de pesquisa, onde compostos apresentando diversas nuclearidades e contendo metais de transição distintos estão sendo sintetizados [10, 40-42]. Dentro deste contexto, a idéia deste trabalho consistiu em utilizar diversas rotas sintéticas na tentativa de obtenção de novas espécies contendo centros paramagnéticos de níquel(II), que pudessem apresentar acoplamentos magnéticos através da coordenação de ligantes pirazólicos e/ou pseudo-haletos em ponte.

II – OBJETIVOS

O presente trabalho contempla a síntese e a caracterização espectroscópica e térmica de novos complexos mistos de níquel (II) contendo ligantes pirazólicos {pirazol (HPz), 3,5-dimetilpirazol (HdmPz), 4-iodopirazol (HIPz) e 3,5-dimetil-4-iodopirazol (HdmIPz) e grupos aniônicos (cloro, nitrato, azida e tiocianato). Ênfase foi dada à utilização de diversas rotas sintéticas a fim de possibilitar a construção de arquiteturas inorgânicas diversificadas, sustentadas por ligações de coordenação e/ou interações não covalentes. Em um segundo momento do trabalho, objetivou-se estudar as propriedades catalíticas, vapocrômicas e magnéticas que eventualmente esses sistemas pudessem apresentar.

III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 – Procedência dos reagentes e solventes

Os reagentes (p.a.) foram utilizados nas sínteses sem purificação prévia (Tabela 03). Os ligantes 3,5-dimetilpirazol [43], 4-iodopirazol [44] e 3,5-dimetil-4-iodopirazol [44] foram preparados de acordo com os métodos descritos na literatura. Os solventes (p.a.) empregados nas reações foram armazenados em frascos de vidro escuro contendo peneira molecular.

Tabela 03 – Lista de reagentes e solventes utilizados neste trabalho

Reagentes	Procedência	Solventes	Procedência
Azida de sódio	Riedel-de Haen	Acetona	Merck
Cloreto de níquel	Synth	Acetonitrila	Merck
Iodeto de sódio	Merck	Álcool etílico	Merck
Nitrato de níquel	Carlo Erba	Álcool metílico	Merck
Pirazol	Merck		
Tiocianato de sódio	Carlo Erba		

III.2 – Preparação dos complexos

Preparação do $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (1)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 10 mL de água destilada foi adicionado 0,200 g (0,688 mmol) de nitrato de níquel hexahidratado $\{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$. A esta solução foi gotejada uma outra solução contendo 0,192 g (2,82 mmol) de pirazol em 2 mL de metanol, conduzindo à formação de uma solução azul. Esta solução foi deixada em repouso e após 48 horas observou-se a formação de cristais azuis, adequados para determinação estrutural via difração de raios X de monocristais, cujos dados cristalográficos estão sendo coletados no grupo de cristalografia da Profª. Dra. Regina H. A. Santos do IQSC – USP – São Carlos. O composto é solúvel em água destilada, etanol e metanol. Análise Elementar: obtido (calculado) para $\text{NiC}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_8$: %C = 29,35 (30,46); %N = 28,53 (29,62); %H = 4,11 (3,84). Rendimento: 40%.

Preparação do $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (2)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,200 g (0,688 mmol) de nitrato de níquel hexahidratado $\{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ dissolvido em 20 mL de água destilada foi gotejada uma solução contendo 0,274 g (2,82 mmol) de 3,5-dimetilpirazol em 2 mL de metanol, conduzindo à formação de uma solução azul. Esta solução foi deixada em repouso e após 48 horas observou-se a formação de cristais azuis. O composto é solúvel em água destilada, etanol e metanol. Análise Elementar: obtido (calculado) para $\text{NiC}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_8$: %C = 38,42 (39,82); %N = 22,74 (23,23); %H = 5,90 (6,03). Rendimento: 43%.

Preparação do $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (3)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,100 g (0,421 mmol) de cloreto de níquel hexahidratado $\{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ dissolvido em 20 mL de uma mistura 4:1 de água destilada e acetona, foi gotejada uma solução contendo 0,335 g (1,73 mmol) de 4-iodopirazol em 5 mL de acetona, conduzindo à formação de uma solução azul. Esta solução foi deixada em repouso e após 24 horas observou-se a formação de cristais de coloração azul claro. O composto é solúvel em etanol. Análise Elementar: obtido (calculado) para $\text{NiC}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{I}_4\text{O}$: %C = 19,33 (18,70); %N = 11,17 (11,63); %H = 1,39 (1,88). Rendimento: 68%.

Preparação do $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (4)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,100 g (0,344 mmol) de nitrato de níquel hexahidratado $\{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ dissolvido em 20 mL de água destilada foi gotejada uma solução contendo 0,273 g (1,41 mmol) de 4-iodopirazol em 2 mL de metanol, conduzindo à formação de uma solução azul. Esta solução foi deixada em repouso e após 48 horas observou-se a formação de cristais azuis. O composto é solúvel em água destilada, etanol e metanol. Análise Elementar: obtido (calculado) para $\text{NiC}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{I}_4$: %C = 14,80 (14,49); %N = 13,48 (14,08); %H = 1,56 (1,62). Rendimento: 45%.

Preparação do $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (5)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 20 mL de uma mistura 4:1 de água destilada e acetona, foi adicionado 0,100 g (0,421 mmol) de cloreto de níquel hexahidratado $\{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$. A esta solução foi gotejada lentamente uma solução contendo

0,072 g (0,888 mmol) de tiocianato de sódio (NaSCN). Após 20 minutos, foi adicionado na mistura anterior 0,335 g (1,73 mmol) de 4-iodopirazol em 5 mL de acetona. A agitação magnética foi mantida durante 2 h e o sólido lilás obtido foi isolado a partir de uma filtração simples e sucessivas lavagens com água destilada. O composto é solúvel em etanol. Análise Elementar: obtido (calculado) para $\text{NiC}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_{10}\text{I}_4\text{S}_2$: %C = 17,59 (17,69); %N = 14,81 (14,73); %H = 1,87 (1,27). Rendimento: 63%.

Preparação do $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (6)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,100 g (0,421 mmol) de cloreto de níquel hexahidratado $\{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ dissolvido em 20 mL de uma mistura 4:1 de água destilada e acetona, foi gotejada uma solução contendo 0,057 g (0,877 mmol) de azida de sódio (NaN_3) em água destilada. Após 20 minutos, foi adicionado 0,335 g (1,73 mmol) de 4-iodopirazol em 5 mL de acetona, conduzindo à formação de uma suspensão azul escuro. A agitação magnética foi mantida durante 2h e o composto foi isolado a partir de uma filtração simples e sucessivas lavagens com água destilada. O composto é solúvel em etanol e metanol. Análise Elementar: obtido (calculado) para $\text{NiC}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{14}\text{I}_4$: %C = 15,89 (15,69); %N = 21,90 (21,35); %H = 1,89 (1,32). Rendimento: 54%.

Preparação do $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (7)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,100 g (0,421 mmol) de cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em 20 mL de água destilada, foi gotejada lentamente uma solução contendo 0,072 g (0,883 mmol) de tiocianato de sódio (NaSCN). Após 20 minutos, foi adicionado na mistura anterior 0,335 g (0,883 mmol) de 3,5-dimetil-4-iodopirazol $\{\text{HdmIPz}\}$ em 5 mL de etanol; após adição do ligante pirazólico, houve a formação de uma suspensão azul. A agitação magnética foi mantida durante 2 h e o composto foi isolado a partir de uma filtração simples e secado. O filtrado foi evaporado lentamente até o surgimento de cristais de coloração azul marinho, adequados para determinação estrutural via difração de raios X de monocristais, cujos dados cristalográficos estão sendo coletados no grupo de cristalografia da Profa. Dra. Regina H A. Santos do IQSC – USP – São Carlos. O composto azul é solúvel em etanol. Análise Elementar: obtido (calculado) para $\text{NiC}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{I}_4\text{S}_2$: %C = 25,49 (24,86); %N = 12,97 (13,18); %H = 2,25 (2,66). Rendimento: 67%.

Preparação do $[\text{Ni}(\mu\text{-}1,1\text{-}\text{N}_3)(\mu\text{-}1,3\text{-}\text{N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (8)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,100 g (0,421 mmol) de cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em 20 mL de água destilada, foi gotejada lentamente uma solução contendo 0,072 g (0,883 mmol) de azida de sódio (NaN_3). Após 20 minutos, foi adicionado na mistura anterior 0,335 g (0,883 mmol) de 3,5-dimetil-4-iodopirazol {HdmIPz} em 5 mL de etanol. A agitação magnética foi mantida durante 2 h, conduzindo à formação de uma solução verde. Esta solução foi mantida em repouso até a formação de cristais verdes. O composto obtido é insolúvel nos solventes comumente utilizados. Análise Elementar: obtido (calculado) para $\text{NiC}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_{10}\text{I}_2$: %C = 20,76 (20,47); %N = 23,62 (23,87); %H = 2,25 (2,40). Rendimento: 30%.

Preparação dos compostos precursores $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (9) e $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (10)

Estes compostos foram preparados de acordo com o procedimento previamente descrito por Takahashi *et alli* [24-45]. Para a obtenção do complexo **9**, foi efetuada a reação entre o sal $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o ligante 3,5-dimetilpirazol, em uma proporção molar metal:ligante igual a 1:4, enquanto que o composto **10** foi preparado a partir da reação entre $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaSCN e o ligante pirazólico, usando uma razão molar igual a 1:2:4. As reações de síntese foram realizadas a temperaturas próximas a 60°C, em uma mistura de água-metanol.

Preparação do $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (11)

Este dímero foi preparado a partir do aquecimento do complexo azul $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**) em um forno até uma temperatura de cerca de 140°C. Devido a este aquecimento, o complexo **9** perde dois ligantes pirazólicos e duas moléculas de água, e num rearranjo estrutural os ligantes cloro coordenam-se a outro centro metálico. O composto amarelo obtido é higroscópico, sendo necessário armazenar em um recipiente fechado e dentro de um dessecador. O composto é solúvel em água destilada, metanol e acetona. Análise Elementar: obtido (calculado) para $\text{NiC}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_2$: %C = 37,44 (37,31); %N = 18,04 (17,41); %H = 5,18 (5,02). Rendimento: 95%.

Preparação dos compostos $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (12), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]_n$ (13), $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HPz})_4]_n$ (14) e $[\text{NiCl}_2(\text{HPz})_4]_n$ (15)

Esses compostos foram preparados de acordo com Takahashi *et alli* [24-45] e os procedimentos de síntese estão descritos a seguir.

$[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (12)

Este polímero de coordenação foi obtido a partir do aquecimento do complexo azul **10** em um forno até uma temperatura próxima a 140°C. Durante esse aquecimento, o complexo **10** perde dois ligantes pirazólicos e sofre um rearranjo estrutural, no qual os ligantes isotiocianato coordenam-se aos centros metálicos, em ponte do tipo *end-to-end*. O composto possui coloração verde claro.

$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]_n$ (13)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,150 g (0,373mmol) de **15** dissolvido em 20 mL de água destilada foi gotejada uma solução contendo 0,064 g (0,792mmol) de tiocianato de potássio em 2 mL de água destilada, conduzindo à formação de uma suspensão lilás. A agitação magnética foi mantida durante 1h e o composto foi isolado a partir de uma filtração simples. O filtrado foi evaporado lentamente até o surgimento de cristais de coloração azul marinho.

$[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HPz})_4]_n$ (14)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,150 g (0,373 mmol) de **15** dissolvido em 20 mL de água destilada foi gotejada uma solução contendo 0,052 g (0,784 mmol) de azida de sódio em 2 mL de metanol; conduzindo à formação de uma suspensão azul celeste. A agitação magnética foi mantida durante 1h e o composto azul celeste foi isolado a partir de uma filtração simples.

$[\text{NiCl}_2(\text{HPz})_4]_n$ (15)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 50 mL de água destilada foi adicionado 0,81 g (3,408 mmol) de cloreto de níquel hexahidratado $\{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$. A esta solução foi gotejada uma solução contendo 0,960 g (14,0 mmol) de pirazol em 2 mL de metanol. A adição do heterociclo conduziu à formação de uma suspensão azul turquesa. A

agitação magnética foi mantida durante 1 h e o composto azul turquesa foi isolado a partir de uma filtração simples e secado.

III.3 – Estudo do comportamento vapocrômico de $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**)

A fim de se estudar o comportamento vapocrômico do complexo **11** foi montado o sistema ilustrado na Figura 17. Em um pesa-filtro, adicionou-se 5,0 mL de água, NH_4OH ou piridina e, então, colocou-se no seu interior um béquer contendo 1,0 mL dos mesmos solventes. O sistema foi tampado por 20 minutos, a fim de saturar o ambiente com vapores do solvente empregado. Após este período, foi introduzido neste sistema o complexo amarelo $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) depositado sobre um papel de filtro e disposto sobre o béquer. Novamente foi tampado o sistema e depois de 30 minutos, sob exposição à água, amônia e piridina, observa-se que o complexo **11** tem sua cor alterada de amarela para azul claro, lilás e azul, correspondendo à formação dos complexos $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**), respectivamente. Análises Elementares para **11ag**: obtido (calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NiO}_2$) %C = 33,42 (33,56); %N = 15,65 (15,65); %H = 5,80 (5,63); **11am**: obtido (calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{NiO}_4$) %C = 25,13 (25,99); %N = 23,95 (24,25); %H = 7,65 (7,85); **11py**: obtido (calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{NiO}$) %C = 54,59 (54,90); %N = 16,83 (17,07); %H = 5,61 (5,84).



Figura 17 - Sistema utilizado para efetuar o estudo do comportamento vapocrômico da espécie $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**).

III.4 – Métodos Instrumentais

Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP-SP usando um ELEMENTAR ANALYZER CHN modelo 2400 da Perkin-Elmer, que permite a determinação de porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio com precisão de 0,01%.

Medidas de Condutividade

As medidas de condutividade foram obtidas em solução de acetonitrila ou metanol, utilizando-se o analisador de condutividade microprocessado, marca Digimed, modelo DM-31, célula de platina DMC-010M, marca Digimed, com constante de $1,00 \text{ cm}^{-1}$ e uma solução padrão de cloreto de potássio com condutância específica de $1412 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, a 25°C . As soluções contendo as amostras apresentaram concentrações de 1mM.

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho, obtidos nas regiões de $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ e $700\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$, foram coletados nos espectrofotômetros Nicolet Impact 400 utilizando-se pastilhas de KBr e Perkin Elmer Spectrum 2000 utilizando-se pastilhas de CsI, respectivamente.

Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-Vis

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis foram obtidos em água destilada ou etanol, na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, utilizando o espectrofotômetro Lambda 14P, da Perkin Elmer (190 – 1100 nm), usando cubetas de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico.

Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos no espectrofotômetro Cary 5000, utilizando-se o acessório de reflectância difusa e como referência, óxido de magnésio.

Análise Térmica

As curvas termogravimétricas para os compostos **9** ($m = 5,19 \text{ mg}$) e **10** ($m = 5,66 \text{ mg}$) foram obtidas empregando-se o equipamento SDT2960 TA – Instruments do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química - UNESP, em cadinhos de α -alumina para amostra

e referência, que foram aquecidos desde a temperatura ambiente até 900°C, obedecendo uma razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹. Ar sintético foi utilizado como atmosfera do forno, com vazão média de 150 mL.min⁻¹.

Para os complexos **3** (m = 5,15 mg), **4** (m = 4,65 mg), **5** (m = 5,28 mg), **6** (m = 5,04 mg), **11** (m = 4,73 mg), **11ag** (m = 5,07 mg), **11am** (m = 4,57 mg) e **11py** (m = 4,89 mg) foram obtidas curvas termoanalíticas empregando-se os equipamentos da Shimadzu TGA-50 (TG) e DSC-50 (DSC) do Instituto de Química da USP de São Paulo. As curvas TG foram obtidas em cadinhos de platina, que foram aquecidos desde a temperatura ambiente até 900°C, obedecendo uma razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹ e ar sintético foi utilizado como atmosfera do forno, com vazão média de 100 mL.min⁻¹. As curvas DSC foram obtidas em cadinhos de alumínio com tampa, para amostra e referência, que foram aquecidos desde a temperatura ambiente até 500°C, obedecendo uma razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹ e nitrogênio foi utilizado como atmosfera do forno, com vazão média de 100 mL.min⁻¹.

Difratometria de Raios X de Pó

Os difratogramas de raios X dos resíduos das termodecomposições foram obtidos utilizando o difratômetro automático SIEMENS, modelo D-5000, com radiação K α (Cu) ($\lambda=1,54\text{\AA}$) monocromatizada por um cristal de grafite, no modo ω -2 θ .

Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR foram obtidos no Instituto de Química da USP de São Paulo, a temperatura ambiente e a 77 K, utilizando-se um espectrômetro EPR da Bruker, modelo EMX, operando na frequência da banda X ($\nu = 9,35$ GHz) com potência de 20 mW e medidos em tubos de quartzo Wilmad de 4 mm de diâmetro interno.

Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas no Instituto de Física da USP de São Paulo, em um magnetômetro SQUID (superconducting quantum interferometer device) da Quantum Design com campo máximo aplicado de 1000 Oe e controlador de temperatura por fluxo de hélio entre 2 K e 290 K.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – Caracterização dos compostos 1-8

IV.1.1 – Compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**) e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**2**)

Espectroscopia Vibracional no IV

A análise dos espectros no IV (Figura 18) dos compostos **1** e **2** permitiu evidenciar a coordenação do HPz e do HdmPz através do modo neutro monodentado, pela presença de suas bandas características em 3300 (ν_{NH}), 3134 (ν_{CH}), 1523 (respiração do anel), 775, 696 (γ_{CH}) cm^{-1} para **1** e 3317 (ν_{NH}), 3165 (ν_{CH}), 1584 (respiração do anel), 806, 698 (γ_{CH}) cm^{-1} para **2**. Ainda pode ser observado, nestes espectros, o alargamento da banda na região entre 3600-3000 cm^{-1} (ν_{OH}) e a presença de uma banda em 1645-1643 cm^{-1} (δ_{HOH}), evidenciando a coordenação de água nos compostos.

Quanto ao íon nitrato, este pode coordenar-se a metais como um ligante monodentado ou bidentado [18, 46]. A Tabela 04 apresenta os dados no IV para alguns nitrato-complexos [46].

Tabela 04 – Bandas de absorção fundamentais para o íon nitrato (cm^{-1}) [46]

Composto	ν_{ONO}	δ_{ONO}
nitrato iônico		
$[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$	1368 vs, br	823 m
$[\text{Ni}(\text{dien})_3](\text{NO}_3)_2$	1365 vs, br	823 m
nitrato monodentado		
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2]$	1305 s, 1420 s	818 m
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2]\text{ClO}_4$	1278 s, 1478 s	796 m
nitrato bidentado		
$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{en})_2]\text{ClO}_4$	1290 s, 1476 s	809 m
$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{en})_2]\text{I}$	1292 s, 1480 s	805 m

br = banda larga; vs = muito forte; s = forte; m = médio

Na Figura 18 pode-se observar para os compostos **1** e **2**, a presença de uma banda intensa e larga em 1396-1332 cm^{-1} atribuída ao modo normal νONO do íon nitrato, evidenciando a presença de nitrato iônico no complexo [18, 46]. Contudo, o espectro vibracional na região do IV obtido para **2**, apresenta uma melhor resolução em relação ao complexo **1**. As bandas referentes aos espectros vibracionais na região do IV obtidos para os compostos **1** e **2** encontram-se na Tabela 05.

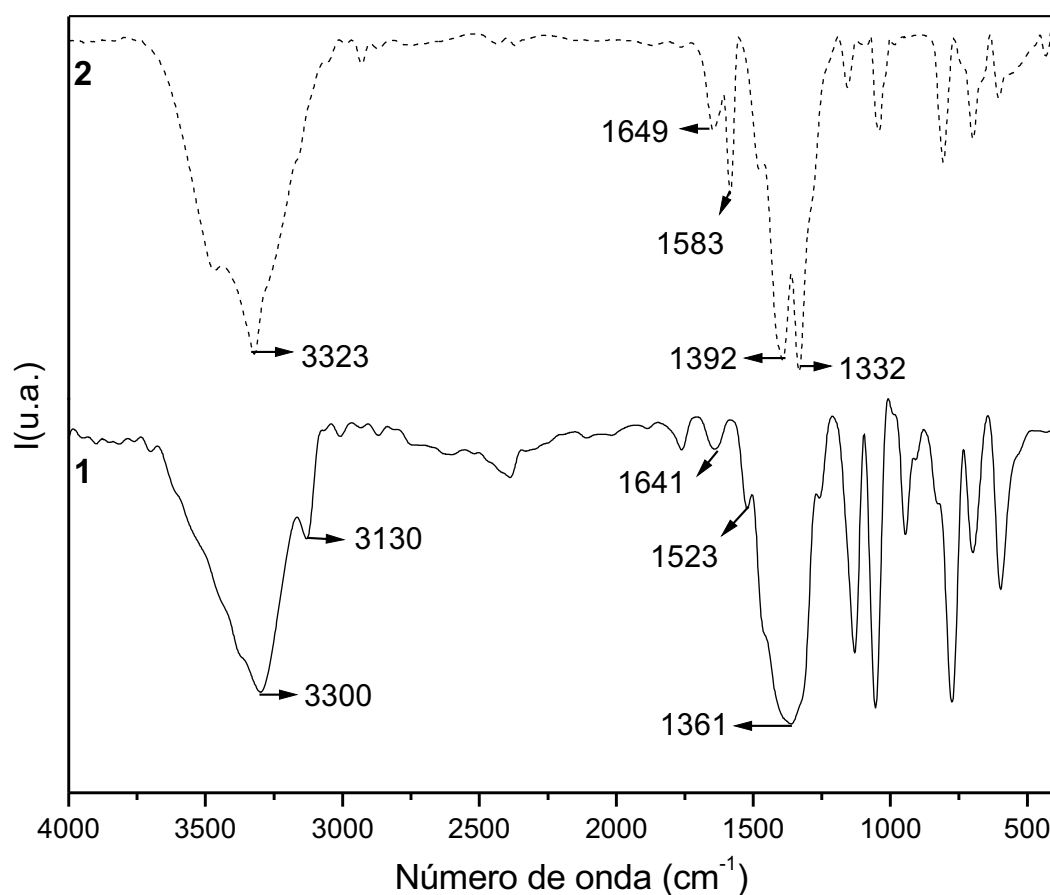


Figura 18 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**) e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**2**), em pastilha de KBr.

Tabela 05 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) no IV referentes aos complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**) e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**2**)

Composto		Atribuição
1	2	
3600-3000	3600-3000	νOH
3300 <i>F</i>	3323 <i>F</i>	νNH
3130 <i>mf</i>	-	νCH (HPz)
-	2929 <i>f</i>	$\nu_s\text{CH}_3$ (HdmPz)
1641 <i>f</i>	1649 <i>mf</i>	δHOH
1523 <i>mf</i>	1583 <i>m</i>	Φ (Respiração do anel)
1361 <i>F</i>	1392, 1332 <i>F</i>	νONO
1259 <i>mf</i>	-	$\beta\text{CH} + \text{vanel} + \beta\text{NH}$
1130 <i>mF</i>	1155 <i>f</i>	$\text{vanel} + \beta\text{CH} + \beta\text{NH}$
1053 <i>F</i>	1041 <i>mf</i>	βCH
945 <i>mf</i>	-	βanel
775 <i>F</i> , 698 <i>mf</i>	806 <i>m</i> , 698 <i>mf</i>	$\gamma\text{CH} + \gamma\text{NH}$
598 <i>m</i>	603 <i>f</i>	$\gamma\text{anel} + \gamma\text{NH}$

ν_s = estiramento simétrico, δ = deformação angular no plano, Φ = respiração do anel, β = deformação no plano, γ = deformação fora do plano. Intensidades: *F* = forte, *mF* = média-forte, *m* = média, *mf* = média-fraca, *f* = fraca

Condutividade Molar

Os compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**) e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**2**) apresentaram valores de condutância molar, em metanol, iguais a 200 e 215 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$, respectivamente, situando-se no intervalo de eletrólito 1:2 [47]. Esses resultados concordam com os dados espectroscópicos mencionados anteriormente e com as estruturas propostas.

Espectroscopia Eletrônica no UV-Vis

Os compostos **1** e **2** possuem uma coloração azul e seus espectros eletrônicos revelam que eles apresentam geometrias de coordenação octaédricas, com distorção. Os espectros de **1** e **2** estão ilustrados na Figura 19 e foram obtidos em etanol e água destilada, respectivamente. Nos espectros, podem ser observadas bandas para **1** em 389 ($\epsilon = 15,64 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 650

($\epsilon = 6,99 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 1050 ($\epsilon = 4,29 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e para **2** em 392 ($\epsilon = 6,22 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 720 ($\epsilon = 2,31 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 1067 nm ($\epsilon = 1,62 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Elas podem ser atribuídas às transições de campo ligante ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P), ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F) e ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (F), respectivamente, características de sistemas de níquel(II) aproximadamente octaédricos [48]. Convém destacar que a banda de menor intensidade, que aparece como um ombro em cerca de 720 nm no espectro eletrônico do complexo **1**, deve estar associada a uma transição ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$, proibida por spin (Para uma discussão mais detalhada sobre as transições de campo ligante em sistemas de níquel(II), ver item IV.4 dessa Tese).

Há ainda uma banda intensa em 237 nm ($\epsilon = 329 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) para **1** e 236 nm ($\epsilon = 319 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) para **2**, não mostrada na Figura, atribuída a uma transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes pirazólicos, deslocadas daquelas observadas nos espectros dos ligantes livres {pirazol (211 nm) e 3,5-dimetilpirazol (216 nm)} por efeito de coordenação [49].

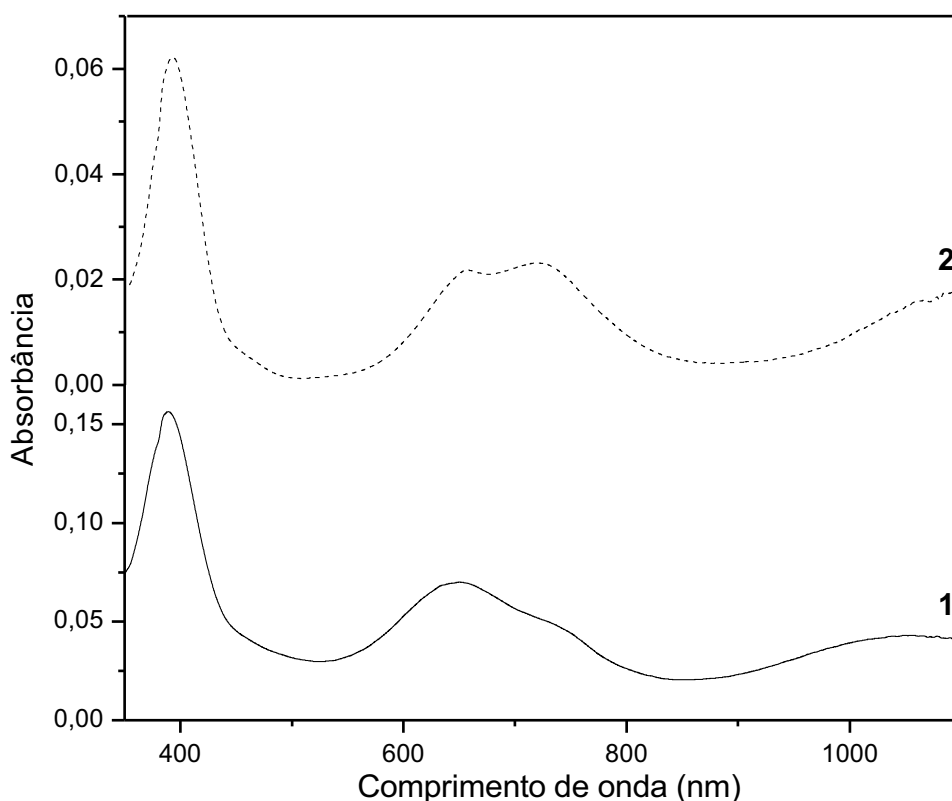


Figura 19 – Espectros eletrônicos na região do visível e infravermelho próximo para os compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**) {etanol} e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**2**) {água destilada}.

Proposição Estrutural

Analisando os resultados obtidos das análises espectroscópicas, elementares e da condutância molar, sugere-se as seguintes estruturas para os compostos **1** e **2** (Figura 20). Nesses compostos octaédricos, o átomo de níquel encontra-se coordenado a dois átomos de oxigênio das moléculas de água na posição axial, enquanto que os quatros ligantes pirazólicos ocupam as posições equatoriais, adotando deste modo, uma configuração *trans*.

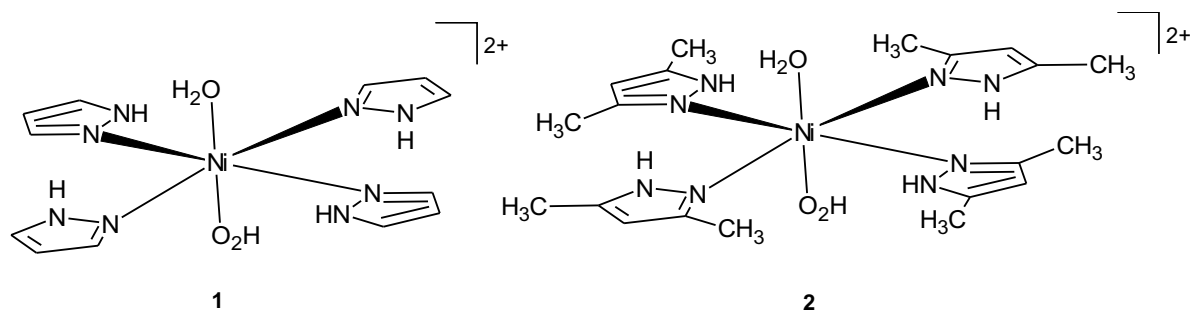


Figura 20 – Estruturas propostas para os complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**) e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**2**).

IV.1.2 – Compostos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (**5**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (**6**)

Espectroscopia Vibracional no IV

Observando-se os espectros vibracionais na região do IV para os complexos **3-6** (Figura 21), pode-se evidenciar a coordenação do ligante 4-iodopirazol (HIPz) de forma neutra monodentada devido à presença de bandas em 3404-3273 (ν_{NH}), 3124-3118 (ν_{CH}) e 1520-1506 (ν_{CC}) cm^{-1} . Na Figura 21 observou-se para o composto **4** a presença de uma banda intensa e larga em 1382-1301 cm^{-1} atribuída ao modo normal ν_{ONO} do íon nitrato, evidenciando a presença de nitrato iônico no complexo [18, 46]. Ainda pode ser observado, neste espectro, o alargamento da banda na região entre 3600-3000 cm^{-1} (ν_{OH}) e a presença de uma banda em 1645 cm^{-1} (δ_{HOH}), evidenciando a presença de água coordenada no composto.

Também foi possível observar no espectro do composto **5**, a coordenação terminal do grupo tiocianato, diagnosticada pela banda ν_{asSCN} em 2067 cm^{-1} [16, 45]. No complexo **6**, a

coordenação terminal do grupo azida foi evidenciada pela presença da banda $\nu_{\text{as}}\text{NNN}$ em 2063 cm^{-1} [17].

As principais bandas referentes aos espectros vibracionais na região do IV obtidos para os complexos **3-6** encontram-se na Tabela 06.

Tabela 06 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) no IV referentes aos complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4]\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (**5**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (**6**)

Composto				Atribuição
3	4	5	6	
3271 <i>F</i>	3429 <i>F</i>	3406 <i>mF</i>	3361 <i>mf</i>	νNH
3124 <i>m</i>	3130 <i>m</i>	3118 <i>mf</i>	3124 <i>f</i>	νCH
-	-	2067 <i>F</i>	-	$\nu_{\text{as}}\text{SCN}$
-	-	-	2063 <i>F</i>	$\nu_{\text{as}}\text{NNN}$
-	1645 <i>mf</i>	-	-	δHOH
1506 <i>mf</i>	1518 <i>f</i>	1515 <i>f</i>	1520 <i>f</i>	Φ (Respiração do anel)
1452 <i>m</i>	1452 <i>m</i>	1452 <i>m</i>	1454 <i>f</i>	$\nu_{\text{anel}} + \beta\text{NH} + \beta\text{CH}$
-	1383 <i>F</i> , 1301 <i>F</i>	-	-	νONO
1377 <i>mf</i>	-	1379 <i>mf</i>	1377 <i>mf</i>	$\nu_{\text{anel}} + \beta_{\text{anel}} + \beta\text{NH}$
1332 <i>mf</i>	-	1334 <i>mf</i>	1332 <i>f</i>	$\nu_{\text{anel}} + \beta\text{CH} + \beta\text{NH}$
1244 <i>f</i>	1244 <i>m</i>	-	1276 <i>f</i>	$\beta\text{CH} + \nu_{\text{anel}} + \beta\text{NH}$
1180 <i>mf</i> , 1124 <i>mF</i>	1184 <i>mf</i> , 1128 <i>m</i>	1124 <i>mf</i>	1182 <i>f</i> , 1126 <i>mf</i>	$\nu_{\text{anel}} + \beta\text{CH} + \beta\text{NH}$
1047 <i>F</i> , 1022 <i>F</i>	1047 <i>mF</i>	1049 <i>m</i> , 1022 <i>F</i>	1049 <i>m</i>	βCH
937 <i>F</i>	939 <i>m</i>	956 <i>mf</i> , 937 <i>m</i>	937 <i>mF</i>	β_{anel}
871 <i>m</i> , 742 <i>m</i> , 707 <i>m</i>	862 <i>mf</i> , 814 <i>f</i> , 714 <i>mf</i>	862 <i>mf</i> , 819 <i>mf</i> , 669 <i>m</i>	858 <i>f</i> , 829 <i>f</i> , 675 <i>mf</i>	$\gamma\text{CH} + \gamma\text{NH}$
599 <i>m</i>	601 <i>mf</i>	601 <i>mf</i> , 575 <i>mf</i> , 548 <i>mf</i>	601 <i>mf</i>	$\gamma_{\text{anel}} + \gamma\text{NH}$

ν = estiramento, δ = deformação angular no plano, Φ = respiração do anel, β = deformação no plano, γ = deformação fora do plano. Intensidades: *F* = forte, *mF* = média-forte, *m* = média, *mf* = média-fraca, *f* = fraca

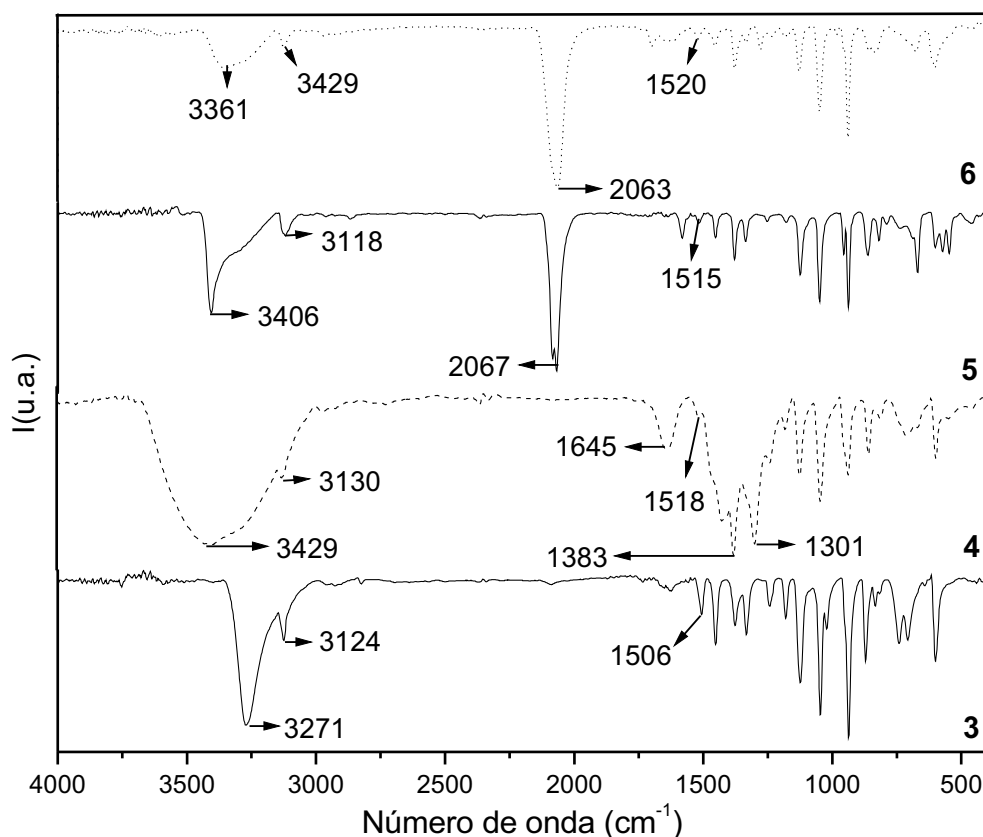


Figura 21 – Espectros vibracionais na região do IV para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (**5**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (**6**), em pastilha de KBr.

Espectroscopia Eletrônica no UV-Vis

Os compostos **3-6** apresentam, no estado sólido, coloração azul, azul, lilás e azul, respectivamente. Os espectros de **3-6** estão ilustrados na Figura 22 e foram obtidos em etanol. As bandas observadas e suas atribuições estão contidas na Tabela 07. Nos espectros destes complexos foram observadas bandas em 385-400, 615-676 e 998-1075 nm. Elas podem ser atribuídas às transições de campo ligante ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ e ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$, respectivamente, características de sistemas de níquel(II) aproximadamente octaédricos [48].

Tabela 07 – Dados e atribuições das bandas observadas no UV-Vis para os compostos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (**5**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (**6**)

Composto	λ (nm)					
	$^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ (P)	$\epsilon / (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ (F)	$\epsilon / (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$ (F)	$\epsilon / (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
3	400	11,34	676	4,34	1075	4,34
4	396	31,20	665	14,2	-	-
5	393	15,36	653	6,84	1037	6,80
6	385	10,40	615	4,58	998	2,10

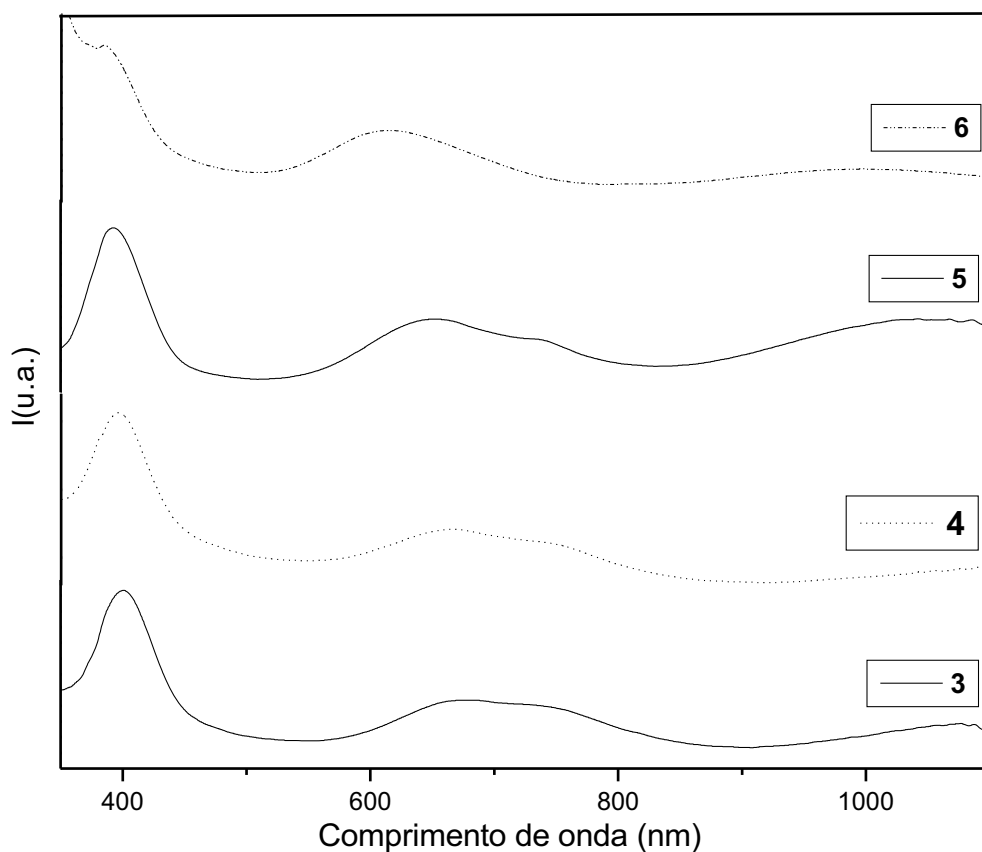


Figura 22 – Espectros eletrônicos na região do visível e infravermelho próximo para os compostos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (**5**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (**6**), em etanol.

Análise Térmica

As curvas TG e DSC para os complexos **3-6** estão ilustradas na Figura 23a e Figura 23b, respectivamente. A Tabela 08 apresenta os resultados e atribuição de cada etapa de decomposição térmica observados para os compostos. As curvas TG apresentaram um perfil similar, onde foram observadas primeiramente a eliminação dos ligantes pirazólicos seguido da pirólise dos grupos aniônicos, junto com um ganho de O₂, conduzindo à formação do resíduo NiO, caracterizado por difratometria de raios-X de pó (ver Figura 24). A curva TG do isotiocianato-complexo **5** indicou a formação de NiS após a perda dos ligantes, o que posteriormente foi verificado por difratometria de raios-X do resíduo obtido a partir da isoterma (600°C) deste composto, conforme observado na Figura 25. A última etapa é caracterizada pela oxidação de NiS a NiO.

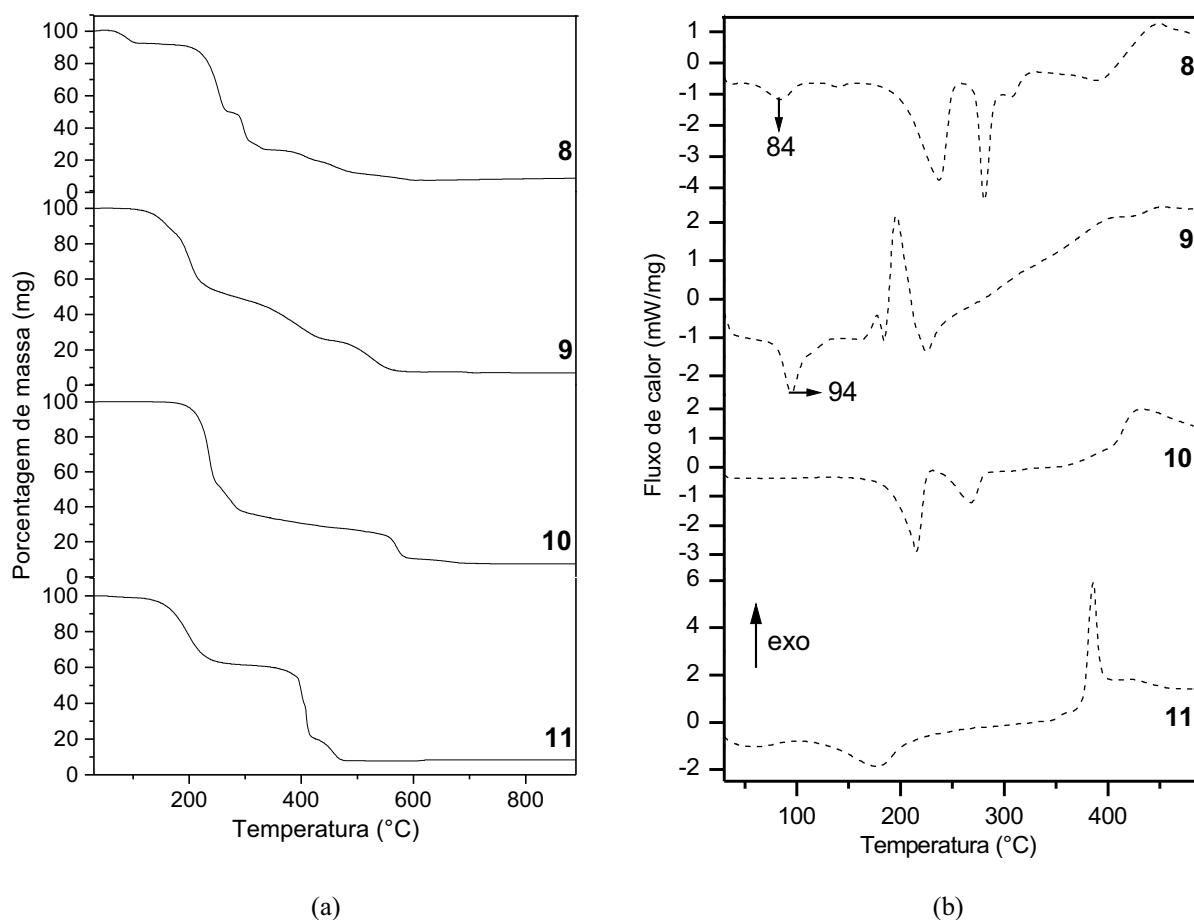


Figura 23 – Curvas TG (a) e DSC (b) para os complexos [NiCl₂(HIPz)₄].C₃H₆O (**3**), [Ni(H₂O)₂(HIPz)₄](NO₃)₂ (**4**), [Ni(NCS)₂(HIPz)₄] (**5**) e [Ni(N₃)₂(HIPz)₄] (**6**) obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL.min⁻¹) e razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹ para as curvas TG, e atmosfera de nitrogênio (100 mL.min⁻¹) e razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹ para as curvas DSC.

Tabela 08 – Resultados obtidos a partir da termooanálise dos compostos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (**5**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (**6**)

Complexo	Etapa	ΔT (°C)	Δm (%)		Picos DSC (°C)		Atribuição
			Obt.	Calc.	Endo	Exo	
3	1	40-98	-6,41	-6,03	84	-	-1 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
	2	98-261	-40,61	-40,26	139, 236	-	-2 HIPz
	3	261-636	-45,09	-45,96	280	-	-2 HIPz; -2Cl ⁻ ; +0,5 O_2
	Resíduo		7,89	7,75		-	
4	1	85-225	-42,55	-42,63	94	177, 195	-2 H_2O ; -2 HIPz
	2	225-376	-19,99	-19,50	-	-	-1 HIPz
	3	376-601	-30,30	-30,86	-	-	-1 HIPz; -2 NO_3^- ; +0,5 O_2
	Resíduo		7,16	7,51			
5	1	136-287	-61,31	-61,21	215, 268	-	-3 HIPz
	2	287-567	-20,22	-20,40	-	-	-1 HIPz
	3	567-634	-8,76	-8,83	-	-	-1 NCS^- ; -1 CN^-
	4	634-705	-2,19	-1,70	-	-	-1 S^{2-} ; +0,5 O_2
	Resíduo		7,52	7,86			
6	1	92-375	-42,26	-42,23	177	-	-2 HIPz
	2	375-448	-42,07	-42,23	-	386	-2 HIPz
	3	448-497	-7,10	-7,41	-	-	-2 N_3^- ; +0,5 O_2
	Resíduo		8,57	8,13			

Conforme observado na Figura 23a e na Tabela 08, o composto **3** se decompõe em três etapas. Na primeira etapa ocorre a perda da molécula de acetona. Na segunda etapa ocorre a perda de dois ligantes pirazólicos. Na última etapa observam-se perdas consecutivas atribuídas a pirólise dos demais ligantes pirazólicos e a perda dos grupos aniônicos, juntamente com um ganho de oxigênio, gerando como resíduo final, óxido de níquel (NiO) (ficha 78-0643) [50], confirmado pelo difratograma da Figura 24. Este difratograma apresentou reflexões 2θ (Int.%) semelhantes às do óxido de níquel: 37,265 (67,5%), 43,298 (99,9%) e 62,896 (43,4%) [50].

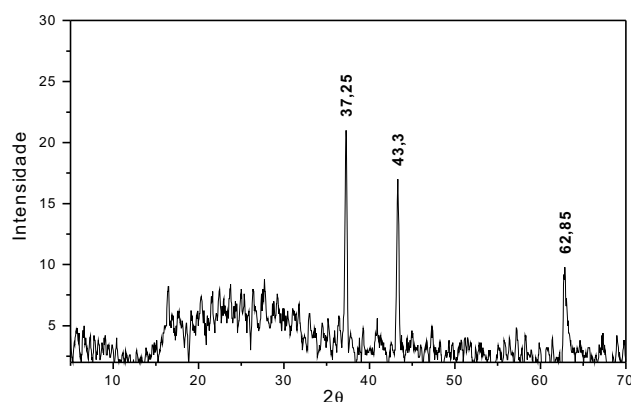


Figura 24 – Difratoograma de raios-X do resíduo da termodecomposição do complexo $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**) identificado como NiO.

O complexo **4** se decompõe em três etapas. Na primeira etapa ocorre a perda de duas moléculas de água e a perda parcial dos ligantes pirazólicos. Na segunda e na terceira etapas ocorre a pirólise dos demais ligantes pirazólicos e a perda dos grupos aniônicos e um ganho de oxigênio, tendo com produto final o óxido de níquel.

Para o complexo **5** observa-se que sua termodecomposição ocorre em quatro etapas, sendo que na primeira e segunda etapas ocorre a maior perda dos ligantes pirazólicos. Na terceira etapa ocorre a pirólise dos demais ligantes pirazólicos e a perda parcial dos grupos aniônicos, com a formação de sulfeto de níquel (NiS) {ficha 77-1624} [50], conforme o difratograma de raios-X apresentado na Figura 25, onde podem ser observadas reflexões 2θ (Int.%) em 29,979 (59,1%), 34,478 (43,2%), 45,674 (99,9%) e 53,228 (42,2%) [50]. Na última etapa ocorre a oxidação do NiS para NiO.

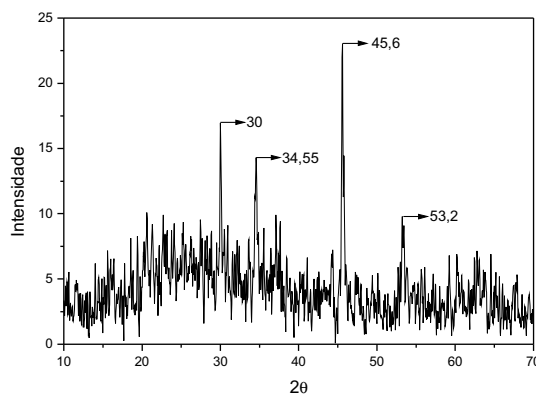


Figura 25 – Difratoograma de raios-X do intermediário, identificado como NiS, da termodecomposição do complexo $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (**5**).

A termodecomposição do composto **6** a óxido de níquel (NiO) ocorre em três etapas. Na primeira e segunda etapas ocorre a perda da maior parte dos ligantes pirazólicos e na última etapa ocorre pirólise dos demais ligantes pirazólicos e a perda dos grupos aniônicos e um ganho de oxigênio, tendo como produto da sua termodecomposição o óxido de níquel.

Na curva DSC do composto **3** (ver Figura 23b), observou-se um evento endotérmico em 84°C associado a perda da molécula de acetona. Para o complexo **4** foi também observada a presença de um evento endotérmico em 94°C, que pode ser associado a perda da molécula de água. Os demais eventos térmicos obtidos nas curvas DSC podem ser atribuídos a decomposição térmica dos complexos **3-6**.

Proposição Estrutural

Analisando os resultados obtidos das análises espectroscópicas e elementares, sugerem-se as estruturas para os compostos **3-6** ilustradas na Figura 26. Para todos os compostos, o átomo de níquel encontra-se em ambiente de coordenação octaédrico, com os sítios axiais ocupados por molécula de água, no caso do complexo catiônico, ou ligantes aniônicos. Os quatro ligantes pirazólicos ocupam as posições equatoriais, adotando deste modo, uma configuração *trans*.

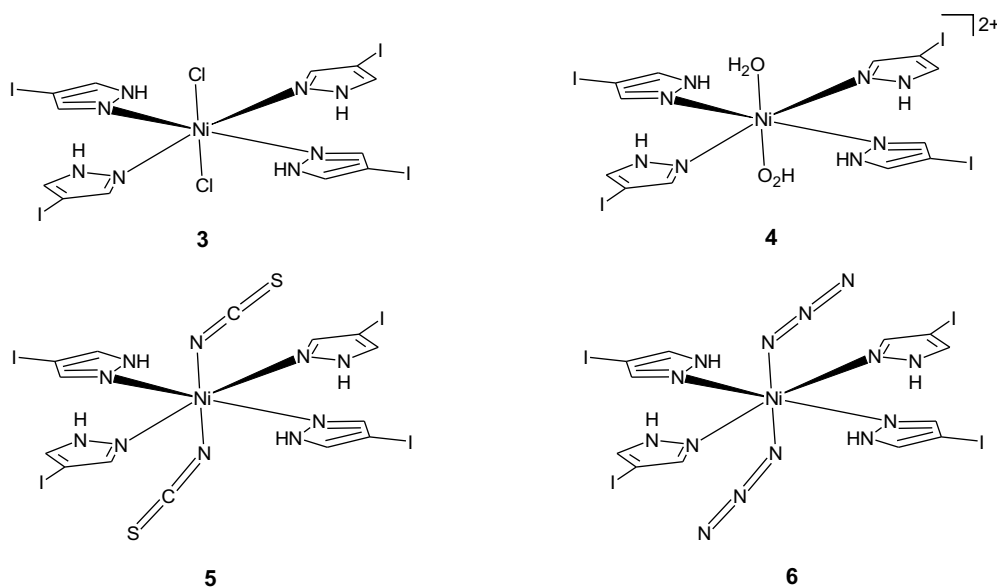


Figura 26 – Estruturas propostas para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (**5**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (**6**).

IV.1.3 – Compostos $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (**7**) e $[\text{Ni}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (**8**)

Espectroscopia Vibracional no IV

A análise dos espectros no IV (Figura 27) dos compostos **7-8** permitiu evidenciar a coordenação do ligante 3,5-dimetil-4-iodopirazol (HdmIPz) através do modo neutro monodentado, pela presença de suas bandas características em 3431-3294 (ν_{NH}), 1554 (ν_{CC}) e 790, 761, 684 (γ_{CH}) cm^{-1} para **7**; 3296 (ν_{NH}), 1560 (ν_{CC}) e 759, 721, 667 (γ_{CH}) cm^{-1} para **8**. No espectro do composto **7** também foi observada uma banda em 2094 cm^{-1} associada ao $\nu_{\text{as}}\text{SCN}$, evidenciando a coordenação terminal do grupo tiocianato pelo átomo de nitrogênio [16]. Para o complexo **8**, o seu espectro foi expandido na região entre 2200-1950 cm^{-1} (Figura 29), onde pode ser observado um desdobramento da banda $\nu_{\text{as}}\text{NNN}$ em 2113 e 2077 cm^{-1} , indicativo de coordenação em ponte do tipo *end-to-end* e *end-on*, respectivamente, para o ligante azida [17].

As principais bandas referentes aos espectros vibracionais na região do IV obtidos para os complexos **7-8** encontram-se na Tabela 09.

Tabela 09 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) no IV referentes aos complexos $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (**7**) e $[\text{Ni}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (**8**)

Composto		Atribuição
7	8	
3296 <i>mF</i>	3323 <i>mF</i>	ν_{NH}
2916	2929 <i>f</i>	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (HdmPz)
-	2113 <i>mF</i> , 2077 <i>F</i>	$\nu_{\text{as}}\text{NNN}$
2094 <i>F</i>	-	$\nu_{\text{as}}\text{NCS}$
1560 <i>mf</i>	1583 <i>m</i>	Φ (Respiração do anel)
1361 <i>F</i>	1392, 1332 <i>F</i>	ν_{ONO}
1259 <i>mf</i>	-	$\beta_{\text{CH}} + \nu_{\text{anel}} + \beta_{\text{NH}}$
1130 <i>mF</i>	1155 <i>f</i>	$\nu_{\text{anel}} + \beta_{\text{CH}} + \beta_{\text{NH}}$
1053 <i>F</i>	1041 <i>mf</i>	β_{CH}
945 <i>mf</i>	-	β_{anel}
775 <i>F</i> , 698 <i>mf</i>	806 <i>m</i> , 698 <i>mf</i>	$\gamma_{\text{CH}} + \gamma_{\text{NH}}$
598 <i>m</i>	603 <i>f</i>	$\gamma_{\text{anel}} + \gamma_{\text{NH}}$

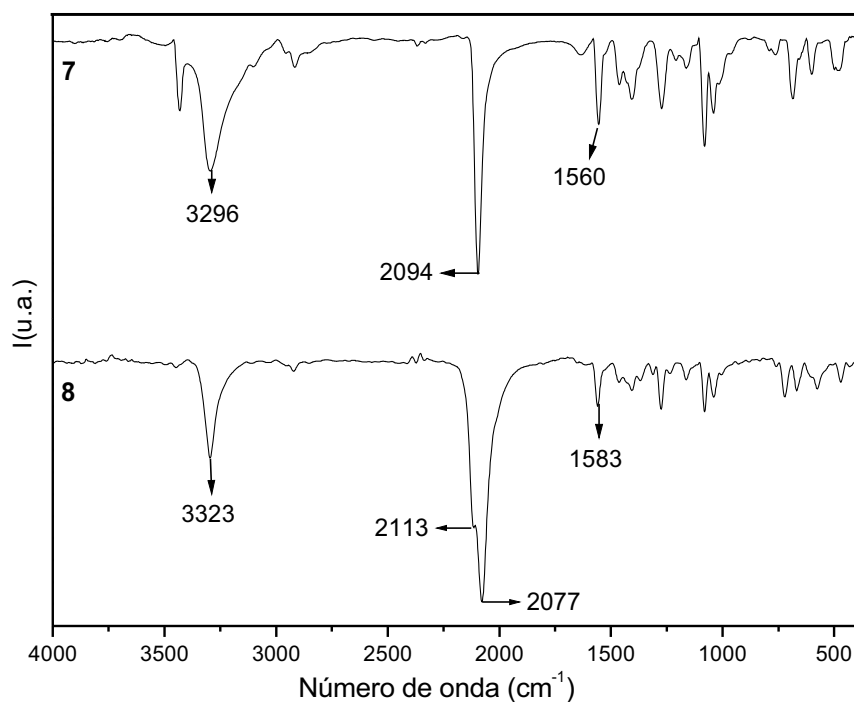


Figura 27 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (**7**) e $[\text{Ni}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (**8**), em pastilha de KBr.

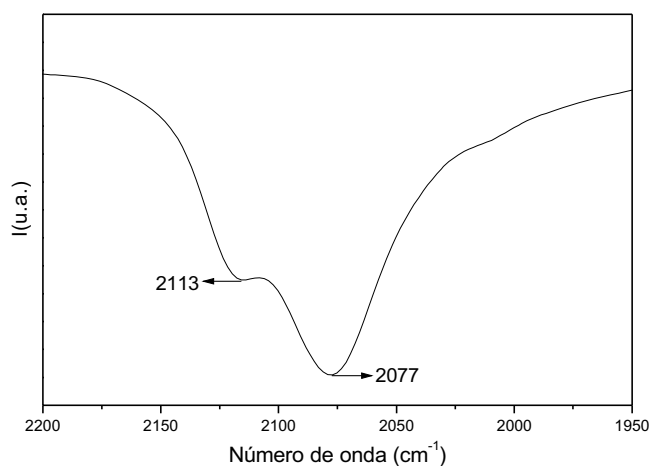


Figura 29 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo $[\text{Ni}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (**8**) expandido na região entre 2200-1950 cm⁻¹, em pastilha de KBr.

Espectroscopia Eletrônica no UV-Vis

O composto **7** possui no estado sólido coloração azul claro e seu espectro eletrônico revela que ele apresenta geometria de coordenação aproximadamente octaédrica. O espectro do complexo **7** está ilustrado na Figura 30 e foi obtido em etanol. Neste espectro, pode ser observada uma banda intensa em 242 nm, atribuída a uma transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante 3,5-dimetil-4-iodopirazol, deslocada daquela observada no espectro do ligante livre (227 nm) por efeito de coordenação [49].

Na região entre 350-1100 nm (Figura 30b), podem ser observadas uma banda em 393 nm, uma banda larga em 662 nm e uma outra banda em 1025 nm, que podem ser atribuídas às transições de campo ligante $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (P), $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (F) e $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ (F), respectivamente, características de sistemas de Ni(II) octaédricos [48].

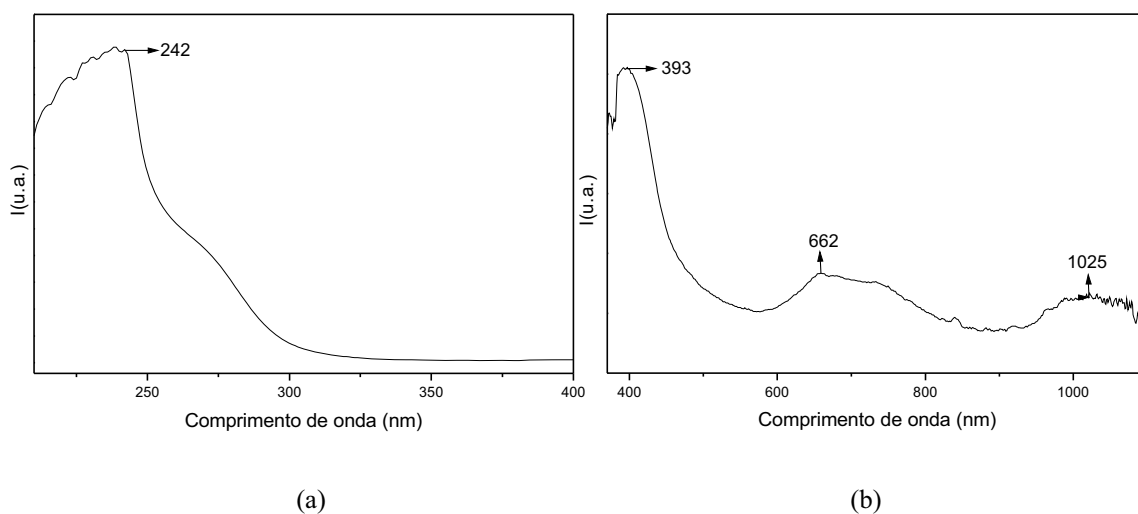


Figura 30 – Espectro eletrônico na região do UV para o composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (**7**) (a); região do VIS e IV próximo (b), em etanol.

Para o composto **8**, não foi possível obter seu espectro eletrônico, pois ele é insolúvel nos solventes comumente utilizados, o que corrobora com sua natureza polimérica.

Proposição Estrutural

Analisando os resultados das análises espectroscópicas e elementares, sugere-se as seguintes estruturas para os compostos **7-8** (Figura 31). Para o complexo **7**, o íon níquel (II)

encontra-se ligado a dois átomos de nitrogênio do tiocianato na posição axial, enquanto que os quatros ligantes pirazólicos ocupam as posições equatoriais, adotando deste modo, uma configuração *trans*. Para o complexo **8**, é esperada uma estrutura polimérica, onde íons níquel(II) são conectados por grupos azida em ponte, do tipo *end-to-end* e *end-on* intercaladas, enquanto que os ligantes pirazólicos ocupam os sítios axiais de coordenação.

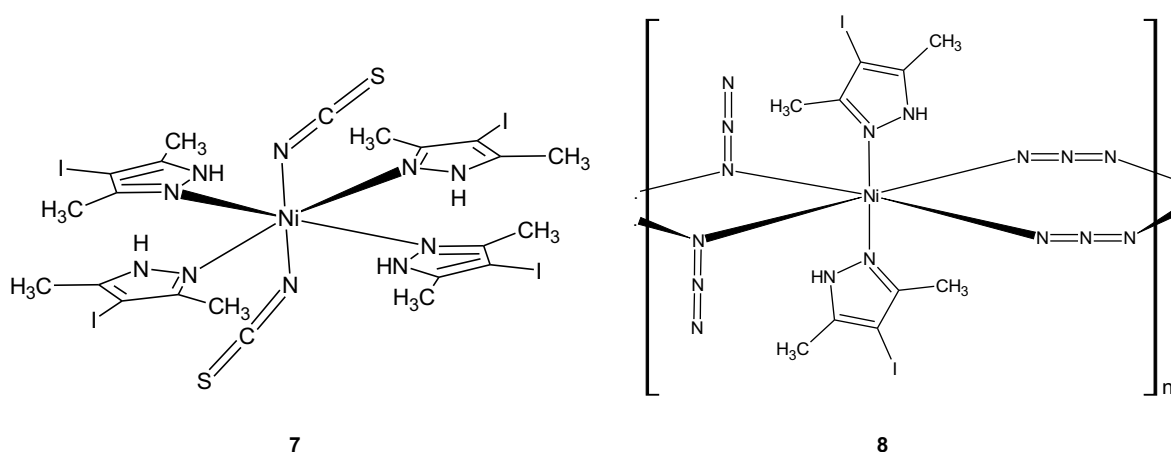


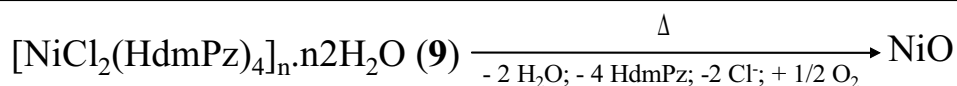
Figura 31 – Estruturas propostas para os complexos $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (**7**) e $[\text{Ni}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (**8**).

IV.2 – Estudo do comportamento térmico dos complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**) e $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**10**) e Formação dos compostos $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) e $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**) via reação de estado sólido

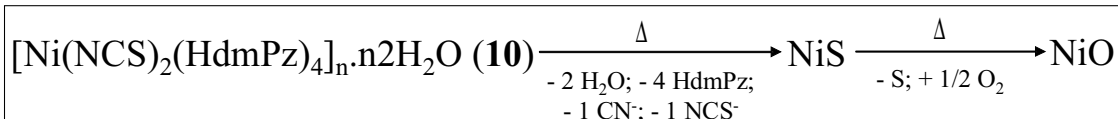
Análise Térmica

As curvas TG/DTA para os complexos **9** e **10** estão ilustradas na Figura 32. A Tabela 10 apresenta os resultados e atribuições de cada etapa da decomposição térmica observados para os compostos. As curvas TG/DTA destes compostos apresentaram um perfil de termodegradação similar, onde foi observada primeiramente a eliminação dos ligantes pirazólicos, seguida da perda dos grupos aniônicos, junto com um ganho de O_2 , conduzindo à formação do resíduo NiO {ficha 78-0643} [50] (Esquema 01), caracterizado por difratometria de raios-X (ver Figura 24). No entanto, as curvas TG/DTA do isotiocianato-complexo **10** indicou a formação de NiS após a perda dos ligantes (ficha 77-1624) [50], o que

posteriormente foi verificado por difratometria de raios-X do resíduo obtido a partir da isoterma (600°C) deste composto (ver Figura 25). A última etapa é caracterizada pela oxidação de NiS a NiO [50], conforme representado pelo Esquema 02.



Esquema 01



Esquema 02

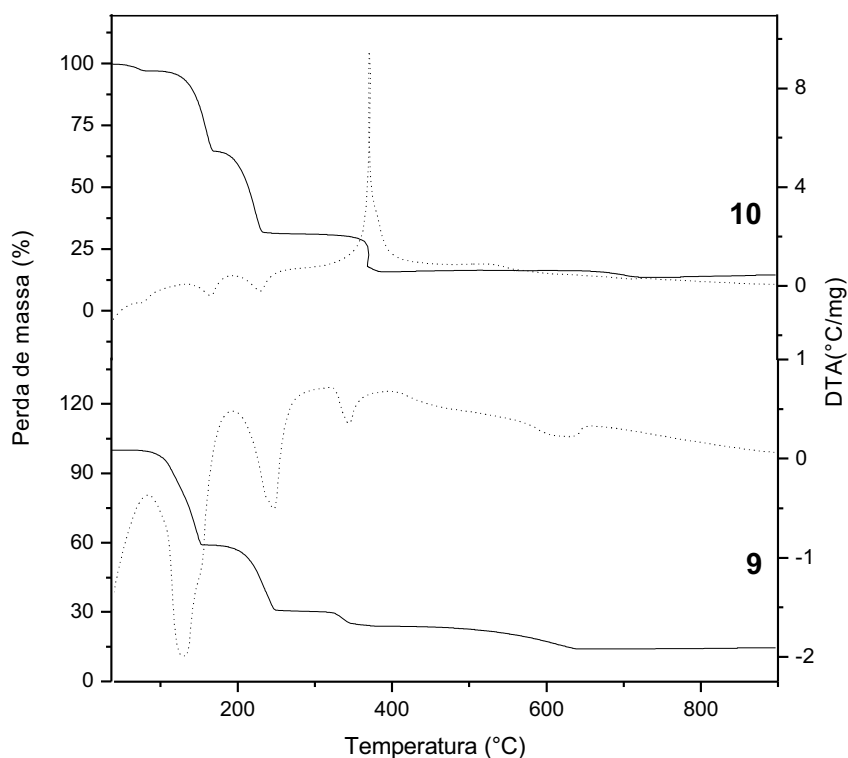


Figura 32 – Curvas (—)TG/(...)DTA para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (9) e $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (10) obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético (150 mL.min⁻¹) e razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹.

Tabela 10 – Resultados obtidos a partir da termoanálise dos compostos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**) e $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**10**)

Complexo	Etapa	ΔT (°C)	Δm (%)		Picos DTA (°C)		Perdas
			Obt.	Calc.	Endo	Exo	
9	1	70-180	-41,25	-41,50	131	-	-2 H ₂ O, 2 HdmPz
	2	180-408	-34,86	-34,95	247, 344	-	-2 HdmPz
	3	408-800	-9,81	-9,98	-	-	-2 Cl ⁻ , +0,50 O ₂
	Resíduo		14,08	13,57			
10	1	40-93	-3,01	-3,03	80	-	-1 H ₂ O
	2	93-176	-32,70	-35,32	165	-	-1 H ₂ O, 2 HdmPz
	3	176-292	-33,70	-32,29	230	-	-2 HdmPz
	4	292-505	-15,19	-14,12	-	371	-1 NCS ⁻ , -1 CN ⁻
	5	505-750	-2,26	-2,70	-	-	-1 S ²⁻ , +0,50 O ₂
	Resíduo		13,14	12,54			

Conforme observado na Figura 32 e na Tabela 10, o composto **9** se decompõe em três etapas. Na primeira etapa ocorre a perda de duas moléculas de água e dois ligantes pirazólicos. Na segunda etapa observa-se perdas consecutivas atribuídas a pirólise dos demais ligantes pirazólicos. Na última etapa ocorre a decomposição dos ligantes aniônicos e um ganho de oxigênio, tendo como produto da sua termodecomposição o óxido de níquel (NiO), confirmado pelo difratograma da Figura 24.

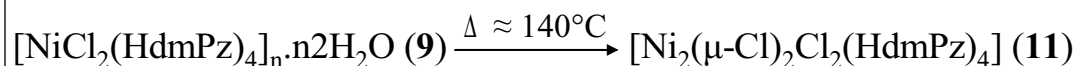
Para o complexo **10**, observa-se que sua decomposição ocorre em 5 etapas, sendo que na primeira e segunda etapas ocorrem a perda de duas moléculas de água e dois ligantes pirazólicos. Na terceira etapa ocorre a pirólise dos demais ligantes pirazólicos e na etapa seguinte observou-se a formação do sulfeto de níquel (NiS) conforme o difratograma de raios X apresentado na Figura 25. Na última etapa ocorre a oxidação do NiS para NiO.

Formação de $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) e $[\text{Ni}(\mu\text{-1,3-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**) via reação de estado sólido

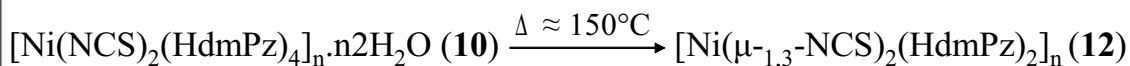
A partir da análise das curvas TG/DTA dos complexos **9-10** e das atribuições propostas na Tabela 10, foram realizadas decomposições parciais desses compostos (até

140-150°C), que conduziram à obtenção dos compostos **11** e **12**, respectivamente (ver Esquemas 03 e 04).

A caracterização do complexo dimérico $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) será apresentada a seguir, no item IV.3 desta Tese.



Esquema 03



Esquema 04

Essa rota sintética permitiu a obtenção de espécies de maior nuclearidade, uma vez que o rearranjo estrutural, induzido pelo aquecimento, conduziu a modos de coordenação em ponte entre os centros metálicos para os ligantes cloro e tiocianato.

IV.3 – Estudo do comportamento vapocrômico de $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (11**)**

Como já mencionado na Introdução deste trabalho, compostos vapocrômicos são aqueles que apresentam mudança de cor acentuada e reversível, na região do visível, após interação com substância voláteis.

A espécie **11**, quando exposta a um ambiente saturado de água destilada, amônia ou piridina, muda sua coloração de amarelo para azul claro, lilás e azul, respectivamente (ver Figura 33). Deste modo, para melhor compreender o comportamento vapocrômico deste composto foi realizado um estudo usando as técnicas de análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise térmica e reflectância difusa na região do UV-Vis do complexo **11**, antes e após exposição aos vapores.



Figura 33 – Complexo $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) antes (a) e depois da exposição em ambiente saturado de água destilada (b), amônia (c) e piridina (d).

Espectroscopia Vibracional no IV

A coordenação do 3,5-dimetilpirazol (HdmPz) neutro monodentado em complexos pode ser evidenciada pela espectroscopia vibracional no IV através do deslocamento da banda ν_{NH} para frequências mais baixas ($3300\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) em relação ao ligante livre ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$) [51-5], enquanto o íon 3,5-dimetilpirazolato pode ser distinguido do 3,5-dimetilpirazol neutro devido à ausência da banda atribuída ao estiramento ν_{NH} .

Com a análise dos espectros vibracionais na região do IV para o precursor $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**9**) e para os complexos $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**) (Figura 34), pode-se evidenciar a coordenação do ligante HdmPz de forma neutra monodentada para todos os complexos devido à presença de bandas em $3304\text{-}3203$ (ν_{NH}), $1577\text{-}1569$ (ν_{CC}) e $790\text{-}690$ (γ_{CH}) cm^{-1} . Além disso, também foi observado que o espectro do composto **11ag** apresenta um alargamento da banda na região entre $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OH}) e a presença de duas bandas de média intensidade em 1622 cm^{-1} (δ_{HOH}) e 521 cm^{-1} (ρ_{wHOH}), confirmando a coordenação da água [18].

No espectro vibracional do complexo **11am**, observa-se, ainda, bandas em 3354 (ν_{NH}), 1596 (δ_{asHNNH}), 1176 (δ_{sHNNH}) e 684 cm^{-1} (ρ_{rNH_3}), evidenciando a presença de amônia coordenada neste composto. A coordenação da amônia em complexos pode ser evidenciada pela espectroscopia vibracional no IV através do deslocamento da banda ν_{NH} para frequências mais baixas ($3350\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$) em relação ao ligante livre ($\sim 3450\text{ cm}^{-1}$) e pela presença de uma banda em $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ (ρ_{rNH_3}) que não aparece no ligante livre [53].

Para o composto **11py**, a presença de piridina coordenada também pode ser diagnosticada pela espectroscopia vibracional no IV através do deslocamento das bandas

{1598 (ν_{CC}), 627 (deformação do anel no plano) e 430 (deformação do anel fora do plano)} para frequências mais altas em relação ao ligante livre (1578, 601 e 403 cm^{-1}) [54], conforme observado na Figura 34.

As principais bandas referentes aos espectros vibracionais na região do IV obtidos para os complexos **9**, **11-11py** encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) no IV referentes aos complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_{\text{n}} \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**)

Composto					Atribuição
9	11	11ag	11am	11py	
3304-3242 <i>F</i>	3251 <i>F</i>	3215 <i>F</i>	3354-3205 <i>F</i>	3203 <i>F</i>	ν_{NH}
-	2925 <i>f</i>	2931 <i>mf</i> , 2870 <i>f</i>	2928 <i>mf</i> , 2872 <i>mf</i>	-	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
-	-	1622 <i>mf</i>	-	-	δHOH
-	-	-	-	1598 <i>mF</i>	ν_{CC} (piridina)
-	-	-	1596 <i>m</i>	-	$\delta_{\text{as}}\text{HNNH}$ (NH_3)
1577 <i>mf</i>	1570 <i>m</i>	1576 <i>m</i>	1577 <i>m</i>	1575 <i>m</i>	Φ (Respiração do anel)
1465 <i>f</i>	1463 <i>mf</i>	1473 <i>mf</i>	1483 <i>mf</i>	1483 <i>mF</i>	$\nu_{\text{anel}} + \beta\text{NH} + \beta\text{CH}$
1423 <i>f</i>	1415 <i>mf</i>	1419 <i>m</i>	1419 <i>mf</i>	1445 <i>mF</i>	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
-					$\nu_{\text{anel}} + \beta_{\text{anel}} + \beta\text{NH}$
-					$\nu_{\text{anel}} + \beta\text{CH} + \beta\text{NH}$
1298 <i>f</i>	1273 <i>m</i> , 1230 <i>mf</i>	1292 <i>m</i> , 1244 <i>f</i>	1301 <i>mf</i>	1303 <i>mf</i> , 1217 <i>m</i>	$\beta\text{CH} + \nu_{\text{anel}} + \beta\text{NH}$
-	-	-	1176 <i>F</i>	-	$\delta_{\text{s}}\text{HNNH}$ (NH_3)
1157 <i>f</i>	1176 <i>mf</i> , 1151 <i>mf</i>	1155 <i>mf</i>	-	1151 <i>m</i>	$\nu_{\text{anel}} + \beta\text{CH} + \beta\text{NH}$
1037 <i>f</i>	1034 <i>mf</i>	1034 <i>mf</i>	1026 <i>mf</i>	1072 <i>m</i> , 1034 <i>m</i>	βCH
-				1009 <i>mF</i>	β_{anel}
790 <i>m</i> , 704 <i>f</i>	790 <i>mf</i> , 688 <i>f</i>	789 <i>m</i> , 700 <i>m</i>	854 <i>f</i> , 783 <i>mf</i>	852 <i>mf</i> , 783 <i>mf</i> , 758 <i>m</i> , 696 <i>F</i>	$\gamma\text{CH} + \gamma\text{NH}$
-	-	-	685 <i>mF</i>	-	$\rho_{\text{r}}\text{NH}_3$
-	-	-	-	627 <i>mf</i>	β_{anel} (piridina)
-	609 <i>f</i>	615 <i>mf</i>	-	-	$\gamma_{\text{anel}} + \gamma\text{NH}$
-	-	521 <i>mf</i>	-	-	$\text{P}_{\text{w}}\text{HOH}$
-	-	-	-	430 <i>mf</i>	γ_{anel} (piridina)
222	206	-	-	-	ν_{NiCl}

ν_{as} = estiramento assimétrico, ν_{s} = estiramento simétrico, δ = deformação angular no plano, Φ = respiração do anel, β = deformação no plano, δ_{as} = deformação assimétrica, δ_{s} = deformação simétrica, γ = deformação fora do plano. Intensidades: *F* = forte, *mF* = média-forte, *m* = média, *mf* = média-fraca, *f* = fraca

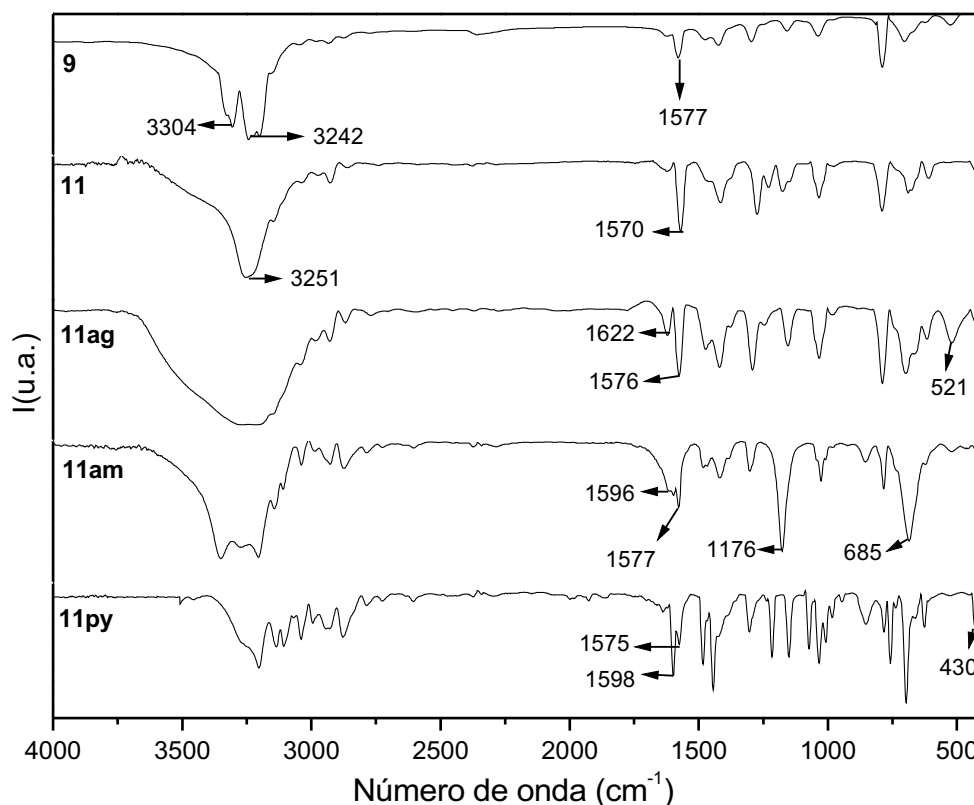


Figura 34 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**), em pastilhas de KBr.

Em relação à coordenação do íon cloro, foi necessário obter espectros no IV a baixa frequência (Figura 35), pois a banda associada ao estiramento Ni-Cl apenas é observada nesta região [18, 55]. Na literatura, foi descrito que compostos de níquel (II) contendo o ligante cloro coordenado terminalmente ($\nu\text{Ni-Cl}$), apresentam frequências mais altas ($260\text{-}245\text{ cm}^{-1}$) do que as observadas para a coordenação em ponte ($218\text{-}198\text{ cm}^{-1}$) [55]. Na Figura 35, encontram-se os espectros vibracionais na região do infravermelho distante para o ligante livre HdmPz e para os complexos **9** e **11**, onde foi observada uma banda de absorção em 222 cm^{-1} , referente ao modo vibracional $\nu\text{Ni-Cl}$ para **9**, enquanto que para **11** esta banda é deslocada para 206 cm^{-1} . A partir dos valores observados e comparados com os da literatura, pode-se propor a coordenação terminal do íon cloro para o complexo **9**, enquanto que para o composto **11** a coordenação em ponte (206 cm^{-1}) e terminal (256 cm^{-1}) são sugeridas.

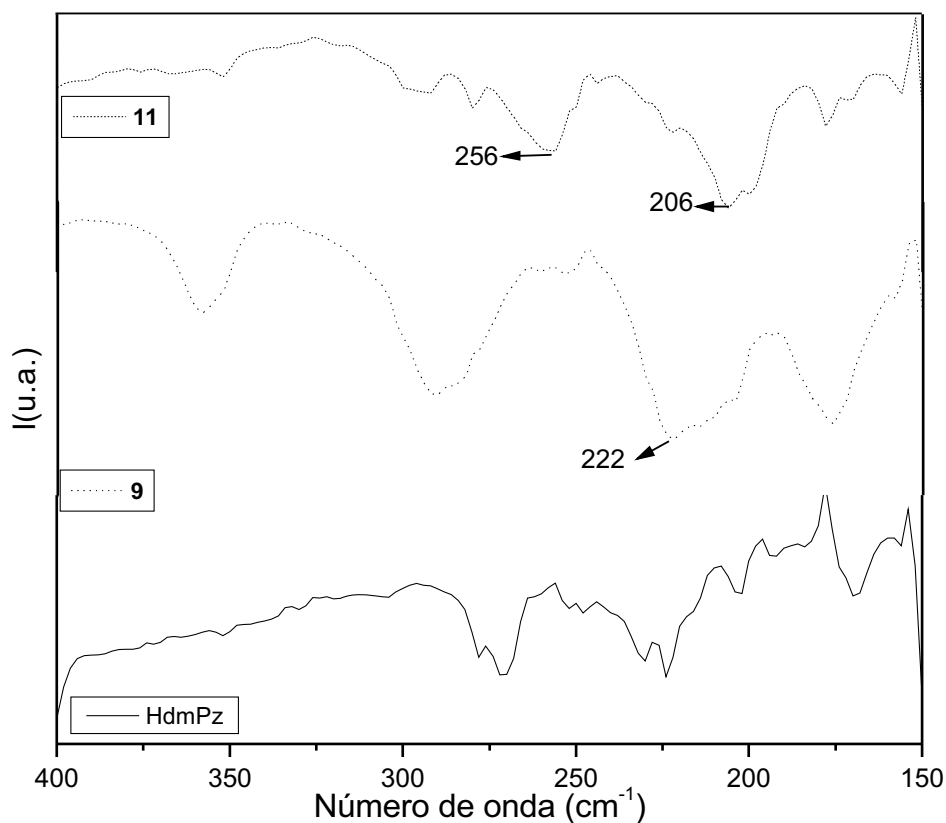


Figura 35 – Espectros vibracionais na região do IV de 700-150 cm^{-1} para o ligante HdmPz e para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**) e $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), em pastilha de CsI.

Espectroscopia de Reflectância Difusa

A investigação do comportamento vapocrômico do composto **11** prosseguiu com a obtenção dos espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis.

Os compostos **9**, **11ag**, **11am** e **11py** possuem no estado sólido cor azul, azul claro, lilás e azul, respectivamente. Os seus espectros eletrônicos evidenciam geometrias de coordenação aproximadamente octaédricas. Os espectros de reflectância difusa desses compostos estão ilustrados na Figura 36. As bandas observadas e suas atribuições estão contidas na Tabela 12. Nestes espectros, podem ser observadas bandas em 355-392 e 588-722 nm, que podem ser atribuídas às transições de campo ligante ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ e ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$, respectivamente, características de sistemas de Ni(II) aproximadamente octaédricos [48].

O composto **11** apresenta cor amarela típica de complexos de Ni(II) pentacoordenados. No seu espectro de reflectância difusa (ver Figura 37), foram observadas bandas em 437 e 749-833 nm, que podem ser atribuídas às transições de campo ligante ${}^3E' \rightarrow {}^3E''$ e ${}^3E' \rightarrow {}^3A_1''$, respectivamente, características de compostos de níquel (II) de geometria de coordenação bipirâmide trigonal [56].

Tabela 12 – Dados e atribuições das bandas observadas nos espectros de reflectância difusa para os compostos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**)

Complexo	λ (nm)	
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P)	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F)
9	392	722
11ag	380	636
11am	355	588
11py	386	626

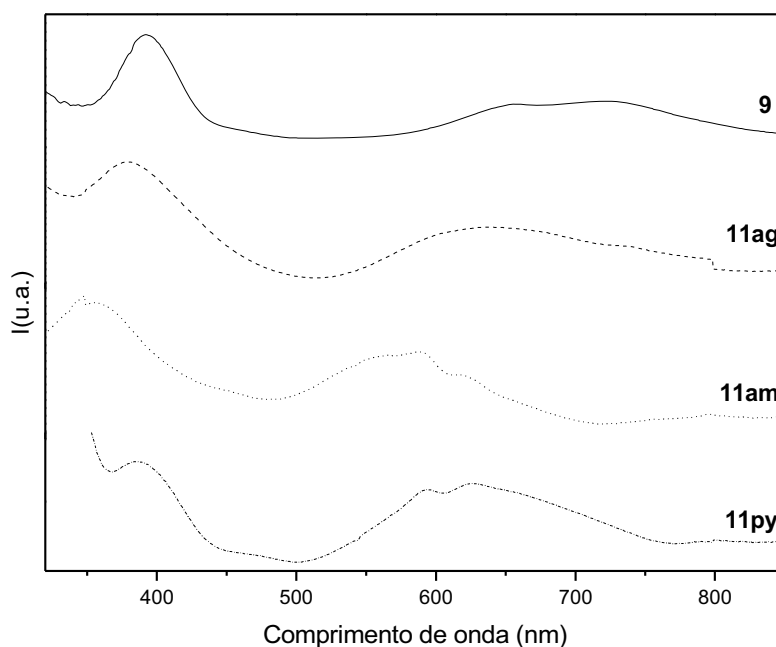


Figura 36 – Espectros de reflectância difusa para os compostos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**).

Ensaio de Vapocromismo

Para investigar o comportamento vapocrômico do composto **11**, foram obtidos espectros de reflectância para este complexo, em intervalos de 10 minutos, em ambiente saturado de água para realizar um estudo mais detalhado sobre a influência deste solvente na mudança de coloração de amarelo (**11**) para azul (**11ag**) (ver Figura 37).

A partir dos espectros de reflectância difusa obtidos para o complexo **11** na exposição em ambiente saturado de água, observou-se que após 20-30 minutos, o composto começa a apresentar mudanças significativas em seu espectro eletrônico, com o aparecimento de uma banda em 380 nm, próxima à banda observada originalmente em 437 nm. Depois de cerca de 1 hora, pode-se observar a semelhança entre o espectro registrado e aquele obtido para a espécie azul (**11ag**) (ver Figura 36).

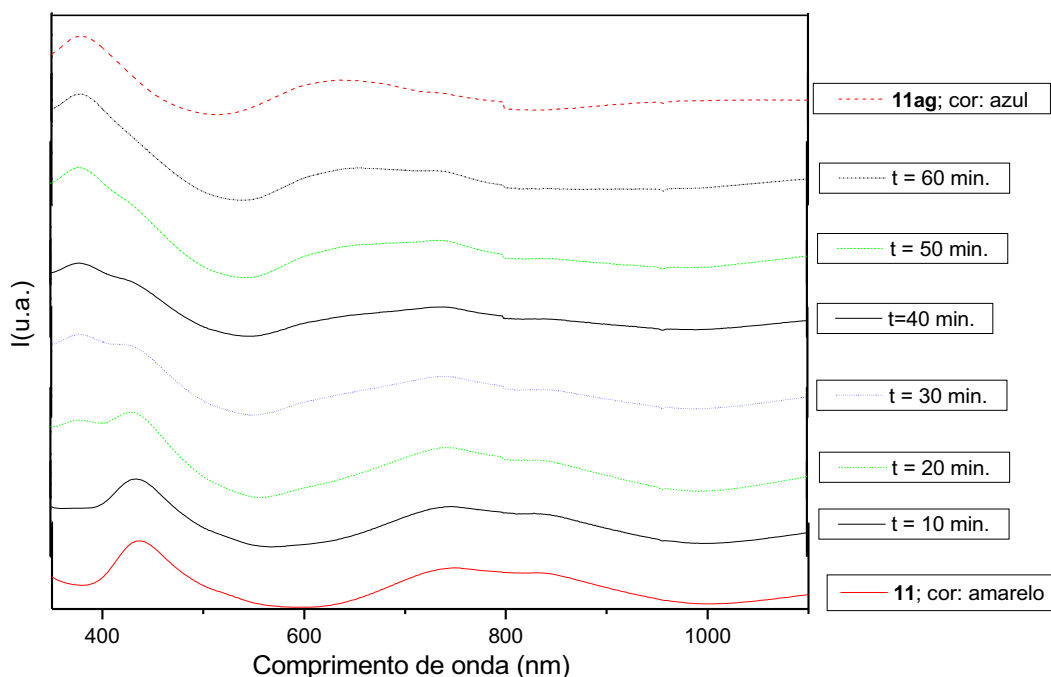


Figura 37 – Espectros eletrônicos de reflectância difusa para o complexo $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) exposto à ambiente saturado de água destilada, registrados em intervalos de 10 minutos.

A partir deste estudo, foi possível verificar o comportamento vapocrômico de **11**, cujo mecanismo deve envolver modificação de sua esfera de coordenação (ver a seguir).

Também foram realizados experimentos para observar a eventual reversibilidade do vapocromismo observado para o composto **11**. Sendo assim, os compostos **11ag**, **11am** e **11py** quando tratados a uma temperatura de 140°C, mudam sua coloração de azul claro, lilás e azul para amarela, o que evidencia a reversibilidade do comportamento vapocrômico de **11**.

Análise Térmica

As curvas TG e DSC para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**) estão ilustradas nas Figuras 38a e 38b, respectivamente. A Tabela 13 apresenta os resultados e atribuição de cada etapa de decomposição térmica observada para estes compostos. As curvas TG dos compostos **11ag-11py** apresentaram um perfil de decomposição similar, uma vez que foi observado primeiramente a eliminação de água, amônia e piridina, respectivamente. Na segunda etapa ocorre a perda dos ligantes pirazólicos, seguida da perda dos grupos aniônicos, juntamente com um ganho de O_2 , conduzindo à formação do resíduo NiO (ficha 78-0643) [50].

O composto **11**, como era esperado, apresenta um perfil de decomposição térmica distinto, pois ao contrário dos demais complexos que iniciam a decomposição entre 40-90°C, este composto somente se degrada acima de 200°C, como pode ser observado nas curvas TG (Figura 38a).

Analisando as curvas DSC (Figura 38b), pode-se observar a saída das moléculas de “solvente” indicadas pelos eventos endotérmicos em 75 e 115°C (água) para **11ag**, 110°C (amônia) para **11am**, 89 e 142°C (piridina) para **11py**. Para o composto **9**, este evento endotérmico (131°C) está associado a saída de água de cristalização presente neste complexo.

Em relação ao composto **11**, pode-se observar um evento endotérmico em 257°C, que está associado ao início da decomposição térmica deste complexo, que pode também ser observada pela curva TG.

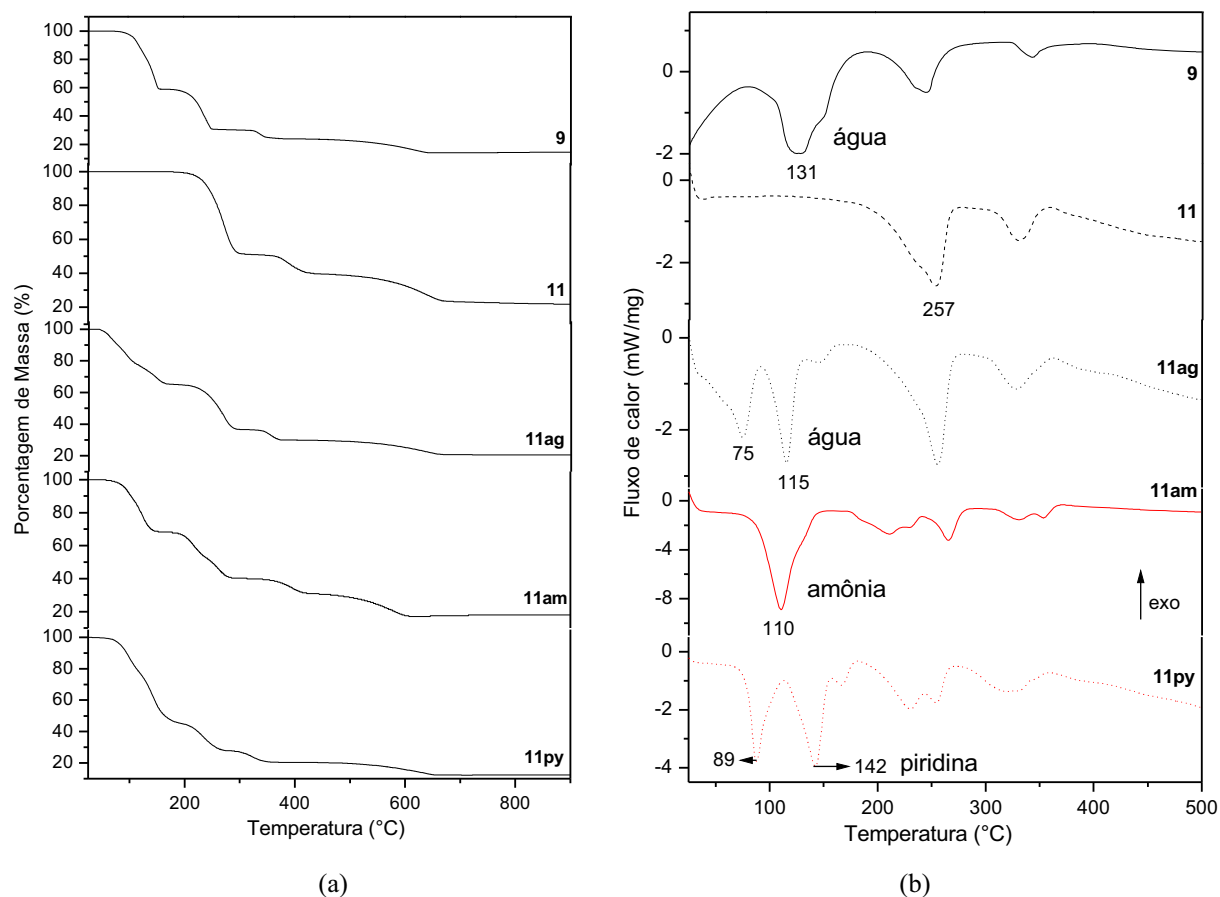


Figura 38 – Curvas TG (a) e DSC (b) para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**) obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ para as curvas TG, e atmosfera de nitrogênio ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ para as curvas DSC.

Tabela 13 – Resultados obtidos a partir da termoanálise dos compostos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**)

Complexo	Etapa	ΔT (°C)	Δm (%)		Picos DSC (°C)		Atribuição
			Obt.	Calc.	Endo	Exo	
9	1	90-180	-41,25	-41,50	131	-	-2 H ₂ O; -2 HdmPZ
	2	180-408	-34,86	-34,95	247, 344	-	-2 HdmPz
	3	408-800	-9,81	-9,98	-	-	-2 Cl ⁻ ; +0,50 O ₂
	Resíduo		14,08	13,57			
11	1	200-417	-59,74	-59,21	257, 330	-	-2 HdmPZ
	2	417-700	-16,87	-17,59	-	-	-2Cl ⁻ ; +1/2 O ₂
	Resíduo		23,39	23,10			
11ag	1	40-215	-36,38	-36,93	75, 115, 146	-	-2 H ₂ O; -1 HdmPz
	2	215-308	-27,11	-26,86	256	-	-1 HdmPz
	3	308-680	-15,85	-15,34	328	-	-2 Cl ⁻ ; +0,25 O ₂
	Resíduo		20,66	20,87			
11am	1	50-144	-30,85	-30,34	110	-	-4 H ₂ O; -4 NH ₃
	2	144-506	-40,80	-41,61	210, 228, 266, 330, 354	-	-2 HdmPz
	3	506-636	-11,81	-11,89	-	-	-2 Cl ⁻ ; +0,5 O ₂
	Resíduo		16,54	16,16			
11py	1	50-168	-50,93	-50,90	89, 142, 166	-	-1 H ₂ O; -4 C ₅ H ₅ N
	2	168-480	-29,07	-29,30	230, 255, 322	-	-2 HdmPz
	3	480-666	-8,24	-8,42	-	-	-2 Cl ⁻ ; +0,5 O ₂
	Resíduo		11,76	11,38		-	

Conforme observado na Figura 38a e descrito na Tabela 13, o complexo **9** se decompõe em três etapas. Na primeira etapa ocorre a perda de duas moléculas de água e dois ligantes pirazólicos. Na segunda etapa observam-se perdas consecutivas atribuídas a pirólise dos demais ligantes pirazólicos. Na terceira etapa ocorre a saída dos ligantes aniônicos e um ganho de oxigênio, levando à formação de óxido de níquel (NiO).

Já o composto **11** se decompõe em duas etapas. Na primeira observam-se perdas consecutivas atribuídas a pirólise dos ligantes pirazólicos. Na última etapa ocorre a liberação dos ligantes aniônicos e um ganho de oxigênio, tendo como produto final da sua termodecomposição o NiO.

Para os complexos **11ag-11py** observa-se a ocorrência de decomposições em 3 etapas, sendo que na primeira etapa ocorrem as saídas das moléculas de água, amônia e piridina, respectivamente. Na segunda etapa observam-se perdas consecutivas atribuídas a pirólise dos ligantes pirazólicos. Na última etapa ocorre a liberação dos ligantes aniônicos e um ganho de oxigênio, tendo também como produtos das suas termodecomposições o óxido de níquel (II).

Deve-se destacar que os experimentos de análise térmica realizados nesta parte do trabalho consistiram em uma ferramenta valiosa na caracterização destes compostos, uma vez que observando as curvas DSC de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**) (ver Figura 38b) foi possível observar claramente a saída das moléculas de água, amônia e piridina, respectivamente, presentes nas esferas de coordenação destes complexos.

Proposta de Explicação para o Vapocromismo

A partir dos resultados obtidos desses experimentos, pode-se propor que no precursor $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**), o átomo de níquel encontra-se ligado a dois átomos de cloro na posição axial, enquanto que os quatros ligantes pirazólicos ocupam as posições equatoriais, adotando deste modo, uma configuração *trans*. (ver Figura 39).

Na reação de estado sólido, esse composto dá origem ao dímero $[\text{Ni}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), cuja estrutura pentacoordenada foi proposta com base na espécie $[\text{Ni}(\text{dae})\text{Cl}_2]_2$ [57] (ver Figura 40 a seguir).

Essa espécie dinuclear (**11**) sofre alterações em sua esfera de coordenação, por efeito de vapocromismo, levando à formação dos compostos hexacoordenados **11ag**, **11am** e **11py**, cujas estruturas, estão, também, propostas na Figura 39.

Importante mencionar que foi observada experimentalmente nesse trabalho a reversibilidade do fenômeno de vapocromismo exibido pelo dímero **11**.

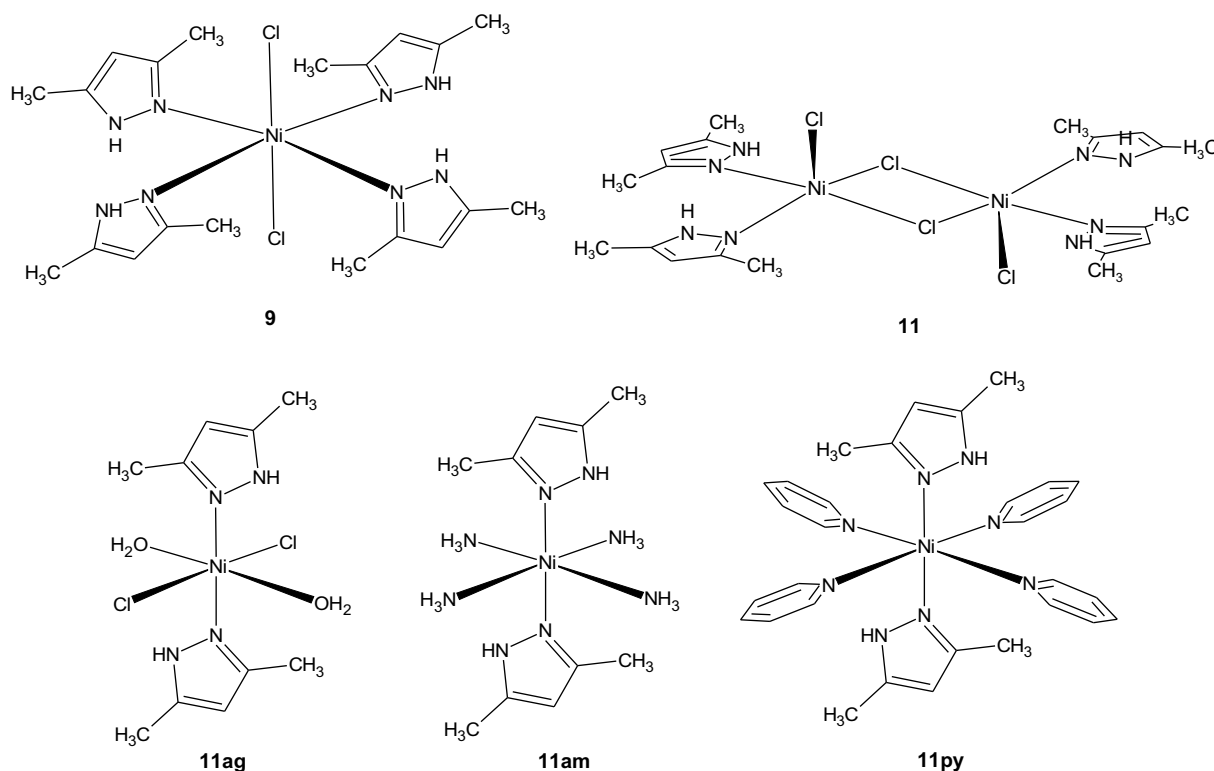


Figura 39 – Estruturas propostas para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**).

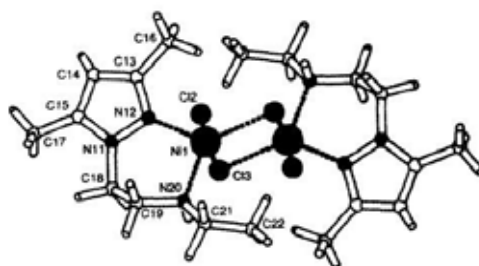


Figura 40 – Estrutura molecular para o complexo $[\text{Ni}(\text{dae})\text{Cl}_2]_2$ [57].

IV.4 – Aplicação da Teoria do Campo Cristalino para complexos pirazólicos octaédricos de níquel(II)

Segundo o diagrama de Tanabe-Sugano para sistemas eletrônicos d^8 de geometria octaédrica, apresentado na Figura 41, são esperadas três transições de campo ligante, permitidas por spin, para complexos de Ni(II): ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ (F), ν_1 ; ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (F), ν_2 e ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (P), ν_3 . De um modo geral, essas bandas $d-d$ são observadas nos espectros eletrônicos de

complexos de Ni(II) nas regiões espectrais 857-1287, 573-724 e 343-416 nm, respectivamente [58].

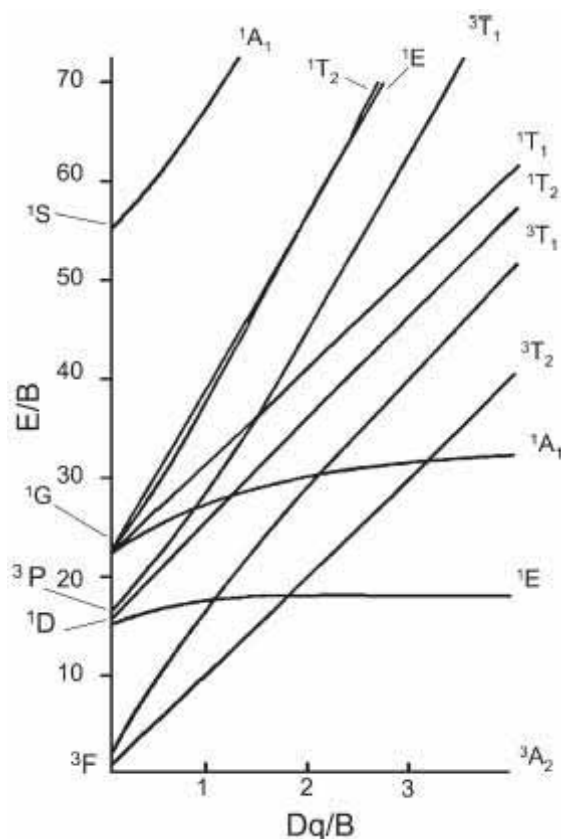


Figura 41 – Diagrama de energia de Tanabe-Sugano para sistemas d^8 octaédricos [58].

A partir da diferença de energia entre o nível $^3T_{2g}$ e o fundamental $^3A_{2g}$, estima-se que a energia da transição ν_1 seja correspondente ao valor do desdobramento do campo cristalino, $10Dq$ [48]. No entanto, como o limite de detecção do equipamento usado neste trabalho é 1100 nm, não foi possível, para a grande maioria dos complexos, determinar o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção da banda ν_1 . Sendo assim, $10Dq$ e o parâmetro de Racah B , que mede a repulsão intereletrônica dos complexos, foram calculados segundo modelo proposto por Gushikem [58].

Para se calcular esses parâmetros, foi necessário inicialmente a construção de um gráfico de ν_3/ν_2 versus Dq/B , onde foram atribuídos valores entre 0,80-1,40 para a razão Dq/B , conforme observado na Figura 42.

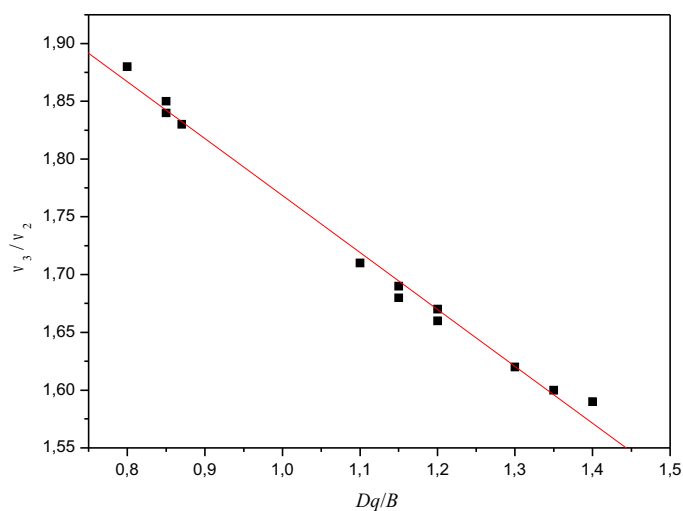


Figura 42 – Variação da razão ν_3/ν_2 com Dq/B para complexos pirazólicos de Ni^{2+} em campo octaédrico.

Na curva obtida (Figura 42), procura-se o valor da razão Dq/B que mais se aproxima da razão ν_3/ν_2 experimental. Em seguida, substitui-se o valor obtido de Dq/B nas Equações 01 e 02, representadas a seguir, para obter o valor médio de B .

$$\nu_3/B = 7,5 + 15Dq/B + 1/2[225 - 180Dq/B + 100(Dq/B)^2]^{1/2} \text{ (equação 01)}$$

$$\nu_2/B = 7,5 + 15Dq/B - 1/2[225 - 180Dq/B + 100(Dq/B)^2]^{1/2} \text{ (equação 02)}$$

Posteriormente, o valor do parâmetro B é substituído na Equação 03, obtendo-se o valor de ν_1 , que é igual a $10Dq$, como comentado anteriormente.

$$\nu_1 = (\nu_2 + \nu_3 - 15B)/3 \text{ (equação 03)}$$

A Tabela 14 apresenta os dados obtidos para B e $10Dq$, bem como as transições eletrônicas observadas nos espectros eletrônicos dos complexos pirazólicos octaédricos de Ni(II) sintetizados neste trabalho.

Tabela 14 – Valores de B e $10Dq$ (cm^{-1}) e as transições eletrônicas observadas para os compostos de Ni(II) octaédricos

Composto	$(v_3) {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} \text{ (P)} (\text{cm}^{-1})$	$(v_2) {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} \text{ (F)} (\text{cm}^{-1})$	v_3 / v_2	$B (\text{cm}^{-1})$	$10Dq (\text{cm}^{-1})$
1	25.707	15385	1,67	804	9670
2	25.510	13.889	1,84	970	8280
3	25.000	14.793	1,69	798	9270
4	25.252	15.037	1,68	798	9440
5	25.445	15.314	1,66	789	9640
6	25.974	16.260	1,60	765	10250
7	25.445	15.106	1,68	803	9500
9	25.510	13.850	1,84	969	8280
10	26.042	13.812	1,88	1047	8050
11ag	26.316	15.723	1,67	823	9900
11am	28.169	17.007	1,66	875	10690
11py	25.907	15.974	1,62	775	10090
12	25.189	13.774	1,83	944	8260
13	26.042	15.385	1,69	830	9660
14	25.707	15.432	1,66	796	9730
15	25.907	15.480	1,67	810	9740

Em relação aos compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**) e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**2**), a intensidade de campo produzida pelos ligantes pirazólicos segue a seguinte ordem: $\text{HPz} > \text{HdmPz}$ (ver a seguir).

Para os complexos $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (**5**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (**6**), todos contendo o ligante 4-iodopirazol, observou-se a seguinte ordem de força de campo para os ligantes aniônicos: azida (**6**) > tiocianato (**5**) > nitrato (**4**) > cloro (**3**), confirmando a maior covalência das ligações níquel-pseudohaleta.

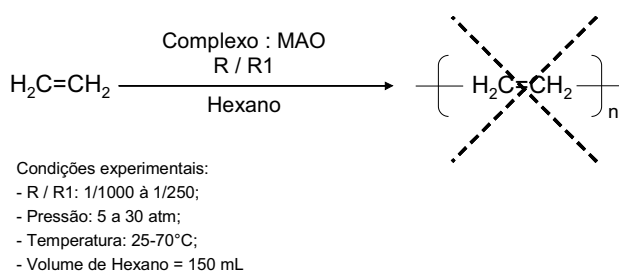
Comparando o composto $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**) com os complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**), observa-se que as espécies obtidas por exposição aos vapores de água (**11ag**), amônia (**11am**) e piridina (**11py**) apresentam intensidades de campo superiores às do composto **9**. De fato, a maior força do campo ligante para NH_3 , py e H_2O , quando comparados com o ligante cloro, já é prevista na série espectroquímica.

No que se refere aos ligantes pirazólicos, de um modo geral, a intensidade de campo produzido por esses ligantes segue a seguinte ordem: HPz > HIPz > HdmPz. À primeira vista, esses resultados podem parecer surpreendentes, uma vez que o ligante 3,5-dimetilpirazol (HdmPz), por efeito indutivo dos grupos metílicos, é o que apresenta maior basicidade ($pK_a = 4,12$), quando comparado com o ligante pirazol ($pK_a = 2,52$) ou 4-iodopirazol ($pK_a = 0,82$) [49]. No entanto, para a estabilização termodinâmica dessa classe de compostos, é importante haver um compromisso entre a capacidade doadora e o volume do ligante e, dentro dessa perspectiva, o ligante pirazol ($R_3 = R_4 = R_5 = H$) parece melhor preencher esses requisitos.

A Tabela 14 lista também os valores calculados de B , o parâmetro de repulsão intereletrônica. O valor deste parâmetro no íon Ni^{2+} gasoso, relacionado a separação dos níveis 3F e 3P , é de 1080 cm^{-1} . O fato do valor deste parâmetro ser menor nos complexos e com tendência a diminuir com o aumento da intensidade de campo produzido pelos ligantes, reflete a natureza da ligação química. A diminuição do valor de B nestes complexos, em relação ao íon livre, pode ser explicada levando-se em consideração uma expansão da nuvem eletrônica dos orbitais d , aumentando, assim, a distância média entre os elétrons. Isso acarreta em uma menor repulsão intereletrônica, aumentando a covalência da ligação metal-ligante.

IV.5 – Atividade catalítica

Conforme observado na literatura, complexos pirazólicos de níquel (II) podem apresentar atividade catalítica na polimerização ou oligomerização de olefinas [31, 32]. Deste modo, foram realizados ensaios catalíticos para os complexos $[Ni(NCS)_2(HdmPz)_4]_n \cdot n2H_2O$ (**10**), $[Ni(NCS)_2(HPz)_4]_n$ (**13**), $[Ni(N_3)_2(HPz)_4]_n$ (**14**) e $[NiCl_2(HPz)_4]_n$ (**15**), cujos detalhes experimentais estão resumidos no Esquema 05. Cabe salientar que estes experimentos foram realizados em autoclave, na qual foram adicionados simultaneamente o complexo e o co-catalisador MAO.



Esquema 05

Contudo, os resultados indicaram que os complexos de níquel não apresentaram atividade na polimerização do etileno, nessas condições, provavelmente por terem sido desativados pela presença de água, uma vez que esses sistemas são ligeiramente higroscópicos. Uma outra hipótese pode estar associada a dificuldade de labilização de ligantes nesses sistemas de níquel, deixando indisponíveis, portanto, sítios para coordenação da olefina. De fato, por efeitos de distorção do tipo Jahn-Teller, complexos octaédricos de Ni(II) apresentam altas energias de estabilização do campo cristalino, sendo, portanto, bastante estáveis. Tem sido observado na literatura que complexos de níquel(II) são menos favorecidos como catalisadores em reações de polimerização ou oligomerização de olefinas, devido a sua geometria octaédrica, se comparados a compostos de paládio(II) que apresentam quase que invariavelmente geometria de coordenação quadrado planar [31].

IV.6 – Ressonância paramagnética eletrônica

Experimentos de EPR convencional foram realizados para os compostos **1**, **12**, **13** e **14**, cujos espectros (Figura 43) apresentaram sinais de baixa intensidade (mesmo usando ganho muito alto e 4 scans para acúmulo de sinais), que não são originários da amostra. Como os espectros são distintos entre si, os sinais observados também não podem estar associados ao tubo de quartzo ou ao equipamento e, provavelmente, devem ser atribuídos à presença de impureza paramagnética nas amostras.

Para o equipamento usado (banda X; 9,34 GHz), compostos de Ni(II) são “EPR-silents”, já que tratam de sistemas do tipo “non-Kramers”, isto é, com estados de spin inteiros ($S=1$, neste caso) [59], em que o desdobramento de campo-zero (D) é bem maior do que o quantum de microondas disponível. Portanto, para o estudo desses sistemas, as possibilidades limitam-se ao uso das técnicas HFEPR (high-frequency EPR), cujo equipamento pode alcançar frequências de até 500 GHz ou High-Field, que opera na faixa de 3 até 25 Tesla [59, 60].

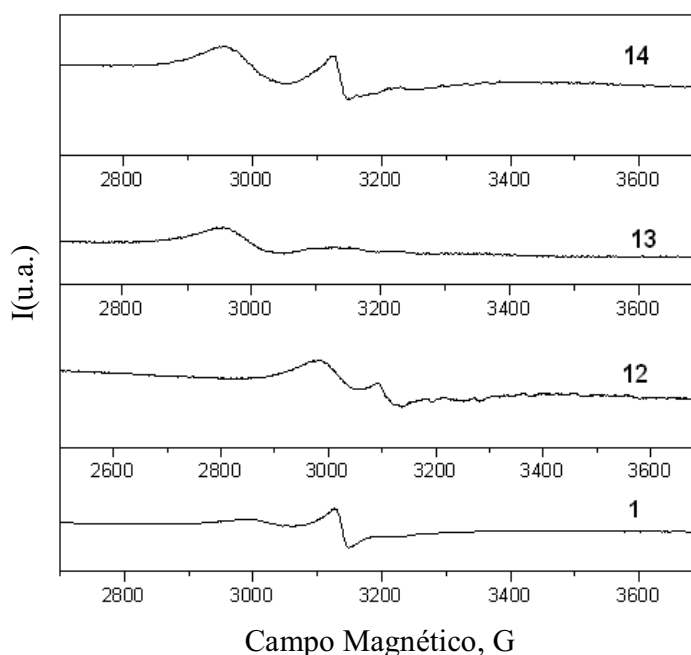


Figura 43 – Espectros de EPR para os compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**), $[\text{Ni}(\mu\text{-}_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]_n$ (**13**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HPz})_4]_n$ (**14**).

IV.7 – Experimentos de susceptibilidade magnética à baixa temperatura

Foram realizados experimentos de susceptibilidade magnética (χ_m) para os compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**), $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), $[\text{Ni}(\mu\text{-}_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]_n$ (**13**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HPz})_4]_n$ (**14**) no intervalo de temperatura de 2-290 K.

Para observar se um complexo apresenta ou não acoplamento magnético, e para se determinar com mais precisão a temperatura crítica, devem ser utilizadas as Equações 04 e 05.

A Equação 04, representada a seguir

$$\chi_m = C/(T - T_x) \text{ (equação 04)}$$

(T_x = temperatura crítica de Curie (T_c) para os compostos ferromagnéticos ou temperatura crítica de Néel (T_n) para os compostos antiferromagnéticos),

deve ser satisfeita por um material paramagnético.

Assim, um gráfico de $(1/\chi_m)$ versus T para região paramagnética, deve-se observar uma reta dada pela Equação 02:

$$1/\chi_m = T/C - T_x/C \text{ (equação 05) } \{ y = a \cdot x + b \}$$

A partir da equação 05, foram construídos para os compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**), $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]_n$ (**13**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HPz})_4]_n$ (**14**) as Figuras 44-47, respectivamente. O ajuste linear (reta tracejada) foi realizado com todos os valores de $1/\chi_m$, observando que essas espécies são paramagnéticas e não apresentam acoplamentos magnéticos, uma vez que a regressão linear corta nos dois eixos o ponto zero, obedecendo deste modo, a Lei de Curie [61].

O fato destes complexos não apresentarem acoplamento magnético de certo modo era esperado, pois a partir dos resultados obtidos pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e das análises elementares foi possível propor que estes compostos não apresentam nenhuma interação entre os centros metálicos (Ni---Ni). Talvez interações entre os monômeros destes complexos pudessem ser esperados, através de ligações de hidrogênio, mas tal fato também não foi observado nestes experimentos, pelo fato de provavelmente os centros metálicos estarem muito distantes entre si.

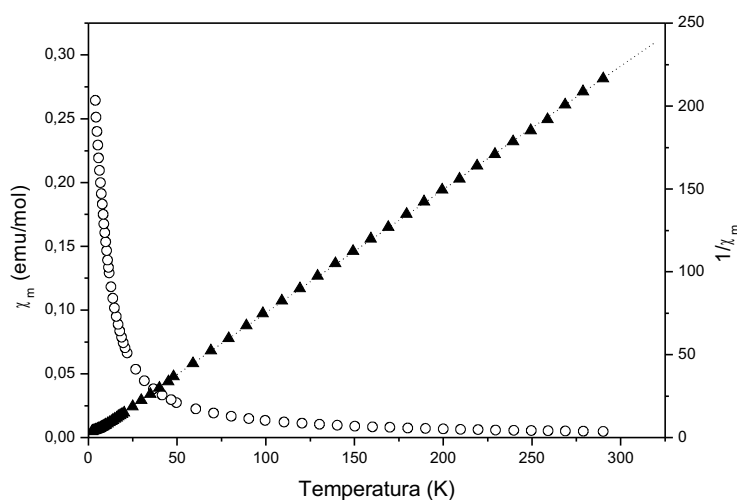


Figura 44 – Gráficos da susceptibilidade magnética (χ_m) “o” e o inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi_m$) “▲” em função da temperatura para o composto $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**); a reta (---) representa a regressão linear com os dados de $1/\chi_m$.

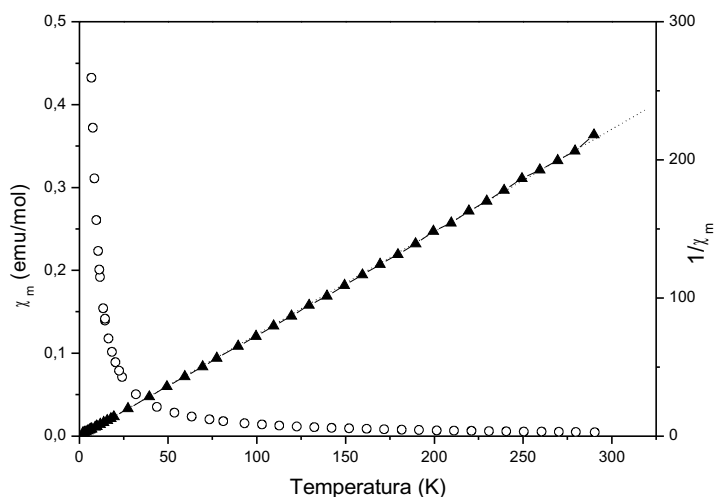


Figura 45 – Gráficos da susceptibilidade magnética (χ_m) “o” e o inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi_m$) “▲” em função da temperatura para o composto $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**); a reta (---) representa a regressão linear com os dados de $1/\chi_m$.

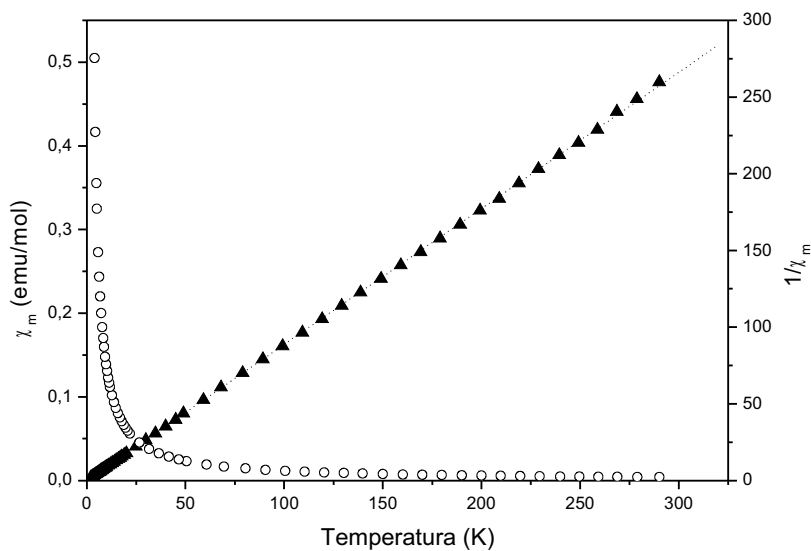


Figura 46 – Gráficos da susceptibilidade magnética (χ_m) “o” e o inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi_m$) “▲” em função da temperatura para o composto $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HPz})_4]_n$ (**13**); a reta (---) representa a regressão linear com os dados de $1/\chi_m$.

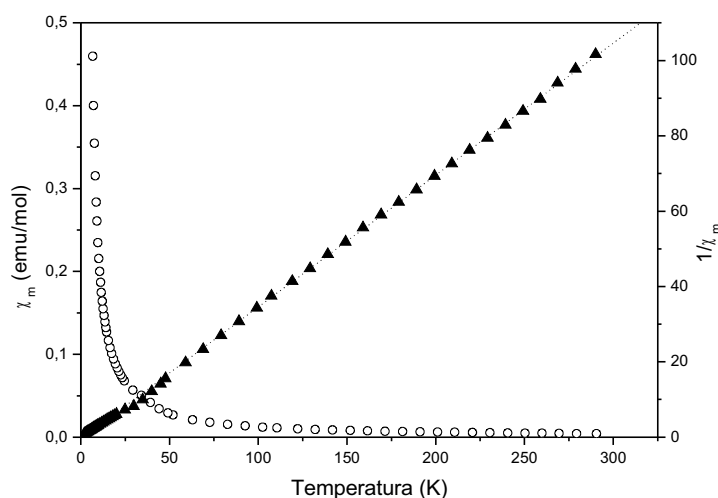


Figura 47 – Gráficos da susceptibilidade magnética (χ_m) “o” e o inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi_m$) “▲” em função da temperatura para o composto $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HPz})_4]_n$ (**14**); a reta (---) representa a regressão linear com os dados de $1/\chi_m$.

Acoplamentos Magnéticos para os Compostos $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) e $[\text{Ni}(\mu\text{-1,3-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**)

Antes da apresentação dos resultados de susceptibilidade magnética (χ_m) à baixa temperatura para os compostos $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) e $[\text{Ni}(\mu\text{-1,3-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**), serão apresentados os cálculos dos valores do parâmetro g para ambos complexos. Estes valores podem ser obtidos a partir das Equações 06-09 [62, 63]:

$$\lambda = -0,27xB^2/Dq \text{ (equação 06)}$$

$$g_{\perp} = 2.0023 - 8\lambda/\Delta E(v_3) \text{ (equação 07)}$$

$$g_{\parallel} = 2.0023 - 8\lambda/\Delta E(v_2) \text{ (equação 08)}$$

$$g = (g_{\perp} + g_{\parallel})/2 \text{ (equação 09)}$$

Os parâmetros $10Dq$ e B podem ser obtidos a partir dos espectros eletrônicos na região UV-Vis destes complexos. Cabe-se salientar que o valor do parâmetro g calculado se faz necessário, pelo fato de posteriormente utilizar-se estes valores para os ajustes nas equações de susceptibilidade magnética (ver equações 13 e 16 a seguir). Uma alternativa ao cálculo deste parâmetro seria utilizar os valores observados na literatura, porém estes apresentam uma

grande variação, inviabilizando seu emprego nas equações de ajuste da susceptibilidade magnética destes compostos, pois acarretaria num grande erro, como será observado nas discussões a seguir.

Empregando-se as Equações 06-09 foi obtido para o composto **12** os seguintes valores:

Observando o espectro eletrônico do composto temos: $\Delta E(v_3) = 25.189 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta E(v_2) = 13.774 \text{ cm}^{-1}$; deste modo, calculou-se a seguinte razão de v_3/v_2 que é igual a 1,83.

A partir desta razão, determinou-se através do diagrama de Tanabe-Sugano o valor de $10Dq/B$ que é igual a 8,75.

A partir da razão $10Dq/B$ é possível obter a razão de v_3/B e v_2/B , que são iguais a 26,6 e 14,6, respectivamente. Deste modo, foram obtidos valores de B iguais a 946 e 943 cm^{-1} , respectivamente, e realizando a média aritmética foi obtido um valor de B igual a 944 cm^{-1} .

Sendo $B = 944 \text{ cm}^{-1}$ e substituindo este valor na razão de $10Dq/B$ (8,75) foi obtido para $10Dq$ um valor igual a 8260 cm^{-1} ou $Dq = 826 \text{ cm}^{-1}$.

Substituindo os valores obtidos para B e Dq na Equação 06, foi obtido para λ um valor igual a -291,3 cm^{-1} .

Agora deve-se substituir o valor encontrado para λ (-291,3 cm^{-1}) nas Equações 07 e 08, e foram obtidos os seguintes valores, $g_{\perp}$ um valor igual a 2,095 e $g_{\parallel}$ um valor igual a 2,171.

Substituindo-se os valores de $g_{\perp}$ (2,095) e $g_{\parallel}$ (2,171) na equação 09, foi obtido um valor de g igual a 2,13.

Para o composto **11** deve-se proceder os mesmos cálculos, cujo resultado obtido para o parâmetro g foi igual a 2,08.

Composto $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**)

Para o complexo $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), foi construído um gráfico do inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi_m$) *versus* temperatura, no qual observou-se que a curva da regressão linear (reta tracejada) somente corta no ponto zero o eixo da ordenada, o que evidencia a não concordância com a Lei de Curie-Weiss e um acoplamento antiferromagnético para este sistema. Este comportamento era esperado, pois a partir dos dados obtidos pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho, foi possível propor que este composto apresentava interação entre os centros metálicos através de ligações

covalentes do tipo Ni-Cl-Ni.

Empregando-se a mesma relação da Equação 05, obtêm-se para o composto **11** os valores de Tn e C iguais a 1,31 K e -52,87 K.emu.mol⁻¹, respectivamente.

Conforme observado, o experimento de susceptibilidade magnética (χ_m versus T) na região de 2 a 290 K para o complexo $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) revelou um comportamento antiferromagnético (Figura 48). Uma possível interação magnética neste tipo de sistema indica um caráter dimérico ou polimérico; deste modo, utilizou-se inicialmente para calcular esta interação o modelo proposto para compostos poliméricos desenvolvido por Weng [6], onde $H = -J\sum S_i S_{i+1}$. Neste Hamiltoniano de Heisenberg isotrópico, um valor negativo de J/k refere-se a um comportamento antiferromagnético entre os íons de níquel (II), enquanto que um valor de J/k positivo a um comportamento ferromagnético. A equação de susceptibilidade magnética pode ser escrita como:

$$\chi_m = (Ng^2\mu_b^2/kT) * (2 + 0,019*\alpha + 0,777*\alpha^2) / (3 + 4,346*\alpha + 3,232*\alpha^2 + 5,834*\alpha^3) \text{ (equação 10)},$$

onde $\alpha = J/kT$

Contudo, os dados experimentais para o composto **11** não se ajustaram a esta equação, sendo necessária a utilização de outro modelo. Para espécies diméricas pode-se utilizar o modelo proposto por Ginsberg [65].

Inicialmente, no modelo dimérico “isolado”, utilizado para cálculo da propriedade magnética, foi adicionado um termo Zeeman mais um outro fator para o acoplamento intermolecular ao Hamiltoniano de Heisenberg, tornando-se igual a:

$$H = -2JS_1S_2 - g\mu_b S'H - 2J'z'S'<S'> \text{ (equação 11)}$$

onde: S' é o operador de spin total (S_1+S_2), H é o campo magnético aplicado e $J'z'$ é o acoplamento intermolecular entre as espécies diméricas. M é a magnetização de um mol de espécies diméricas isoladas. A susceptibilidade por mol é definida, então, como:

$$\chi_m = M/H = \{Ng^2\mu_b^2 F(J,T) / [kT - 4J'z' F(J,T)]\} \text{ (equação 12)}$$

onde: $F(J,T) = [(1 + 5\exp^{AJ/kT}) / (3 + 5\exp^{4J/kT} + \exp^{-J/kT})]$

Usualmente, uma contribuição paramagnética independente da temperatura é também observada na medida de susceptibilidade magnética nesta classe complexos, incluindo o paramagnetismo de Van Vleck e a contribuição diamagnética dos ligantes. Sendo assim, a equação de susceptibilidade magnética molar (Equação 12) pode ser ajustada pela introdução do termo $N\alpha$ nesta expressão. Uma pequena contribuição paramagnética dependente da temperatura relacionada às espécies monoméricas livres (com concentração $p \ll 1$), que podem estar presentes na amostra, foi também considerada na Equação 12, tornando-se igual a:

$$\chi_m' = \chi_m(1-p) + [Ng^2\mu_B^2/2kT]p + N\alpha \text{ (equação 13)}$$

Utilizando-se a Equação 13 e o valor do parâmetro g (2,08) obtido anteriormente, foi realizada uma aproximação com os resultados experimentais de susceptibilidade magnética para o composto $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), na qual observou-se a presença de interações intra e intermoleculares do tipo antiferromagnética (J/k e $J'Z'/k < 0$, respectivamente) cujo melhor ajuste apresentou os seguintes valores: $J/k = -(7,00 \pm 0,24) \text{ cm}^{-1}$; $J'Z'/k = -(13,62 \pm 0,71) \text{ cm}^{-1}$; $p = (0,058 \pm 0,002)$ e $N\alpha = (0,0012 \pm 0,0001)$.

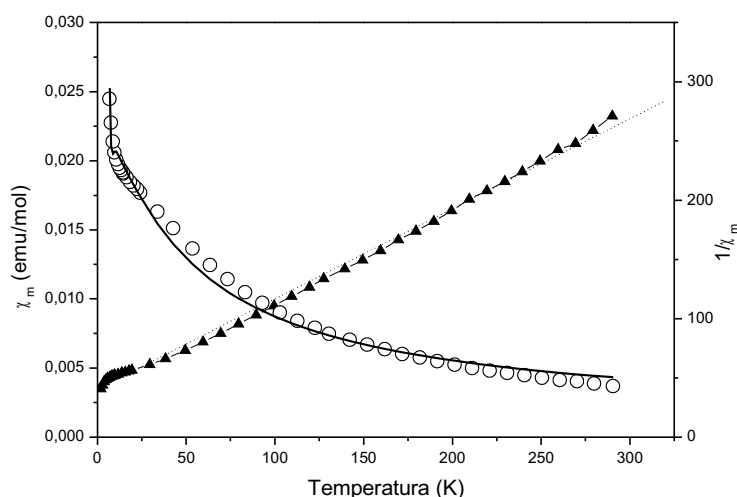


Figura 48 – Gráficos da susceptibilidade magnética (χ_m) e o inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi_m$) em função da temperatura para o composto $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**); a curva em (o) e (—) representam os dados experimentais e teóricos, respectivamente; a reta em (▲) e (---) representam os dados de $1/\chi_m$ e sua regressão linear.

Conforme observado na literatura, sistemas diméricos pentacoordenados de níquel (II) do tipo Ni-Cl-Ni apresentam em sua grande maioria valores negativos para J/k entre -13,5 a -0,523 cm^{-1} conforme observado na Tabela 15, indicando que estes complexos apresentam acoplamentos antiferromagnéticos. Estes dados quando comparados com o valor obtido para composto **11**, J/k igual a -7,0 cm^{-1} , indicando que o modelo matemático proposto por Ginsberg para o cálculo de J/k está condizente com os dados da literatura, o que corrobora com proposição estrutural para este complexo (ver Figura 39), bem como os resultados espectroscópicos e de análise elementar.

Como não foi possível determinar a estrutura cristalográfica para o complexo **11**, tentou-se correlacionar os resultados obtidos do ajuste da equação 13 com os dados observados na literatura para J/k e θ/R de compostos diméricos de níquel (II), a fim de traçar um perfil entre estrutura e propriedade magnética, conforme descrito na Tabela 15.

Tabela 15 – Relação entre estrutura e propriedade magnética envolvendo compostos dinucleares do tipo Ni-Cl-Ni [38, 62, 66, 67]

Compostos	Ni-Ni' Å	Ni-Cl (R, Å)	Ni-Cl-Ni (θ , graus)	θ/R (graus/Å)	J/k cm^{-1}	geometria
$[\text{Ni}(\text{CH}_2(\text{dmPz}))_2]_2$	3,587	2,456	97,36	39,64	2,6	SP
$[\text{Ni}(\text{dmp})\text{Cl}_2]_2 \cdot \text{CHCl}_3$	3,602	2,384	98,00	41,15	-5,0	SP ou TBP
$[\text{Ni}(\text{Qnqn})\text{Cl}_2]_2$	3,653	2,422	98,23	40,56	-4,4	SP
$[\text{Ni}(\text{Qn})\text{Cl}_2]_2$	3,536	2,387	95,84	40,15	-0,523	TBP
$[\text{Ni}_2\text{Cl}_8]^{4-}$	3,669	2,449	99,29	40,54	-2	SP
$[\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2\text{HL}]$	3,918	2,445	106,7	43,64	-13,5	SP ou TBP

^aHL = derivado de pirazol dicarboxilado; SP = pirâmide de base quadrada; TBP = bipirâmide trigonal.

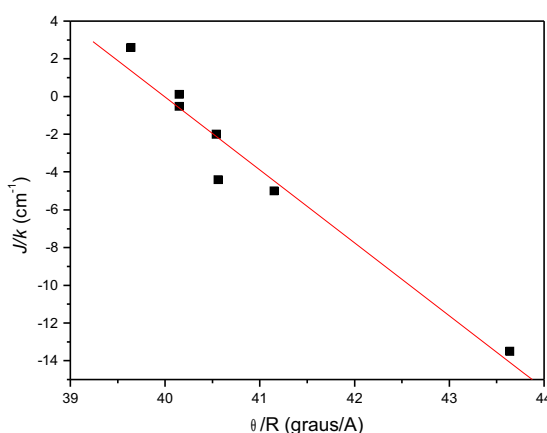


Figura 49 – Relação entre J/k e θ/R (J/k = integral de acoplamento magnético intramolecular, θ = ângulo de ligação Ni-Cl-Ni, R = distância da ligação Ni-Cl).

Observando a relação entre J/k e θ/R na Figura 49, nota-se uma dependência linear entre esses parâmetros, ou seja, o valor de J/k aumenta à medida que θ/R diminui. Para determinados valores de θ/R a componente antiferromagnética é compensada pela componente ferromagnética, e a diferença de energia entre os estados singleto-triplete é zero, isto é:

$$J/k \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 154,40 - 3,86 (\theta/R)$$

Quando $J/k = 0$, $\theta/R = 40$ graus/Å. Ou seja, quando $\theta/R \leq 40$ o estado fundamental é tripleto (ferromagnético) e para valores maiores de 40 graus/Å o estado fundamental é singleto (antiferromagnético). Obedecendo a esta relação, espera-se para o composto **11** um valor aproximado de 41,81 para θ/R e, portanto, um acoplamento antiferromagnético.

Composto $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**)

Para o complexo $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**) também foi realizado um estudo sobre sua propriedade magnética em função da temperatura, onde observou-se no gráfico do inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi_m$) versus T , que a curva de regressão linear deste gráfico (reta tracejada) somente cruza o ponto zero no eixo da abscissa, o que evidencia para este composto a não concordância com a Lei de Curie-Weiss (Figura 50). Este comportamento

era esperado, pois a partir dos dados obtidos pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível propor para este composto, uma interação entre os centros metálicos (Ni---Ni) por ligações de tiocianato em ponte do tipo *end-to-end*.

Empregando-se a mesma relação da Equação 05 observada para os complexos **1**, **3**, **11** e **14** obtêm-se para o composto **12** os valores de T_c (temperatura de Curie) e C (constante de Curie-Weiss) iguais a 1,23 K e 6,58 K.emu.mol⁻¹, respectivamente.

Conforme observado no experimento de susceptibilidade magnética (χ_m versus T) na região de 2 a 290 K para o complexo $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**), foi evidenciado um comportamento ferromagnético (Figura 50). Uma possível interação magnética neste tipo de sistema indica um caráter polimérico, que pode ser calculada através da equação proposta por Weng (equação 10) [64].

Contudo, os dados experimentais para o composto **12** não se ajustaram a esta equação, sendo necessária a utilização de outro modelo. Para espécies poliméricas pode-se utilizar-se, também, o modelo proposto por Willett e colaboradores [68].

Inicialmente, no modelo polimérico “isolado”, utilizado para cálculo da propriedade magnética, foi adicionado o parâmetro do acoplamento do campo zero, mais um termo Zeeman, ao Hamiltoniano de Heisenberg, tornando-se igual a:

$$H = -2J \sum S_{z,i} S_{z,i+1} - D \sum (S_{z,i})^2 + g\mu_B H \sum S_{z,i} \text{ (equação 14)}$$

onde: $S_{z,i}$ é o operador de spin total, D é o acoplamento do campo zero e H é o campo magnético aplicado. M é a magnetização de um mol de espécies poliméricas isoladas. A susceptibilidade por mol é definida então como:

$$\chi_m = M/H = [Ng^2\mu_B^2 S(S+1)/kT] * [\exp^{2d}(\exp^j\lambda - 1 + \exp^j)/F] \text{ (equação 15)}$$

onde: $F = 3\lambda^2 - 2\lambda(1 + 2\exp^{j+2d}) - [2\exp^{2d}(1 - \exp^j) - 2\exp^{4d}\sinh(2j)]$; $j = 2J/kT$; $d = D/2kT$; $\lambda = \frac{1}{2}(\alpha + \gamma + 1) + \frac{1}{2}[(\alpha + \gamma - 1)^2 + 8\beta^2]^{1/2}$; $\alpha = \exp[(2J+D)/kT]$; $\gamma = \exp[(-2J+D)/kT]$ e $\beta = \exp(D/2kT)$

Adicionando-se o parâmetro $N\alpha$, já discutido anteriormente, na Equação 15, obtém-se:

$$\chi_m' = \chi_m + N\alpha \text{ (equação 16)}$$

Para o complexo $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**) utilizou-se a Equação 10 e o valor de g (2,07) obtido anteriormente para realizar a aproximação com os resultados experimentais de susceptibilidade magnética, no qual foi possível observar uma interação intramolecular ferromagnética ($J/k > 0$), sendo que o melhor ajuste encontrou os seguintes valores: $J/k = (4,171 \pm 0,032) \text{ cm}^{-1}$; $D/k = -(0,516 \pm 0,007) \text{ cm}^{-1}$ e $N\alpha = (0,061 \pm 0,016)$.

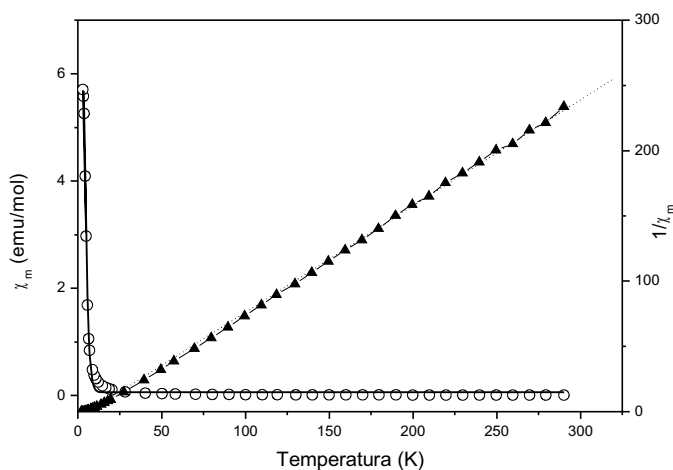


Figura 50 – Gráficos da susceptibilidade magnética (χ_m) e o inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi_m$) em função da temperatura para o composto $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**); a curva em (o) e (—) representam os dados experimentais e teóricos, respectivamente; a reta em (▲) e (---) representam os dados de $1/\chi_m$ e sua regressão linear

Há um número significativamente menor de trabalhos envolvendo propriedades magnéticas de tiocianato-complexos, quando comparado com sistemas análogos contendo azida como pseudo-haleto. De qualquer modo, parece não haver uma correlação direta entre os modos de coordenação em ponte que o grupo tiocianato pode apresentar e o tipo de acoplamento magnético observado para seus complexos.

A literatura tem reportado que compostos que apresentam o grupo SCN^- coordenado através do modo *end-on* exibem interações ferromagnéticas um pouco mais fortes ($J/k = 5,3 - 10,5 \text{ cm}^{-1}$ [69, 70]) do que para complexos com coordenação *end-to-end* ($J/k = 0,2 - 4,9 \text{ cm}^{-1}$ [21, 71-75]). Face ao exposto, e analisando o valor obtido para o composto **12** (J/k

= 4,17 cm^{-1}), pode-se concluir que o modelo matemático proposto por Willett e utilizado neste trabalho está condizente com os dados da literatura para espécies do tipo *end-to-end*, o que corrobora com a proposição estrutural para este complexo (ver Figura 51) [24].

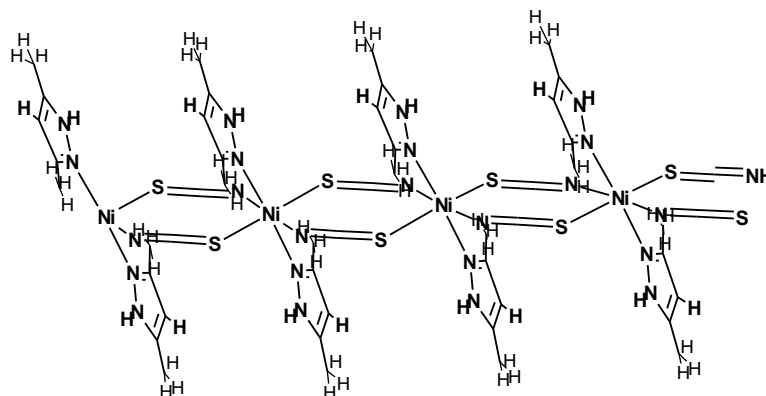


Figura 51 – Estrutura proposta para o complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-}_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**) [24].

Concluindo, as informações obtidas a partir das equações de susceptibilidade magnética ajustadas com os dados experimentais para os compostos $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) e $[\text{Ni}(\mu\text{-}_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**) estão em concordância com as estruturas propostas (ver Figuras 39 e 51, respectivamente).

Para o composto **11**, foram realizadas várias tentativas de ajuste, desde equações para espécies poliméricas até sistemas diméricos, sendo que apenas a equação dimérica proposta por Ginsberg apresentou concordância com os resultados experimentais.

Já para o composto **12**, foram realizadas também tentativas de ajuste com equações para compostos poliméricos e diméricos, sendo que o melhor ajuste foi alcançado com o uso da equação para espécies poliméricas proposta por Willett.

Quando os modelos utilizados para os compostos **11** (Equação 13) e **12** (Equação 16) são comparados, observa-se que apresentam diferenças. Para o composto **11**, foi necessário considerar interações intermoleculares entre as espécies diméricas ($J'z'$) e desconsiderar o parâmetro de desdobramento do campo zero (D). Para **12** as interações intermoleculares ($J'z'$) são consideradas desprezíveis e o parâmetro D foi inserido no Hamiltoniano de Heisenberg.

Estas diferenças são propostas a partir do melhor ajuste das equações de susceptibilidade magnética com os dados experimentais destes complexos. Em relação a contribuição paramagnética independente da temperatura ($N\alpha$) e a contribuição paramagnética dependente da temperatura (p), são apenas introduzidas para melhor ajustar estas equações.

V – CONCLUSÕES

Foram preparados e caracterizados, neste trabalho, os complexos mistos de níquel(II) contendo ligantes pirazólicos e grupos aniônicos ainda não descritos na literatura: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HdmPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**2**), $[\text{NiCl}_2(\text{HIPz})_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIPz})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIPz})_4]$ (**5**) e $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{HIPz})_4]$ (**6**), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmIPz})_4]$ (**7**) e $[\text{Ni}(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\text{HdmIPz})_2]_n$ (**8**), $[\text{Ni}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**). A partir dos resultados analíticos e espectroscópicos, foi proposta a geometria de coordenação octaédrica para todos os complexos, com a exceção da espécie dimérica penta-coordenada **11**, que apresenta uma geometria bipirâmide trigonal.

Reações realizadas no estado sólido revelaram ser uma rota de síntese bastante adequada para a obtenção de espécies de níquel de maior nuclearidade. Sendo assim, a decomposição térmica parcial dos precursores $[\text{NiCl}_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**9**) e $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HdmPz})_4]_n \cdot n2\text{H}_2\text{O}$ (**10**) conduziram à formação do dímero $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) e do polímero de coordenação $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}-\text{NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**), respectivamente, cujos centros metálicos estão conectados por ligantes cloro ou tiocianato em ponte.

Neste trabalho também foram realizados experimentos de vapocromismo com uma série de compostos, tendo sido alcançados resultados bastante satisfatórios para a espécie dimérica amarela $[\text{Ni}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**). Acredita-se que o comportamento vapocrômico exibido por esse composto deva estar associado ao fato de tratar-se de uma espécie penta-coordenada, apresentando, portanto, sítios de coordenação disponíveis para a coordenação de moléculas de água, amônia e piridina, gerando, respectivamente os compostos octaédricos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_2]$ (**11ag**), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11am**) e $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{HdmPz})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11py**), de coloração azul ou violeta.

Experimentos de susceptibilidade magnética a baixa temperatura mostraram que os complexos contendo ligantes aniônicos coordenados terminalmente apresentam uma concordância com a Lei de Curie-Weiss, não exibindo, portanto, acoplamento magnético. Por outro lado, os compostos $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) e $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}-\text{NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**) nos quais ocorre a presença de ligantes em ponte, apresentaram acoplamentos antiferromagnético e ferromagnético, respectivamente, evidenciando uma vez mais, a estreita relação que existe

entre estrutura e propriedade. A partir das equações de susceptibilidade magnética ajustadas aos dados experimentais, foram obtidos para o dímero **11** os seguintes valores: $J/k = -(7,00 \pm 0,24) \text{ cm}^{-1}$; $J'Z'/k = -(13,62 \pm 0,71) \text{ cm}^{-1}$; $p = (0,058 \pm 0,002)$ e $N\alpha = (0,0012 \pm 0,0001)$. No que se refere ao polímero de coordenação **12**, foram obtidos os seguintes resultados: $J/k = (4,171 \pm 0,032) \text{ cm}^{-1}$; $D/k = -(0,516 \pm 0,007) \text{ cm}^{-1}$ e $N\alpha = (0,061 \pm 0,016)$. Cabe salientar ainda, que os experimentos de susceptibilidade magnética a baixa temperatura consistiram também em uma ferramenta de grande importância para a caracterização estrutural do dímero $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (**11**) e do polímero de coordenação $[\text{Ni}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{HdmPz})_2]_n$ (**12**).

VI – REFERÊNCIAS

01 LEHN, J. M. **Supramolecular chemistry**: concepts and perspectives. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995. 271 p.

02 DESIRAJU, G. R. Supramolecular synthons in crystal engineer – a new organic synthesis. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 34, p. 2311-2327, 1995.

03 SAIN, S.; MAJI, T. K.; CHAUDHURI, N. R.; ZANGRANDO, E. Construction of a three-dimensional supramolecular network of manganese(II) with an encapsulated croconate dianion. **Transition Metal Chemistry**, v. 27, p. 716-719, 2002.

04 WANG, Y.; FENG, L.; LI, Y.; HU, C.; WANG, E.; JIA, H. Novel hydrogen-bonded three-dimensional networks encapsulating one-dimensional covalent chains: $[M(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-abs})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4,4'-bipy = 4,4'-Bipyridine; 4-abs = 4-Aminobenzenesulfonate) (M = Co, n = 1; M = Mn, n = 2). **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 6351-6357, 2002.

05 CORONADO, E.; GALÁN-MASCARÓS, J. R.; GOMES-GARCIA, C. J.; LAUKHIN, V. Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound. **Nature**, v. 408, p. 447-449, 2000.

06 JOULE, J. A.; MILLS, K.; SMITH, G. F. **Heterocyclic chemistry**. 3rd ed. London: Chapman & Hall, 1995. cap. 22, p. 394-407.

07 ACHESON, R. M. **An introduction to the chemistry of heterocyclic compounds**. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience, 1976. 354 p.

08 TROFIMENKO, S. The coordination chemistry of pyrazole-derived ligands. **Progress in Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 115-210, 1986.

09 SADIMEENKO, A. P.; BASSON, S. S. Organometallic complexes of heterocycles II: complexes of pyrazoles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 147, p. 247-297, 1996.

10 GODOY NETTO, A. V.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E.; ALMEIDA, E. T. de.; SANTANA, A. M.; SOUZA JUNIOR, J. de.; SANTOS, R. H. A. Self-assembly of Pd(II) pyrazolyl complex to 1-D hydrogen-bonded coordination polymers. **Inorganica Chimica Acta**, v. 350, p. 252-258, 2003.

11 BOLDOG, I.; RUSANOV, E. B.; CHERNEGA, A. N.; SIELER, J.; DOMASEVITCH, K. V. One- and two-dimensional coordination polymers of 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolyl, a new perspective crystal engineering module. **Polyhedron**, v. 20, p. 887-897, 2001.

12 MASCIOCCHI, N.; ARDIZZOIA, G. A.; BRENNA, S.; LA MONICA, G.; MASPERO, A.; GALLI, S.; SIRONI, A. One-dimensional polymers containing strictly collinear metal ions: synthesis and XRPD characterization of homoleptic binary metal pyrazolates. **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 6080-6089, 2002.

13 GOLUB, A. M.; KOHLER, H.; SKOPENKO, V. V. **Chemistry of pseudohalides**. Amsterdam: Elsevier, 1986. 479 p.

14 ESCUER, A.; CANO, J.; GOHER, M. A. S.; JOURNAUX, Y.; LLORET, F.; MAUTNER, F. A.; VICENTE, R. Synthesis, structural characterization, and monte carlo simulation of the magnetic properties of two new alternating Mn-II azide 2-D honeycombs: study of the ferromagnetic ordered phase below 20 K. **Inorganic Chemistry**, v. 39, p. 4688-4695, 2000.

15 RUIZ, E.; CANO, J.; ALVAREZ, S.; ALEMANY, P. Magnetic coupling in end-on azido-bridged transition metal complexes: a density functional study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 11122-11129, 1998.

16 BAILEY, R. A.; KOZAK, S. L.; MICHELSEN, T. W.; MILLS, W. N. Infrared spectra of complexes of thiocyanate and related ions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 6, p. 407-445, 1971.

17 DORI, Z.; ZIOLO, R. F. Chemistry of coordinated azides. **Chemical Reviews**, v. 73, p. 247-254, 1973.

18 NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 496 p.

19 ANAGNOSTOPOULOS, A. 3,5-dimethylpyrazole complexes of the halides and pseudohalides of some transition metals. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 38, p. 435-437, 1976.

20 TAKAHASHI, P. M.; MELO, L. P.; FREM, R. C. G.; GODOY NETTO, A. V.; MAURO, A. E.; SANTOS, R. H. A.; FERREIRA, J. G. Self-assembly of metallosupramolecules directed by (N-H)₂=SCN-M (M=Co, Ni), C-H=π and π-π synthons. **Journal of Molecular Structure**, v. 783, p. 161-167, 2006.

21 ZUROWSKA, B.; MROZINSKI, J.; JULVE, M.; LLORET, F.; MASLEJOVA, A.; SAWKA-DOBROWOLSKA, W. Structural, spectral, and magnetic properties of end-to-end Di-μ-thiocyanato-bridged polymeric complexes of Ni(II) and Co(II): x-ray crystal structure of Di-μ-thiocyanatobis(imidazole)nickel(II). **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 1771-1777, 2002.

22 JAMNICKY, M.; JONA, E. Influence of ligand properties on stereochemistry of solid thiocyanate nickel(II) complexes with pyridine derivatives. **Inorganica Chimica Acta**, v. 88, p. 1-6, 1984.

23 ZHANG, C.; JANIÁK, C.; BROMBACHER, C. H. Structural influence of hydrogen bonding and -stacking in trans-diazido-tetrakis(pyrazole)nickel(II) and trans-diazido-tetrakis(3-methylpyrazole)nickel(II). **Zeitschrift für Naturforschung**, v. 56, p. 1205-1208, 2001.

24 TAKAHASHI, P. M. **Espécies supramoleculares derivadas de reações de auto-organização de complexos pirazólicos de Ni (II) com pseudo-haletos**. 2003. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

25 ESCUER, A.; VICENTE, R.; RIBAS, J.; EL FALLAH, M. S.; SOLANS, X.; FONT-BARDIA, M. *Trans*-[Ni(333-tet)(μ -N₃)_n](ClO₄)_n and *cis*-[Ni(333-tet)(μ -N₃)_n](PF₆)_n: two novel kinds of structural nickel(II) chains with a single azido bridge. Magnetic behavior of an alternating S = 1 chain with α = 0.46. **Inorganic Chemistry**, v. 33, p. 1842-1847, 1994.

26 LI, L.; LIAO, D.; JIANG, Z.; YAN, S. A new one-dimensional [Ni(phen)(N₃)₂]_n compound with alternating end-on and end-to-end bridging azido ligands. **Polyhedron**, v. 19, p. 1575-1578, 2000.

27 ARRIORTUA, M. I.; CORTES, A. R.; LEZAM, L.; ROJO, T.; SOLANS, X.; FONT-BARDIA, M. Crystal structure and magnetic properties of [Ni(terpy)(N₃)₂]₂.2H₂O, a nickel(II) dinuclear complex with ferromagnetic interaction. **Inorganica Chimica Acta**, v. 174, p. 263-269, 1990.

28 GROVE, L. J.; RENNEKAMP, J. M.; JUDE, H.; CONNICK, W. B. A new class of platinum(II) vapochromic salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 1594-1595, 2004.

29 NATHER, C.; GREVE, J.; JEB, I. New coordination polymer changing its color upon reversible deintercalation and reintercalation of water: synthesis, structure, and properties of poly[diaqua-(μ_2 -squarato-*O, O'*)-(μ_2 -4,4'-bipyridine-*N, N'*)-Manganese(II)] trihydrate. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 4536-4542, 2002.

30 GREVE, J.; JEB, I.; NATHER, C. Synthesis, crystal structures and investigations on the dehydration reaction of the new coordination polymers poly[diaqua-(μ_2 -squarato-*O, O'*)-(μ_2 -4,4'-bipyridine-*N, N'*)*Me*(II)] hydrate (*Me*=Co, Ni, Fe). **Journal of Solid Chemistry**, v. 175, p. 328-340, 2003.

31 NELANA, S. M.; DARKWA, J.; GUZEI, I. A.; MAPOLIE, S. F. Ethylene polymerization catalyzed by substituted pyrazole nickel complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 689, p. 1835-1842, 2004.

32 KUNRATH, F. A.; SOUZA, R. F. de.; CASAGRANDE JUNIOR, O. L.; BROOKS, N. R.; YOUNG JUNIOR, V. G. Highly selective nickel ethylene oligomerization catalyst based on sterically hindered tris(pyrazolyl)borate ligands. **Organometallics**, v. 22, p. 4739-4743, 2003.

33 DUARTE, A. P. **Compostos de níquel (II) coordenados a pseudohaletos e diaminas-síntese, caracterização e investigação do comportamento magnético**. 2007. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

34 COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1972. 1145 p.

35 ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 4th ed. Oxford: Oxford University Press, 1993. 582 p.

36 FIGGIS, B. N.; LEWIS, J. **The magnetochemistry of chemical compounds**. New York: Interscience, 1960. p. 400-454.

37 SPODINE, E.; ATRIA, A. M.; VALENZUELA, J.; JALOCHA, J.; MANZUR, J.; GARCÍA, A. M.; GARLAND, M. T.; PENA, O.; SAILLARD, J. Magnetic properties of dinuclear copper(II) complexes with simple pyrazolate bridges. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n. 17, p. 3029-3034, 1999.

38 JANSEN, J. C.; KONINGSVELD, H.; OOIJEN, J. A. C.; REEDIJK, J. Structure and magnetic exchange in Di- μ -chloro-bridged Nickel(II) dimers: crystal and molecular structure of Di- μ -chloro-dichlorobis(bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methane)dinickel(II). **Inorganic Chemistry**, v. 19, p. 170-174, 1980.

39 VERDAGUER, M. Rational synthesis of molecular magnetic materials: a tribute to Olivier Kahn. **Polyhedron**, v. 20, p. 1115-1128, 2001.

- 40 GODOY NETTO, A. V.; MAURO, A. E.; FREM, R. C. G.; SANTANA, A. M.; SANTOS, R. H. A.; ZOIA, J. R. Synthesis and structural characterization of dichlorobis(1-phenyl-3-methylpyrazole)palladium(II) and diazidobis(1-phenyl-3-methylpyrazole)palladium(II). **Journal of Coordination Chemistry**, v. 54, p. 129-141, 2001.
- 41 GODOY NETTO, A. V.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E.; SANTOS, R. H. A.; ZOIA, J. R. Crystallographic and spectroscopic studies on palladium(II) complexes containing pyrazole and thiocyanate ligands. **Transition Metal Chemistry**, v. 27, p. 279-283, 2002.
- 42 GODOY NETTO, A. V.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E. Synthesis and spectroscopic characterization of a novel coordination polymer of palladium(II) with pyrazole and azido ligands. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 374, p. 255-260, 2002.
- 43 WILEY, R. H.; HEXNER, P. E. 3,5-dimethylpyrazole (pyrazole, 3,5-dimethyl-). **Organic Synthesis**, v. 31, p. 43-44, 1951.
- 44 MEZEI, G.; RAPTIS, R. Effect of pyrazole-substitution on the structure and nuclearity of Cu(II)-pyrazolato complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, p. 3279-328, 2004.
- 45 TAKAHASHI, P. M.; GODOY NETTO, A. V.; MAURO, A. E.; FREM, R. C. G. Thermal study of nickel(II) pyrazolyl complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 335-338, 2005.
- 46 CURTIS, N. F.; CURTIS, Y. M. Some nitrato-amine nickel(II) compounds with monodentate and bidentate nitrate ions. **Inorganic Chemistry**, v. 4, p. 804-809, 1965.
- 47 GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 7, p. 81-122, 1971.
- 48 LEVER, A. B. P. **Inorganic electronic spectroscopy**. 2nd ed. New York: Elsevier, 1986. 864 p.

49 ELGUERO, J. Pyrazoles and their benzo derivatives. In: KATRITZKY, A. R.; REES, C. W. **Comprehensive heterocyclic chemistry**: the structure, reactions, synthesis and uses of heterocyclic compounds. Oxford: Pergamon Press, 1984. v. 5, cap. 404, p. 167-302.

50 POWDER diffraction file pdf-2 databases sets 1-44. Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology, 1994. 1 CD-ROM.

51 ZECCHINA, A.; CERRUTI, L.; COLUCCIA, S.; BORELLO, E. A vibrational assignment for pyrazole. **Journal of the Chemical Society B: Physical Organic**, n. 12, p. 1363-1368, 1967.

52 COLETTA, F.; ETTORRE, R.; GAMBARO, A. Palladium(II) and platinum(II) complexes of 3,5-dimethylpyrazole. **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, v. 37, p. 314-316, 1975.

53 FUJITA, J.; NAKAMOTO, K.; KOBAYASHI, M. Infrared spectra of metallic complexes. I: the effect of coordination on the infrared spectra of ammine, rhodanato and azido complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, p. 3295-3297, 1956.

54 GILL, N. S.; NUTTALL, R. H.; SCAIFE, D. E.; SHARP, D. W. A. The infra-red spectra of pyridine complexes and pyridinium salts. **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, v. 18, p. 79-87, 1961.

55 ALBADA, G. A. V.; KOLNAAR, J. J. A.; SMEETS, W. J. J.; SPEK, A. L.; REEDIJK, J. Synthesis, x-ray crystal structure and magnetism of $[\text{NiCl}_2\{(\text{bis}(2\text{-benzimidazolyl})\text{propane})\}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ – A second example of a ferromagnetically coupled five-coordination high-spin dichloro-bridged nickel(II) dimer. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 9, p. 1337-1341, 1998.

56 CIAMPOLINI, M. A crystal field model for high-spin five-coordinated nickel(II) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 5, p. 35-40, 1966.

57 DRIESSEN, W. L.; VOS, R. M. de.; ETZ, A.; REEDIJK, J. Coordination compounds of a didentate pyrazole-containing ligand: spectroscopic analyses and crystal structures of bis-[chloro-/z-chloro- {N,N'-(2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)ethyl)ethylamine}nickel(II)] and [trichloro- {N-(2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)ethyl)hydro-ethylammonium} copper(II)]. **Inorganica Chimica Acta**, v. 235, p. 127-133, 1995.

58 GUSHIKEM, Y. Espectros eletrônicos de alguns complexos de geometria octaédrica de Ni^{2+} : uma introdução prática à teoria do campo cristalino no curso de graduação. **Química Nova**, v. 28, p. 153-156, 2005

59 KRZYSZEK, J.; ZVYAGIN, S. A.; OZAROWSKI, A.; TROFIMENKO, S.; TELSAR, J. Tunable-frequency high-field electron paramagnetic resonance. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 178, p. 174-183, 2006.

60 KRZYSZEK, J.; PARK, J.; MEISEL, M. W.; HITCHMAN, M. A.; STRATEMEIER, H.; BRUNEL, L.; TELSAR, J. EPR spectra from "EPR-silent" species: high-frequency and high-field EPR spectroscopy of pseudotetrahedral complexes of Nickel(II). **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 4478-4487, 2002.

61 EARSHAW, A. **Introduction to magnetochemistry**. London: Academic Press, 1968. 115 p.

62 MEYER, F.; RUSCHEWITZ, U.; SCHOBEL, P.; ANTELMANN, B.; ZSOLNAI, L. A novel one-dimensional nickel (II) alternating chain from discrete pyrazolate-based dinuclear complexes. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n. 7, p. 1181-1186, 1998.

63 MARUTA, G.; TAKEDA, S. Solid-state high-resolution NMR studies on spin density distribution of a ferromagnetic coordination polymer: $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Him})_2$. **Polyhedron**, v. 24, p. 2424-2430, 2005.

64 MONFORT, M.; RIBAS, J.; SOLANS, X.; FONT-BARDIA, M. Synthesis, crystal structures, and magnetostructural correlations in two new one-dimensional nickel(II) complexes with azido as bridging ligand: effect of temperature. **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 7633-7638, 1996.

65 GINSBERG, A. P.; MARTIN, R. L.; BROOKES, R. W.; SHERWOOD, R. C. Magnetic exchange in transition metal complexes: IX dimeric nickel(II)-ethylenediamine complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 11, p. 2884-2889, 1972.

66 SHAO, C.; SUN, W.; CHEN, Y.; WANG, R.; XI, C. Self assembly of dinuclear $M_2Cl_4(C_{13}H_9N_3)_2$: step wise supramolecular array by π - π stacking. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 2, p. 667-670, 2002.

67 LASKOWSKI, E. J.; FELTHOUSE, T. R.; HENDRICKSON, D. N.; LONG, G. J. Magnetic exchange interactions in transition metal dimers: 8 di- μ -chloro-bridged nickel(II) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 15, p. 2908-2911, 1976.

68 O'BRIEN, S.; GAURA, R. M.; LANDEE, C. P.; WILLETT, R. D. Magnetic susceptibility of $[(CH_3)_3NH]NiCl_3 \cdot 2H_2O$ and $(C_9H_7NH)NiCl_3 \cdot 3/2H_2O$: one dimensional $S=1$ systems with ferromagnetic intrachain interactions. **Solid State Communications**, v. 39, p. 1333-1335, 1981.

69 ZHAO, Q.; LI, H.; CHEN, Z.; FANG, R. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of $[Co_3(NCS)_6(admtrz)_6] \cdot CH_3OH \cdot H_2O$ and $[Ni_3(NCS)_6(admtrz)_6] \cdot 1.5H_2O$ ($admtrz = 4\text{-amino-3,5-dimethyl-1,2,4-triazole}$). **Inorganica Chimica Acta**, v. 336, p. 142-146, 2002.

70 ALBADA, G. A. V.; GRAAFF, R. A. G. de.; HAASNOOT, J. G.; REEDIJK, J. Synthesis, spectroscopic characterization, and magnetic properties of unusual 3,5-dialkyl-1,2,4-triazole compounds containing N-bridging isothiocyanato ligands: x-ray structure of trinuclear $Bis[(\mu\text{-thiocyanato-}N)bis(\mu\text{-3,5-diethyl-1,2,4-triazole-}N^1, N^2)bis(\text{thiocyanato-}N)(3,5\text{-diethyl-1,2,4-triazole-}N^1)]nickel(II)\text{-}N, N^1, N^2]$ nickel(II) dihydrate. **Inorganic Chemistry**, v. 23, p. 404-408, 1984.

71 MAJI, T. K.; LASKAR, I. R.; MOSTAFA, G.; WELCH, A. J.; MUKHERJEE, P. S.; CHAUDHURI, N. R. A 1D thiocyanato bridge nickel(II) system: crystal structure and magnetic property. **Polyhedron**, v. 20, p. 651-655, 2001.

72 VICENTE, R.; ESCUER, A.; RIBAS, J.; SOLAND, X. Crystal structure and magnetic behaviour of a new kind of one-dimensional nickel(II) thiocyanate compound $[\{\text{NiL}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})\}_n]$ [L = bis(3-aminopropyl)methylamine]. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transition**, n.3, p. 259-262, 1994.

73 ESCUER, A.; KUMAR, S. B.; MAUTNER, F.; VICENTE, R. {catena- $(\mu_{\text{N,S}}\text{-NCS})[\text{Ni}(\text{Medien})(\text{NCS})]$ }: a new 1D nickel (II) complex with bridging thiocyanato ligands in *cis* position: crystal structure and magnetic properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 269, p. 313-316, 1998.

74 MONFORT, M.; BASTOS, C.; DIAZ, C.; RIBAS, J.; SOLANS, X. Crystal-structure and magnetic-properties of the first 1D nickel(II) complex with bridging thiocyanato ligands in *cis* position – {catena- $(\mu_{\text{N,S}}\text{-NCS})[\text{Ni}(\text{en})_2]$ }(PF₆). **Inorganica Chimica Acta**, v. 218, p. 185-188, 1994.

75 CHATTOPADHYAY, S.; DREW, M. G. B.; DIAZ, C.; GHOSH, A. The first metamagnetic thiocyanato-bridged one-dimensional nickel(II) complex. **Dalton Transactions**, n. 24, p. 2492–2494, 2007.