

Jocielle Conceição de Oliveira Cardoso



**Síntese e caracterização de complexos com o
macrociclo NiL (L= 5,7,7,12,14,14-hexametiltetraaza-
1,4,8,11-tetraciclodeca-4,11-dieno)**

ORIENTADOR: Prof. Ms. Lucas Hoffmann G. Kalinke

**ANÁPOLIS, Novembro
2014**

Jocielle Conceição de Oliveira Cardoso



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CÂMPUS ANÁPOLIS**

Síntese e caracterização de complexos com macrociclo NiL (L= 5,7,7,12,14,14-hexametiltetraaza-1,4,8,11-tetraciclo-deca-4,11-dieno)

Trabalho de Conclusão do Curso de Licenciatura em Química apresentado à Coordenação de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás -Câmpus Anápolis.

ORIENTADOR: Prof. Ms. Lucas Hoffmann G. Kalinke

**Anápolis, Novembro
2014**

FICHA CATALOGRÁFICA

Cardoso, Jocielle Conceição de Oliveira

C268 Síntese e caracterização de complexos com o macrociclo NiL
(L= 5, 7, 7, 12, 14, 14. / Jocielle Conceição de Oliveira Cardoso. --
Anápolis: IFG, 2015.

57 p.: il.

Inclui- CD- ROM

Orientador: Prof. Ms. Lucas Hoffmann G. Kalinke

Trabalho de Conclusão do Curso de Licenciatura em Química,
Instituto Federal de Goiás, Campus Anápolis, 2015.

1. Química de Coordenação. 2. Compostos de Coordenação -
Síntese. 3. Macrociclo. 4. Kalinke, Lucas Hoffmann G.

I. Título.

CDD 540

Código 002.2015

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Claudineia Pereira Abreu,
CRB-1/1956.

Biblioteca Clarice Lispector, Campus Anápolis
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Agradecimentos

À minha mãe, minha avó e minhas irmãs pelo apoio, paciência e carinho.

Ao professor Ms. Lucas Hoffmann G. Kalinke pela orientação acadêmica, e por todas as discussões que foram de grande importância para o meu crescimento acadêmico.

À todos os meus colegas de turma pela amizade e companheirismo.

Às minhas amigas Anna Raphaela e Jakeline pela amizade, o companheirismo, apoio e pelo incentivo nos momentos de crise.

Ao professor Dr. Felipe Terra Martins e sua aluna Anna pela colaboração na análise e coleta de dados de difração de raio X.

À professora Dr. Danielle Cangussu pela colaboração em algumas sínteses, e pela ajuda na caracterização das amostras por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e pela colaboração na análise termogravimétrica.

Ao professor Ms. Thiago Eduardo Pereira Alves pelas contribuições para o trabalho ao aceitar participar da banca de qualificação e da defesa.

Ao professor Ms. Ramon Silva Vilela pelas contribuições para o trabalho ao participar da banca de defesa.

À todos os meus professores pela contribuição para minha formação acadêmica.

Ao Wemerson Ferreira Reis pelo incentivo em fazer o curso e por não ter me deixado desistir de acreditar no meu potencial.

Resumo

A química de coordenação é uma área alvo de várias pesquisas, devido a variedade dos compostos obtidos e das propriedades, estando estas ligadas as propriedades magnéticas, ópticas, e de oxirredução, aplicadas a catálise, magnetismo, e a óptica. Assim os estudos sobre a síntese dos compostos de coordenação e suas propriedades, tem se intensificado, em virtude da busca por novos materiais, principalmente da área de magnetos moleculares, precursores na obtenção de sistemas com potencias de aplicação tecnológica e fundamentais na busca de conhecimentos vinculados à mecânica quântica. Dentro dos compostos de coordenação os complexos de metais do bloco d, apresentam características particulares, com propriedades relacionadas às estruturas eletrônicas, uma vez que esse grupo apresenta os orbitais d parcialmente preenchidos. As propriedades dos complexos de metais de transição, além de estarem relacionadas ao estado de oxidação do metal, também estão associadas as interações metal-ligante. Assim na síntese desses compostos, muitas pesquisas concentram-se em pesquisar complexos com ligantes quelatos, uma vez que esta classe de ligantes, forma compostos com grande estabilidade termodinâmica e cinética, em vista a seus análogos monodentados. Os sistemas com esses ligantes formam estruturas variadas, com uma diversidade de propriedades, como variados comportamentos magnéticos, dependendo da estrutura e do estado eletrônico do metal. Dessa forma os macrociclos tipo base de Schiff são ligantes capazes de acomodar dois ou mais centros metálicos, nos mais variados estados de oxidação, investigados pela versatilidade de coordenação e pelas propriedades, devido ao efeito macrociclo. Pesquisados quanto ao papel dos diferentes átomos doadores, como N, O e S, a posição desses átomos no ligante, número e o tamanho dos anéis de quelação formados, a flexibilidade e a forma de coordenação, como também seletividade de complexação e o as propriedades das estruturas resultantes. Também tem-se utilizado ligantes ponte entre os centros metálicos, com finalidade de aumentar a dimensionalidade das estruturas, como também aprimorar algumas propriedades. Como o uso de pontes para mediar ou aprimorar o acoplamento magnético entre centros metálicos. Com isso o presente trabalho apresenta a síntese de complexos com o macrociclo 5,7,7,12,14,14-hexametil-tetraaza-1,4,8,11-tetraciclodeca-4,11-dieno de níquel contendo pontes como pseudo-haletos azida e tiocianato e os ligantes dicianamida e tricrianamida. Caracterizados por difração de raio X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, e análises térmicas. Com os resultados desses estudos foi possível caracterizar o produto da síntese do macrociclo de níquel com metal cobalto e ponte tiocianato, com fórmula $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{SCN})_4]_{0,5} \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{0,5}$. O composto cristalino apresenta uma estrutura inédita, com massa 593,305 g, cristalizada no sistema monoclinico, com ponto de fusão 225 a 228 °C. Já na síntese do macrociclo de níquel e os ligantes ponte, através dos estudos espectroscópicos foi possível observar a presença dos ligantes ponte azida, tiocianato, dicianamida e tricrianamida. A qual sugere-se a coordenação do tiocianato pelo átomo nitrogênio e a tricrianamida coordenada pelo modo terminal.

Abstract

The coordination chemistry is a target area of several studies, Because of these varied properties and compounds obtained, these being linked magnetic, optical, and redox applied catalysis, magnetism, and optical. Therefore, studies on the synthesis of coordination compounds and their properties have intensified due to the search for new materials, especially in the area of molecular magnets, precursors in getting systems with technological and key application potential in the pursuit of knowledge related to quantum mechanics. Among the coordination compounds, complexes of d-block metals have special characteristics, properties related to the electronic structures, since this group presents the partially filled d-orbitals. The properties of transition metal complexes, besides being related to the metal oxidation state, are also associated with the metal-ligand interactions. So, the synthesis of these compounds, many researches focus on research complexes with chelate ligands, since this class of ligands, form compounds with high thermodynamic and kinetic stability in view of their monodentate like. Systems with these binders form a variety of structures with a variety of properties, such as different magnetic behavior, depending on the structure and electronic state of the metal. This way, the macro cycles type Schiff base ligands are able to accommodate two or more metal centers, in various oxidation states, investigated by the versatility of coordination and the properties due to the macro cycle effect. Searches of the role of different donor atoms, such as N, O and S, the position of these atoms in the linker, the number and the size of the chelating rings formed in the form of flexibility and coordination as well as the selective complexation properties and the resulting structures. It has also been used binders bridges between the metal centers with the purpose of increasing dimensional structures as well as enhances certain properties. As the use of bridges to mediate or enhance the magnetic coupling between metal centers. As a result this paper presents the synthesis of complexes with the macro cycle 5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazatetracyclodeca-4,11-diene nickel containing bridges as pseudo- halides azide and thiocyanate and dicyanamide and tricyanomethanide ligands. Characterized by X-ray diffraction, vibrational spectroscopy in the infrared and thermal analysis. With the results of these studies, it was possible to characterize the product of nickel macro cycle synthesis with cobalt metal bridge and thiocyanate, with formula $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{SCN})_4]_{0.5} \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{0.5}$. The newest crystalline compound has a structure with mass 593.305 g, crystallized in the monoclinic system, with melting point 225-228 ° C. In the nickel macro cycle synthesis and the linker bridges by spectroscopic studies it was possible to observe the presence of the ligands bridge azide, thiocyanate dicyanamide and tricyanomethanide. Which suggests to coordination of thiocyanate by the nitrogen atom and the tricyanomethanide coordinated by the terminal mode.

Lista de abreviaturas e siglas

L	5,7,7,12,14,14-hexametil,-1, 4 ,8,11-tetraazaciclotetradeca-4, 11-dieno
MnNiMn	Manganês- níquel- manganês
MnCuMn	Manganês- cobre- manganês
bpe,	1,2-bis (4- piridil)etileno
Opba	<i>o</i> - fenilenobisoxamato
Mepma	N- metilfenil(oxamato)
2-Mepma	2- metilfenil(oxamato)
Mpba	N, N ² -1,3-fenileno-bis(oxamato)
pmaMe ₃	3- metilfenil(oxamato)
Opy	2- piridil(oxamato) de etila
H ₂ Etpcpa	N-(4-carboxifenil)-oxamato de etila
MeHpcpa	N-(4-carboxifenil)-oxamato de metila
Pc	Ftalocianinato
Him	Imidazol
Dpa	2,2- dipiridilamina
Dppe	1,2-bis(difenilfosfino)- etano
PPh ₃	Trifenilfosfina
Bpa	1,2-bispiridiletano
Dmdpy	5,5-dimetil-2,2-dipiridina
Pdz	Piridazol
Medpt	Metil-bis(3-aminopropil)amina
Dca	Dicianamida
Pypent	1,5-bis[(2-piridil- metil)amino]pentan-3-ol
Pym	2- piridilmetanol
En	Etilenodiamina
Ppba	N, N ² -1,4-fenileno-bis(oxamato)

Lista de Figuras

Figura 1- Ligantes tipo base de Schiff.....	13
Figura 2- Estrutura de um ligante macrocíclo.	14
Figura 3- Bases de schiff com átomos N, O e S doadores.	14
Figura 4- Bases de Schiff com grupos aromáticos e alifáticos.....	15
Figura 5- Ligantes tipo base de Schiff bi- e polinucleares.	16
Figura 6- Complexos do Ligante salen e metais.....	16
Figura 7- Representação do Ligante macrocíclo <i>trans</i> -5,7,7,12,14,14-hexametil,-1,4 ,8,11-tetra-azaciclotetradeca-4,11-dieno.....	17
Figura 8 – Esquema de formação do 5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-4-eno.	18
Figura 9- Representação das oxocarbonos, déltico, esquárico, crocônico, rodizônico.	19
Figura 10- Modos de coordenação do esquarato.	19
Figura 11- Modos de coordenação do ligante croconato.....	20
Figura 12- Estrutura do composto $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{bpe})0.5(\text{H}_2\text{O})]$	21
Figura 13- Ácido oxâmico.....	21
Figura 14- Ligantes opba (a), mpba (b) e ppba (c).....	22
Figura 15-Estrutura do composto $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(2\text{-Mepma})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	22
Figura 16-Precursor Cuopba^{2-}	23
Figura 17- Compostos derivados do precursor $[\text{Cuopba}]^{2-}$	23
Figura 18- Cadeia linear do compostos $\text{CoCu}(\text{pmaMe}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a) e cadeia em zigzag do composto $\text{CoCu}(\text{pmaMe}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (b).....	24
Figura 19- Estrutura do ligante H_2Etpcpa	25
Figura 20- Estrutura do composto $[\text{Co}(\text{Hpcpa})(\text{H}_2\text{O})_3]_n\cdot 3/2n\text{H}_2\text{O}$	25
Figura 21- Ligantes triclanometanida (a) e dicianamida (b).	26
Figura 22- Estrutura do compostos $[\{\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}\}_2\text{N}(\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ (a) e $[\{\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}\}_2\text{C}(\text{CN})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (b).....	27
Figura 23- Modos de coordenação da azida	27
Figura 24- Estrutura do composto $\text{K}[\text{PcCo}(\text{CNS})_2]$	29
Figura 25- Modos de coordenação do ligante SCN^-	29
Figura 26 – Estrutura do composto $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIm})_2$	30
Figura 27 – Espectros de Infravermelho do $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{NCS})_4]_{0,5}\cdot \text{ClO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}_{0,5}$	35
Figura 28- Estrutura estendida do composto $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{SCN})_4]_{0,5}\cdot \text{ClO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}_{0,5}$	38
Figura 29- Representação da interação Ni-S.	39
Figura 30- Distância da interação Ni---S.....	40
Figura 31 – Dados análise termogravimétrica.....	41
Figura 32-Espectros de Infravermelho do $[\text{NiL}(\text{N}_3)]\cdot \text{ClO}_4$ e $[\text{NiL}(\text{SCN})]\cdot \text{ClO}_4$	42
Figura 33- Espectros de infravermelho da dicianamida e triclanamida	43

Sumário

1. Introdução.....	10
2. Revisão bibliográfica.....	12
2.1. Compostos de coordenação.....	12
2.1.1 Ligantes base de Schiff.....	13
2.2.2. Ligantes Ponte	19
3. Objetivo	31
3.2. Objetivos Específicos:	31
4. Metodologia.....	32
4.1 Síntese $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{NCS})_4]_{0,5} \cdot (\text{ClO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$	32
4.2. Síntese precursor NiL e pseudo-haletos.....	32
4.3. Síntese precursor NiL e ligantes $\text{N}(\text{CN})_2^-$ e $\text{C}(\text{CN})_3^-$	33
4.4. Síntese NiL e Oxocarbonos	33
4.5. Caracterização das amostras	34
4.5.1. Espectroscopia de Infravermelho	34
4.5.2. Difração de Raio X.....	34
4.5.3. Análises Térmicas.....	34
5. Resultados e Discussão.....	35
6. Considerações Finais	45
7. Referências	46
8. Apêndices	51
Apêndice 1	51
Apêndice 2.....	55
Apêndice 3.....	57

1. Introdução

O estudo no desenvolvimento de novos materiais, principalmente para o progresso da tecnologia perpassa as diversas áreas da química. A química de coordenação é um campo multidisciplinar de correlação principalmente da química orgânica e inorgânica e portanto é alvo em várias pesquisas devido às propriedades das estruturas obtidas dentre os chamados compostos de coordenação.

Os estudos sobre a química de coordenação começaram no século XIX, em 1857, a partir da pesquisa dos compostos de cobalto e amônia, que se destacaram pela beleza em sua forma e cor. No entanto a definição dos compostos de coordenação surgiu em 1890 com Alfred Werner, considerado o fundador da química de coordenação (LAWRANCE, 2010).

As estruturas dos complexos metálicos podem ter variadas arquiteturas moleculares, bem como diversas propriedades, sendo o estudo do processo de síntese, uma área de grande interesse, devido à possibilidade de controlar as dimensionalidades e as propriedades dos compostos obtidos. Além disso, essa classe de compostos podem apresentar comportamentos diferentes no estado sólido e em solução, devido as disposição dos ligantes, uma vez que os solventes em sua maioria são possíveis ligantes.

Nesse contexto, os complexos metálicos de elementos do bloco d são destacados devido a reatividade química e as propriedades relacionadas às estruturas eletrônicas desse grupo (FORTEA-PÉREZ et al., 2013). A variação dos números de coordenação e dos estados de oxidação implicam em um comportamento químico diversificado dependendo das estruturas obtidas. Tal versatilidade na química desses compostos tem despertado o interesse pelo estudo e impulsionado a aplicação desses complexos, com potencial para aplicação em nanotecnologia (MIYASAKA et al., 2006).

Dentre esses compostos, os polímeros de coordenação são uma classe muito pesquisada, principalmente no estudo de propriedades magnéticas. Os polímeros de coordenação são compostos obtidos a partir da interação entre um metal e um ligante orgânico, por ligações covalentes fracas, que se estendem infinitamente, ou seja, a estrutura base se repete em uma, duas, ou três dimensões, onde os ligantes formam pontes entre os centros metálicos da estrutura (BATTEN et al., 2013).

A síntese desses compostos impulsiona pesquisas em modificações na arquitetura molecular, por meio da incorporação de co-ligantes, como ligantes terminais ou ponte, como os pseudo-haletos. Além da investigação das influências dos contra-íons, solventes e métodos de cristalização. Sendo várias as estratégias para obtenção de novas estruturas, tendo como foco a obtenção de compostos com novas propriedades ou o aprimoramento de propriedades já existentes, como por exemplo, melhorar o comportamento magnético através da incorporação de ligantes ponte.

Nas últimas décadas são muitas as pesquisas de síntese de compostos de coordenação, estando os estudos se aprofundando e ampliando cada vez mais. Tendo como foco caracterizar a geometria da estrutura, mas principalmente os estudos das propriedades e dos potenciais de aplicações das substâncias obtidas.

As propriedades destes compostos se enquadram desde as propriedades magnéticas, ópticas, e de oxirredução, aplicadas a catálise, magnetismo, e a óptica. Sendo essas submetidas a diferentes tipos de análise para caracterização, como difração de raio X, ressonância magnética nuclear, além de espectroscopias vibracional e eletrônica (SHRIVER; ATKINS, 2008).

2. Revisão bibliográfica

2.1. Compostos de coordenação

O termo complexos de coordenação refere-se à combinação de um íon metálico, atuando como ácido de Lewis, isto é, um receptor de elétrons, com uma base de Lewis, esta sendo um grupo doador de elétrons, que atua como ligante. (LAWRANCE, 2010)

Segundo Werner, os compostos de coordenação são definidos através do conceito de ligação coordenada, que se baseia no princípio da doação de um par de elétrons que ocupa um orbital do grupo doador para um orbital vazio de um átomo receptor, diferentemente de uma ligação covalente tradicional, na qual ambos os grupos fornecem um elétron para formar uma ligação através do compartilhamento do par de elétrons formado (MIESSLER; FISCHER, 2014).

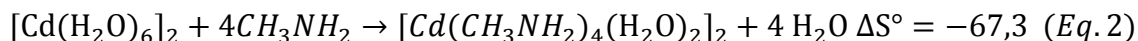
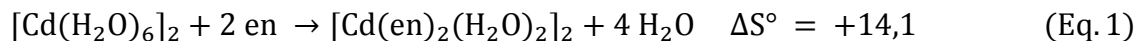
O grupo doador, chamado de ligante, pode ser desde pequenos íons, ligantes orgânicos, até moléculas maiores, desde que estes tenham a capacidade de fornecer um par de elétrons. O arranjo formado pelas interações do grupo receptor e os ligantes, está intrinsecamente relacionado às propriedades do composto obtido.

Os ligantes podem se coordenar ao íon metálico por uma posição ou mais formando uma esfera de coordenação ao redor do íon. A qual está relacionada à disponibilidade de átomos doadores que este ligante possua.

Desse ponto de vista, os ligantes podem ser classificados em monodentados quando apresentam apenas um átomo com capacidade de coordenação, bidentados quando apresentam dois, tridentados, quando apresentam três, e polidentados quando apresentam mais de três posições de ligação (LAWRANCE, 2010). Os ligantes com dois ou mais átomos coordenantes são chamados ligantes quelatos, pois formam um anel com o íon metálico.

Complexos de ligantes monodentados em troca a ligantes quelatos apresentam maiores constantes de estabilidade, devido ao aumento da entropia do sistema, uma vez que são liberados mais moléculas do ligante monodentado no meio reacional. No caso do complexo hexacoordenado de cádmio (Eq. 1), o agente complexante é monodentado, constituindo uma esfera de coordenação por seis moléculas de água. Na reação desse complexo com o ligante quelato etilenodiamina (en), na qual este ocupa dois pontos de coordenação que antes foram ocupados por dois ligantes monodentados, há um aumento da entropia uma vez que há o aumento de duas moléculas na vizinhança. Em comparação com a

reação desse complexo com a metilamina (Eq. 2) onde o número de moléculas do produto não se altera, há um favorecimento para o produto do efeito quelato (MIESSLER; FISCHER, 2014).

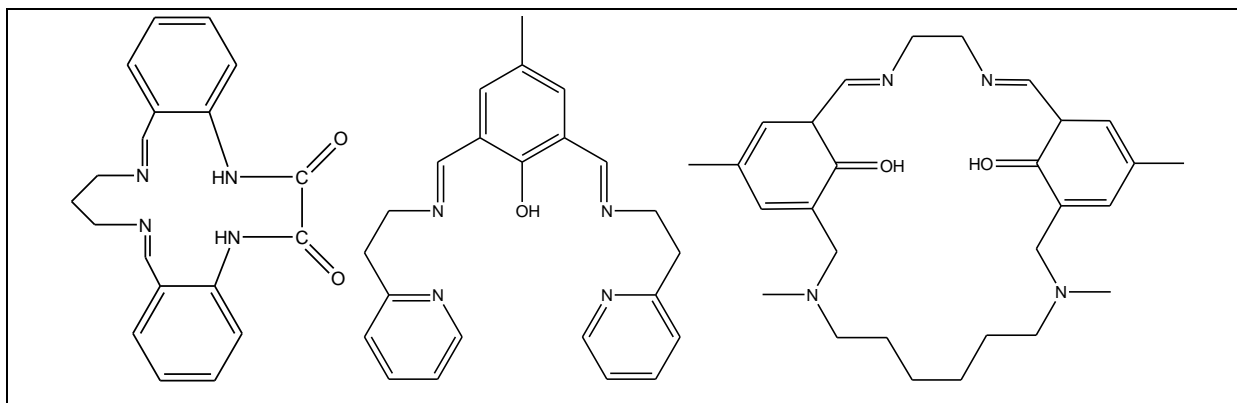


A síntese de complexos metálicos com ligantes quelatos é de grande interesse, uma vez que formam compostos estáveis, além de alguns ligantes interagiram com mais de um átomo receptor, o que possibilita a formação de complexos com um diferente comportamento químico.

2.1.1 Ligantes base de Schiff

Dentre os ligantes quelatos, as bases de Schiff são ligantes preparados através da condensação entre aldeídos e aminas, descritas por Hugo Schiff, em 1864 (*Apud* COZZI, 2004). Esses ligantes são capazes de coordenar através do átomo de nitrogênio e do grupo ligado ao aldeído, o que possibilita a coordenação de diversos metais, nos mais variados estados de oxidação. As bases de Schiff (Figura 1) são bons ligantes devido a facilidade de preparação e a versatilidade dos ligantes, que cada vez estão mais elaborados (COZZI, 2004).

Figura 1- Ligantes tipo base de Schiff.

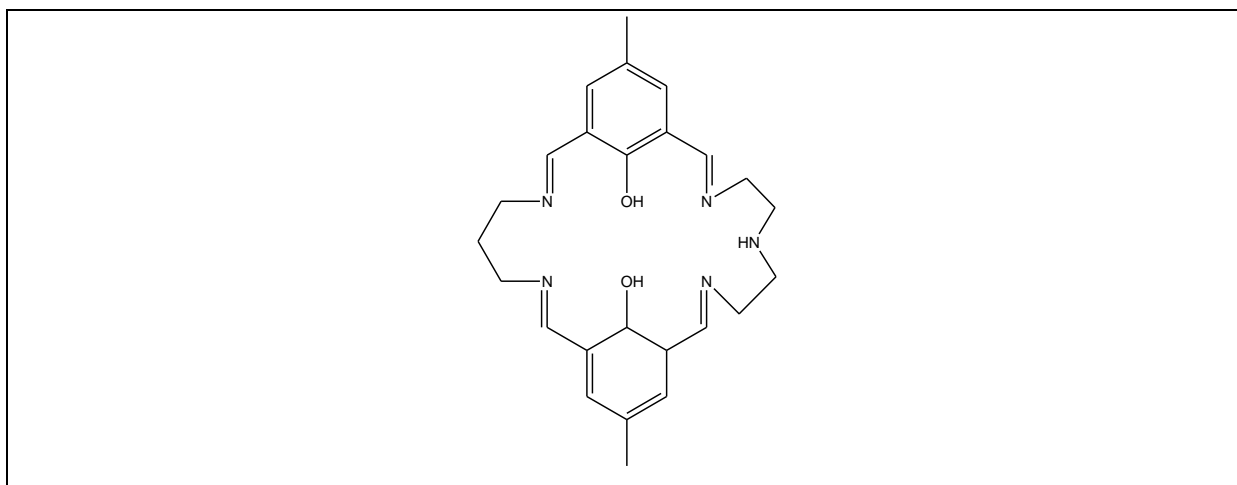


Estudos demonstram a aplicação desses ligantes, na busca de obter ligantes mais seletivos na complexação de íons metálicos, como também para o controle de algumas propriedades. Usando-se ligantes bases de Schiff substituídos para estudar a catálise e a relação estrutura e reatividade em complexos, observou-se que em ligantes salen derivados da

etilenodiamina, a força do campo ligante varia de acordo com a sequência $\text{NO}_2 < \text{Br} < \text{H} < \text{OCH}_3$ (ZOLEZZI et al., 2002). Já com o uso de ligantes tipo base de Schiff compartimentados em complexos binucleares, buscou-se controlar o número e a natureza do íon metálico, assim como estudar as propriedades físico-químicas, afetadas pela interação de dois íons metálicos, como também o comportamento magnético (VIGATO et al., 2007).

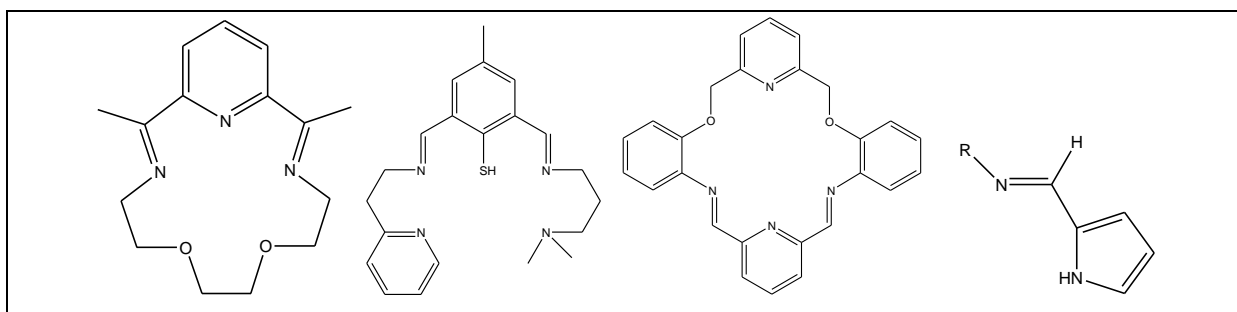
Com o desenvolvimento das bases de Schiff, foram produzidos ligantes macrocíclos (Figura 2) cada vez mais elaborados, sendo investigados o papel dos diferentes átomos doadores, como N, O e S (Figura 3), a posição desses átomos no ligante, número e o tamanho dos anéis de quelação formados, a flexibilidade e a forma de coordenação, como também os íons metálicos complexados e as propriedades das estruturas resultantes (VIGATO et al., 2007).

Figura 2- Estrutura de um ligante macrocíclico.



Os ligantes macrocíclos destacam-se pela facilidade com que se ligam aos centros metálicos e pelas propriedades das estruturas obtidas. Devido ao efeito macrocíclico, apresentam cinética favorável e proporcionam formidável estabilidade termodinâmica. (CAMERON, 1995)

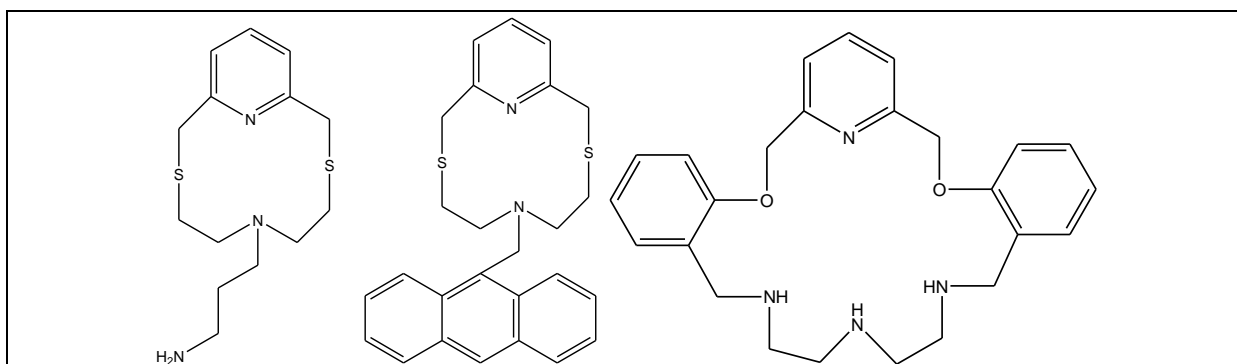
Figura 3- Bases de schiff com átomos N, O e S doadores.



O efeito macrocíclico faz referência ao aumento da estabilidade do composto quelato, em comparação com um composto monodentado do mesmo íon. Estabilidade essa associada ao aumento da entropia do sistema formado (CAMERON, 1995). Com isso muitas pesquisas concentram em estudar as estabilidades dos compostos macrocíclicos em comparação os análogos de cadeias abertas, principalmente variando o número de anéis de quelação e os grupos aromáticos (CRONIN, 2005).

Nesse contexto, foi desenvolvido o estudo da síntese de ligantes macrocíclicos com a substituição de diferentes grupos, tanto aromáticos como alifáticos (Figura 4), com o intuito de aumentar a nuclearidade dos sistemas formados, assim como a seletividade, quanto as espécies carregadas ou neutras. Dessa forma foram obtidas estruturas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais, como também compostos mais discretos, aplicados à investigação de propriedades magnéticas, atividades catalíticas e ópticas (VIGATO et al., 2007).

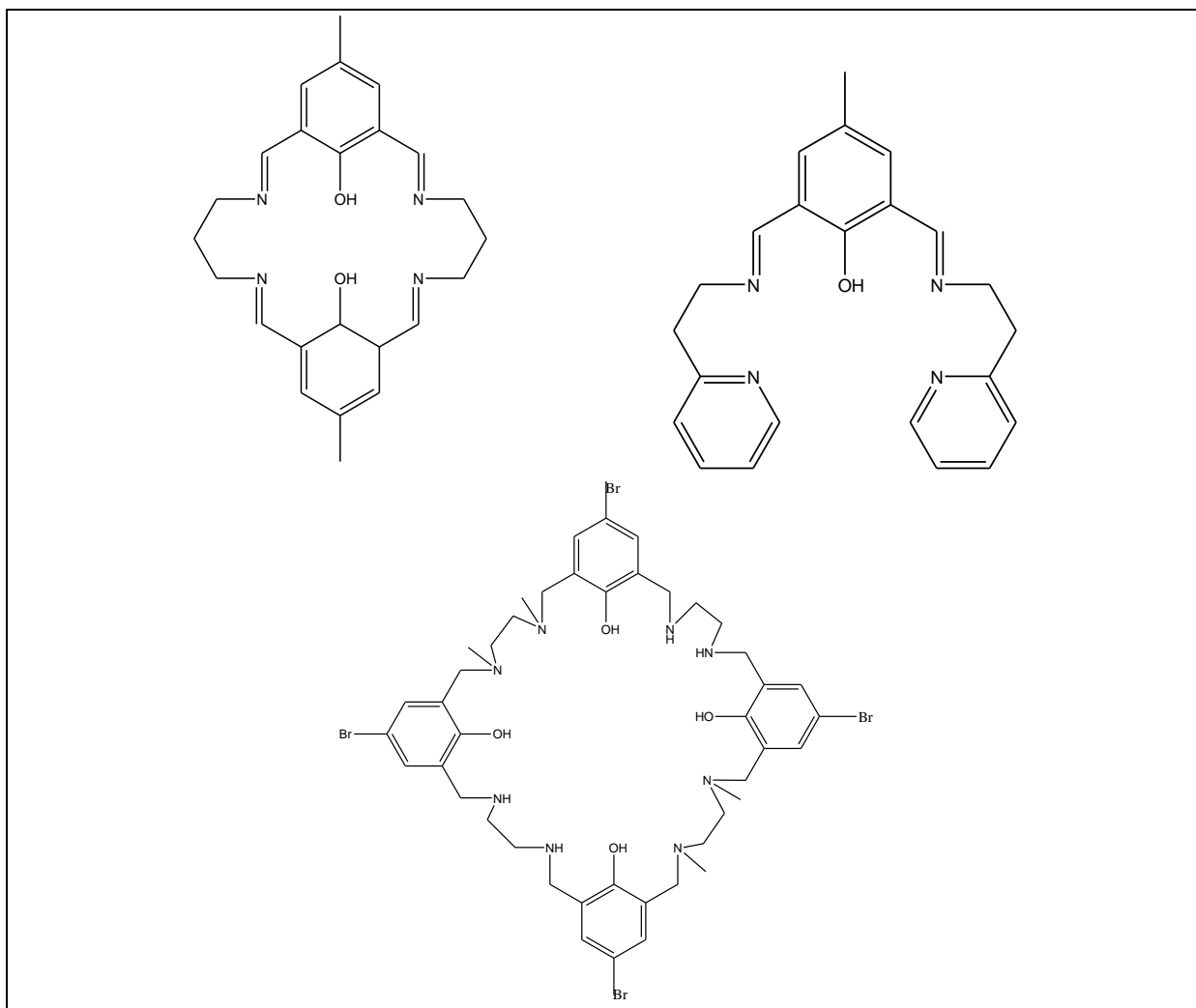
Figura 4- Bases de Schiff com grupos aromáticos e alifáticos.



As bases de Schiff podem ter a capacidade de acomodar dois ou mais íons metálicos (Figura 5). Assim na química de coordenação os complexos de metais com ligantes macrocíclicos e base de Schiff vêm sendo investigados, para estudos da estrutura, reatividade, e para o desenvolvimento de teorias e estudos sobre as propriedades magnéticas desses compostos (ANDRUH, 2011).

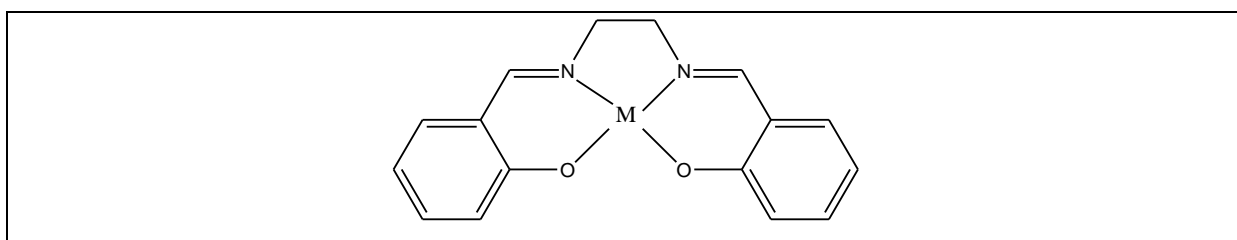
As bases de Schiff são ligantes atrativos pela sua versatilidade, ligado a diversidade de propriedades e estruturas obtidas na formação de polímeros de coordenação. Os complexos de ligantes quelatos tipo base de Schiff com íons metálicos tem sido amplamente utilizados em estudos eletroquímicos, principalmente em processos como catalisadores e redução eletroquímica (ZOLEZZI et al., 2002).

Figura 5- Ligantes tipo base de Schiff bi- e polinucleares.



As bases de Schiff são capazes de estabilizar os diversos metais em diferentes estados de oxidação, como o ligante salen (Figura 6), uma base de Schiff tetradentada formada pela condensação de uma etilenodiamina e o aldeído salicílico, que possui quatro sítios de coordenação e dois sítios axiais abertos a ligantes auxiliares (COZZI, 2004).

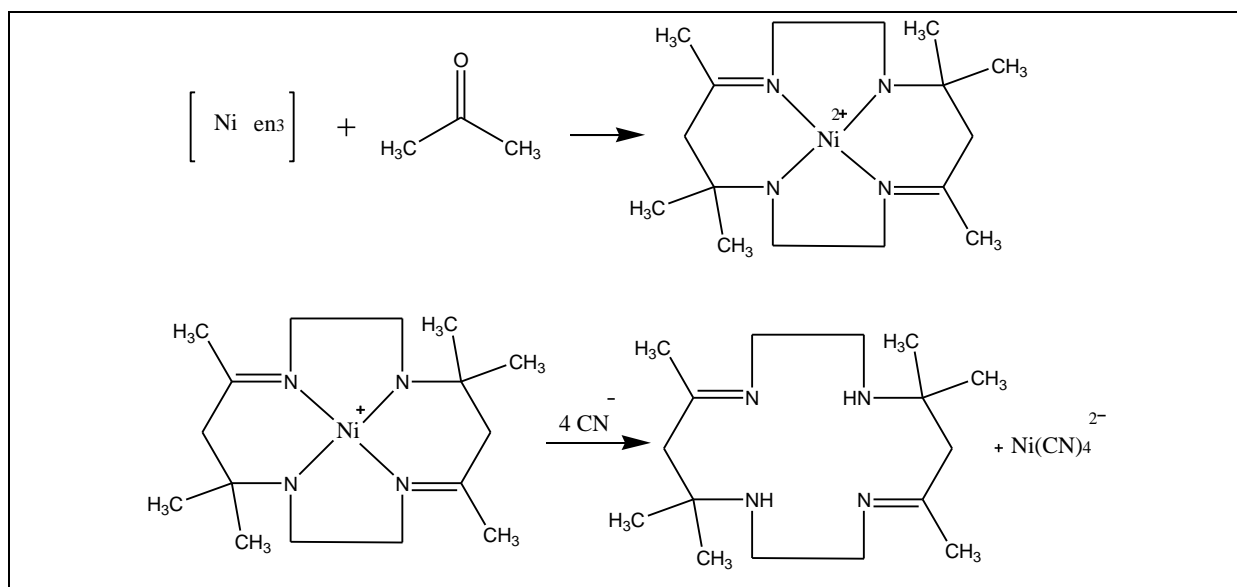
Figura 6- Complexos do Ligante salen e metais



Dentre os ligantes macrocíclos, os N doadores, como os tetraazamacrocíclos, tais como o ligante 5,7,7,12,14,14-hexametil,-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,11-dieno (Figura 7) são uma classe muito investigada, pelas várias dimensionalidades e propriedades das estruturas obtidas. O complexo macrocíclico de níquel foi descrito por Curtis em 1964, através da reação do complexo tris-etineldianina níquel (II) e a propanona, havendo a formação de uma mistura de produtos isômeros, como os isômeros cis e trans, de fórmula 5,7,7,12,14,14-hexametil,-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,11-dieno níquel (II) (CURTIS, 1960).

Alguns macrocíclos, devido ao baixo rendimento, são sintetizados através do método descrito como efeito molde (*template*). O método se baseia na utilização de íons metálicos para orientar os grupos do ligante na formação cíclica desejada, que através das ligações metal-ligante favorece o processo de formação do anel macrocíclico (CAMERON, 1995).

Figura 7- Esquema da síntese do Ligante macrocíclico *trans*-5,7,7,12,14,14-hexametil,-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,11-dieno.

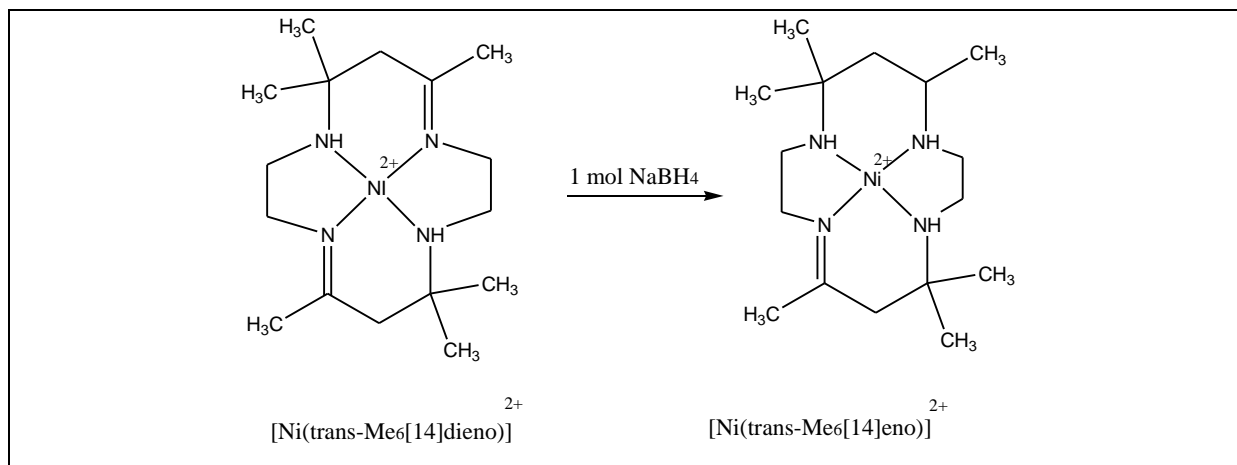


A síntese do ligante 5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,11-dieno ([NiMe₆[14]dieno](ClO₄)₂), parte da formação do complexo com íons níquel, uma vez que a presença dos íons níquel, possibilita organizar os precursores do ligante através da sua esfera de coordenação, que de certa forma moldam a diaminas, orientando estas para condensação, contribuindo para formação do ligante macrocíclico (WARNER et al., 1968).

Através desse ligante é possível formar derivados ligantes macrocíclico, através das reações dos seus produtos isômeros. Como a reação do isômero [Ni(*trans*-

Me₆[14]dieno)](ClO₄)₂, na qual em uma reação de redução com NaBH₄ (Figura 8), forma o cátion 5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-4-eno de níquel (II) (CURTIS; WIKAIRA, 2011).

Figura 8 – Esquema de formação do 5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-4-eno.



Complexos com o ligante 5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4, 11-dieno de cobre (II) e níquel (II) possuem a disponibilidade de dois locais de coordenação nas posições axiais e podem ser utilizados na formação de outras estruturas, como por exemplo, com a coordenação de ligantes pontes (QUAN et al., 2009).

Assim na química de coordenação são pesquisados compostos de ligantes macrocíclos e ligantes pontes, principalmente para obtenção de polímeros com diferentes dimensionalidades.

O ligante 5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4, 11-dieno de níquel (II) e cobre (II) formam ligação com íons de manganês, através de pontes tiocianato. Tais compostos citados apresentaram uma estrutura trinuclear do tipo MnNiMn e MnCuMn, cristalizados no sistema monoclinico, com interações entre os centros metálicos de cobre e manganês apresentando um fraco comportamento ferromagnético, e os centros de níquel e manganês apresentando uma distância 3,17Å, que através de análises magnéticas apresentaram uma fraca interação, no qual o centros metálicos de manganês estão isolados (BIENKO et al., 2007).

Dessa forma a síntese de polímeros de coordenação com bases de Schiff têm sido investigados quanto a seleções dos centros metálicos, os sítios de coordenação dos ligantes macrocíclos, a influência dos ligantes ponte, bem como os métodos de síntese dos polímeros.

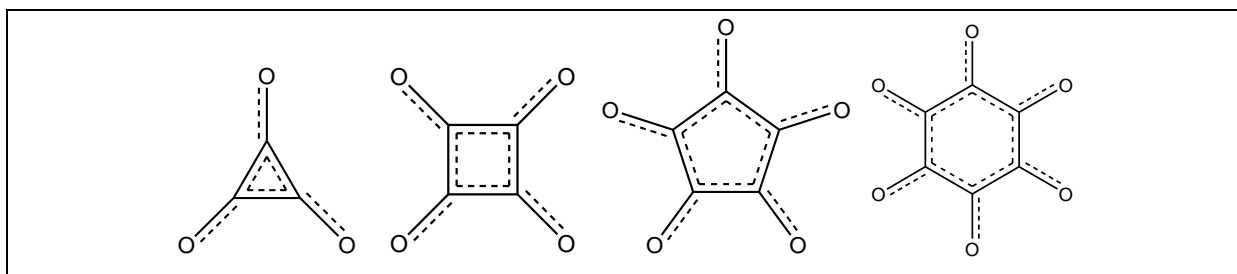
2.2.2. Ligantes Ponte

Ligantes ponte, são aqueles que possuem a capacidade de se ligar a dois centros metálicos diferentes, proporcionando a interação entre esses centros metálicos. Tais ligantes são importantes na obtenção de estruturas de coordenação, sendo os mais relatados N_3^- , OH^- , CN^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, C_4O_4^- , SCN^- entre outros.

A introdução desse tipo de ligantes requer um adequado controle da estereoquímica dos ligantes dos complexos, em razão de um impedimento estérico na integração dos ligantes ponte (KONER et al., 2003).

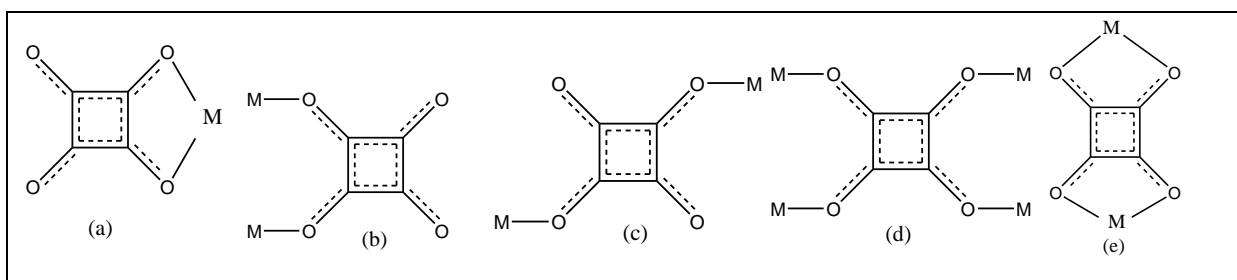
Dentre os ligantes pontes os oxocarbonos têm sido intensamente investigados, como os ácidos crocônico, rodizônico, esquárico e déltico, com estruturas planares (Figura 9), com alta simetria, e certa deslocalização eletrônica (OLIVEIRA et al., 1992). Na síntese de compostos de coordenação os oxocarbonos, são muito interessantes, devido às propriedades ocasionadas na interação metal-ligante, como as propriedades magnéticas e ópticas-eletrônicas (WANG et al., 2007).

Figura 9- Representação das oxocarbonos, déltico, esquárico, crocônico, rodizônico.



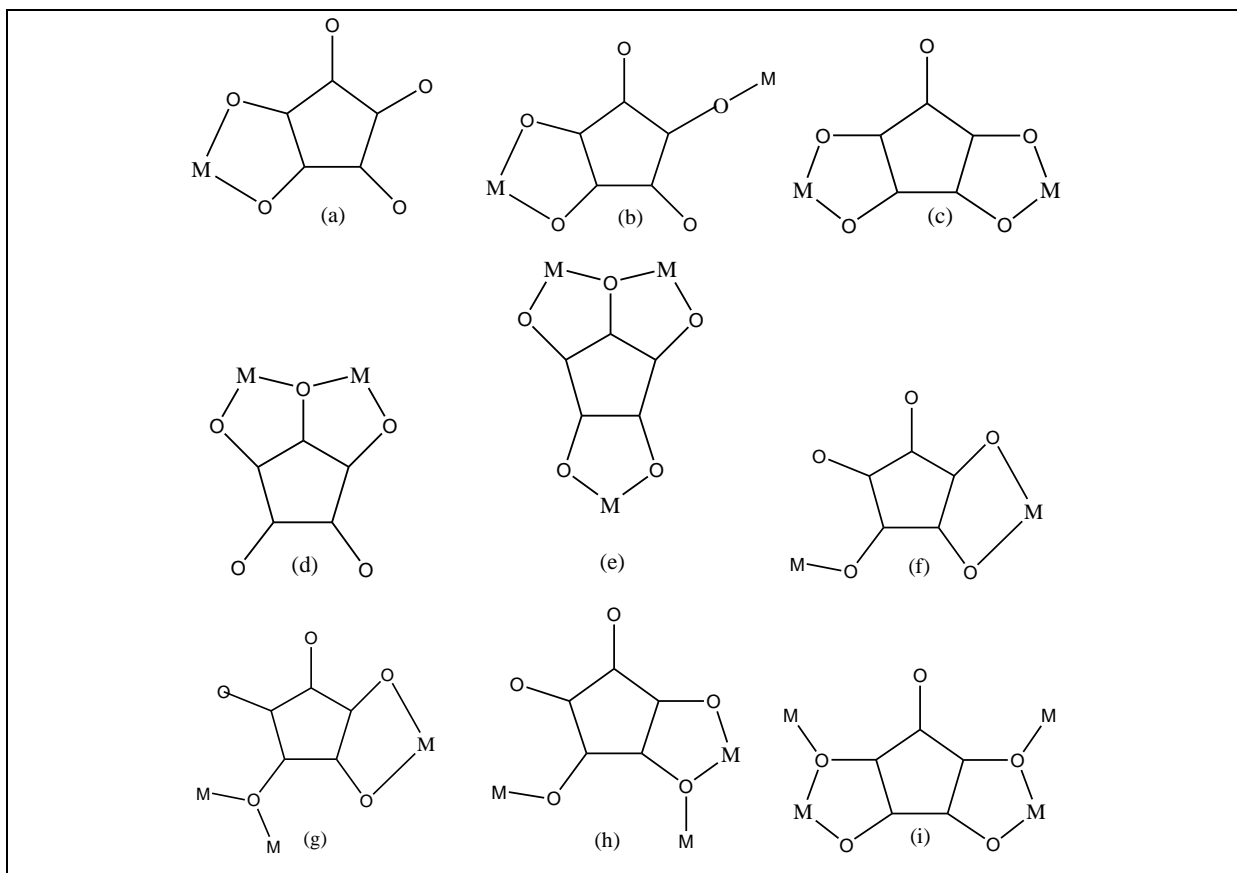
Os diânios esquarato (Figura 11) e croconato (Figura 12) tem sido estudados, por exibir a capacidade de coordenar metais de transição, através da disponibilidade de vários sítios de coordenação (WANG et al., 2007).

Figura 10- Modos de coordenação do esquarato.



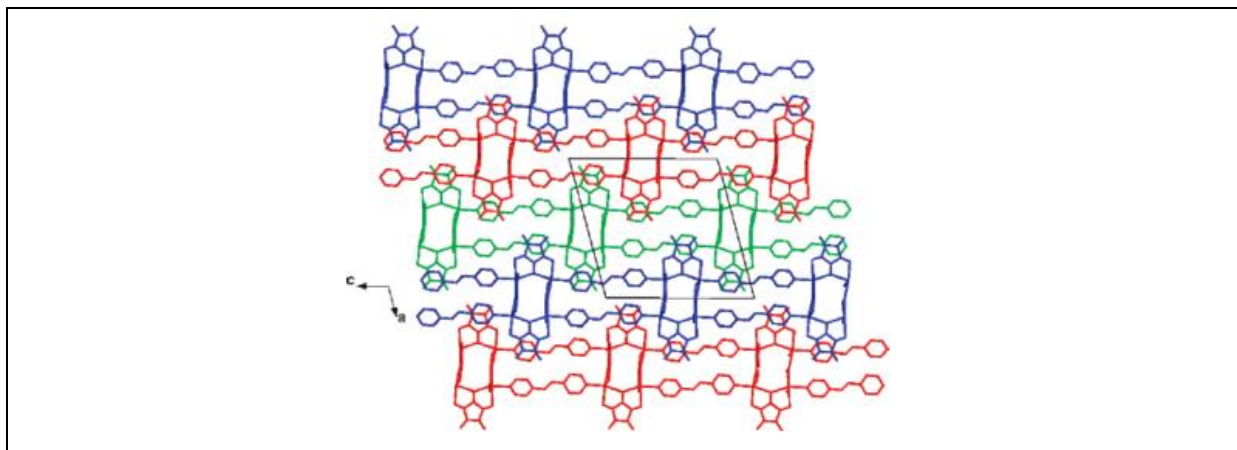
O esquarato e o croconato por apresentar diversos modos de ligação em ponte, sendo aplicados em síntese de novas estruturas, uma vez que a versatilidade dos modos de coordenação (Figura 11 e 12) como a variação de coordenação de metais de transição possibilita arranjos estruturais diversificados. O esquarato, por exemplo, possibilita a obtenção de compostos com estruturas variadas, pois além dos modos de ligação em ponte, também possibilita ligações de hidrogênio e interação π - π (OLIVEIRA et al., 2009).

Figura 11- Modos de coordenação do ligante croconato.



Esses ligantes são retratados em composto bidimensionais com fórmula $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{bpe})0.5(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{bpe})0.5(\text{H}_2\text{O})]$ (Figura 12), em pontes em complexos de cádmio com o ligante bpe, sendo os compostos formados termoestáveis as temperaturas de 140 e 190 °C, respectivamente (WANG et al., 2007).

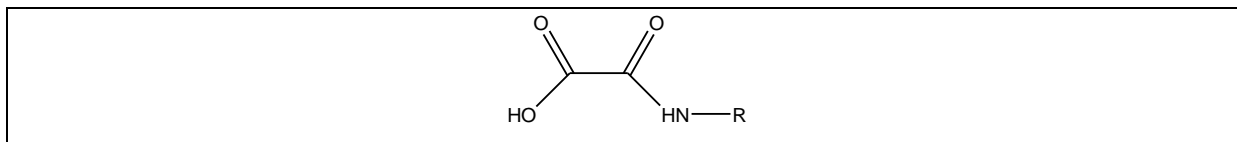
Figura 12- Estrutura do composto $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{bpe})0.5(\text{H}_2\text{O})]$.



(WANG et al., 2007)

Dentre os ligantes O doadores os ligantes tipos oxamato, derivados do ácido oxâmico (Figura 13), despertam o interesse na obtenção de complexos metálicos, por apresentam um modo de coordenação através do nitrogênio da amida e do oxigênio do carboxilato, além de outro modo de coordenação através dos oxigênios carbonílicos (PARDO et al., 2008).

Figura 13- Ácido oxâmico.



A presença do nitrogênio na estrutura possibilita a inserção de outros grupos orgânicos, como grupos aromáticos e cadeias alifáticas, contribuindo para alterar as propriedades e possibilitando o controle das interações intermoleculares. Formando uma variedade de estruturas com diversas propriedades, em especial as propriedades magnéticas (CUNHA et al., 2012).

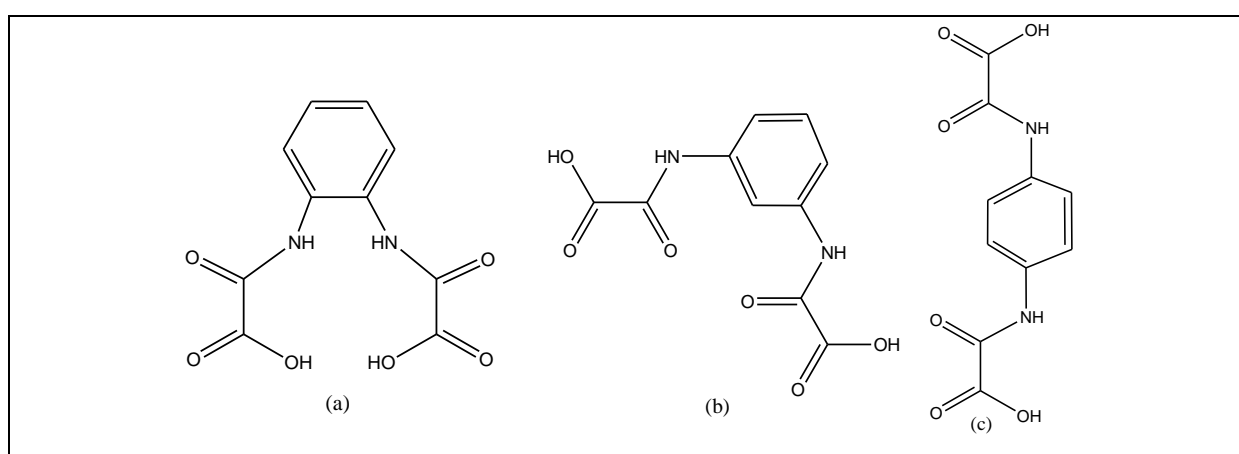
Estudos sobre compostos com ligante oxamato são descritos com os mais variados arranjos estruturais, como cadeias e planos. Aplicado na síntese de precursores como ponte entre centros metálicos, estando suas estruturas ligadas a propriedades magnéticas, como cadeias heterobimetálicas de cobre com comportamento ferromagnético (KADAM et al., 2002).

Esse ligante vem sendo estudado na síntese de compostos com as mais variadas propriedades, como propriedades ópticas, condutividade, redes porosas para absorção de

gases, como também as propriedades magnéticas. Através das diversas estruturas como sistemas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais (CUNHA et al., 2012).

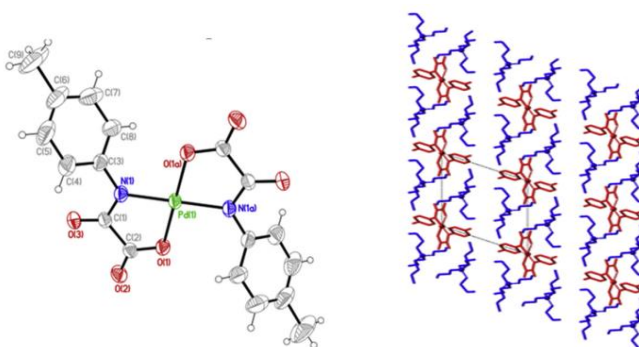
São descritos vários ligantes tipo oxamato, como os ligantes, opba (Figura 14 (a)), mpba (Figura 14 (b)) e ppba (Figura 14 (c)). Além dos ligantes com grupo piridil como o N-2-piridil(oxamato) de etila (opy), utilizados na obtenção de compostos de coordenação, principalmente na síntese de polímeros de coordenação, uma vez que esse ligante se destaca pela capacidade de atuar como pontes eficientes, na propagação de interações magnéticas entre centros metálicos.

Figura 14- Ligantes opba (a), mpba (b) e ppba (c).



A versatilidade dos ligantes tipo oxamato, despertou o interesse desse ligante em diversas áreas de pesquisa, como nos estudos de atividades catalíticas com paládio e manganês (BLAY et al., 2006). São descritos a obtenção de estáveis catalizadores de complexo de paládio (II) e ligante oxamato (Mepma) formando a estrutura de fórmula $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(2\text{-Mepma})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 15) (FORTEA-PÉREZ et al., 2013).

Figura 15-Estrutura do composto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(2\text{-Mepma})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

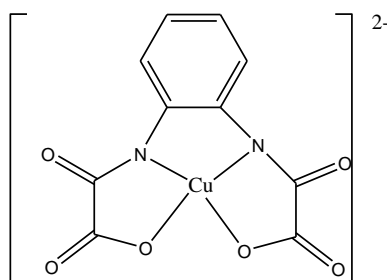


(FORTEA-PÉREZ et al., 2013)

Kahn (1987) descreve a utilização de complexos metálicos como ligante, ligados por grupos oxamato, com a preparação de diversas pontes de oxamato com complexo de cobre e íon metálicos (Co, Ni e Mn). Utilizou-se um mononuclear complexo de cobre com o ligante oxamato, sendo explorado sua capacidade binuclear através dos oxigênios carbonílicos para complexar outros metais. Através dessa estratégia foi obtido compostos binucleares, com interações ferromagnéticas.

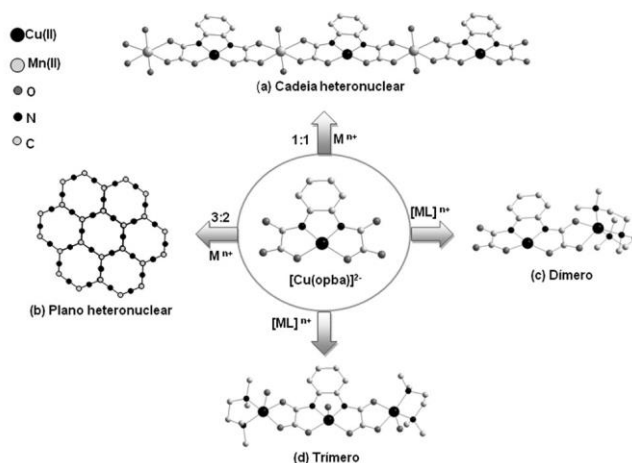
Explora-se a capacidade mononuclear e dinuclear desse grupo, juntamente com outros ligantes, esse grupo mostra-se muito versátil na síntese dos compostos de coordenação, variando as estruturas desde monômeros até agregados moleculares (GUEDES et al., 2010). Sínteses com o precursor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ (Figura 16), são descritas com as mais variadas estruturas, sendo este um complexo utilizado como ligante, podendo formar compostos com diferentes metais.

Figura 16-Precursor Cuopba^{2-} .



A figura 17 demonstra a versatilidade da utilização do ligante oxamato no composto $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e íons de metais de transição. Variando-se as proporções entre o composto e os íons metálicos, na qual foram obtidas cadeias, planos, dímeros e trímeros (GUEDES et al., 2010).

Figura 17- Compostos derivados do precursor $[\text{Cuopba}]^{2-}$.



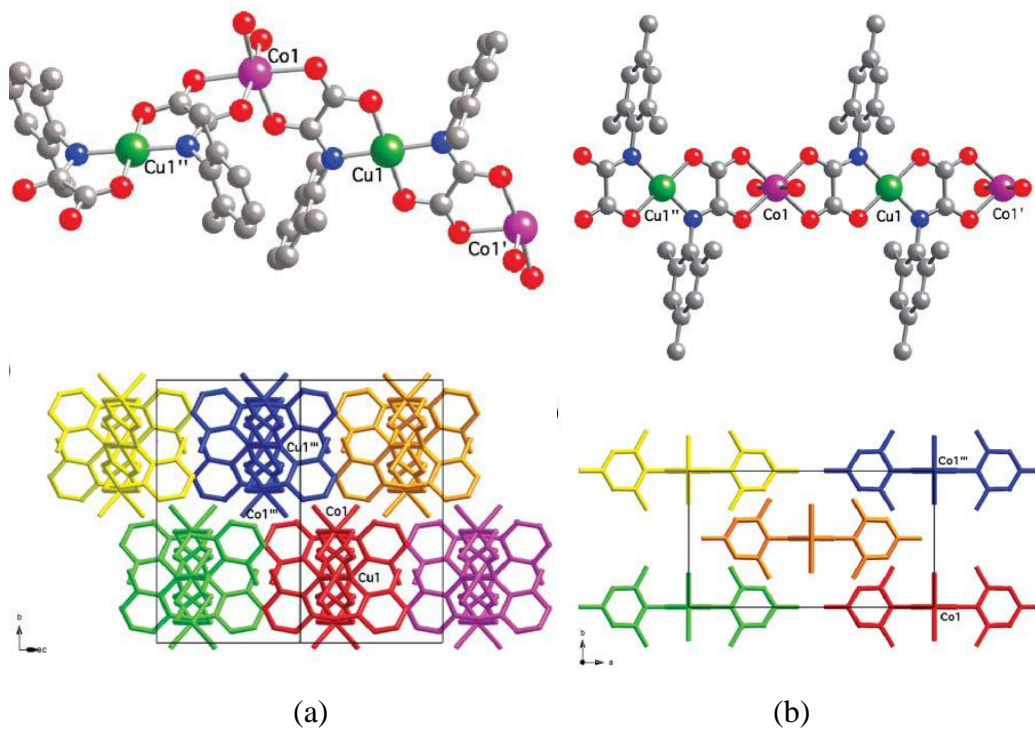
(GUEDES et al., 2010).

Muitos trabalhos baseiam-se no uso de blocos de construção com ligante oxamato e íons metálicos, no desenvolvimento de estruturas com nuclearidade e dimensionalidade pré-determinadas, estimando as propriedades magnéticas. Usando como blocos de construção complexos metálicos dinucleares e trinucleares com ligantes oxamato com grupos aromáticos, para a elaboração de compostos de coordenação de alto nuclearidade e polímeros de coordenação de alta dimensionalidade com propriedades magnéticas de interesse (CANGUSSU, 2008).

Na literatura são relatados a utilização de complexos de níquel e cobalto com ponte oxamato (mpba) como unidades construtoras a partir dos complexos $[M_2(mpba)_3]^{8-}$ (M= Co e Ni). Sendo descritas estruturas ferrimagnéticas de manganês(II), com ponte oxamato, com formula $Li_2[Mn_3M_2(mpba)_3(H_2O)_6].22H_2O$ (CANGUSSU et al., 2008).

Sistemas sintetizados pelo complexo Cu^{2+} com ligantes pmaMe₂ e pmaMe₃ e íons solvatados de Co^{2+} , formando estruturas unidimensionais são relatados em configurações linear (Figura 16 (a)) e em zigzag (Figura 16 (b)) . Configurações estas devido à forma de cristalização dos compostos, com a coordenação de duas moléculas de solventes nas posições cis ou trans nos íons de Co^{2+} .

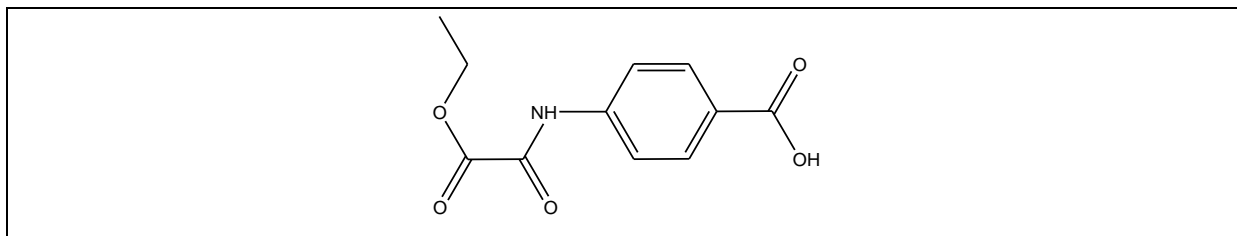
Figura 18- Cadeia linear do compostos $CoCu(pmaMe_3)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ (a) e cadeia em zigzag do composto $CoCu(pmaMe_2)_2(H_2O)_2$ (b).



(PARDO et al., 2008).

Recentemente são descritos dois novos compostos com ligante H₂Etpcpa (Figura 19), derivado do ácido oxâmico, a qual possui um modo de coordenação monodentado e um bidentado, com íons de Co(II) e Cu(II).

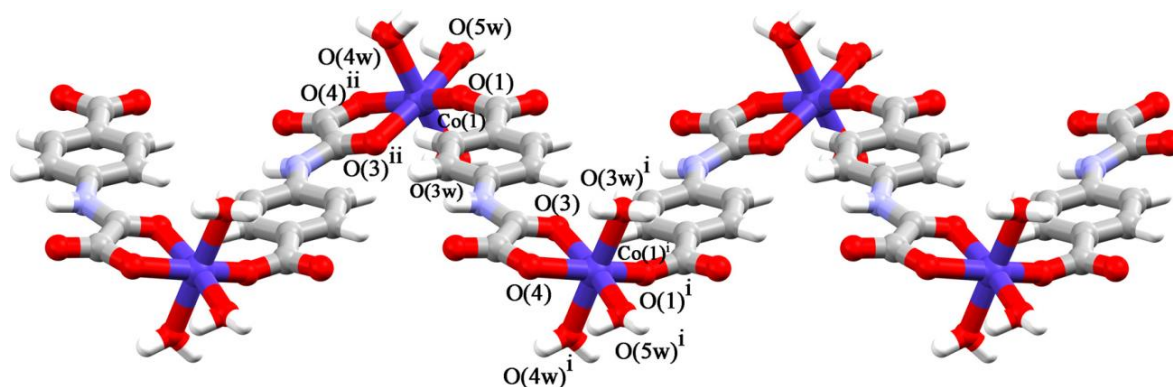
Figura 19- Estrutura do ligante H₂Etpcpa.



As estruturas obtidas apresentaram configuração de cadeias em zigzag para os íons metálicos de cobalto com pontes oxamato com fórmula [Co(Hpcpa)(H₂O)₃]_n.3/2nH₂O (Figura 20) e uma estrutura dinuclear de cobre com quatro oxamatos como ponte carboxilato entre os íons cobre de acordo com a fórmula [Cu₂(MeHpcpa)₄(MeOH)₂].H₂O.3.68 MeOH (OLIVEIRA et al., 2014).

A estrutura do composto [Co(Hpcpa)(H₂O)₃].3/2H₂O apresenta moléculas de água ligadas ao cobalto, tais ligantes podem ser trocados por ligantes ponte na intenção de conectar tais cadeias de cobalto e aumentar a dimensionalidade do composto.

Figura 20- Estrutura do composto [Co(Hpcpa)(H₂O)₃]_n.3/2nH₂O.



(OLIVEIRA et al., 2014).

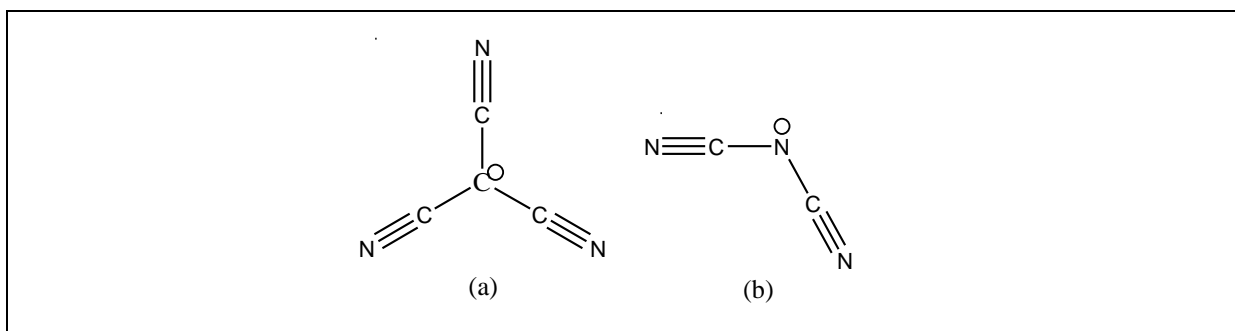
Portanto, esse é um ligante de interesse na síntese de novas estruturas, muito atrativo no estudo de compostos de coordenação, uma vez que, possibilita a obtenção de compostos polinucleares com diferentes dimensionalidades, além de apresentar propriedades

significantes, em especial as propriedades magnéticas. Aplicado como pontes na obtenção de polímeros, por ser eficiente em transmitir as interações magnéticas entre os íons metálicos.

Já em outros estudos de compostos de coordenação tem sido empregadas o uso de ligantes ponte lineares, CN^- , N_3^- , NCO^- , NCS^- , SCN^- , CNO^- , e não lineares, $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^{3-}$, $\text{ONC}(\text{CN})_2$, etc., para a obtenção de estruturas mais elaboradas e o estudo das propriedades magnéticas (BOCA et al., 2003).

A dicianamida e a tricianamida (Figura 21) são ligantes pontes que podem ligar dois ou três centros metálicos para obtenção de sistemas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais (ZHANG et al., 2003).

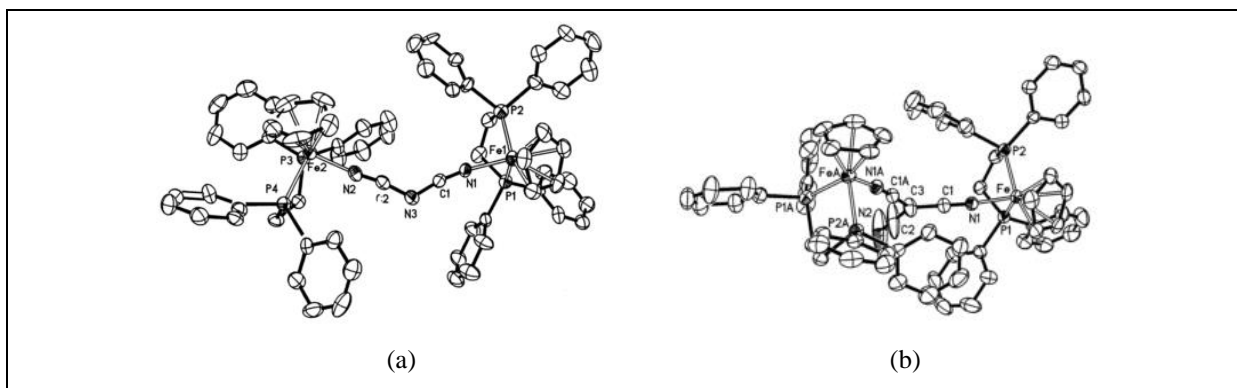
Figura 21- Ligantes tricianometanida (a) e dicianamida (b).



Esses grupos apresentam 2 e 3 sítios de ligação, com vários modos de coordenação, além de elevada deslocalização eletrônica, como a dicianamida. Essa, devido ao arranjo dos grupos cianetos, possui sítios de ligação, que não podem se coordenar ao mesmo metal, uma característica interessante desse ligante.

A tricianamida e dicianamida apresentam-se como ligantes eficiente em mediar o acoplamento eletrônico entre metais em uma distância metal---metal maior que 7,8 Å. Zhang (2003) descreve uma série de sínteses com esses ligantes, destacando-se os compostos com ligante dppe (Figura 22) com formulas $[\{\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}\}_2\text{C}(\text{CN})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ e $[\{\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}\}_2\text{N}(\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$, que apresentaram a separação entre os íons Fe através das ponte tricianamida e dicianamida, com distâncias de 7,883 Å e 8,088 Å respectivamente, com acoplamento eletrônico.

Figura 22- Estrutura dos compostos $[\{\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}\}_2\text{N}(\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ (a) e $[\{\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}\}_2\text{C}(\text{CN})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (b).



(ZHANG et al., 2003)

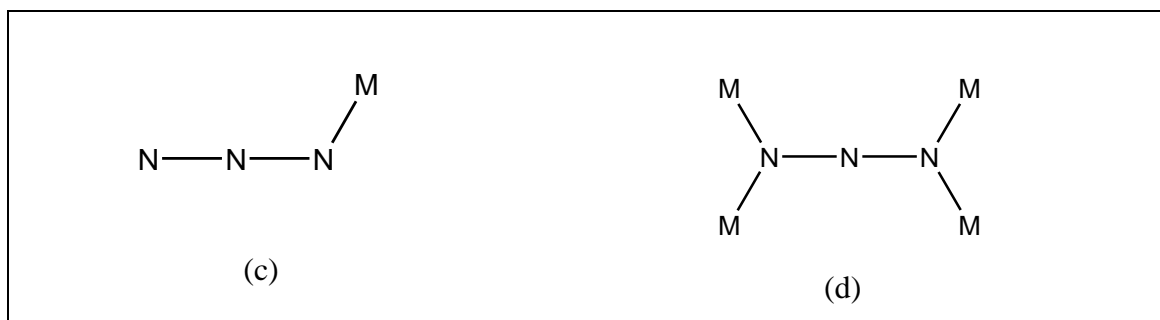
Nos compostos de coordenação os pseudo-haletos, como CN^- , N_3^- , NCO^- , NCS^- , são ligantes de interesse, para elaboração de sistemas com dimensionalidades mais elevadas, principalmente pela capacidade de atuar como pontes, e transmitir interações magnéticas, tendo como foco a síntese de polímeros de coordenação.

Os ligantes ponte, azida (N_3^-) e o tiocianato (SCN^-), são ligantes ambidentados que possuem características distintas e se destacam pela sua eficiência em coordenar centros metálicos por diferentes modos de ponte, e pela capacidade de mediar às interações magnéticas entre os centros metálicos (TANDON et al., 2009).

O ligante azida é retratado na literatura pelos seus modos de coordenação estarem associados a determinados comportamentos magnéticos, relata-se que a coordenação $\mu_{1,3}$ (*end-to-end*) (Figura 23 (a)), esta frequentemente associada há um acoplamento antiferromagnético dos centros metálicos, já o comportamento ferromagnético é observado para o modo de coordenação $\mu_{1,1}$ desse ligante (Figura 23 (b)) (ZUROWSKA et al., 2002).

Figura 23- Modos de coordenação da azida





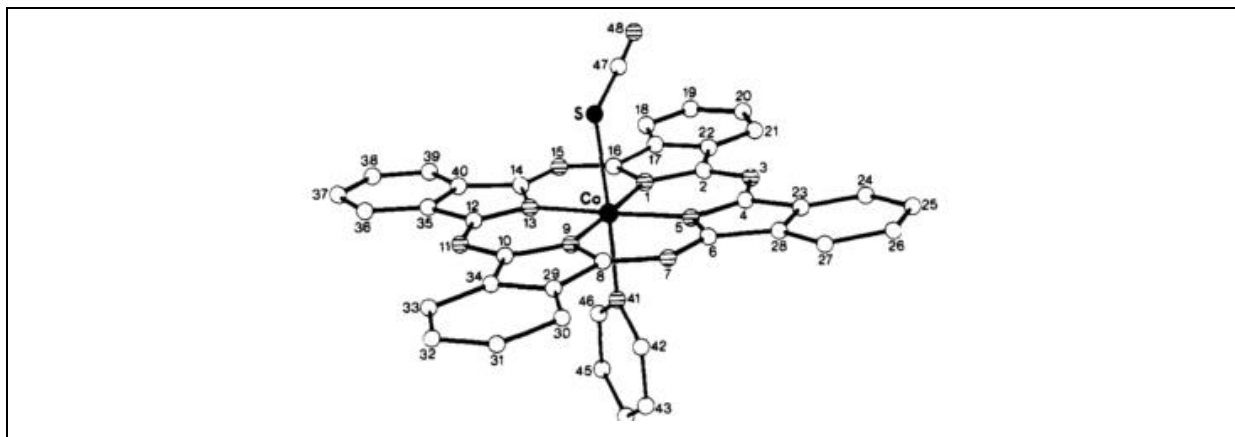
Recentemente foi realizada a síntese de um polímero com o raro modo de ponte azida do tipo $\mu_{1,1,3,3}$ (Figura 23(d)); o qual originou um arranjo estrutural bidimensional. Além dos modos de ponte $\mu_{1,1}$ a qual confere-se o comportamento ferromagnético da estrutura (PINTA et al., 2011).

A reação do Mn(III) com ligantes derivados do salen e pontes N_3^- e CN^- resulta em sistemas unidimensionais. O Mn(III) se liga a um ligante tipo salen e a dois ligantes azida nas posições axiais, cada azida funcionando como uma ponte $\mu_{1,3}$ resultando em uma cadeia antiferromagnética (PANJA et al., 2002).

Furutachi e Okawa (1997) relatam a obtenção de complexos com centros de Mn^{2+} e Co^{2+} interligados por ponte tiocianato, formando cadeias. Já Korner (2003) relata em seu trabalho a obtenção de cristais pretos, de complexos de cobre (II) e ligante base de Schiff salen, com centros metálicos interligados por pontes tipo azida, apenas quando a excesso de azida.

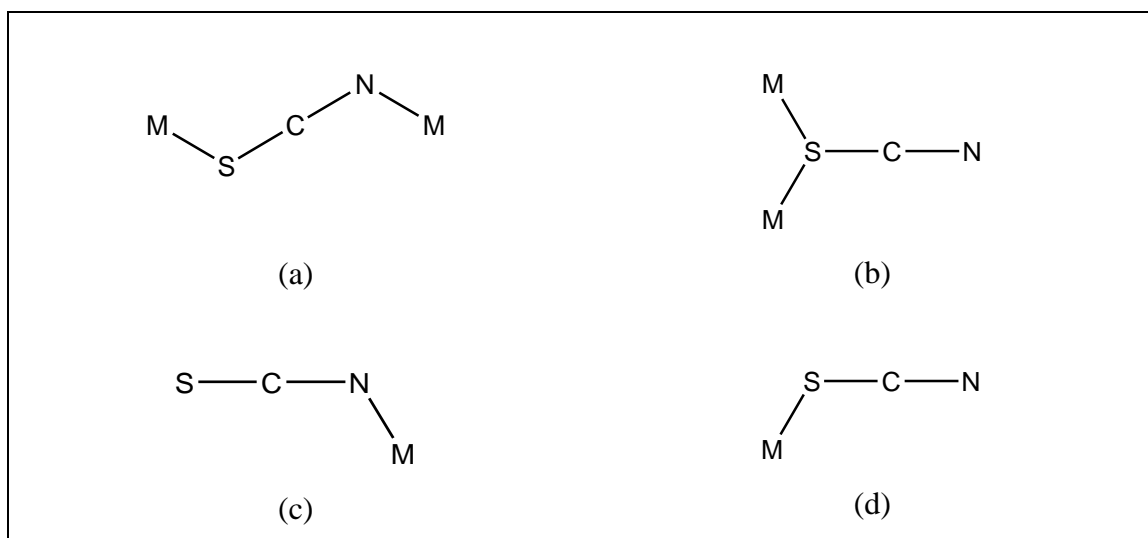
Hedtmann-rein e colaboradores (1987) relatam a obtenção de alguns compostos com ligantes macrocíclo e o ligante tiocianato, comparando esses compostos quanto a sua estrutura. Nesse estudo obteve o composto $K[PcCo(CNS)_2]$ (Figura 24) que na presença de água se decompõe para formar o composto com a coordenação em ponte do tiocianato entre os centros metálicos, investigou-se assim a influência do ligante SCN^- (Figura 25) nas propriedades do composto através do diferentes modos de ligação desse ligante.

Figura 24- Estrutura do composto $K[PcCo(CNS)_2]$.



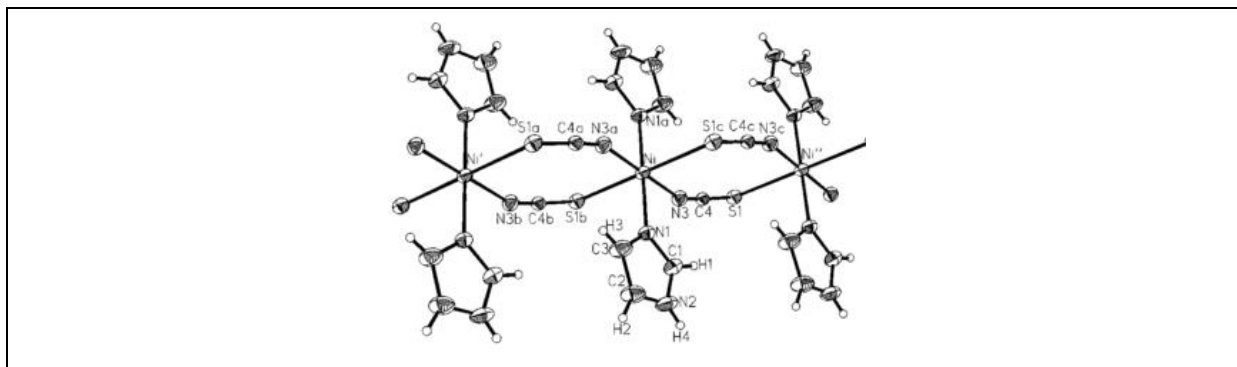
(HEDTMANN-REIN et al., 1987)

Figura 25- Modos de coordenação do ligante SCN^- .



Os complexos $Ni(NCS)_2(HIm)_2$ (Figura 26) e $Co(NCS)_2(HIm)_2$, apresentaram uma estrutura unidimensional , formada pelo ligante imidazol com pontes de tiocianato do tipo $\mu_{1,3}$ (Figura 25 (a)) entre os centros metálicos, com acoplamento ferromagnético (ZUROWSKA et al., 2002). Em outro trabalho relata-se a obtenção de um polímero com centros metálicos Ni(II) e Cu(II) coordenados com o ligante tiocianato, apresentando um fraco comportamento ferromagnético (RIBAS et al., 2000).

Figura 26 – Estrutura do composto $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HIm})_2$.



(ZUROWSKA et al., 2002)

Assim o estudo de estruturas obtidas a partir da combinação de ligantes quelatos e ligantes ponte com metais de transição, é uma área de interesse devido a diversidade de estruturas obtidas, com as mais variadas propriedades. Estando estas ligadas a processos de catálise, de oxidação, redução e estudos das propriedades magnéticas.

3. Objetivo Geral

O objetivo principal desse trabalho é a síntese, caracterização e estudo de sistemas de complexos com macrociclo tipo base de Schiff de níquel e diversos ligantes ponte.

3.2. Objetivos Específicos:

- Síntese e caracterização do complexo $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{NCS})_4]_{0,5}(\text{ClO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$;
- Síntese e caracterização dos sais do complexo $[\text{NiL}]^{2+}$ e ligantes ponte N_3^- , NCS^- ;
- Síntese e caracterização dos sais do complexo $[\text{NiL}]^{2+}$ e ligantes $\text{N}(\text{CN})^-$ e $\text{C}(\text{CN})_3^-$;
- Síntese e caracterização de complexos $[\text{NiL}]^{2+}$ e ligantes oxocarbonos.

4. Metodologia

O precursor foi sintetizado de acordo com Curtis (1960), pelo método de efeito molde (*template*) através da reação da tris-etilenidiamina de níquel com a propanona.

Os complexos foram sintetizados a partir da reação direta do precursor 5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,11-dieno de níquel(II) (NiL)(CURTIS, 1960) na mistura acetonitrila e água (9:1), com quantidades estequiométricas dos ligantes pontes azida, tiocianato, tricilanamida e dicianamida.

4.1. Síntese $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{NCS})_4]_{0,5} \cdot (\text{ClO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$

A síntese do sistema Ni-Co, partiu da preparação de soluções de CoCl_2 , KSCN , NH_4SCN e NiL. As soluções foram preparadas pela dissolução de 0,5g (0,933 mmol) e 0,05 g (0,0933mmol) do precursor NiL em 15 mL da mistura de acetonitrila/água, 0,044 g (0,185 mmol) de CoCl_2 em 2 mL de acetonitrila. E dissolvendo 0,036g (0,37 mmol) e 0,028 g (3,68 mmol) de tiocianato de potássio e tiocianato de amônio, respectivamente, em 2 mL de acetonitrila. Ao final lentamente e sob agitação foi adicionado à solução do ligante ponte, seguida pelo gotejamento da solução de cloreto de cobalto, formando uma mistura de coloração verde colocada para evaporação do solvente em temperatura ambiente. Após 15 dias cristais verdes no formato de cubos foram coletados, lavados com etanol, secos em dessecador. Sendo obtido o composto $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{NCS})_4]_{0,5} \cdot (\text{ClO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$.

4.2. Síntese precursor NiL e pseudo-haletos

Na síntese NiL e tiocianato, foi preparada uma solução de 0,5 g (0,933 mmol), e outra com 0,05 g (0,0933mmol) de NiL, em 15 ml da mistura acetonitrila/água. Então foi dissolvido 0,18 g (1,867 mmol) de KSCN , e 0,14 g (1,867 mmol) de NH_4SCN , em 5 mL e 2 mL de acetonitrila, respectivamente. Em seguida gotejou-se a solução do ligante ponte na solução do precursor NiL. A mistura de coloração amarela foi colocada em um erlemmeyer para evaporação do solvente, em temperatura ambiente. Formou-se cristais amarelos, que foram lavados com etanol. Os compostos obtidos foram denominados $[\text{NiL}(\text{SCN})] \cdot \text{ClO}_4$.

Para síntese NiL e azida, preparou-se, em erlemmeyer, soluções de 0,2 g (0,373mmol) de NiL, em 5 mL da mistura acetona/água. Em seguida foi dissolvido 7 mg

(0,093 mmol), 14 mg (0,187 mmol) , e 28 mg (0,373 mmol) de NaN_3 em água. Então foram gotejadas as soluções de azida de sódio na solução de NiL, sendo formadas misturas de coloração amarela, acondicionadas na estufa à temperatura de 50 °C, para evaporação do solvente. Ao fim os compostos obtidos foram denominados $[\text{NiL}(\text{N}_3)].\text{ClO}_4$.

4.3. Síntese precursor NiL e ligantes $\text{N}(\text{CN})_2^-$ e $\text{C}(\text{CN})_3^-$

Preparou-se uma solução do NiL na mistura acetonitrila/água e uma solução do ligante $\text{C}(\text{CN})_3^-$ em acetonitrila, à 0,01 mol.L⁻¹. Pipetou-se 2 mL da solução de NiL em um tubo de ensaio, e sob agitação, adicionou-se 2 mL da solução de $\text{C}(\text{CN})_3^-$. Então houve a formação de uma mistura de coloração amarela, deixada em temperatura ambiente para evaporação do solvente.

A síntese do NiL com o ligante ponte $\text{N}(\text{CN})_2^-$, partiu da preparação de soluções com 0,2 g (0,373mmol) de NiL, dissolvidos 10 mL da mistura acetonitrila/água, e 33 mg (0,371 mmol), 16 mg (0,180 mmol), 8,31 mg (0,093 mmol) de dicianamida dissolvidos em 2 mL de metanol. Gotejou-se lentamente as solução do ligante ponte na solução do precursor. A solução resultante foi colocada em temperatura ambiente para evaporação do solvente, e recristalizada em água, na estufa a 50 °C.

4.4. Síntese NiL e Oxocarbonos

Preparou-se uma solução do NiL na mistura acetonitrila/água e soluções dos ligantes oxocarbonos à 0,01 mol.L⁻¹ em água. Foi pipetado 2 mL da solução do precursor em tubos de ensaio, em seguida, sob agitação, adicionou-se 2 mL da solução dos ligantes. Todas as soluções adquiriram coloração amarela, e foram deixadas em temperatura ambiente para evaporação do solvente.

As estequiometrias de reação dos ligantes pontes com o precursor NiL, estão dispostas na Tabela 1, juntamente com o solvente de cada reação.

Tabela 1- Síntese NiL e ligantes pontes $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$ e Oxocarbonos

Precursor	Ligante ponte	Estequiometria	Solvente
NiL	$C(CN)_3^-$	1:1	acetonitrila
	$N(CN)_2^-$	1:1, 1:2 e 2:1	Acetonitrila/metanol
	$C_5O_5^-$	1:1	água
	$C_4O_4^-$	1:1 e 1:2	Água

4.5. Caracterização das amostras

Todas as amostras foram caracterizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás em colaboração com a professora Dra. Danielle Cangussu.

4.5.1. Espectroscopia de Infravermelho

Todas as amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), no espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Spectrum 400, varredura de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ diluídas em pastilha de KBr, realizadas na Central Analítica do IQ/UFG.

4.5.2. Difração de Raio X

As amostras da síntese 4.1 foram submetidas a análise de difração de raio X, no difratômetro da marca SHIMADZU modelo DRX-6000, realizada em condições normais de temperatura e pressão atmosférica, com default em ângulos entre 10 e 80 graus, com fonte de cobre com linha em Cu K 1,54 Angstrom em 40 KVe 20mA, no laboratório de cristalografia em colaboração com o professor Dr. Felipe Terra Martins.

4.5.3. Análises Térmicas

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento DTG 60/60H da Shimadzu, na faixa de temperatura de 35°C a 700°C , sob atmosfera de ar sintético em cadinho de alumina, rampa de aquecimento de 10°C por minuto, realizada na Central Analítica do IQ/UFG. A determinação do ponto de fusão foi realizada no aparelho tipo Fisher-Johns, no laboratório de graduação da UFG.

5. Resultados e Discussão

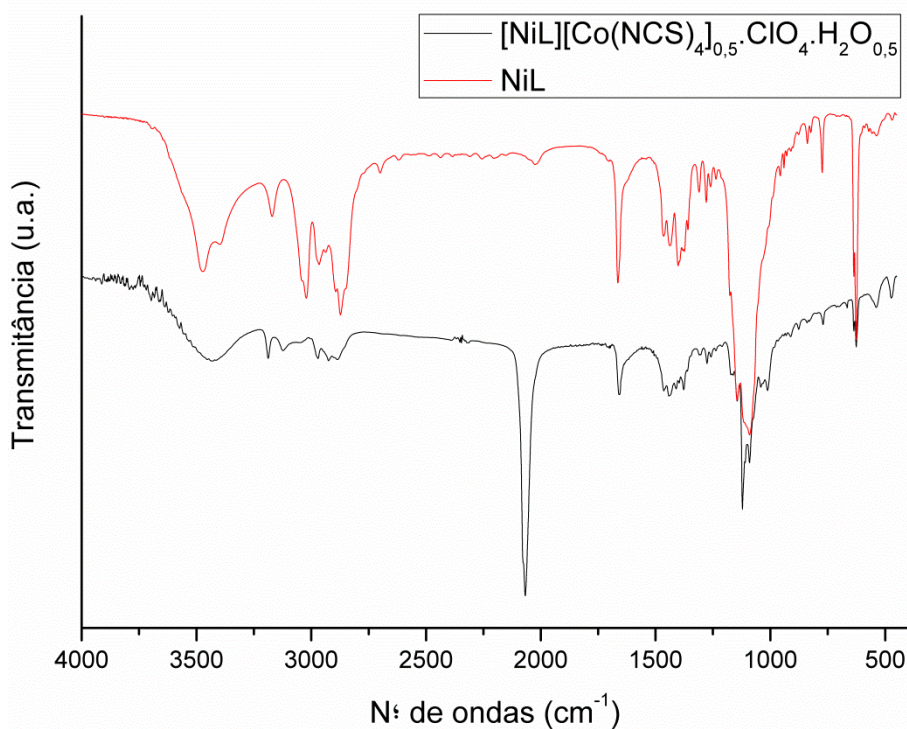
A reação de síntese do precursor NiL, com cobalto e a ponte tiocianato, formou uma solução verde que após 15 dias, produziu cristais verdes em formatos de cubos, que foram lavados com etanol e secos. A tabela 2 apresenta os valores de rendimento dos compostos obtidos, nas sínteses do precursor NiL, com a ponte tiocianato e cobalto. Havendo pouca variação no rendimento, na síntese com tiocianato de potássio e tiocianato de amônio, não sendo o contra- íon um fator de influência no rendimento. O composto cristalino foi submetido à análise de difração de raio X (Tabela 4), a espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 27) e à análises térmicas.

Tabela 2- Massa e rendimento do composto $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{NCS})_4]_{0,5} \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{0,5}$.

Composto	Massa (g)	Rendimento (%)
$[\text{NiL}(\text{CoSCN}_4)_{0,5}] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	0,0775	65,31
$[\text{NiL}(\text{CoSCN})_{0,5}] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$	0,0814	68,6

a) complexo com KSCN; b) composto com NH_4SCN

Figura 27 – Espectros de Infravermelho do $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{NCS})_4]_{0,5} \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{0,5}$.



A figura 27 apresenta os espectros do precursor NiL e do composto [NiL][Co(NCS)₄]_{0,5}.ClO₄.H₂O_{0,5}, a qual nota-se a presença das bandas atribuídas ao estiramento das ligações C=N e C-N em 1659 cm⁻¹ e 1275 cm⁻¹ respectivamente, características do ligante, e uma banda larga em 3429 cm⁻¹ atribuída às moléculas de água presentes na amostra. A banda intensa em 2068 cm⁻¹, foi atribuída ao estiramento da ligação C-N do ligante tiocianato, sugerindo o modo terminal ou a ponte entre os íons metálicos Ni(II) e Co(II), também observa-se uma banda entre 1000 e 1120 cm⁻¹ atribuída ao perclorato estando os dados de acordo com a análise de difração de raio X que indica a presença do perclorato na estrutura.

Segundo Quan (2009), o tiocianato é um grupo com bandas típicas nessa região, na descrição dos compostos de CuL(MnSCN) e NiL(MnSCN) (tabela 3), foi encontrado um valor semelhante, para o modo de coordenação $\mu_{1,3}$ desse ligante entre os centros metálicos Ni-Mn e Cu-Mn.

Nakamoto (2009) discute que valores de banda acima de 2100 cm⁻¹ para o ligante tiocianato indica o modo ponte $\mu_{1,3}$, valores próximos a 2100 cm⁻¹ para o modo $\mu(1,1)$ e modo terminal M-S próximo a 2010 e M-N próximo a 2050 cm⁻¹. Na tabela 3 encontra-se valores das bandas desse grupo em compostos com metais de transição como Cu(II), Co (II), Mn (II) e Ni (II) e seus modos de ponte.

Tabela 3 - Bandas do grupo Tiocianato em compostos com Cu⁺², Co⁺², Mn⁺² e Ni⁺².

Compostos	Bandas	Modos de ponte
[NiL][Co(NCS) ₄] _{0,5} .ClO ₄ .H ₂ O _{0,5}	2068 cm ⁻¹	
[CuL] ₂ [Mn(NCS) ₄](ClO ₄) ₂ ^a ; [NiL] ₂ [Mn(NCS) ₄](ClO ₄) ₂ .H ₂ O ^a	2078 cm ⁻¹ ; 2058 cm ⁻¹ 2067 cm ⁻¹ ; 2056 cm ⁻¹	$\mu(1,3)$ <i>end-to-end</i> $\mu(1,3)$ <i>end-to-end</i>
Co(NCS) ₂ (HIm) ₂ , Ni(NCS) ₂ (HIm) ₂ ^b	2114 cm ⁻¹ ; 2121 cm ⁻¹	$\mu(1,3)$ <i>end-to-end</i>
CuL(MnSCN) e NiL(MnSCN) ^c	2067 cm ⁻¹	$\mu(1,3)$ <i>end-to-end</i>
[M(CuL) ₂ (NCS) ₂] ^d	2143 cm ⁻¹	$\mu(1,3)$ <i>end-to-end</i>

a) BIENKO et al., 2007; b) ZUROWSKA et al., 2002; c) QUAN et al., 2009; d) SUN et al., 2009

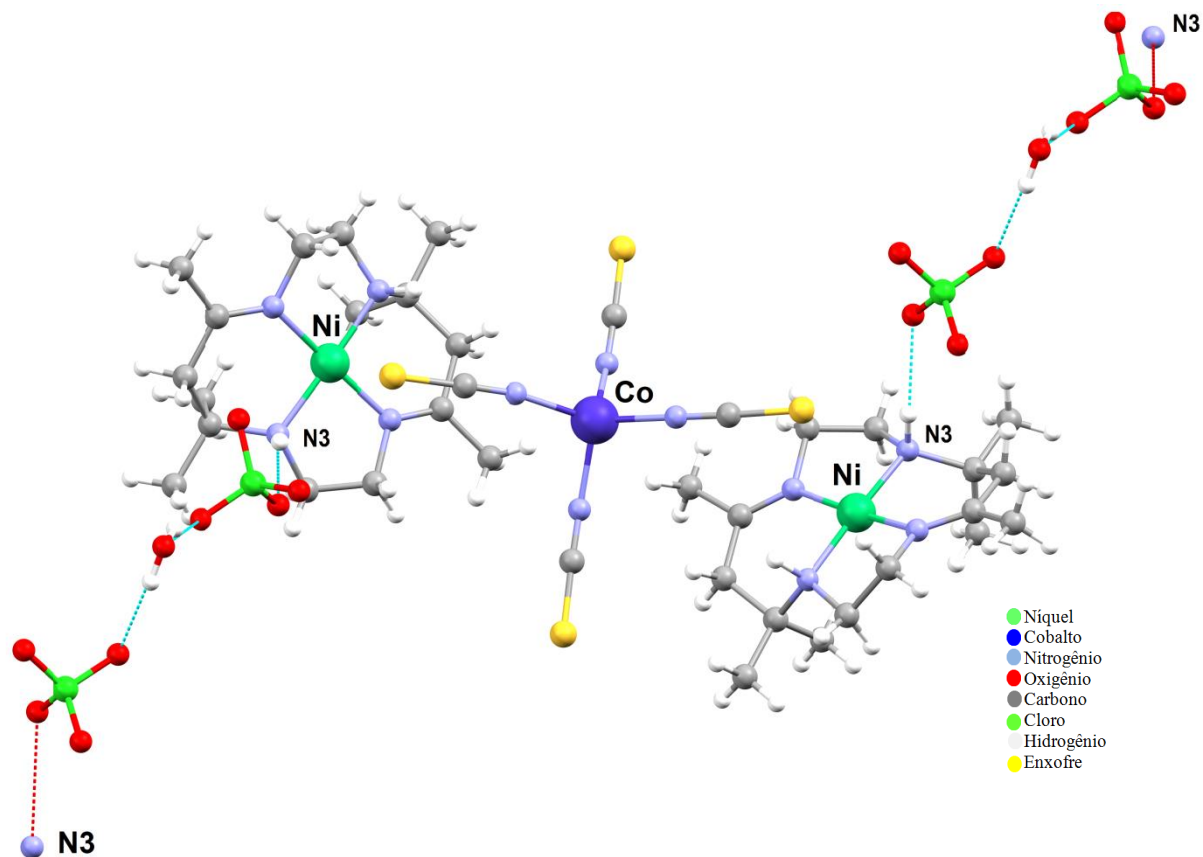
Baseado nos dados da difração de raio X, o composto cristalino foi identificado com a fórmula [NiL][(CoSCN₄)]_{0,5}.ClO₄.H₂O_{0,5} (Figura 28), peso molecular de 593,305 g.mol⁻¹, cristalizado no grupo espacial P 2/c, no sistema monoclinico.

Tabela 4- Dados da estrutura de refinamento do composto [NiL][Co(NCS)₄]_{0,5}·(ClO₄)·(H₂O)_{0,5}.

Fórmula mínima	C ₁₈ H ₃₂ N ₆ Ni Co _{0.5} S ₂ Cl O ₄ · ½ (H ₂ O)	
Peso molecular	593.305 (g.mol ⁻¹)	
Temperatura	296(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo especial	P 2/c	
Parâmetros de cela unitária	a = 21.061(2) Å b = 7.7166(5) Å c = 16.3457(8) Å	α = 90°. β = 104.835(4)°. γ = 90°.
Volume	2567.9(3) Å ³	
Z	1	
Densidade(calculada)	1.523 Mg/m ³	
Coefficiente de absorção	1.371 mm ⁻¹	
F(000)	1270	
Tamanho do cristal	? x ? x ? mm ³	
Região de varredura angular	2.640 to 26.550°.	
Índices de varredura	-26<=h<=26, -9<=k<=9, -20<=l<=9	
Reflexões coletadas	14363	
Reflexões independentes	5278 [R(int) = 0.0174]	
Completeness to theta = 25.000°	99.3 %	
Índice de discordância final (R) [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.1107	
Índice R (todos os dados)	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1156	
Coefficiente de Extinção	n/a	

A estrutura cristalina formada (Figura 28), apresenta uma molécula do precursor NiL, na qual o íon de níquel está ligado a quatro nitrogênios do ligante macrocíclico, uma molécula de perclorato ligada ao complexo através de uma ligação com o grupo N-H, interagindo com meia molécula de água. E meia molécula de tiocianato de cobalto, com o íon de cobalto coordenado com quatro grupos tiocianato, que através dos ângulos de ligação (Anexo 1), nota-se estar em um arranjo tetraédrico distorcido.

Figura 28- Estrutura estendida do composto $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{NCS})_4]_{0,5} \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{0,5}$.

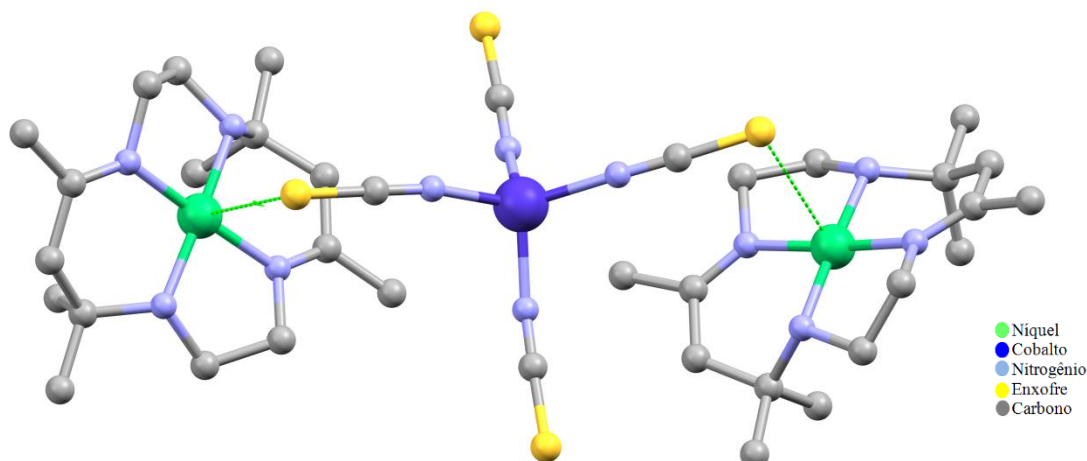


O precursor NiL, apresenta uma geometria quadrática plana, devido ao ligante macrocíclico que possui 4 sítios de ligação através dos átomos de nitrogênio, obrigando a adoção de um arranjo quadrado planar. No qual o níquel(II) apresenta configuração d^8 , com dois elétrons dos orbitais eg emparelhados, ocupando o orbital menos energético d_{z^2} . Assim através dos ângulos N-Ni-N (Tabela 5) percebe-se uma distorção das ligações nessas posições, demais ângulos de ligação estão apresentados no anexo 1, porém a estrutura mantém-se quase planar, apresentando uma interação Ni-S com o átomo de enxofre do tiocianato de cobalto acima do plano (Figura 29).

Tabela 5- Ângulos de ligação N-Ni-N (°).

N(2)-Ni(1)-N(4)	174.35(9)
N(2)-Ni(1)-N(3)	92.67(10)
N(4)-Ni(1)-N(3)	87.46(10)
N(2)-Ni(1)-N(1)	87.58(9)
N(4)-Ni(1)-N(1)	92.66(9)
N(3)-Ni(1)-N(1)	176.17(9)

Figura 29- Representação da interação Ni-S.

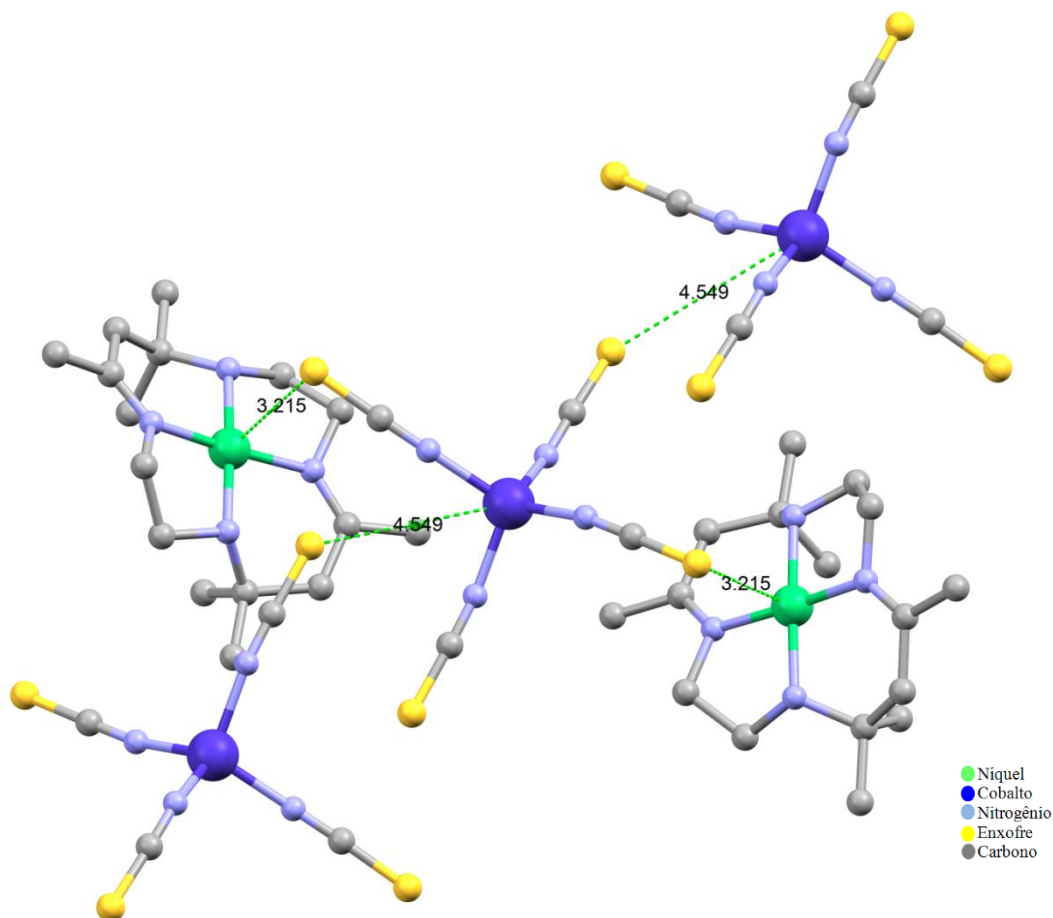


A interação Ni-S do composto apresenta uma distância de 3,215 Å (Figura 30), as demais distâncias estão expressas no anexo 2. Esse valor está próximo ao encontrado por Bieńko (2007) e SKORUPA (2002) que relatam o valor de 3,17 Å para a distância Ni-S do composto $[\text{NiL}_6][\text{Mn}(\text{NCS})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e 3,175 Å para o composto $(\text{NiL})_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]_2$. As distâncias Ni-N (Tabela 6) estão próximas às encontradas por esses autores, porém as distâncias Co-N (Tabela 6) apresentam valores inferiores, mas considerando que os metais utilizados nesses trabalhos são diferentes, apresentam interações que podem repercutir em diferenças em suas distâncias e ângulos.

Tabela 6- Distâncias das ligações (Å).

Co-N(6)	1.958(3)
Co-N(6)#1	1.958(3)
Co-N(5)#1	1.959(3)
Co-N(5)	1.959(3)
Ni(1)-N(2)	1.887(2)
Ni(1)-N(4)	1.893(2)
Ni(1)-N(3)	1.923(2)
Ni(1)-N(1)	1.928(2)

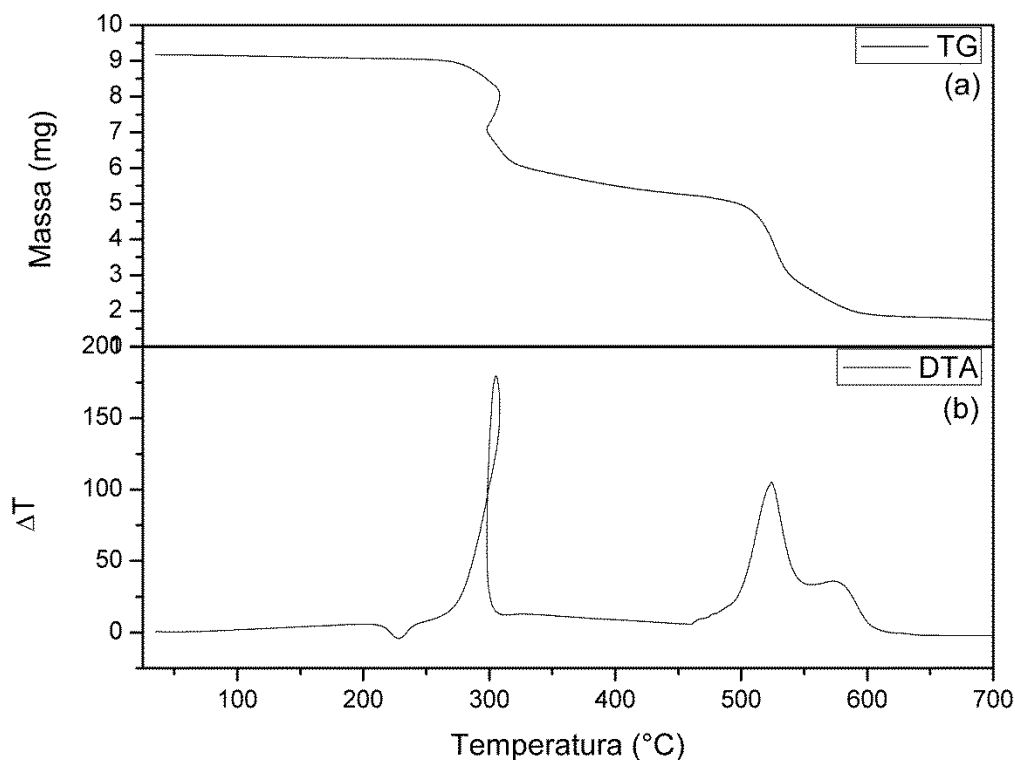
Figura 30- Distância da interação Ni---S.



De acordo com dados de medidas magnéticas Bieńko discute que a interação Ni-S, no composto Ni-Mn, é uma interação fraca, estando o manganês isolado na estrutura, já Skorupa de acordo com dados de magnetismo para o composto Ni-Fe, relata a formação de uma ponte entre íons Ni-Fe através do ligante tiocianato.

Para melhor esclarecer o dados da estrutura, a amostra foi submetida a análise termogravimétrica (Figura 31), sendo utilizado 9, 17 mg de amostra. A figura 31 (a) expressa a variação de massa da amostra em função da programação da temperatura, visto que anterior a temperatura de 200° C não foi observada nenhuma perda de massa, sendo observado a variação de massa apenas em duas faixas de temperatura. Em 300 °C, a qual observa-se uma perda grande de massa, e uma variação acentuada da temperatura, associada a explosão do composto perclorato, que em consequência impossibilitou determinar a temperatura de saída de água presente na amostra. E uma perda em 500 °C referente a decomposição da matéria.

Figura 31 – Dados análise termogravimétrica

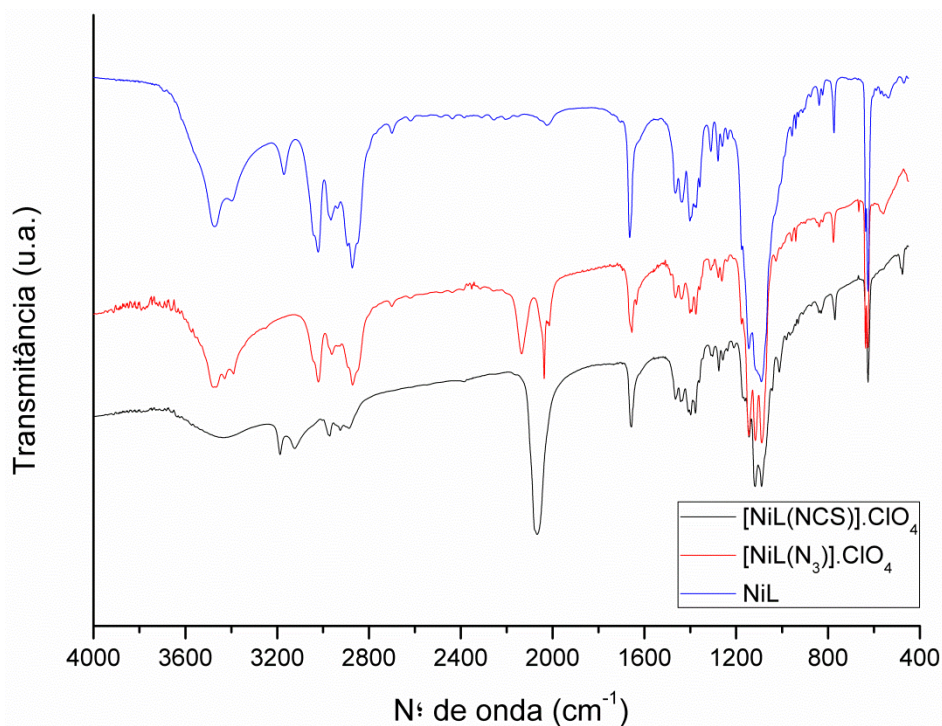


A figura 31 (b) expressa a análise térmica diferencial, sendo observado quatro eventos de variação de temperatura. Um primeiro evento endotérmico em 228 °C, que pode ser associado a transição de fase cristalina ou transição de fase. Para melhor interpretar esse dado, foi determinado o ponto de fusão da amostra que apresentou uma faixa de 225° C a 228° C, confirmando que nesse ponto houve uma transição de fase. Próximo a 290 °C observa-se um evento altamente exotérmico, devido a explosão do composto perclorato, que ocasionou uma variação grande na temperatura, e em 523 °C e 574° C, observa-se dois eventos exotérmicos, referentes a decomposição da amostra. Devido a explosão do perclorato não foi possível estipular a temperatura de perda de água da amostra, a qual estima-se que tenha sido durante variação em 300° C.

Os espectros de infravermelho para as amostras $[\text{NiL}(\text{NCS})].\text{ClO}_4$, e $[\text{NiL}(\text{N}_3)_2].\text{ClO}_4$ estão apresentados na figura 32. Os espectros apresentaram uma banda intensa em 3453 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação N-H do ligante NiL. A banda referente ao estiramento da ligação C=N é observada em 1664 cm^{-1} e em 1279 cm^{-1} uma banda atribuída ao estiramento das ligações C-N características do ligante. Nos espectros dos complexos contendo os ligantes ponte, a banda em 2068 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-N

do tiocianato, e em 2135 e 2037 cm^{-1} atribui-se as bandas do ligante N_3 , percebe-se o aparecimento da banda atribuída ao perclorato tanto no espectro do ligante com a ponte N_3^- , como para o composto com a ponte SNC^- .

Figura 32-Espectros de Infravermelho do $[\text{NiL}(\text{N}_3)].\text{ClO}_4$ e $[\text{NiL}(\text{NCS})].\text{ClO}_4$.



O valor encontrado para a banda atribuída ao ligante tiocianato em 2068 cm^{-1} , esta próximo aos valores encontrados por Cano, Escuer e Clemente-Juan, expressos na tabela 7, para complexos de níquel com tiocianato com modo de coordenação terminal M-N. De acordo com esses dados e a análise de infravermelho sugere a coordenação pelo nitrogênio do grupo ligante. Esse tipo de coordenação desloca a banda da ligação C-N para valores mais baixos, enquanto a coordenação pelo átomo de enxofre desloca a banda para valores maiores próximos a 2100 cm^{-1} .

Tabela 7- Bandas do modo terminal de coordenação do ligante tiocianato em complexo de níquel.

Compostos	Bandas	Modo de coordenação
$[\text{NiL}(\text{NCS})].\text{ClO}_4$	2068 cm^{-1}	M-N
$[\text{Ni}_3(\text{pdz})_6(\text{NCS})_6]^{\text{a}}$	2075 cm^{-1}	M-N
$[(\mu_3\text{-CO}_3)[\text{Ni}_3(\text{Medpt})_3(\text{NCS})_4]^{\text{b}}$	$2088 \text{ e } 2069 \text{ cm}^{-1}$	M-N
$[\text{Ni}_4(\text{pyentO})(\text{pym})(\mu_3\text{OH})_2(\mu\text{Oac})_2(\text{NCS})_2(\text{OH}_2)]^{\text{c}}$	2087 cm^{-1}	M-N

a)(CANO et al., 2000); b)(ESCUER et al., 1996); c)(CLEMENTE-JUAN et al., 2000).

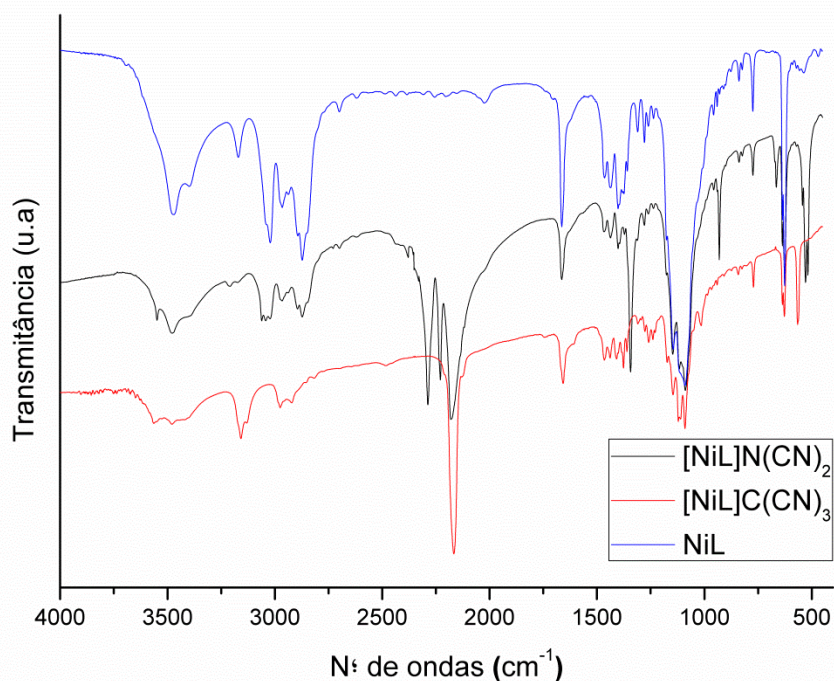
As bandas atribuídas ao ligante azida em 2135 e 2037 cm^{-1} , sugerem mais de um tipo de coordenação. O grupo ligante N_3^- é descrito na literatura por seus vários modos de pontes, e com bandas de absorção na região do infravermelho variando entre 2000 cm^{-1} e 2100 cm^{-1} (KONER et al., 2003). A tabela 8 apresenta compostos com ponte azida e seus valores de número de onda na região do infravermelho.

Tabela 8 - Bandas de compostos com ponte azida.

Compostos	Bandas	Modos de ponte
$[\text{NiL}(\text{N}_3)].\text{ClO}_4$	2135 e 2037 cm^{-1}	
$\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\mu_{1,3}\text{N}_3)^{\text{a}}$	2027 cm^{-1}	$\mu_{1,3}$ end-to-end
$[\text{Cu}_4(\mu\text{-salen})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]^{\text{b}}$	2062 cm^{-1} ; 2023 cm^{-1}	$\mu_{1,1}$ end-on
$[\text{Cu}_3\text{L}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_n^{\text{c}}$	2076 cm^{-1}	$\mu_{1,1}$ end-on
$[\text{Ni}(\text{dpa})(\text{N}_3)_2].\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	2078 e 2051 cm^{-1}	$\mu_{(1,3)}$ e $\mu_{(1,1)}$

a) PANJA et al., 2002; b) KONER et al., 2003; c) BISWAS et al., 2010; d) (YU et al., 2007).

Figura 33- Espectros de infravermelho da dicianamida e tricianaamida



O espectro apresentado na figura 33, apresenta uma banda em 2166 cm^{-1} , que foi atribuída a banda CN do ligante tricianaamida, na qual apresenta um indício do modo de coordenação terminal. Sendo que esse valor é próximo aos encontrados por Zhang, (2003), em 2168 cm^{-1} e 2175 cm^{-1} , para os compostos $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeC}(\text{CN})_3$ e $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuC}(\text{CN})_3$, com a tricianaamida no modo terminal.

Já as bandas em 2287,2229 e 2181 cm^{-1} são atribuídas as bandas CN do ligante dicianamida (dca). Lopes e colaboradores (2013) discute em seu trabalho compostos de manganês e cobalto (tabela 9 (c)) com ligante dca, com valores referente as bandas características da dca no estiramento simétrico, assimétrico e simétrico mais simétrico, superiores aos encontrados para dca livre , com valores de bandas em 2170,2232 e 2286 cm^{-1} . Assim de acordo com esses dados e a análise de infravermelho, foi possível evidenciar a presença do ligante no composto, porém é necessário mais análises para afirmar o modo de coordenação, podendo este estar livre, em ponte ou modo terminal.

Tabela 9- Bandas dos modos de coordenação da dca.

Compostos	Bandas	Modo de coordenação
$[\text{NiL}]\text{N}(\text{CN})_2$	2287,2229 e 2181 cm^{-1}	
$\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeN}(\text{CN})_2^{\text{a}}$ $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuN}(\text{CN})_2^{\text{a}}$	2266 , 2224 e 2158 cm^{-1} 2270 , 2229 e 2164 cm^{-1}	M-dca
$[\text{Mn}(\text{dca})_2(\text{bpa})]\text{n}^{\text{b}}$ $[\text{Fe}(\text{dca})_2(\text{bpa})]\text{n}^{\text{b}}$ $[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{bpa})]\text{n}^{\text{b}}$	2300, 2230 e 2175 cm^{-1} 2307, 2180 e 2240 cm^{-1} 2305, 2237 e 2180 cm^{-1}	Em ponte
$[\text{Mn}(\text{dca})_2(\text{dmdpy})]\text{n}^{\text{c}}$ $[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{dmdpy})]\text{n}^{\text{c}}$	2170,2205,2153;2243, 2236 ;2303e 2294 cm^{-1} 2170,2180,2214; 2250; e 2309,2295 cm^{-1}	Em ponte

a)(ZHANG et al., 2003);b) (URTIAGA et al., 2010);c)(LOPES et al., 2013)

Nas síntese com oxocarbonos, em todas as concentrações, os resultados espectroscópicos não apresentaram nenhum resultado significante. De forma que o precursor NiL apresentou maior afinidade por ligantes N doadores, e pouca afinidade por ligantes O doadores.

6. Considerações Finais

Através das análises de difração de raio X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, e as análises térmicas foi possível caracterizar o composto $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{SCN})_4]_{0,5} \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{0,5}$.

O modelo de estrutura propõe a fórmula mínima $[\text{NiL}][\text{Co}(\text{SCN})_4] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{0,5}$, que cristaliza no sistema monoclinico, com a presença de meia molécula de água. Não sendo possível constatar essa quantidade de moléculas de água, devido a explosão de compostos de perclorato. Porém como o ponto de fusão do composto foi determinado na faixa de 225 °C a 228 °C, levanta-se a hipótese que a temperatura de saída da água ocorra próxima a 300 °C, temperatura que ocorre a explosão.

No modelo estrutural proposto, observa-se a interação Ni---S, a qual sugere-se uma ponte. Para melhor interpretar esse dado da estrutura, foi realizado a análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, a qual percebe-se uma banda característica da ligação C-N em 2068 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao modo ponte μ 1,3 ou ao modo terminal. Dessa forma, para melhor evidenciar o modo de interação existente do ligante tiocianato no composto, sugere-se um estudo magnético da estrutura.

Na síntese dos compostos denominados $[\text{NiL}](\text{SCN}) \cdot \text{ClO}_4$ e $[\text{NiL}](\text{N}_3^-) \cdot \text{ClO}_4$, através da análise de infravermelho. Evidencia-se a presença do ligante tiocianato, e sugere o modo de coordenação pelo nitrogênio. Para o composto com o ligantes, por meio das bandas em 2037 e 2135 cm^{-1} , sugere-se a coordenação desse ligante por mais de um modo de coordenação.

Os ligantes dicianamida e tricrianamida, através dos espectros de infravermelho, indicam a presença de bandas características desses ligantes. Sendo que a banda atribuída a tricrianamida em 2166 cm^{-1} , indica o modo de coordenação terminal. Já as bandas características da dicianamida, apresentam valores próximos dos encontrados para dicianamida livre, dicianamida terminal e para dicianamida em ponte. Sendo necessário algumas outras análises para melhor caracterizar a estrutura.

As sínteses com ligantes oxocarbonos, não apresentaram nenhum resultado significativo, de forma que discute-se a pouca afinidade do precursor NiL para ligantes O doadores, apresentando este maior afinidade por ligantes N doadores.

7. Referências

- ANDRUH, M. Compartmental Schiff-base ligands--a rich library of tectons in designing magnetic and luminescent materials. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 47, n. 11, p. 3025–42, 2011.
- BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X.-M.; et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
- BIENKO, A.; KŁAK, J.; MROZIŃSKI, J.; et al. Trinuclear thiocyanate-bridged compounds of the type $[ML]_2[Mn(NCS)_4](ClO_4)_2$ (where M = Cu(II), Ni(II); L = N-dl-5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diene). **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 2, n. 25, p. 2681–8, 2007.
- BISWAS, A.; DREW, M. G. B.; GÓMEZ-GARCÍA, C. J.; GHOSH, A. Use of a reduced Schiff-Base ligand to prepare novel chloro-bridged chains of rare Cu(II) trinuclear complexes with mixed azido/oxo and chloro/oxo bridges. **Inorganic chemistry**, v. 49, n. 17, p. 8155–63, 2010.
- BLAY, G.; FERNÁNDEZ, I.; PEDRO, J. R.; et al. Chemistry and reactivity of dinuclear manganese oxamate complexes: Aerobic catechol oxidation catalyzed by high-valent bis(oxo)-bridged dimanganese(IV) complexes with a homologous series of binucleating 4,5-disubstituted-o-phenylenedioxamate ligands. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 250, n. 1-2, p. 20–26, 2006.
- BOCA, R.; GEMBICKÝ, M.; HERCHEL, R.; et al. Ferromagnetism in a dinuclear nickel(II) complex containing triethylenetetramine and tricyanomethanide. **Inorganic chemistry**, v. 42, n. 22, p. 6965–7, 2003.
- CAMERON, J. H. Template Synthesis of Macrocyclic Complexes: A Laboratory Project for Advanced Undergraduate Students. **Journal of Chemical Education**, v. 72, n. 11, p. 1033, 1995.
- CANGUSSU, D.; PARDO, E.; DUL, M.-C.; et al. Rational design of a new class of heterobimetallic molecule-based magnets: Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of oxamato-bridged ($M' = LiII$ and $MnII$; $M = NiII$ and $CoII$) open-frameworks with a three-dimensional honeycomb architecture. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, n. 12-13, p. 3394–3402, 2008.
- CANO, J.; MUNNO, G. DE; LLORET, F.; JULVE, M. Synthesis crystal structure and magnetic properties of the trinuclear nickel(II) complex $bis[(\mu\text{-thiocyanato-N})bis(\mu\text{-pyridazine-N1,N2})bis(\text{thiocyanato-N})(\text{pyridazine-N1})\text{nickel(II)N,N1,N1}]\text{nickel(II)}$. **Inorganic chemistry**, v. 39, n. 7, p. 1611–4, 2000.

CLEMENTE-JUAN, J. M.; DONNADIEU, B.; TUCHAGUES, J.; MAY, R. V. Synthesis , Structure , and Magnetic Properties of the Low-Symmetry Tetranuclear. , v. 4, n. II, p. 5515–5519, 2000.

COZZI, P. G. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chemical Society reviews**, v. 33, n. 7, p. 410–21, 2004.

CRONIN, L. 17 Macrocyclic coordination chemistry. **Annual Reports Section “A” (Inorganic Chemistry)**, v. 101, n. 3, p. 319, 2005.

CUNHA, T. T.; STUMPF, H. O.; PEDROSO, E. F.; NUNES, W. C. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE UM POLÍMERO DE COORDENAÇÃO CONTENDO COBALTO(II) E COBRE(II). **Quim. Nova.**, v. 35, n. 9, p. 1776–1781, 2012.

CURTIS, N. F. Some Cyclic Tetra-amines 507. Some Cyclic Tetra-amines and their Metal-ion Complexes. Part I. Two Isomeric. , , n. 2644, 1960.

CURTIS, N. F.; WIKAIRA, J. Nickel(II) compounds of a tri-amine mono-imine macrocycle: Preparations and structures of (5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-4-ene)nickel(II) compounds. **Polyhedron**, v. 30, n. 5, p. 895–902, 2011.

ESCUER, A.; VICENTE, R.; KUMAR, S. B.; et al. A Novel Pentadentate Coordination Mode for the Carbonato Bridge : Synthesis , Crystal Nickel (II) Carbonato-Bridged Complex with Strong Antiferromagnetic Coupling. **Inorg. Chem.**, v. 3, n. II, p. 3094–3098, 1996.

FORTEA-PÉREZ, F. R.; SCHLEGEL, I.; JULVE, M.; et al. Sustainable carbon–carbon bond formation catalyzed by new oxamate-containing palladium(II) complexes in ionic liquids. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 743, p. 102–108, 2013. Elsevier B.V.

FURUTACHI, H.; OKAWA, H. (μ -Phenoxo)₂ Co II M II (M) Mn , Fe , Co) Core Complexes Having a “ Co (salen) ” Entity Embedded in a Macrocyclic Framework : Synthesis , Structure , and Properties. **Inorg. Chem.**, v. 39, n. 8, p. 3911–3918, 1997.

GUEDES, G. P.; ALLÃO, R. A.; MERCANTE, L. A.; NOVAK, M. A. COMPOSTOS MAGNÉTICOS MOLECULARES - O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS MAGNÉTICOS NANOESTRUTURADOS. **Quim. Nova.**, v. 33, n. 8, p. 1756–1764, 2010.

HEDTMANN-REIN, C.; HANACK, M.; PETERS, K.; PETERS, E.; SCHNERINGT, H. G. VON. Synthesis and Properties of (Phthalocyaninato) - and (Tetrabenzoporphyrinato) cobalt (III) Thiocyanate and Isothiocyanate Compounds . **Inorg. Chem.**, v. 26, n. 16, p. 1–5, 1987.

KADAM, R. M.; BHIDE, M. K.; SASTRY, M. D. EPR studies on (NBu₄)₂ Co₂[Cu(opba)₃ S] , where opba = ortho -phenylenebis (oxamato) and S = Solvent : unusual case of long-range magnetic order in weakly interacting systems. **chemical Physics Letters**, v. 357, n. May, p. 457–463, 2002.

KAHN, O. *Strut.Bond.* , Jun. 1987.

KONER, S.; SAHA, S.; OKAMOTO, K.-I.; TUCHAGUES, J.-P. A novel tetranuclear copper(II) complex with alternating μ 1,1-azido and phenoxo bridges: synthesis, structure, and magnetic properties of $[\text{Cu}_4(\mu\text{-salen})_2(\mu$ 1,1- $\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$. **Inorganic chemistry**, v. 42, n. 15, p. 4668–72, 2003.

LAWRANCE, G. A. **Introduction to Coordination Chemistry**. 1st ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

LOPES, L. B.; CORRÊA, C. C.; GUEDES, G. P.; et al. Two new coordination polymers involving Mn (II), Co (II), dicyanamide anion and magnetic properties. **Polyhedron**, v. 50, p. 16–21, 2013.

MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J. **Inorganic Chemistry**. 5th ed. 2014.

MIYASAKA, H.; NAKATA, K.; LECREN, L.; et al. Two-Dimensional Networks Based on Mn 4 Complex Linked by Dicyanamide Anion : From Single-Molecule Magnet to Classical Magnet Behavior. **J. AM. Chem. SOC.**, , n. 2, p. 3770–3783, 2006.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Apectra of inorganic and Coordination Compounds Part A**. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.

OLIVEIRA, L. F. C. DE; MUTAREUJ, S. R.; GONÇALVES, N. S. ESTRUTURA E ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE OXOCARBONOS E DE SUAS ESPÉCIES DE COORDENAÇÃO. **Quim. Nova.**, v. 15, n. 1, 1992.

OLIVEIRA, T. L.; KALINKE, L. H. G.; MASCARENHAS, E. J.; et al. Cobalt(II) and copper(II) assembling through a functionalized oxamate-type ligand. **Polyhedron**, v. 81, n. 1, p. 105–114, 2014.

OLIVEIRA, V. E. DE; DINIZ, R.; OLIVEIRA, F. C. DE. OXOCARBONOS, PSEUDO-OXOCARBONOS E ESQUARAÍNAS. **Quim. Nova.**, v. 32, n. 7, p. 1476–1482, 2009.

PANJA, A.; SHAIKH, N.; VOJTISEK, P.; GAO, S.; BANERJEE, P. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of 1D polymeric $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\text{N}_3]$ and $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\text{Ag}(\text{CN})_2]$ complexes. **New Journal of Chemistry**, v. 26, n. 8, p. 1025–1028, 2002.

PARDO, E.; RUIZ-GARCÍA, R.; CANO, J.; et al. Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, , n. 21, p. 2780–805, 2008.

PINTA, N. DE; SERNA, Z.; MADARIAGA, G.; URTIAGA, M. K.; FIDALGO, M. L. Ferromagnetic Interactions in an Unusual 2D Coordination Polymer. , , n. Figure 4, p. 1458–1461, 2011.

QUAN, Y.-P.; YIN, P.; HAN, N.-N.; et al. Novel hetero-polynuclear metal complexes $(\text{CuL})_3[\text{Mn}(\text{NCS})_5]_2$ and $(\text{NiL})_3[\text{Mn}(\text{NCS})_5]_2$ containing trigonal bipyramidal geometric $[\text{Mn}(\text{NCS})_5]^{3-}$ as bridging ligand. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 12, n. 6, p. 469–472, 2009. Elsevier B.V.

RIBAS, J.; DIAZ, C.; COSTA, R.; TERCERO, J.; SOLANS, X. Synthesis and Magnetic Properties of Four New (Cu - Ni)₂ Tetranuclear Complexes of General Formula [Cu (oxpn) Ni (μ -NCS) (H₂O) (aa)]₂ (X)₂ (oxpn) Antiferromagnetic Alternation. , v. 2, n. X, p. 233–239, 2000.

SHRIVER, D. F.; ATIKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4^a ed. ed. Porto Alegre, 2008.

SKORUPA, A.; KORYBUT-DASZKIEWICZ, B.; MROZIN, J. Heteronuclear thiocyanate-bridged compounds of the type. **Inorganica Chimica Acta**, v. 336, p. 65–70, 2002.

SUN, Y.-Q.; GAO, D.-Z.; DONG, W.; LIAO, D.-Z.; ZHANG, C.-X. Polynuclear Complexes of Macrocyclic Oxamide with Thiocyanate: Syntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties. **European Journal of Inorganic Chemistry**, , n. 19, p. 2825–2834, 2009.

TANDON, S. S.; BUNGE, S. D.; RAKOSI, R.; XU, Z.; THOMPSON, L. K. Self-assembly of mixed-valence Co(II/III) and Ni(II) clusters: azide-bridged 1D single chain coordination polymers comprised of tetranuclear units, tetranuclear Co(II/III) complexes, ferromagnetically coupled azide-bridged tetranuclear, and hexanuclear Ni. **Dalton transactions**, , n. 33, p. 6536–51, 2009.

URTIAGA, M. K.; BARANDIKA, M. G.; ARRIORTUA, M. I.; et al. Structural Analysis , Spectroscopic , and Magnetic Properties of the 1D Triple-Bridged Compounds [M (dca)₂ (bpa)] (M = Mn , Fe , Co , Zn ; dca = dicyanamide ; bpa = 1 , 2-bis (4-pyridyl) ethane) and the 3D [Ni (dca) (bpa)₂] dca₃ 6H₂O. **Inorganic chemistry**, v. 2, n. c, p. 10445–10454, 2010.

VIGATO, P.; TAMBURINI, S.; BERTOLO, L. The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 11-12, p. 1311–1492, 2007.

WANG, C.-C.; † CHEN-TSUNG KUO, † JING-CHUN YANG, G.-H. L.; WEI-JU SHIH, AND H.-S. S. Assemblies of Two New Metal-Organic Frameworks Constructed from Cd(II) with 2,2'-Bipyrimidine and Cyclic Oxocarbon Dianions C_nO_n²⁻ (n) 4, 5). **Crystal Growth & Design**, v. 7, n. 8, p. 1476–1482, 2007.

WARNER, L. G.; ROSE, N. J.; BUSCH, D. H. A Proton Magnetic Resonance Study of the Stereochemistry of a Macrocyclic Schiff Base-Amine Complex of Nickel(II). , v. 703, n. 1967, p. 6938–6946, 1968.

YU, X.; YOU, W.; GUO, X.; et al. Magnetic properties and structure of a new one-dimensional azido-bridged nickel(II) coordination polymer. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 10, n. 11, p. 1335–1338, 2007.

ZHANG, L.-Y.; SHI, L.-X.; CHEN, Z.-N. Syntheses, structures, and electronic interactions of dicyanamide/tricyanomethanide-bridged binuclear organometallic complexes. **Inorganic chemistry**, v. 42, n. 2, p. 633–40, 2003.

ZOLEZZI, S.; SPODINE, E.; DECINTI, A. Electrochemical studies of copper(II) complexes with Schiff-base ligands. **Polyhedron**, v. 21, n. 1, p. 55–59, 2002.

ZUROWSKA, B.; MROZIŃSKI, J.; JULVE, M.; et al. Structural, spectral, and magnetic properties of end-to-end di- μ -thiocyanato-bridged polymeric complexes of Ni(II) and Co(II). X-ray crystal structure of di- μ -thiocyanatobis(imidazole)nickel(II). **Inorganic chemistry**, v. 41, n. 7, p. 1771–7, 2002.

8. Apêndices

Apêndice 1

Tabela 8 – Ângulos de ligação (°)

N(6)-Co-N(6)#1	120.47(15)
N(6)-Co-N(5)#1	104.40(11)
N(6)#1-Co-N(5)#1	101.45(12)
N(6)-Co-N(5)	101.45(12)
N(6)#1-Co-N(5)	104.40(11)
N(5)#1-Co-N(5)	126.5(2)
N(2)-Ni(1)-N(4)	174.35(9)
N(2)-Ni(1)-N(3)	92.67(10)
N(4)-Ni(1)-N(3)	87.46(10)
N(2)-Ni(1)-N(1)	87.58(9)
N(4)-Ni(1)-N(1)	92.66(9)
N(3)-Ni(1)-N(1)	176.17(9)
O(4)-Cl(1)-O(3)	112.2(3)
O(4)-Cl(1)-O(2)	110.0(3)
O(3)-Cl(1)-O(2)	109.5(2)
O(4)-Cl(1)-O(1)	108.3(3)
O(3)-Cl(1)-O(1)	107.6(2)
O(2)-Cl(1)-O(1)	109.12(18)
C(1)-N(1)-C(14)	114.7(2)
C(1)-N(1)-Ni(1)	108.35(16)
C(14)-N(1)-Ni(1)	113.53(15)
C(1)-N(1)-H(32)	106.6
C(14)-N(1)-H(32)	106.6
Ni(1)-N(1)-H(32)	106.6
C(3)-N(2)-C(2)	120.6(2)
C(3)-N(2)-Ni(1)	130.1(2)
C(2)-N(2)-Ni(1)	109.07(17)
C(9)-N(3)-C(6)	114.3(2)
C(9)-N(3)-Ni(1)	108.32(19)
C(6)-N(3)-Ni(1)	114.07(18)
C(9)-N(3)-H(16)	106.5

C(6)-N(3)-H(16)	106.5
Ni(1)-N(3)-H(16)	106.5
C(11)-N(4)-C(10)	120.3(2)
C(11)-N(4)-Ni(1)	129.70(19)
C(10)-N(4)-Ni(1)	109.70(19)
N(5)-C(17)-S(1)	178.3(3)
C(17)-N(5)-Co	166.6(3)
C(18)-N(6)-Co	156.5(2)
N(6)-C(18)-S(2)	178.2(3)
N(1)-C(1)-C(2)	106.7(2)
N(1)-C(1)-H(2)	110.4
C(2)-C(1)-H(2)	110.4
N(1)-C(1)-H(1)	110.4
C(2)-C(1)-H(1)	110.4
H(2)-C(1)-H(1)	108.6
N(2)-C(2)-C(1)	106.5(2)
N(2)-C(2)-H(4)	110.4
C(1)-C(2)-H(4)	110.4
N(2)-C(2)-H(3)	110.4
C(1)-C(2)-H(3)	110.4
H(4)-C(2)-H(3)	108.6
N(2)-C(3)-C(5)	121.9(3)
N(2)-C(3)-C(4)	123.5(3)
C(5)-C(3)-C(4)	114.6(3)
C(3)-C(5)-C(6)	120.0(3)
C(3)-C(5)-H(8)	107.3
C(6)-C(5)-H(8)	107.3
C(3)-C(5)-H(9)	107.3
C(6)-C(5)-H(9)	107.3
H(8)-C(5)-H(9)	106.9
N(3)-C(6)-C(8)	110.3(3)
N(3)-C(6)-C(5)	107.0(2)
C(8)-C(6)-C(5)	110.8(3)
N(3)-C(6)-C(7)	110.3(3)
C(8)-C(6)-C(7)	110.1(3)
C(5)-C(6)-C(7)	108.3(3)
N(3)-C(9)-C(10)	107.3(2)

N(3)-C(9)-H(17)	110.3
C(10)-C(9)-H(17)	110.3
N(3)-C(9)-H(18)	110.3
C(10)-C(9)-H(18)	110.3
H(17)-C(9)-H(18)	108.5
N(4)-C(10)-C(9)	106.3(2)
N(4)-C(10)-H(20)	110.5
C(9)-C(10)-H(20)	110.5
N(4)-C(10)-H(19)	110.5
C(9)-C(10)-H(19)	110.5
H(20)-C(10)-H(19)	108.7
N(4)-C(11)-C(13)	121.8(2)
N(4)-C(11)-C(12)	123.7(3)
C(13)-C(11)-C(12)	114.5(3)
C(11)-C(13)-C(14)	119.3(2)
C(11)-C(13)-H(24)	107.5
C(14)-C(13)-H(24)	107.5
C(11)-C(13)-H(25)	107.5
C(14)-C(13)-H(25)	107.5
H(24)-C(13)-H(25)	107.0
N(1)-C(14)-C(16)	111.2(2)
N(1)-C(14)-C(15)	109.7(2)
C(16)-C(14)-C(15)	110.4(2)
N(1)-C(14)-C(13)	105.7(2)
C(16)-C(14)-C(13)	107.8(2)
C(15)-C(14)-C(13)	111.9(2)
C(14)-C(15)-H(28)	109.5
C(14)-C(15)-H(26)	109.5
H(28)-C(15)-H(26)	109.5
C(14)-C(15)-H(27)	109.5
H(28)-C(15)-H(27)	109.5
H(26)-C(15)-H(27)	109.5
C(14)-C(16)-H(31)	109.5
C(14)-C(16)-H(30)	109.5
H(31)-C(16)-H(30)	109.5
C(14)-C(16)-H(29)	109.5
H(31)-C(16)-H(29)	109.5

H(30)-C(16)-H(29)	109.5
C(11)-C(12)-H(23)	109.5
C(11)-C(12)-H(22)	109.5
H23a-C(12)-H(22)	109.5
C(11)-C(12)-H(21)	109.5
H23a-C(12)-H(21)	109.5
H22a-C(12)-H(21)	109.5
C(6)-C(8)-H(14)	109.5
C(6)-C(8)-H(15)	109.5
H(14)-C(8)-H(15)	109.5
C(6)-C(8)-H(13)	109.5
H(14)-C(8)-H(13)	109.5
H(15)-C(8)-H(13)	109.5
C(6)-C(7)-H(11)	109.5
C(6)-C(7)-H(12)	109.5
H(11)-C(7)-H(12)	109.5
C(6)-C(7)-H(10)	109.5
H(11)-C(7)-H(10)	109.5
H(12)-C(7)-H(10)	109.5
C(3)-C(4)-H(5)	109.5
C(3)-C(4)-H(7)	109.5
H(5)-C(4)-H(7)	109.5
C(3)-C(4)-H(6)	109.5
H(5)-C(4)-H(6)	109.5
H(7)-C(4)-H(6)	109.5

Apêndice 2

Tabela 9 – Distâncias das ligações (Å)

S(1)-C(17)	1.613(3)
Co-N(6)	1.958(3)
Co-N(6)#1	1.958(3)
Co-N(5)#1	1.959(3)
Co-N(5)	1.959(3)
Ni(1)-N(2)	1.887(2)
Ni(1)-N(4)	1.893(2)
Ni(1)-N(3)	1.923(2)
Ni(1)-N(1)	1.928(2)
Cl(1)-O(4)	1.396(4)
Cl(1)-O(3)	1.411(3)
Cl(1)-O(2)	1.420(3)
Cl(1)-O(1)	1.428(3)
S(2)-C(18)	1.621(3)
N(1)-C(1)	1.489(3)
N(1)-C(14)	1.508(3)
N(1)-H(32)	0.9800
N(2)-C(3)	1.290(4)
N(2)-C(2)	1.477(4)
N(3)-C(9)	1.488(4)
N(3)-C(6)	1.510(4)
N(3)-H(16)	0.9800
N(4)-C(11)	1.291(4)
N(4)-C(10)	1.470(4)
C(17)-N(5)	1.156(4)
N(6)-C(18)	1.155(4)
C(1)-C(2)	1.501(4)
C(1)-H(2)	0.9700
C(1)-H(1)	0.9700
C(2)-H(4)	0.9700
C(2)-H(3)	0.9700
C(3)-C(5)	1.484(5)
C(3)-C(4)	1.504(5)
C(5)-C(6)	1.525(5)

C(5)-H(8)	0.9700
C(5)-H(9)	0.9700
C(6)-C(8)	1.522(4)
C(6)-C(7)	1.534(5)
C(9)-C(10)	1.503(5)
C(9)-H(17)	0.9700
C(9)-H(18)	0.9700
C(10)-H(20)	0.9700
C(10)-H(19)	0.9700
C(11)-C(13)	1.488(4)
C(11)-C(12)	1.505(4)
C(13)-C(14)	1.529(4)
C(13)-H(24)	0.9700
C(13)-H(25)	0.9700
C(14)-C(16)	1.524(4)
C(14)-C(15)	1.525(4)
C(15)-H(28)	0.9600
C(15)-H(26)	0.9600
C(15)-H(27)	0.9600
C(16)-H(31)	0.9600
C(16)-H(30)	0.9600
C(16)-H(29)	0.9600
C(12)-H(23)	0.9600
C(12)-H(22)	0.9600
C(12)-H(21)	0.9600
C(8)-H(14)	0.9600
C(8)-H(15)	0.9600
C(8)-H(13)	0.9600
C(7)-H(11)	0.9600
C(7)-H(12)	0.9600
C(7)-H(10)	0.9600
C(4)-H(5)	0.9600
C(4)-H(7)	0.9600
C(4)-H(6)	0.9600
O(1W)-H(1W)	0.8369

Apêndice 3

Tabela 10 – Valores de torção dos ângulos [°].

N(3)-Ni(1)-N(2)-C(3)	-8.1(3)
N(1)-Ni(1)-N(2)-C(3)	168.1(3)
N(3)-Ni(1)-N(2)-C(2)	166.77(18)
N(1)-Ni(1)-N(2)-C(2)	-17.05(18)
N(3)-Ni(1)-N(4)-C(11)	169.8(2)
N(1)-Ni(1)-N(4)-C(11)	-6.4(2)
N(3)-Ni(1)-N(4)-C(10)	-16.25(19)
N(1)-Ni(1)-N(4)-C(10)	167.58(19)
C(14)-N(1)-C(1)-C(2)	164.4(2)
Ni(1)-N(1)-C(1)-C(2)	36.4(2)
C(3)-N(2)-C(2)-C(1)	-143.3(3)
Ni(1)-N(2)-C(2)-C(1)	41.2(2)
N(1)-C(1)-C(2)-N(2)	-50.3(3)
C(2)-N(2)-C(3)-C(5)	179.3(3)
Ni(1)-N(2)-C(3)-C(5)	-6.3(4)
C(2)-N(2)-C(3)-C(4)	-2.6(4)
Ni(1)-N(2)-C(3)-C(4)	171.7(3)
N(2)-C(3)-C(5)-C(6)	-14.4(5)
C(4)-C(3)-C(5)-C(6)	167.4(3)
C(9)-N(3)-C(6)-C(8)	-73.7(3)
Ni(1)-N(3)-C(6)-C(8)	51.7(3)
C(9)-N(3)-C(6)-C(5)	165.7(3)
Ni(1)-N(3)-C(6)-C(5)	-68.9(3)
C(9)-N(3)-C(6)-C(7)	48.2(4)
Ni(1)-N(3)-C(6)-C(7)	173.6(2)
C(3)-C(5)-C(6)-N(3)	52.1(4)
C(3)-C(5)-C(6)-C(8)	-68.2(4)
C(3)-C(5)-C(6)-C(7)	171.0(3)
C(6)-N(3)-C(9)-C(10)	164.6(2)
Ni(1)-N(3)-C(9)-C(10)	36.3(3)
C(11)-N(4)-C(10)-C(9)	-145.5(3)
Ni(1)-N(4)-C(10)-C(9)	39.9(3)
N(3)-C(9)-C(10)-N(4)	-49.3(3)

C(10)-N(4)-C(11)-C(13)	179.4(2)
Ni(1)-N(4)-C(11)-C(13)	-7.2(4)
C(10)-N(4)-C(11)-C(12)	-2.6(4)
Ni(1)-N(4)-C(11)-C(12)	170.9(2)
N(4)-C(11)-C(13)-C(14)	-16.5(4)
C(12)-C(11)-C(13)-C(14)	165.3(2)
C(1)-N(1)-C(14)-C(16)	46.8(3)
Ni(1)-N(1)-C(14)-C(16)	172.11(18)
C(1)-N(1)-C(14)-C(15)	-75.7(3)
Ni(1)-N(1)-C(14)-C(15)	49.7(2)
C(1)-N(1)-C(14)-C(13)	163.5(2)
Ni(1)-N(1)-C(14)-C(13)	-71.1(2)
C(11)-C(13)-C(14)-N(1)	55.6(3)
C(11)-C(13)-C(14)-C(16)	174.7(2)
C(11)-C(13)-C(14)-C(15)	-63.8(3)

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