



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
BACHARELADO EM QUÍMICA

**Síntese e caracterização de complexos homo- e heterolépticos de cobalto
contendo ligantes derivados de terpiridinas e iminosemiquinonatos**

Lúcio Lucas Ferraz Lobato Ribeiro

RIO DE JANEIRO

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
BACHARELADO EM QUÍMICA

**Síntese e caracterização de complexos homo- e heterolépticos de cobalto
contendo ligantes derivados de terpiridinas e iminosemiquinonatos**

Monografia submetida à Banca de Graduação como
requisito para obtenção do diploma de bacharel em
Química.

LÚCIO LUCAS FERRAZ LOBATO RIBEIRO

Orientador: Prof. Dr. Rafael Alves Allão Cassaro (IQ-UFRJ)

Coorientador: Prof. Dr. Giordano Poneti (Università della Tuscia, Itália)

RIO DE JANEIRO
2025

TERMO DE APROVAÇÃO

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, avalia a Monografia **Síntese e caracterização de complexos homo- e heterolépticos de cobalto contendo ligantes derivados de terpiridinas e iminosemiquinonatos**, elaborada por Lúcio Lucas Ferraz Lobato Ribeiro.

Comissão Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Rafael Alves Allão Cassaro
Doutor em Química pela UFF
Instituto de Química - UFRJ

Orientador: Prof. Dr. Giordano Poneti
Doutor em Ciências Químicas pela Universidade de Florença
Università della Tuscia - Itália

Profa. Dra. Marciela Scarpellini
Doutora em Química pela UFSC
Instituto de Química – UFRJ

Profa. Dra. Nadia Maria Comerlato
Doutora em Química pela UNICAMP e University of Wisconsin
Instituto de Química - UFRJ

Prof. Dr. Roberto Salgado Amado
Doutor em Química pela UFRJ
Instituto de Química - UFRJ

Monografia examinada:

Grau:

RIO DE JANEIRO
2025

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Ribeiro, Lúcio Lucas Ferraz Lobato
R484s Síntese e caracterização de complexos homo- e
heterolépticos de cobalto contendo ligantes
derivados de terpiridinas e iminosemiquinonatos /
Lúcio Lucas Ferraz Lobato Ribeiro. -- Rio de
Janeiro, 2025.
50 f.

Orientador: Rafael Alves Allão Cassaro.
Coorientador: Giordano Poneti.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto
de Química, Bacharel em Química, 2025.

1. spin crossover. 2. tautomeria de valência. 3.
compostos de coordenação. 4. magnetismo molecular.
5. cobalto. I. Cassaro, Rafael Alves Allão, orient.
II. Poneti, Giordano, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

AGRADECIMENTOS

Agradeço e dedico esse trabalho primeiramente à minha mãe, Cintia, e à minha avó, Rose, por todo sacrifício devotado à minha vida. Sem vocês eu não sonharia nada, não teria nada e não seria nada.

À toda minha família, em especial às minhas tias Ângela e Vanessa, meu padrinho Luciano, minhas primas Luciana e Suelen e minhas irmãs Nena, Leandra e Roberta por servirem de inspiração e acreditarem em mim mais do que eu mesmo.

Ao meu avô Bininho (*in memoriam*) que, mesmo sendo um homem simples e sem muito estudo, me ensinou a ser curioso e transmitiu a mim sua paixão por tentar resolver problemas e pelo Vasco. Esse diploma também é seu.

Ao meu padrasto Jorge (*in memoriam*) por todo apoio ao longo da minha graduação e que, assim como milhões, infelizmente perdeu sua vida durante a pandemia da covid-19, vítima da necropolítica praticada pelo governo da época. Sinto sua falta, queria que você pudesse finalmente me ver com o diploma. Muito obrigado por tudo.

Aos meus amigos Bruno, Vicente e Matheus por sua amizade, seus conselhos e conversas; à Paloma (minha duplinha), Rachel, Marcela e Manu por ajudarem a tornar a faculdade mais leve e suportável. Obrigado pelas horas de estudo e também pelas cervejas no CAIQ.

Ao amor da minha vida, Lorraine, por ter me apoiado em todos os momentos que pensei em desistir. Por ter me dado bronca quando eu precisava escutar, me abraçado quando eu precisava ficar em silêncio e por ter me colocado de volta no caminho quando eu estava perdido. Te amo com todos os átomos do meu corpo.

Aos meus orientadores Giordano e Rafael, pois sem eles nada desse projeto teria sido possível. Obrigado por abrirem as portas do seu laboratório para mim, por todos os ensinamentos e paciência e por serem minha referência. Vocês são cientistas incríveis e pessoas mais incríveis ainda.

Aos professores Thiago Messias e Roberto Salgado pelas aulas, conversas e conselhos ao longo do curso.

Ao Instituto de Química da UFRJ e todos os seus profissionais por todo seu trabalho e dedicação para contribuir com esse centro de excelência. Sou apenas mais um de vários que devem a vocês muito dos profissionais que se tornaram ao passar por aí.

yo no creo en caminos
pero que los hay
hay

Paulo Leminski

RESUMO

Os fenômenos de *spin crossover* e tautomeria de valênci(a) (TV) vertem em cima da possibilidade de alterar o estado de spin, ou a distribuição de carga intramolecular, respetivamente, de compostos de coordenação. O interesse por seu estudo visa, dentre outras coisas, a possibilidade de aplicação de complexos em que estão presentes esses processos como dispositivos de gravação de dados de alta densidade e detectores de gases ou temperatura. O objetivo deste trabalho consiste em sintetizar, caracterizar e investigar as propriedades magnéticas de complexos de cobalto(II) contendo ligantes derivados de terpiridinas e iminosemiquinonatos através de técnicas instrumentais como a espectrometria de massas, espectroscopia vibracional no infravermelho (IV), espectroscopia de absorção eletrônica no ultravioleta-visível (UV-Vis) e medidas da suscetibilidade magnética em função da temperatura. Com os resultados das caracterizações, foi possível confirmar que as sínteses foram bem-sucedidas e observar a ocorrência do fenômeno da transição de spin no estado sólido do complexo homoléptico com o contraíon Cl^- e em solução de acetonitrila do mesmo complexo homoléptico com o contraíon $(\text{PF}_6)^-$.

Palavras-chave: transição de spin; tautomeria de valênci(a); compostos de coordenação; magnetismo molecular; cobalto.

ABSTRACT

The phenomena of spin crossover and valence tautomerism encompass the spin isomerism or the rearrangement of the intramolecular charge distribution, respectively, of coordination compounds. The interest in studying these phenomena aims, among other things, the potential application of complexes in which these processes are present, such as high-density data storage devices and gas or temperature sensors. The objective of this work is to synthesize, characterize, and investigate the magnetic properties of cobalt (II) complexes containing ligands derived from terpyridines and imino-semiquinonates, using instrumental techniques such as mass spectrometry, infrared (IR) vibrational spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-Vis) electronic absorption spectroscopy, and measurements of magnetic susceptibility as a function of temperature. Based on the characterization results, the successful synthesis of the complexes was confirmed, and the occurrence of spin crossover was observed in the solid state for the homoleptic complex with the Cl^- counterion, as well as in acetonitrile solution for the analogous homoleptic complex bearing the $(\text{PF}_6)^-$ counterion.

Keywords: spin crossover; valence tautomerism; coordination compounds; molecular magnetism; cobalt.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de orbitais para o íon cobalto(II) em alto e baixo spin	16
Figura 2 - Estrutura do cátion complexo $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$	18
Figura 3 - Estrutura do ligante terpy-R	18
Figura 4 - Estrutura de derivados da terpy citados anteriormente	19
Figura 5 - Representação dos estados eletrônicos associados com uma transição por tautomeria de valência em complexos cobalto-dioxolenos	20
Figura 6 - Estrutura do ligante em suas formas Cat-N-BQ e Cat-N-SQ	22
Figura 7 – Dependência do espectro de absorção eletrônica de uma solução de complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cat-N-BQ})(\text{Cat-N-SQ})$ em tolueno: (a) 296 K e (b) 337 K	23
Figura 8 – Representação parcial do equilíbrio de tautomeria de valência $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cat-N-BQ})(\text{Cat-N-SQ})] \rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cat-N-BQ})_2]$	23
Figura 9 - Estrutura dos cátions complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{Cat-N-BQ})]^+$ e $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{Cat-N-BQ})]^+$	24
Figura 10 - Gráfico da suscetibilidade magnética do complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{terpy})(\text{Cat-N-SQ})]\text{PF}_6$ em função da temperatura	25
Figura 11 - Estrutura proposta para o ligante terpy-PhSMe	30
Figura 12 - Estrutura proposta para o íon $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]^{2+}$	30
Figura 13 - Rota sintética utilizada para a obtenção das amostras de $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]\text{Cl}_2$ e $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2](\text{PF}_6)_2$	31
Figura 14 - Espectro de massas do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]\text{Cl}_2$ em metanol	31
Figura 15 - Distribuição isotópica para o íon molecular do cátion $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]^{2+}$	32
Figura 16 - Estrutura do íon-molecular do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]^{2+}$	32
Figura 17 - Fragmento de razão m/z 223,04 do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]^{2+}$	33
Figura 18 - Espectro de massas do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2](\text{PF}_6)_2$	33
Figura 19 - Distribuição isotópica para o íon molecular do cátion $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]^{2+}$	34
Figura 20 - Estrutura do íon-molecular do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]^{2+}$	34
Figura 21 - Fragmento de razão m/z 224,05 do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]^{2+}$	35
Figura 22 - Espectro de absorção no IV do ligante terpy-PhSMe	35
Figura 23 - Espectro de absorção no IV do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]\text{Cl}_2$	36

Figura 24 - Espectro de absorção no IV do complexo [Co(terpy-PhSMe) ₂](PF ₆) ₂	37
Figura 25 - Comparação dos espectros de absorção no IV do ligante livre e dos complexos	38
Figura 26 - Espectro de absorção no UV-Vis do complexo [Co(terpy-PhSMe) ₂](PF ₆) ₂ em função da temperatura	38
Figura 27 - Gráfico de suscetibilidade magnética em função da temperatura para o complexo [Co(terpy-PhSMe) ₂]Cl ₂	40
Figura 28 - Gráfico da suscetibilidade magnética em função da temperatura do complexo [Co(terpy-PhSMe) ₂](PF ₆) ₂	41
Figura 29 - Estrutura proposta para o ligante DQ	42
Figura 30 - Estrutura proposta para o cátion [Co(terpy-PhSMe)(DQ)] ⁺	42
Figura 31- Rota sintética utilizada para a obtenção da amostra de [Co(terpy-PhSMe)(DQ)]PF ₆	43
Figura 32 - Espectro de massas do complexo [Co(terpy-PhSMe)(DQ)](PF ₆)	43
Figura 33 - Distribuição isotópica para o íon molecular do cátion [Co(terpy-PhSMe)(DQ)] ⁺	44
Figura 34 - Estrutura do íon-molecular do complexo [Co(terpy-PhSMe)(DQ)] ⁺	44
Figura 35 - Fragmento de razão m/z 713,40 do complexo [Co(terpy-PhSMe)(DQ)] ⁺	45
Figura 36 - Fragmento de razão m/z 632,20 do complexo [Co(terpy-PhSMe)(DQ)] ⁺	45
Figura 37 - Fragmento de razão m/z 418,17 do complexo [Co(terpy-PhSMe)(DQ)] ²⁺	46
Figura 38 - Espectro de absorção no IV do complexo [Co(terpy-PhSMe)(DQ)] ⁺	46
Figura 39 - Gráfico da suscetibilidade magnética do complexo [Co(terpy-PhSMe)(DQ)] ⁺ em função da temperatura	47

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 A TRANSIÇÃO DE SPIN (SCO)	15
1.1.1 SCO em compostos de coordenação de cobalto com ligantes derivados de terpiridinas	17
1.2 A TAUTOMERIA DE VALÊNCIA	19
1.2.1 TV em compostos de coordenação de cobalto com ligantes da família das iminoquinonas	21
2. OBJETIVO	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 SÍNTESSES	26
3.1.1 Ligante terpy-PhSMe (4'-(4-metiltiofenil)-2,2':6',2''-terpiridina)	26
3.1.2 Síntese dos complexos homolépticos [Co(terpy-PhSMe)₂]X₂ (X = Cl⁻, PF₆⁻)	26
3.1.3 Síntese do complexo heteroléptico [Co(terpy-PhSMe)(DQ)](PF₆)	27
3.2 CARACTERIZAÇÕES	27
3.2.4 Espectrometria de Massas dos complexos	28
3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV) do ligante e dos complexos	28
3.2.2 Espectroscopia de Absorção Eletrônica em função da temperatura do complexo [Co(Terpy-PhSMe)₂](PF₆)₂	28
3.2.3 Medidas magnéticas dos complexos	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1 O COMPLEXO [Co(Terpy-PhSMe) ₂]X ₂ (X = Cl ⁻ , PF ₆ ⁻)	29
4.1.1 Síntese	30
4.1.2 Caracterização	31
4.1.2.1 Espectrometria de Massas dos complexos	31
4.1.2.1.1 [Co(terpy-PhSMe) ₂]Cl ₂ (<i>m/z</i> esperado: 384.58)	31
4.1.2.1.2 [Co(terpy-PhSMe) ₂](PF ₆) ₂ (<i>m/z</i> esperado: 384.58)	33
4.1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV) do ligante terpy-PhSMe	35
4.1.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (IV) dos complexos	36
4.1.2.3.1 [Co(terpy-PhSMe) ₂]Cl ₂	36
4.1.2.3.2 [Co(terpy-PhSMe) ₂](PF ₆) ₂	37

4.1.2.3.3 Comparação do espectro do ligante livre e dos complexos com Cl^- e PF_6^-	37
4.1.2.4 Espectroscopia eletrônica do complexo $[Co(terpy-PhSMe)_2](PF_6)_2$ em função da temperatura	38
4.1.2.5 Medidas magnéticas dos complexos	39
4.1.2.5.1 $[Co(terpy-PhSMe)_2]Cl_2$	39
4.1.2.5.2 $[Co(terpy-PhSMe)_2](PF_6)_2$	40
4.2 O COMPLEXO $[Co(terpy-PhSMe)(DQ)]PF_6$	41
4.2.1 Síntese	42
4.2.2 Caracterização	43
4.2.2.1 Espectrometria de Massas do complexo $[Co(terpy-PhSMe)(DQ)]PF_6$ (m/z esperado: 836.35)	43
4.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV) do complexo	46
4.2.2.3 Medidas magnéticas do complexo	47
5. CONCLUSÕES	48
REFERÊNCIAS	49

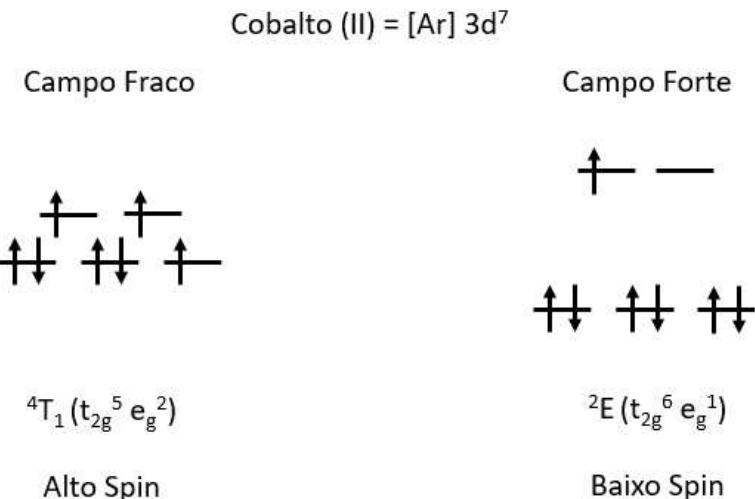
1. INTRODUÇÃO

Compostos de coordenação que podem alternar seus estados eletrônicos através de estímulos externos são de vital importância para a ciência de materiais moleculares, pois as mudanças de estado eletrônico dessas moléculas geralmente vêm acompanhadas por mudanças em suas propriedades ópticas, dielétricas e magnéticas, permitindo, por exemplo, sua aplicação como dispositivos de *display*, de gravação de dados de alta densidade e como sensores de gases ou de temperatura. (Sato; Tao; Zhang, 2007). Essa alternância entre estados pode ser realizada, dentre outras formas, através dos fenômenos de *Spin Crossover* (SCO) (Gütlich; Goodwin, 2004) e Tautomeria de Valênci(a) (TV). (Tezgerevska; Alley; Boskovic, 2014)

1.1 A TRANSIÇÃO DE SPIN (SCO)

O fenômeno de SCO consiste em um equilíbrio entre dois estados de spin possíveis, apresentados por complexos hexacoordenados de metais cuja distribuição eletrônica esteja entre $[Ar]3d^4 - [Ar]3d^7$, variando de acordo com a intensidade do campo ligante, como dito por Gütlich e Goodwin. Em compostos de coordenação contendo metais da primeira série de transição, a energia total necessária para o emparelhamento de dois elétrons no mesmo orbital, P, é da ordem de valores entre 17000 e 30000 cm⁻¹. (Huheey; Keiter; Keiter, 1993). Quando o desdobramento do campo cristalino, Δ_0 , for maior que a energia de emparelhamento, antes de se iniciar a ocupação dos orbitais e_g, devem ser totalmente preenchidos os orbitais t_{2g}, sendo o complexo chamado de *low spin (LS)* – baixo spin. No caso contrário, quando a energia necessária para o emparelhamento de elétrons for inferior ao desdobramento do campo cristalino, os orbitais e_g são ocupados antes dos elétrons se emparelharem no t_{2g}, e o complexo é chamado de *high spin (HS)* – alto spin. (Brooker, 2014).

Figura 1 - Diagrama de orbitais para o íon cobalto(II) em alto e baixo spin



Fonte: o autor

Em complexos que apresentam o SCO, as porcentagens das moléculas nos dois diferentes estados de spin podem ser controladas por estímulos externos como variação de temperatura, pressão e irradiação com luz. (Gutlich; Goodwin, 2004). A transição de spin implica tanto em mudanças estruturais, como mudanças no comprimento e ângulo das ligações metal-ligante, quanto em mudanças nas propriedades magnéticas e óticas do complexo. Essas mudanças justificam a utilização destes complexos como unidades funcionais em materiais.

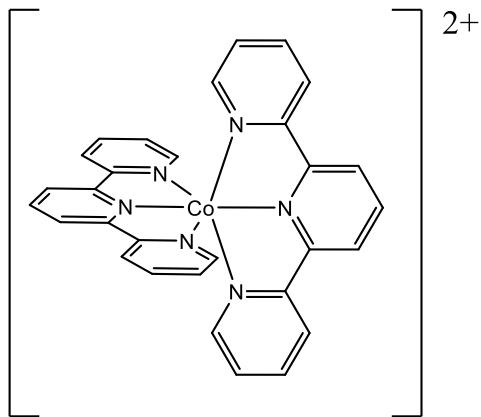
A possibilidade de ocorrência do *Spin CrossOver* termicamente induzido está relacionada com a magnitude da diferença Δ e P. Em complexos cujos valores de Δ e P são próximos, a diferença entre a energia do estado de spin alto e de spin baixo é da ordem da energia térmica $k_B T$, existindo, portanto, a possibilidade de isomeria de spin do próprio íon metálico. Em baixas temperaturas, a configuração baixo spin, LS, é favorecida por possuir ligações metal-ligante mais fortes, com consequente entalpia molar mais baixa em relação à configuração alto spin, HS. Conforme a temperatura aumenta, ocorre a ocupação de estados vibracionais acima do ponto de transição, onde a geometria da configuração LS é a mesma que a da configuração HS. Dessa maneira, a maior entropia do estado de HS, devido às suas ligações metal-ligantes mais fracas que lhe garantem uma maior densidade energética de estados vibracionais e, consequentemente, uma entropia molar maior daquela da fase LS, o tornam o estado fundamental. O aumento de entalpia provocado pela mudança de LS para HS é termodinamicamente compensado pelo aumento da entropia devido à possibilidade de ocupação de mais estados vibracionais no estado de HS, já que nele há uma maior densidade desses estados tendo em vista o enfraquecimento da ligação devido à ocupação dos orbitais antiligantes e_g. (Real; Gaspar; Muñoz, 2005.)

O SCO também pode ser provocado por estímulos luminosos devido ao fenômeno chamado *LIESST* (*Light-Induced Excited Spin-State Trapping*) (Létard, 2006). Ao irradiar um complexo no estado LS em baixa temperatura com luz de um determinado comprimento de onda, pode-se provocar a excitação dos elétrons para um estado excitado metaestável, decaindo parcialmente para o estado de HS. Este estado, em baixas temperaturas, não é o estado fundamental do complexo, mas não possui energia suficiente para relaxar até o estado de menor energia, LS (Hauser, 2004). O retorno ao estado inicial pode ser realizado com o aumento da temperatura ou com irradiação do complexo com luz de um determinado comprimento de onda que permita o processo contrário acontecer, chamado de *LIESST* reverso (do inglês *reverse LIESST*).

Mudanças de pressão também podem provocar o SCO, já que o aumento na pressão desestabiliza o estado HS que apresenta um volume molar maior que o estado LS devido ao preenchimento dos orbitais antiligantes, o que diminui a energia necessária para a ocorrência da transição de spin, facilitando o processo, como dito no artigo de Real, Gaspar e Muñoz (2005).

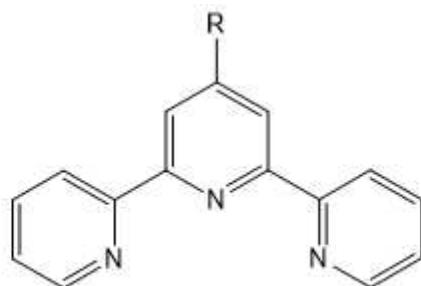
1.1.1 SCO em compostos de coordenação de cobalto com ligantes derivados de terpiridinas

O cátion complexo $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (terpy = 2,2':6',2''-terpiridina) foi descoberto como um dos primeiros complexos de cobalto(II) a apresentar transições de spin, sendo também um dos principais deles (Goodwin, 2004). Estudos sobre esse complexo mostraram uma forte dependência das suas propriedades magnéticas do ânion e de eventuais solventes de rede. Por exemplo, o sal anidro $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ se encontra totalmente em baixo spin em baixas temperaturas, apresentando transições para alto spin após aquecimento com uma fração molar de alto spin de aproximadamente 80% em temperatura ambiente, enquanto as várias formas hidratadas apresentam diferentes graus de transições parciais de spin (Enachescu *et. al.*, 2007).

Figura 2 - Estrutura do cátion complexo $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ 

Fonte: o autor

Com o crescente interesse em complexos desse tipo, viu-se surgir também o interesse no estudo de outros com ligantes derivados da terpy, dentre eles aqueles com substituintes na posição 4', a fim de controlar as temperaturas de SCO através de uma abordagem de química de coordenação. Chambers e colaboradores, por exemplo, sintetizaram complexos com a fórmula geral $[\text{M}(\text{R-terpy})_2](\text{PF}_6)_2$, em que $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ e Co^{2+} e $\text{R} = [(\text{C}_4\text{H}_8)\text{N}, (\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH}, \text{HO}, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{-fenil}, \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3\text{SO}, \text{CH}_3\text{SO}_2]$ e avaliaram a influência dos diferentes substituintes em suas propriedades eletroquímicas e magnéticas quando em solução, publicando um artigo na revista *Inorganica Chimica Acta* em 2006. (Chambers *et al.*, 2006)

Figura 3 - Estrutura do ligante terpy-R

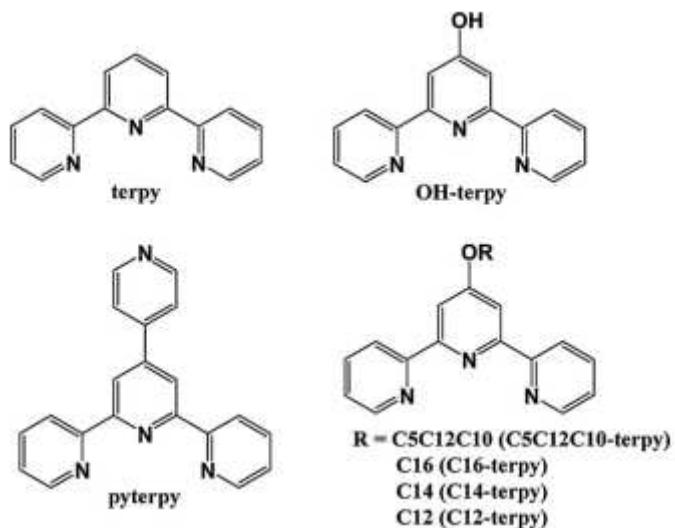
$\text{R} = [(\text{C}_4\text{H}_8)\text{N}, (\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH}, \text{HO}, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{-fenil}, \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3\text{SO}, \text{CH}_3\text{SO}_2]$

Fonte: o autor

Embora os autores tenham conseguido identificar a tendência de que, tanto para os complexos de ferro(II) quanto para os de cobalto(II), o aumento da capacidade de doação de elétrons do substituinte (medida através da constante de Hammett) implica em uma diminuição no potencial redox do par $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ dos metais, eles não foram capazes de identificar uma tendência clara para a influência dos mesmos substituintes no momento magnético (μ_{eff}), e consequentemente, nas propriedades de transição de spin dos complexos.

Outro exemplo de artigo que trata da ocorrência de SCO em complexos de cobalto(II) com ligantes derivados da terpiridina é o trabalho publicado na revista *Coordination Chemistry Reviews* em 2011 e escrito por Hayami e colaboradores (Hayami *et al.*, 2011). Nele, os autores discutem as propriedades magnéticas e a existência de SCO no estado sólido em complexos com ligantes derivados de terpiridinas conhecidos e reportados em outros trabalhos, $[\text{Co}(\text{terpy})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{F}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NCS}^-, \text{NO}_3^-$, $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$, SO_4^{2-} , BPh_4^- , e $n = 0-6$), $[\text{Co}(\text{OH-terpy})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{SO}_4^{2-}$, $n = 0$; Cl^- , $n = 1$; ClO_4^- , $n = 1$; CF_3SO_3^- , $n = 1$), $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot n\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{MeOH}$, $n = 1$; $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, $n = 2$) e em complexos sintetizados pelos próprios autores com fórmula geral $[\text{Co}(\text{C5C12C10-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{C5C12C10-terpy} = 4'\text{-5''-decil-1'''-heptadeciloxi-2,2':6',2''- terpiridina}$) e $[\text{Co}(\text{Cn-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ ($n = 16, 14$ e 12) com diferentes solventes e graus de hidratação, cujos ligantes consistem em terpiridinas substituídas na posição 4' por longos radicais alquilas.

Figura 4 - Estrutura de derivados da terpy citados anteriormente



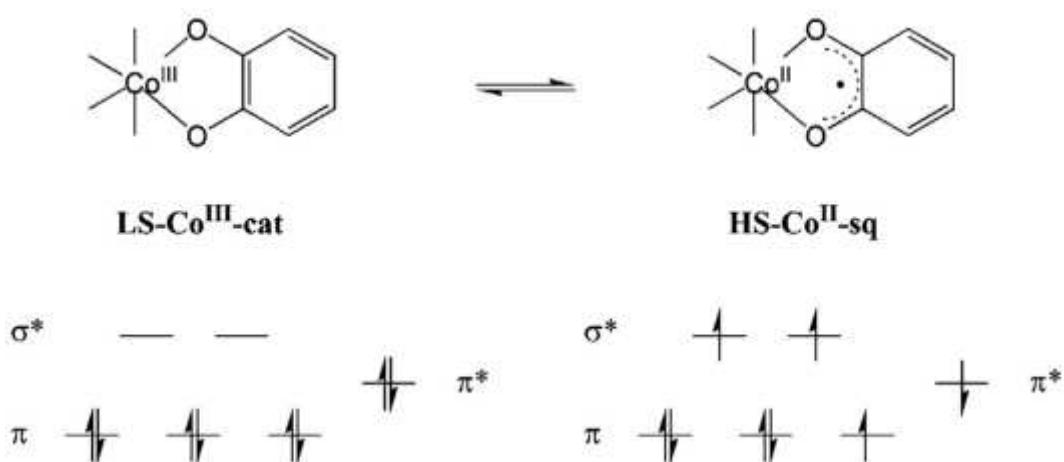
Fonte: Hayami *et. al* (2011)

No caso dos complexos sintetizados pelos autores, as interações intermoleculares entre as flexíveis cadeias dos substituintes alquila desempenham importantes papéis nas transições de spin, fazendo com que esses compostos apresentem comportamentos únicos em relação aos outros de cobalto(II).

1.2 A TAUTOMERIA DE VALÊNCIA

Uma outra forma de provocar essas modificações estruturais e magnéticas é a tautomeria de valência. Em seu artigo, Tezgerevska, Alley e Boskovic explicam que, neste caso, um metal ligado a um composto orgânico, ambos ativos do ponto de vista eletroquímico, podem trocar um elétron de forma reversível após uma alteração de temperatura, pressão ou irradiação luminosa (Tezgerevska, Alley e Boskovic (2014).

Figura 5 - Representação dos estados eletrônicos associados com uma transição por tautomeria de valência em complexos cobalto-dioxolenos



Fonte: Tezgerevska, Alley e Boskovic (2014)

Esse fenômeno é amplamente observado em complexos de cobalto contendo ligantes do tipo catecolato (*ortho*-dihidroxibenzenos ou dioxolenos), demonstram Sato, Tao e Zhang. Em um dos estados possíveis, o elétron está localizado sobre o ligante em sua forma de catecolato e o centro metálico se encontra na forma de cobalto(III) com seis elétrons ocupando orbitais ligantes t_{2g} (LS Co^{3+} -cat). No outro estado, o elétron é transferido do ligante catecolato, que adquire a forma de um semiquinonato, para o centro metálico, que passa a estar na forma de um cobalto(II) com cinco elétrons em orbitais ligantes t_{2g} e dois elétrons em orbitais antiligantes e_g (HS Co^{2+} -sq). Embora a forma de LS Co^{3+} -cat tenha a seu favor a estabilização fornecida pelo preenchimento completo dos orbitais t_{2g} , a forma de HS Co^{2+} -sq apresenta um ganho na variação de entropia relacionada à maior degenerescência eletrônica e à maior densidade de estados vibracionais devido às maiores e mais fracas ligações metal-ligante, de maneira semelhante ao que foi visto anteriormente para a transição de spin (SCO). (Evangelio; Ruiz-Molina, 2011)

Além disso, também é comum que esse tipo de complexo apresente transições induzidas por irradiação de luz ou por variações na pressão, com efeitos semelhantes ao do SCO, como mostram Tezgerevska, Alley e Boskovic. Irradiação na região da banda de transferência de

carga ligante-metal (*LMCT*, do inglês *Ligand-Metal Charge Transfer*) de um complexo na forma LS Co³⁺-cat em baixa temperatura provoca a excitação até um estado de transição que pode relaxar para o tautômero HS Co²⁺-cat, em um fenômeno semelhante ao que ocorre no *LIESST* para o SCO. De maneira parecida, pode-se fazer o caminho inverso ao se irradiar o complexo na forma HS Co²⁺-sq na região da banda de transferência de carga metal-ligante (*MLCT*, do inglês *Metal-Ligand Charge Transfer*), em um fenômeno semelhante ao *reverse-LIESST*.

No caso da variação de pressão, Evangelio e Ruiz-Molina afirmam que o aumento no tamanho molecular devido ao aumento no comprimento das ligações causado pelo preenchimento de orbitais antiligantes durante a mudança do estado de LS Co³⁺ para o estado HS Co²⁺ favorece a primeira situação com o aumento da pressão.

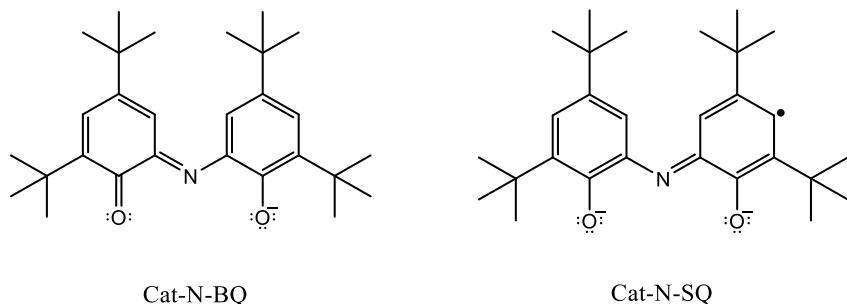
1.2.1 TV em compostos de coordenação de cobalto com ligantes da família das iminoquinonas

Complexos contendo ligantes do tipo catecolato que apresentam o fenômeno de tautomeria de valência são amplamente conhecidos na literatura. Desde a primeira observação ocorrida em 1980 do fenômeno de TV no complexo [Co(2,2'-bpy)(3,5-dbsq)(3,5-dbdiox)] (3,5-dbsq = 3,5-di-terc-butil semiquinona, 3,5-dbdiox = 3,5-di-terc-butil dioxoleno, 2,2'-bpy = 2,2'-bipiridina), complexos octaédricos contendo esse tipo de ligantes se tornaram os principais focos de estudo, como afirmam Tezgerevska, Alley e Boskovic. De maneira geral, as condições necessárias para que se observasse o fenômeno de TV (baixa covalência na ligação Metal-Ligante e orbitais de fronteira com energia próxima entre as duas contrapartes eletroquimicamente ativas, o íon metálico e o ligante dioxoleno) eram difíceis de serem alcançadas simultaneamente, sendo obtidas na maioria dos casos em complexos de fórmula geral [M(N-N)(diox)₂] (M = Co, Mn; N-N = ligantes diazina; diox = catecolato, semiquinonato) em temperaturas variando de 100 K a 350 K.

Em um artigo publicado em 1998 na revista *Inorganic Chemistry*, Caneschi, Cornia e Dei expandiram o conjunto de ligantes que apresentam tautomeria de valência, especialmente com o objetivo de encontrar moléculas que apresentem esse fenômeno em temperaturas mais próximas à ambiente. Nele, os autores descobriram que um ligante contendo uma base de Schiff e dois grupos quinonas formavam dois tautômeros de valência interconvertendo em temperatura ambiente, apresentando a caracterização espectroscópica desse sistema em solução.

Através da reação entre íons metálicos de transição, 3,5-di-terc-butilcatecol e amônia aquosa na presença de ar, os autores obtiveram complexos homolépticos com os ligantes bases de Schiff diquinonas que podem ser descritos, de acordo com a natureza do íon metálico, tanto como o monoânion 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenilimino)-4,6-di-tert-butil-ciclohexa-3,5-dienona (Cat-N-BQ), ou o correspondente dianiônico semiquinonatos análogo (Cat-N-SQ).

Figura 6 - Estrutura do ligante em suas formas Cat-N-BQ e Cat-N-SQ

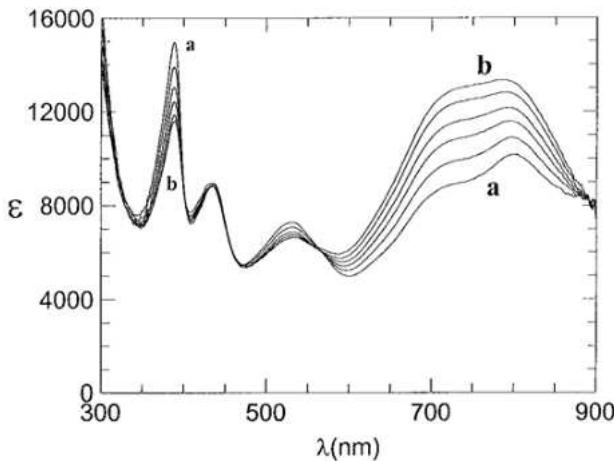


Fonte: Caneschi, Cornia e Dei (1998)

O complexo de cobalto foi determinado por cristalografia como sendo um $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cat-N-BQ})(\text{Cat-N-SQ})]$, em que o íon diamagnético está coordenado com um ligante em cada estado, o que foi corroborado pelos resultados obtidos por dados de IV, suscetibilidade magnética e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Além disso, soluções desse complexo em solventes não polares como tolueno ou 1,2-dicloroetano mostraram uma mudança de cor de marrom-tijolo para verde-azulado sob aquecimento, um indicador de TV.

A análise da dependência da temperatura da absorção eletrônica do complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cat-N-BQ})(\text{Cat-N-SQ})]$ em tolueno mostra que, conforme a temperatura aumenta, as bandas existentes em 721 e 797 nm aumentam de intensidade, enquanto as bandas em 391, 439 e 533 nm diminuem (Figura 7).

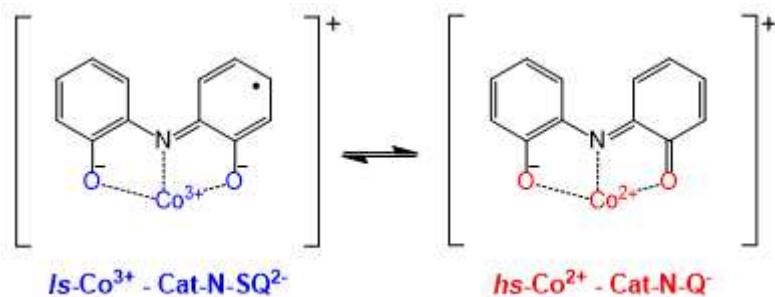
Figura 7 – Dependência do espectro de absorção eletrônica de uma solução de complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cat-N-BQ})(\text{Cat-N-SQ})$ em tolueno: (a) 296 K e (b) 337 K



Fonte: Caneschi, Cornia e Dei (1998)

Esse resultado, quando comparado com os resultados obtidos para complexos com o mesmo ligante e diferentes íons metálicos como Zn^{2+} , Sn^{2+} e Ge^{2+} sugerem o equilíbrio redox $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cat-N-BQ})(\text{Cat-N-SQ})] \rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cat-N-BQ})_2]$ (Figura 8), originado de transferências eletrônicas intramoleculares.

Figura 8 – Representação parcial do equilíbrio de tautomeria de valênciia $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cat-N-BQ})(\text{Cat-N-SQ})] \rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cat-N-BQ})_2]$

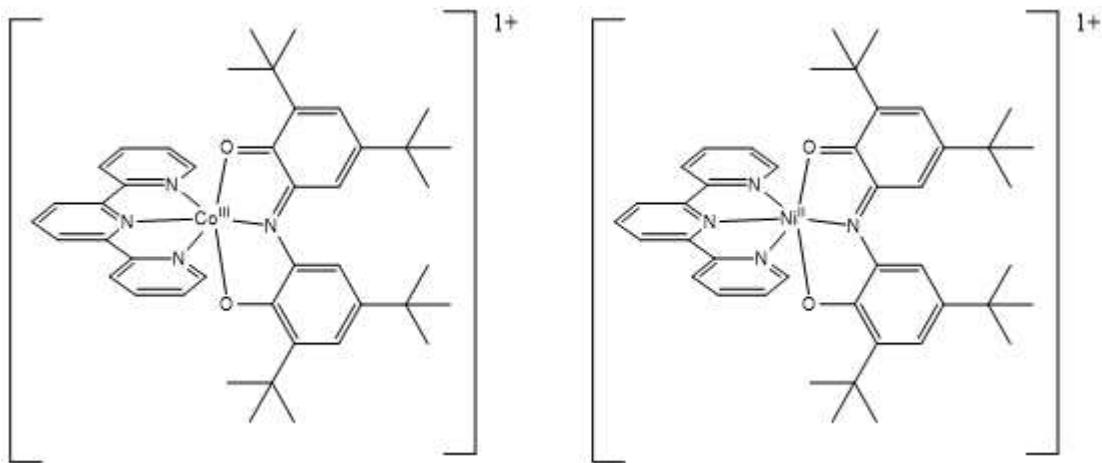


Fonte: o autor

Em outro artigo, publicado em 2003 também na revista *Inorganic Chemistry*, Dei e colaboradores ampliaram a química desses complexos introduzindo uma funcionalidade terpiridínica nos complexos $[\text{Co}(\text{iminosemiquinonato})_2]$, fornecendo novas oportunidades de funcionalização e controle químico do equilíbrio de TV nesses sistemas. Eles sintetizaram e analisaram no estado sólido complexos heterolépticos de fórmula $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{terpy})(\text{Cat-N-SQ})]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6^-$, BPh_4^-) e $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{Cat-N-BQ})]\text{PF}_6^-$ (terpy = 2,2':6',2''-terpiridina; Cat-N-BQ, Cat-N-SQ = 2-((2-hidroxi-3,5-di-tert-butilfenil)imino)-4,6-di-terc-butilciclohexa-3,5-dienona (Figura 9), ligante tridentado do tipo base de Schiff diquinona que, apesar de possuir cinco

estados de oxidação diferentes, se coordena geralmente nas formas mononegativa (Cat-N-BQ) e radicalar dinegativa (Cat-N-SQ).

Figura 9 - Estrutura dos cátions complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{Cat-N-BQ})]^+$ e $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{Cat-N-BQ})]^+$



Fonte: o autor

Analizando as propriedades magnéticas e espectrais do composto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{Cat-N-BQ})]^+$, os autores concluíram que se trata de um complexo pseudo-octaédrico, paramagnético com um valor de $\chi_{\text{m}}\text{T}$ de $1.05 \text{ emu}\times\text{K}\times\text{mol}^{-1}$ à temperatura ambiente, valor consistente com o esperado para um íon metálico $3d^8$ hexacoordenado. Já o espectro eletrônico desse mesmo composto em 1,2-dicloroetano mostra que suas transições são dominadas pelas transições internas do ligante do tipo base de Schiff diquinona, o que já tinha sido observado previamente na literatura de forma similar em espectros dos complexos $[\text{Ni}(\text{Cat-N-BQ})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{Cat-N-BQ})_2]$.

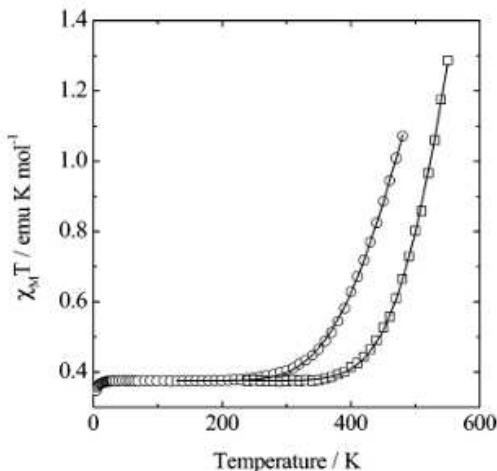
Para o composto $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{terpy})(\text{Cat-N-SQ})]^+$, sua formação também é bem embasada pelos dados obtidos pelas análises das propriedades magnéticas e espectroscópicas. Segundo os autores, as mudanças no espectro de absorção eletrônica de soluções do complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{Cat-N-SQ})](\text{PF}_6)$ em 1,2-diclorobenzeno causadas pela variação de temperatura mostram a existência de um equilíbrio envolvendo dois cromóforos. No entanto, a baixa solubilidade dos compostos em solventes apolares impediu a determinação das suscetibilidades magnéticas pelo método de Evans. Por outro lado, o espectro de RMN ^1H mostra que podem ocorrer solvólise ou desproporção do ligante caso sejam utilizados solventes polares como DMSO.

Esses resultados corroboram com a existência de um equilíbrio de interconversão determinado pela entropia entre o complexo com o ligante na forma Cat-N-SQ^{2-} e na forma Cat-N-BQ^- , envolvendo um cobalto(III) spin baixo com um ligante radicalar ($S = 1/2$) e um cobalto(II) spin alto com um ligante de camada fechada. Nesse caso, a possibilidade de

ocorrência de SCO é descartada pelo padrão observado nas transições eletrônicas, que são típicas do ligante Cat-N-SQ²⁻ em baixas temperaturas e do ligante Cat-N-BQ⁻ em altas temperaturas, além dos parâmetros de EPR que não são consistentes com a presença de um complexo de cobalto(II) d⁷ baixo spin. A dependência da temperatura do espectro de EPR é consistente com a formação de espécies paramagnéticas, com um baixíssimo tempo de relaxação, o que é comumente observado em derivados de cobalto(II) alto spin hexacoordenado.

A análise do comportamento magnético do complexo [Co^{III}(terpy)(Cat-N-SQ)]PF₆ em um gráfico de $\chi_m T \times T$ (Figura 10) mostra que, no intervalo de temperatura de 10 a 200 K, o valor de $\chi_m T$ é praticamente igual ao que é esperado para um spin 1/2, correspondente a um único elétron desemparelhado no ligante semiquinonato. Em temperaturas acima de 200 K, o valor de $\chi_m T$ aumenta até atingir valores consistentes com uma conversão de tautomeria de valência induzida pela temperatura.

Figura 10 - Gráfico da suscetibilidade magnética do complexo [Co^{III}(terpy)(Cat-N-SQ)]PF₆ em função da temperatura



Fonte: Cador *et. al* (2003)

Se essa transição fosse completa, esperava-se o paramagnetismo do cobalto(II) alto spin, fato que não pôde ser observado pelos autores devido ao início da decomposição do material em temperaturas acima de 490 K. No artigo, não foi possível observar nenhuma transição de tautomeria de valência induzida pela temperatura no análogo [Co(terpy)(Cat-N-SQ)](BPh₄) a temperaturas abaixo da temperatura de decomposição. Além disso, as mesmas medidas foram realizadas no complexo [Co(Cat-N-BQ)(Cat-N-SQ)] em fase sólida, tendo sido observado um comportamento magnético semelhante ao complexo [Co(tpy)(Cat-N-SQ)]PF₆, apresentando um efeito de tautomeria de valência induzido por uma temperatura um pouco maior que no último e se decompondo antes da conversão ser completada.

2. OBJETIVO

O objetivo desse trabalho de conclusão de curso é avaliar as propriedades de transição de spin ou tautomeria de valência de complexos homo e heterolépticos de cobalto com o ligante terpy-PhSMe. Para esse fim, foram sintetizados os complexos $[Co(terpy-PhSMe)_2]X_2$ ($X = Cl, PF_6^-$) e $[Co(terpy-PhSMe)(DQ)](PF_6^-)$ (DQ = ligante tridentado oriundo da condensação de dois catecóis, *vide infra*), e foram caracterizados por espectrometria de massa, espetroscopias de absorção nas regiões do Ultravioleta-Visível e Infravermelho, bem como analisar as propriedades magnéticas em função da temperatura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESSES

Os solventes e reagentes mencionados neste trabalho foram comprados e utilizados sem nenhum processo adicional, exceto onde especificado.

3.1.1 Ligante terpy-PhSMe (4'-(4-metiltiofenil)-2,2':6',2''-terpiridina)

O ligante terpy-PhSMe foi cedido gentilmente pelo prof. Dr. Giordano Poneti da Università della Tuscia, Itália. Antes da sua utilização na síntese dos complexos, foi realizada uma cromatografia em camada fina, em que se constatou a presença de impurezas. Assim, foi realizada uma recristalização do mesmo utilizando etanol à quente. Para isso, todo o sólido marrom foi colocado em etanol dentro de um bêquer sob aquecimento e agitação até a fervura. Após 10 minutos fervendo, o conteúdo do bêquer foi filtrado a quente e o sólido que não sofreu dissolução foi empregado nas próximas etapas da síntese.

3.1.2 Síntese dos complexos homolépticos $[Co(terpy-PhSMe)_2]X_2$ ($X = Cl, PF_6^-$)

Foram dissolvidos separadamente em metanol 0,5625 mmol (133 mg) de $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ (solução rosa) e 1,125 mmol (400 mg + excesso de 52 mg) do ligante 4'-(4-metiltiofenil)-2,2':6',2''-terpiridina (solução turva amarronzada). A solução do ligante foi posta sob agitação em temperatura ambiente e, em seguida, adicionou-se a ela a solução do metal.

Instantaneamente houve a mudança na coloração da solução para uma cor laranja-avermelhada enturvecida. A solução foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por 4h, não havendo mais nenhuma mudança significativa na coloração. Após esse tempo, ela foi filtrada por gravidade, dando origem a uma solução límpida de cor laranja intensa, que foi dividida igualmente em dois bêqueres. A um deles, foi realizada a adição de éter dietílico gota a gota até a precipitação de um sólido verde, que foi filtrado a vácuo e armazenado, dando origem à amostra de $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2](\text{Cl})_2$. Ao outro, foi adicionada uma solução aquosa de 1,125 mmol (207 mg) de KPF_6 , havendo imediatamente o surgimento de um precipitado laranja-avermelhado. Essa solução foi deixada sob agitação por 30 minutos. Decorrido esse tempo, a agitação foi cessada e foi adicionado éter dietílico gota a gota, havendo a precipitação de mais sólido laranja-avermelhado. Esse sólido foi filtrado a vácuo e armazenado, dando origem à amostra de $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2](\text{PF}_6)_2$.

3.1.3 Síntese do complexo heteroléptico $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})](\text{PF}_6)$

Foram dissolvidos separadamente em etanol 0,4220 mmol (100 mg + excesso de 5 mg) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (solução azul) e 0,8440 mmol (187 mg + excesso de 2 mg) de 3,5-di-terc-butilcatecol (solução incolor). A solução do metal foi colocada sob agitação à temperatura ambiente e foi despejada sobre ela a solução do catecol. Em seguida, foram adicionados 6 mL de NH_4OH (P.A.) com 30% de NH_3 . Houve mudança na coloração da solução para um azul acinzentado, que com o passar do tempo foi escurecendo até se tornar roxa escura. A solução foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por cerca de 30 minutos, quando houve o surgimento de um precipitado roxo. Esse precipitado foi filtrado enquanto a solução original permaneceu sob agitação. Nesse momento, foi adicionada a ela uma solução de 0,4220 mmol (150 mg + excesso de 2 mg) do ligante terpy-PhSMe em CHCl_3 . Essa mistura foi deixada reagir por 4h sob agitação à temperatura ambiente e, após esse tempo, foi adicionada uma solução aquosa de 1,688 mmol (310 mg) de KPF_6 ainda sob agitação, permanecendo com a cor roxa escura. Após 15 minutos, essa solução foi concentrada no rotaevaporador e deixada em repouso na geladeira por mais 30 minutos. O sólido obtido após esse tempo foi filtrado a vácuo e posto para secar sob condições ambientes por 3 dias, quando foi armazenado, dando origem à amostra de $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})]\text{PF}_6$.

3.2 CARACTERIZAÇÕES

3.2.4 Espectrometria de Massas dos complexos

Os espectros de massas dos complexos foram medidos no Laboratório de Espectrometria de Massas (LABEM-LADETEC) do Instituto de Química – UFRJ. A análise foi realizada por infusão direta de solução da amostra em metanol em um Espectrômetro de massas híbrido Quadrupolo-Orbitrap de alta resolução e exatidão em massas modelo Thermo QExactive (Thermo Scientific) com fonte de ionização por eletronebulização (electrospray).

3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV) do ligante e dos complexos

As análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ. Os instrumentos utilizados foram os espectrofotômetros Nicolet Magna FTIR-760 e Shimadzu IRAffinity-1. Utilizou-se pastilha de KBr (grau espectroscópico) para as amostras sólidas e as análises foram realizadas na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.2.2 Espectroscopia de Absorção Eletrônica em função da temperatura do complexo [Co(Terpy-PhSMe)₂](PF₆)₂

Os espectros eletrônicos foram obtidos em solução de acetonitrila em um espectrofotômetro Varian Cary UV com velocidade de *scan* de 100 nm/min e largura de banda de 5 nm. As medidas foram feitas na Itália pelo professor Giordano Poneti e colocadas aqui para complementar o trabalho.

3.2.3 Medidas magnéticas dos complexos

As propriedades magnéticas das amostras foram analisadas usando um magnetômetro MPMS 3 da empresa Quantum Design, instrumento equipado com um magneto de 9 T, disponível no Instituto de Física da UFRJ. As amostras consistiram em microcristais presos em TeflonTM e prensados para evitar orientação devida ao campo aplicado. A dependência da magnetização (*M*) da temperatura foi analisada entre 10 e 60 K utilizando um campo aplicado de 1 kOe, e entre 60 – 380 K utilizando um campo de 10 kOe, para reduzir o risco de saturação magnética. A magnetização experimental foi corrigida pela contribuição diamagnética do

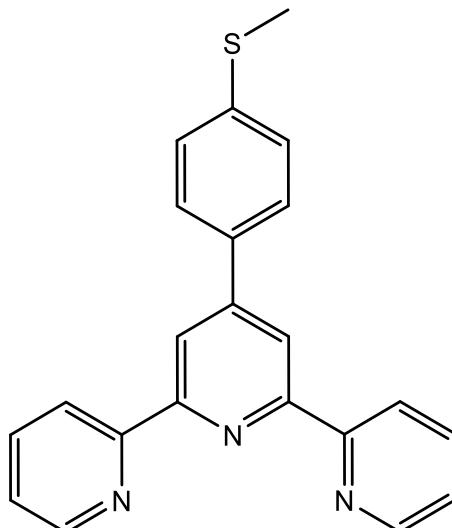
Teflon™ e da própria amostra, além de uma contribuição ferromagnética oriunda do manuseio da amostra. A susceptibilidade molar (χ_M) foi calculada como $\chi_M = M/(B \cdot n)$, sendo B o campo magnético em Tesla e n o número de mols da amostra medida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

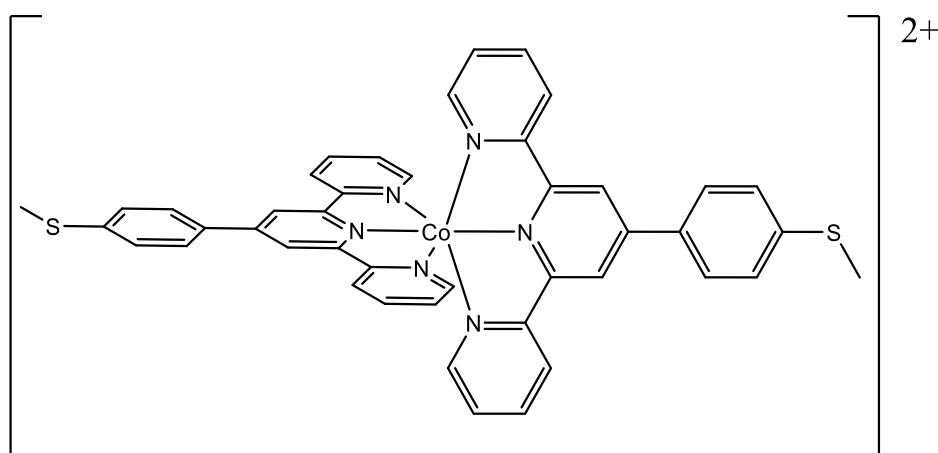
4.1 O COMPLEXO $[\text{Co}(\text{Terpy-PhSMe})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, PF_6^-)

Esperou-se obter o íon complexo $[\text{Co}(\text{Terpy-PhSMe})_2]^{2+}$, mas com dois contra-íons diferentes, Cl^- e PF_6^- . É conhecido pela literatura, como dito no artigo de Gutlich e Goodwin, que o contra-íon apresenta influência nas propriedades magnéticas do composto de coordenação, especialmente no estado sólido. Por exemplo, o íon $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ apresenta $\mu_{\text{eff}} = 4.46 \mu_B$ quando acompanhado do contra-íon Cl^- , enquanto quando acompanhado pelos contra-íons I^- , ClO_4^- e NO_3^- apresenta valores de μ_{eff} iguais a 2.31, 2.25 e 1.88 μ_B , respectivamente para cada um, todos os valores tendo sido medidos dos sais anidros à temperatura de 100 K. Essa diferença é explicada pelos autores como sendo resultado das diferentes estruturas observadas de acordo com cada contra-íon utilizado, o que influencia no comprimento das ligações entre o ligante e o metal, levando a diferentes distribuições de ambos os estados de spin possíveis para o Co(II). A depender do contra-íon utilizado e do grau de hidratação da estrutura, é possível até mesmo a observação de SCO em alguns dos compostos ou o deslocamento de sua temperatura de transição, afirma Goodwin.

As estruturas propostas para o ligante e para o cátion homoléptico estão representadas a seguir.

Figura 11 - Estrutura proposta para o ligante terpy-PhSMe

Fonte: o autor

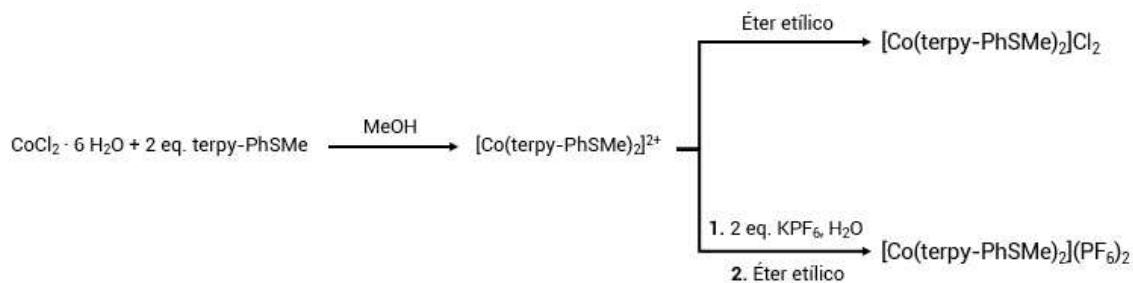
Figura 12 - Estrutura proposta para o íon $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]^{2+}$ 

Fonte: o autor

4.1.1 Síntese

A reação de complexação do íon cobalto(II) com terpiridinas pode ser facilmente conduzida a partir do cloreto do metal em condições aeróbicas, devido à alta afinidade do íon com a terpiridina, fato evidenciado pelo grande número de complexos desse tipo relatados na literatura, sendo possível citar como exemplos os artigos de Jeitler, Turnbull e Wikaira em 2003 e de Chambers e colaboradores em 2005, ambos na revista *Inorganica Chimica Acta*, por Nair e colaboradores em 2006 na revista *Journal of Inorganic Biochemistry* e por Hayami em 2011 na revista *Coordination Chemistry Reviews*.

Figura 13 - Rota sintética utilizada para a obtenção das amostras de $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]\text{Cl}_2$ e $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2](\text{PF}_6)_2$

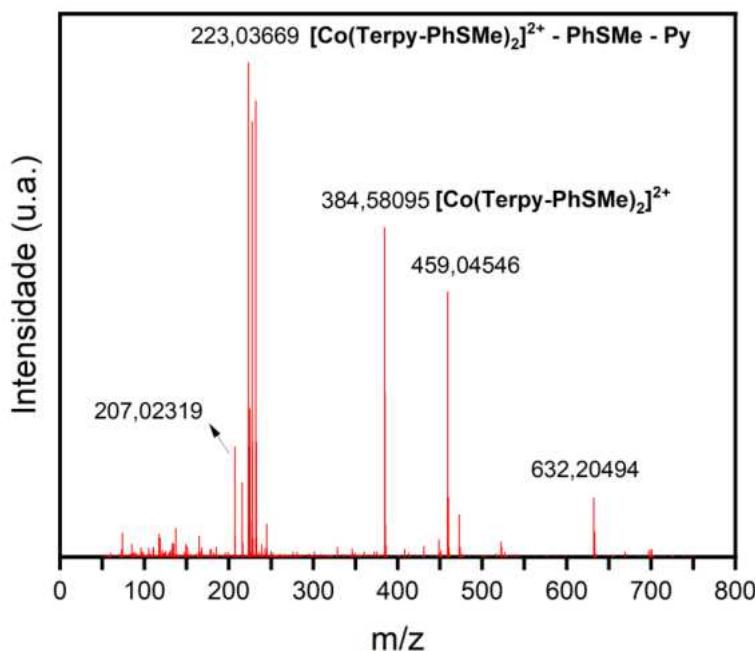


4.1.2 Caracterização

4.1.2.1 Espectrometria de Massas dos complexos

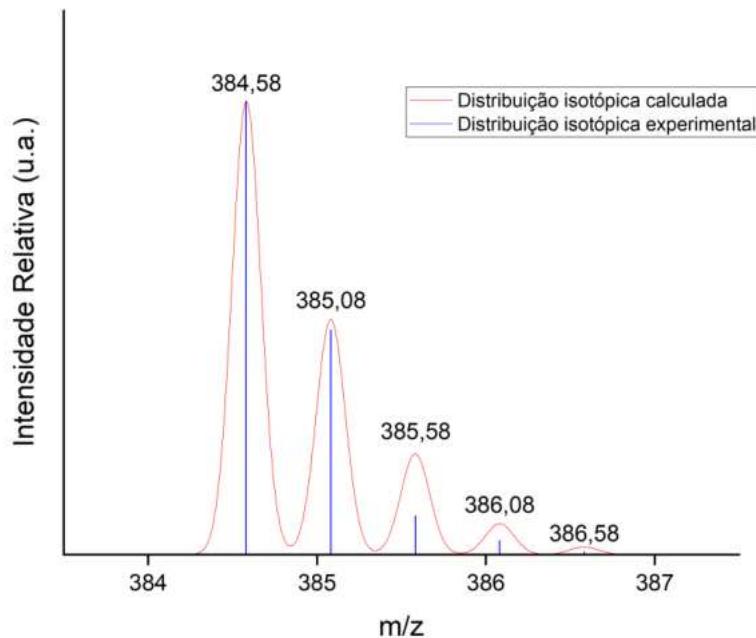
4.1.2.1.1 $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]\text{Cl}_2$ (m/z esperado: 384.58)

Figura 14 - Espectro de massas do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]\text{Cl}_2$ em metanol



Fonte: o autor

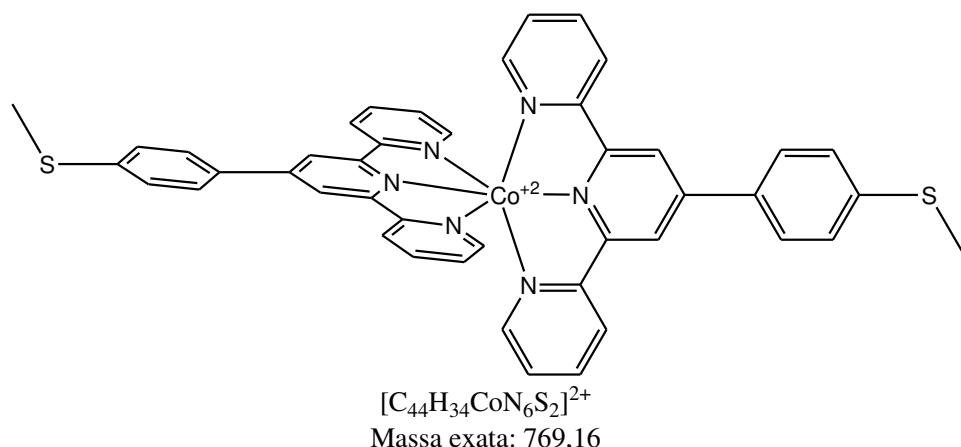
Figura 15 - Distribuição isotópica para o íon molecular do cátion $[Co(terpy-PhSMe)_2]^{2+}$



Fonte: o autor

É possível observar o pico referente ao íon molecular com a relação m/z esperada, o que indica que o composto de interesse está presente na amostra analisada.

Figura 16 - Estrutura do íon-molecular do complexo $[Co(terpy-PhSMe)_2]^{2+}$

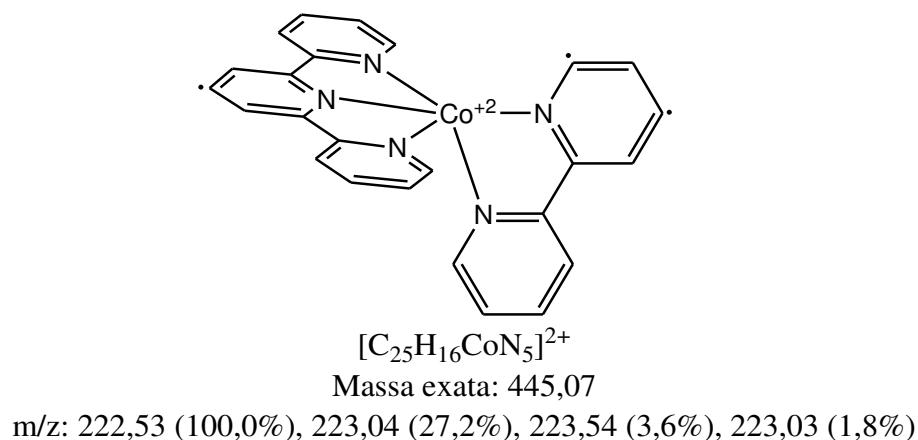


m/z: 384,58 (100,0%), 385,08 (48,0%), 385,58 (11,3%), 385,58 (10,9%), 386,08 (4,4%), 385,08 (3,8%), 386,08 (2,1%), 386,58 (1,2%)

Fonte: o autor

Além disso, é possível observar outro fragmento da molécula:

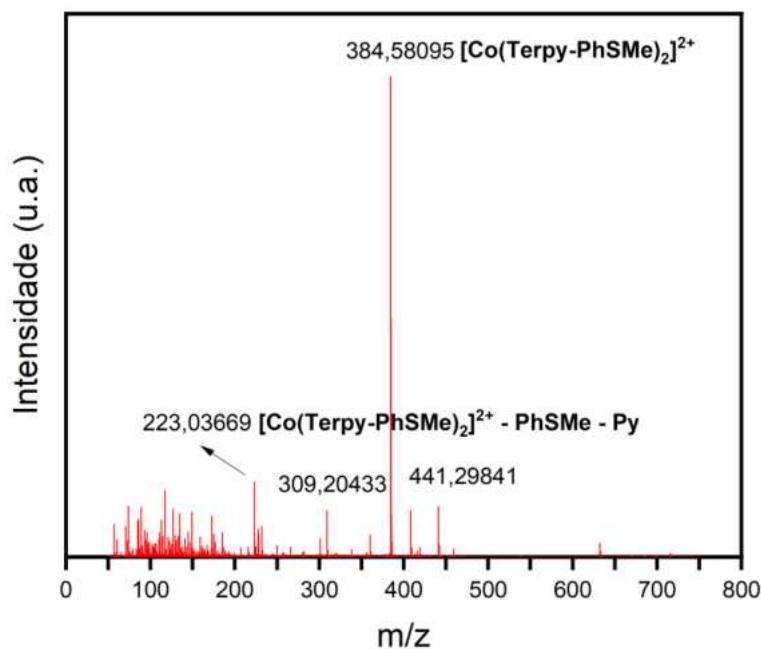
Figura 17 - Fragmento de razão m/z 223,04 do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]^{2+}$



Fonte: o autor

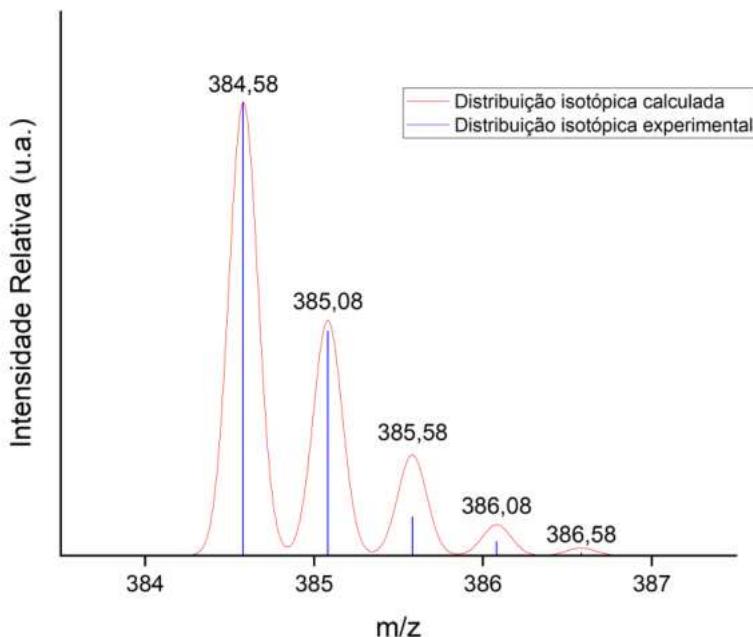
4.1.2.1.2 $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2](\text{PF}_6)_2$ (m/z esperado: 384,58)

Figura 18 - Espectro de massas do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2](\text{PF}_6)_2$



Fonte: o autor

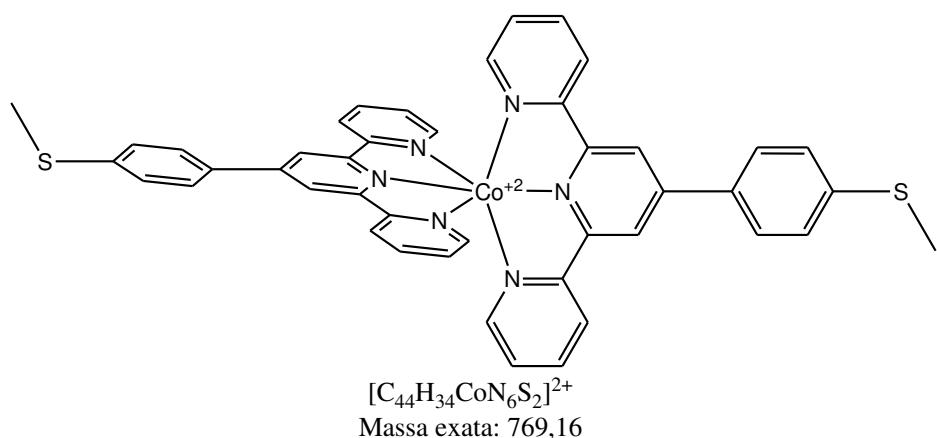
Figura 19 - Distribuição isotópica para o íon molecular do cátion $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]^{2+}$



Fonte: o autor

É possível observar o pico referente ao íon molecular com a relação m/z esperada, o que indica que o composto de interesse está presente na amostra analisada.

Figura 20 - Estrutura do íon-molecular do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]^{2+}$

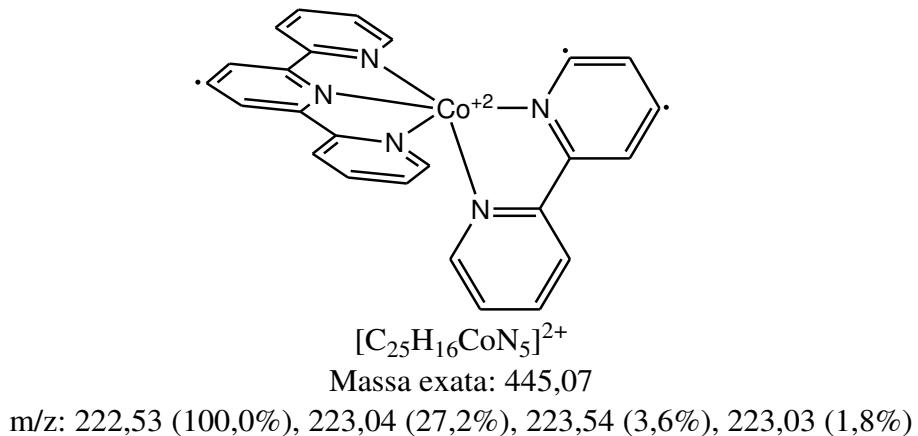


m/z: 384,58 (100,0%), 385,08 (48,0%), 385,58 (11,3%), 385,58 (10,9%), 386,08 (4,4%), 385,08 (3,8%), 386,08 (2,1%), 386,58 (1,2%)

Fonte: o autor

Além disso, é possível observar outros fragmentos da molécula, tal como:

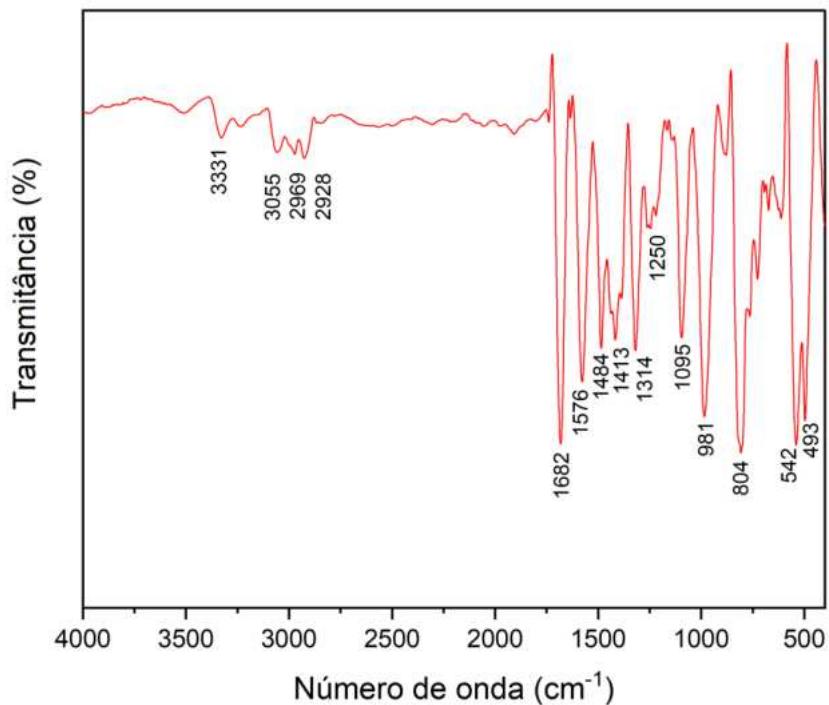
Figura 21 - Fragmento de razão m/z 224,05 do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]^{2+}$



Fonte: o autor

4.1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV) do ligante terpy-PhSMe

Figura 22 - Espectro de absorção no IV do ligante terpy-PhSMe



Fonte: o autor

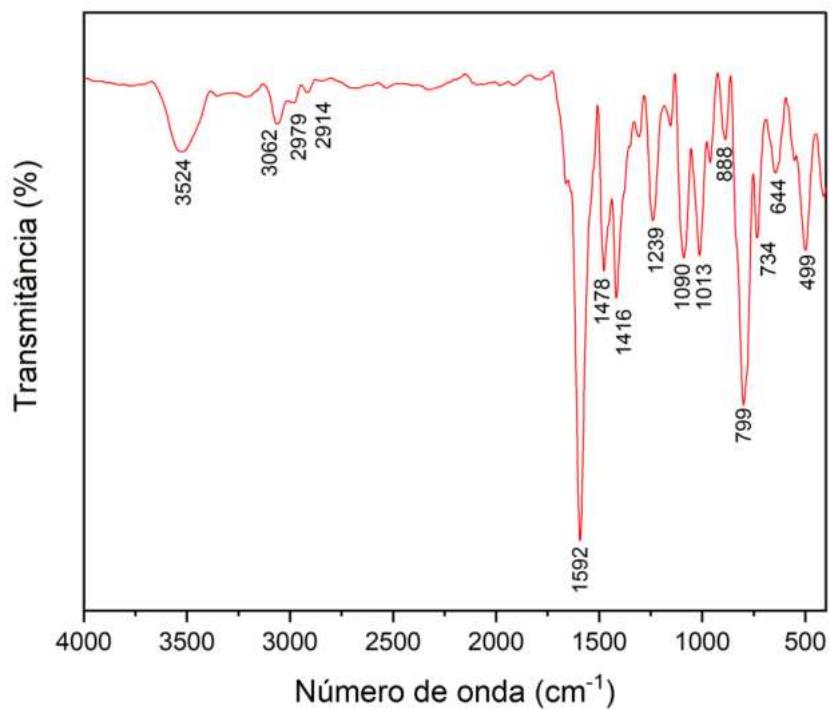
A banda localizada em 3055 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento das ligações C-H dos anéis aromáticos e as bandas localizadas em 2969 e 2928 cm^{-1} ao estiramento das demais ligações C-H. As bandas entre 1600 e 1300 cm^{-1} são referentes ao estiramento das

ligações aromáticas C=C e C=N. Por fim, a banda em 804 cm^{-1} se refere à vibração angular C-H para fora do plano. A ligação C-S ocorre como uma banda fraca na região entre 700 a 600 cm^{-1} , mas provavelmente está encoberta por outras bandas no espectro (Silverstein; Webster; Kiemle, 2007).

4.1.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (IV) dos complexos

4.1.2.3.1 $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]\text{Cl}_2$

Figura 23 - Espectro de absorção no IV do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]\text{Cl}_2$

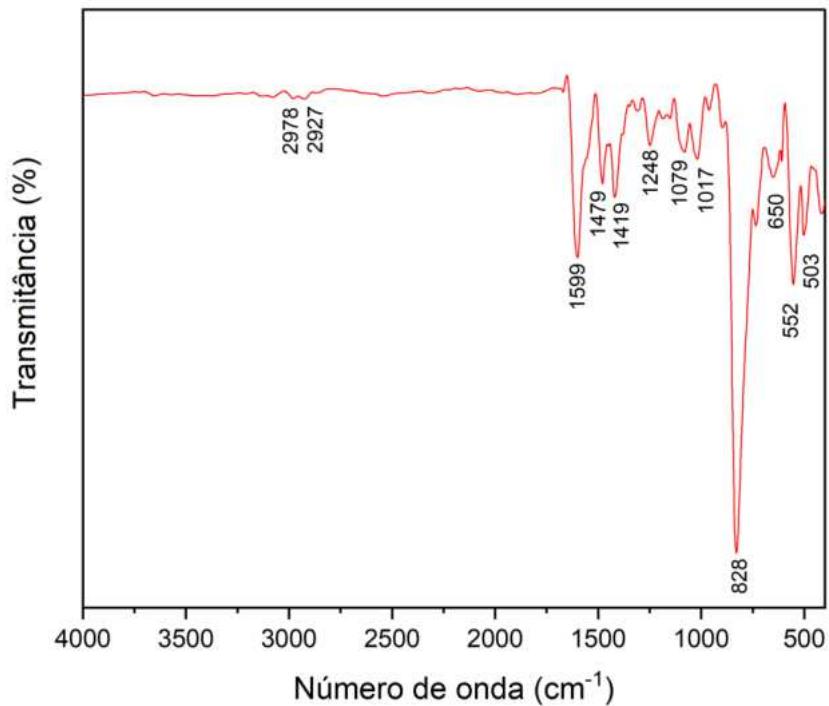


Fonte: o autor

Comparando as bandas desse espectro com as do ligante livre, é notável a semelhança entre elas. É possível observar um deslocamento das bandas do ligante livre para uma região de menor número de onda devido à coordenação com o centro metálico. Também há a possibilidade da presença de resquícios de solvente na rede cristalina do composto no estado sólido, o que justifica a presença de bandas inesperadas na estrutura da molécula, como por exemplo a presente em 3524 cm^{-1} .

4.1.2.3.2 $[Co(terpy-PhSMe)_2](PF_6)_2$

Figura 24 - Espectro de absorção no IV do complexo $[Co(terpy-PhSMe)_2](PF_6)_2$

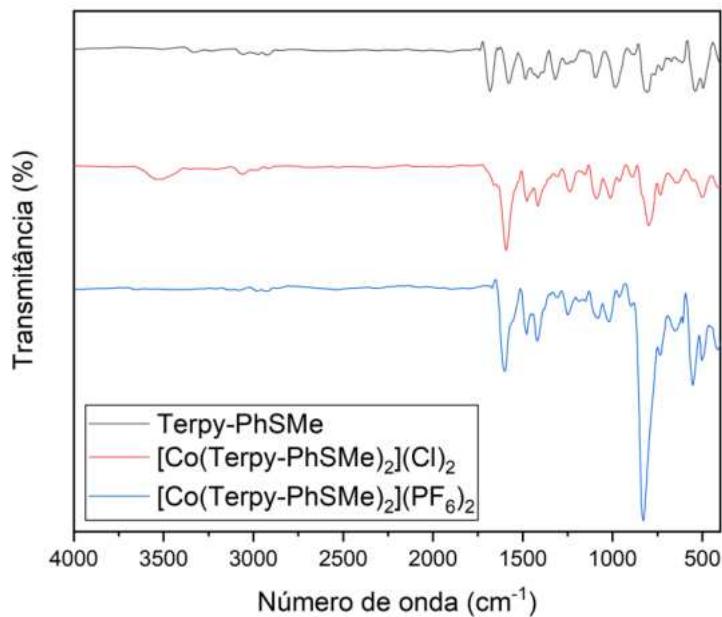


Fonte: o autor

Da mesma forma que para o complexo com o Cl^- , é possível observar a semelhança entre os espectros. Grande parte das diferenças entre eles pode ser atribuídas pela coordenação dos ligantes com o metal, o que desloca as bandas do ligante livre para uma região de menor número de onda. Além disso, há a possibilidade da presença de resquícios de solvente na rede cristalina do composto no estado sólido. As bandas em 828 cm^{-1} e 552 cm^{-1} são relacionadas respectivamente às vibrações de estiramento e deformação angular do íon $(\text{PF}_6)^-$.

4.1.2.3.3 Comparação do espectro do ligante livre e dos complexos com Cl^- e PF_6^-

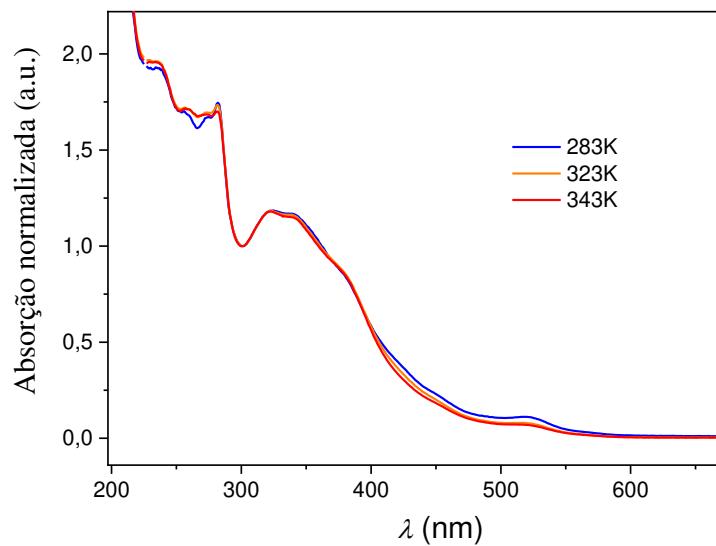
Figura 25 - Comparação dos espectros de absorção no IV do ligante livre e dos complexos



Fonte: o autor

4.1.2.4 Espectroscopia eletrônica do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2](\text{PF}_6)_2$ em função da temperatura

Figura 26 - Espectro de absorção no UV-Vis do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2](\text{PF}_6)_2$ em função da temperatura



Fonte: o autor

O gráfico acima consiste na comparação de três medidas diferentes de espectros de absorção eletrônica do complexo $[Co(terpy-PhSMe)_2](PF_6)_2$ em solução de acetonitrila à $6,6 \times 10^{-5} M$ em três temperaturas diferentes, 283K, 323K e 343K. As três curvas foram normalizadas para terem absorção A = 1 em 301 nm e A = 0 em 997 nm para compensar seu deslocamento no eixo Y por conta da evaporação do solvente, de acordo com a fórmula:

$$\text{Absorção Normalizada}(\lambda) = \frac{\text{Absorbância}(\lambda) - \text{Absorbância}(1000 \text{ nm})}{\text{Absorbância}(300 \text{ nm}) - \text{Absorbância}(1000 \text{ nm})}$$

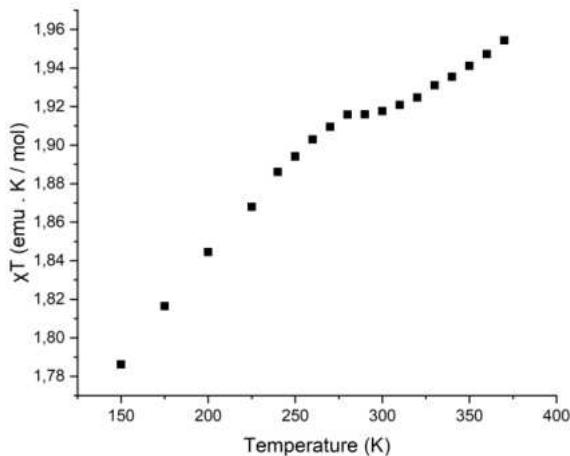
As bandas observadas na região entre 250 e 300 nm podem ser transições internas do ligante ou bandas de transferência de carga metal-ligante ou ligante-metal, enquanto a banda em 520 nm é uma banda de transição d-d, já identificadas por Enachescu *et. al.* Com a variação da temperatura, os três espectros apresentam um ponto isosbético em 301 nm, o que significa que existem duas espécies em solução. Além disso, é possível perceber a ocorrência de mudanças de intensidade devido ao aquecimento com tendências opostas acima e abaixo desse ponto isosbético, o que, devido à normalização, pode ser atribuído a um fenômeno ocorrendo dentro da solução e não à evaporação do solvente pelo aumento de temperatura.

Essas alterações no espectro provocadas pelo aquecimento indicam a ocorrência de mudanças na distribuição da população entre os isômeros cobalto(II) LS, favorecido em baixas temperaturas, e cobalto(II) HS, favorecido em altas temperaturas, condizente com um fenômeno de SCO em solução, como também concluído por Enachescu e seus colaboradores em seu artigo, não sendo possível com esses dados atribuir quais bandas correspondem a quais isômeros.

4.1.2.5 Medidas magnéticas dos complexos

4.1.2.5.1 $[Co(terpy-PhSMe)_2]Cl_2$

Figura 27 - Gráfico de suscetibilidade magnética em função da temperatura para o complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]\text{Cl}_2$



Fonte: o autor

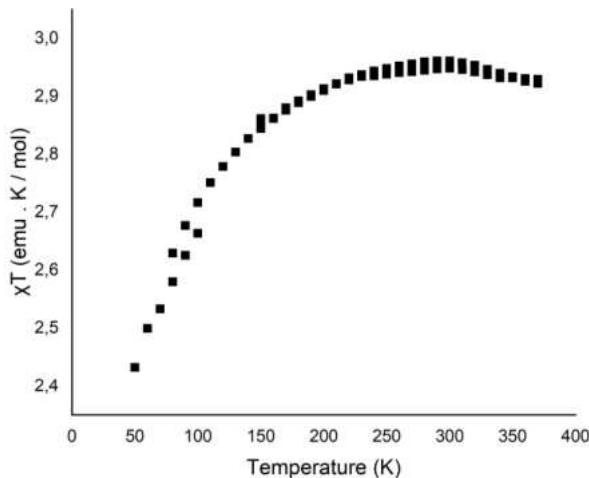
O artigo escrito por Hayami apresenta o gráfico de suscetibilidade magnética, $\chi_m T$, em função da temperatura T, que se espera para uma transição entre os estados de cobalto(II) LS e cobalto(II) HS.

O cobalto(II) em sua forma de baixo spin apresenta um spin de $S = 1/2$, o que fornece uma contribuição à $\chi_m T$ que pode ser calculada como $\frac{1}{8} \times g^2 \times S \times (S+1) = \frac{1}{8} \times 4 \times \frac{1}{2} \times \left(\frac{1}{2} + 1\right) = 0,375 \text{ emu} \times \text{K} \times \text{mol}^{-1}$. Entretanto, esse íon apresenta um momento magnético de orbital que também contribui para a suscetibilidade magnética, mas essa contribuição não pode ser facilmente calculada como a anterior. De acordo com o artigo mencionado anteriormente, o valor total de suscetibilidade magnética desse íon está na faixa entre $0,4 - 0,5 \text{ emu} \times \text{K} \times \text{mol}^{-1}$. Já para a forma de alto spin, o valor do spin é $S = 3/2$, o que fornece uma contribuição à $\chi_m T$ que pode ser calculada em $\frac{1}{8} \times g^2 \times S \times (S+1) = \frac{1}{8} \times 4 \times \frac{3}{2} \times \left(\frac{3}{2} + 1\right) = 1,875 \text{ emu} \times \text{K} \times \text{mol}^{-1}$, que com a adição da suscetibilidade magnética orbitálica variável fornece um $\chi_m T$ total esperada na faixa de $2,2 - 2,8 \text{ emu} \times \text{K} \times \text{mol}^{-1}$.

Considerando os valores apresentados na literatura para a suscetibilidade magnética de ambos os estados e analisando o gráfico obtido e mostrado acima, é possível observar um aumento, embora pequeno, no valor de $\chi_m T$, o que indica a ocorrência de uma transição de spin muito gradual no estado sólido.

4.1.2.5.2 $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2](\text{PF}_6)_2$

Figura 28 - Gráfico da suscetibilidade magnética em função da temperatura do complexo [Co(terpy-PhSMe)₂](PF₆)₂



Fonte: o autor

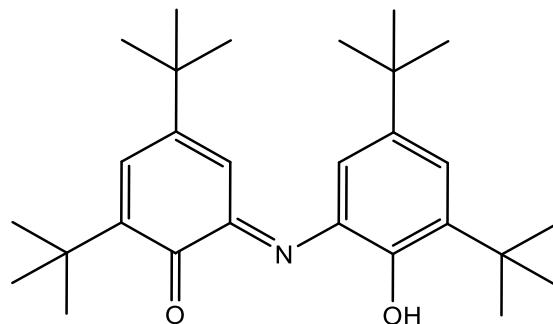
É possível observar no gráfico acima que o valor de $\chi_m T$ em altas temperaturas fica em torno de $2,9 \text{ emu} \times \text{K} \times \text{mol}^{-1}$, que corresponde à suscetibilidade de um cobalto(II) HS. Conforme a temperatura é reduzida, o valor diminui devido ao magnetismo orbitálico, já que seria constante apenas devido ao magnetismo oriundo de spin, de acordo com a Lei de Curie ($\chi = \text{constante}/T$).

Sendo assim, é possível concluir que, no estado sólido, o complexo com o contraíon (PF₆)⁻ permanece apenas no estado de alto spin, não apresentando SCO no estado sólido.

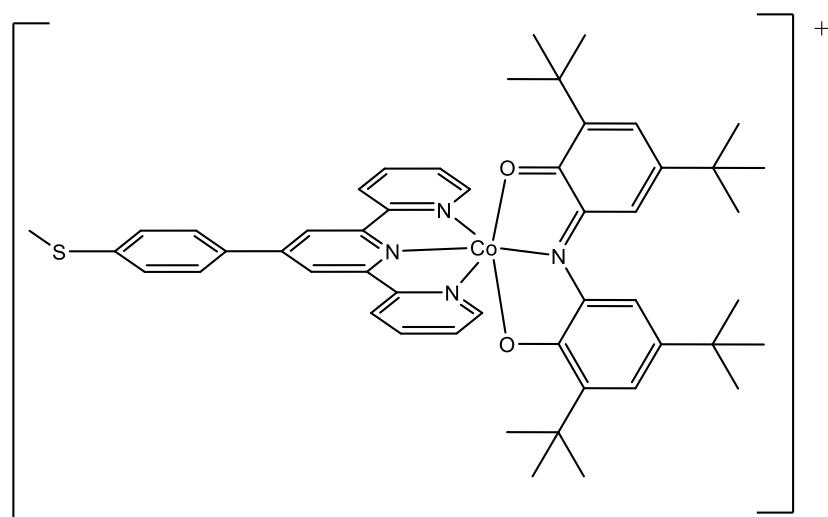
4.2 O COMPLEXO [Co(terpy-PhSMe)(DQ)]PF₆

Espera-se obter o íon complexo [Co(terpy-PhSMe)(DQ)]⁺ utilizando PF₆⁻ como contraíon. O interesse nesse complexo consiste em verificar a possibilidade de ocorrência da tautomeria de valênciatal como ocorre no anteriormente citado [Co^{III}(terpy)(Cat-N-SQ)]PF₆.

As estruturas propostas para o ligante DQ e para o cátion estão representadas a seguir:

Figura 29 - Estrutura proposta para o ligante DQ

Fonte: o autor

Figura 30 - Estrutura proposta para o cátion $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})]^+$ 

Fonte: o autor

4.2.1 Síntese

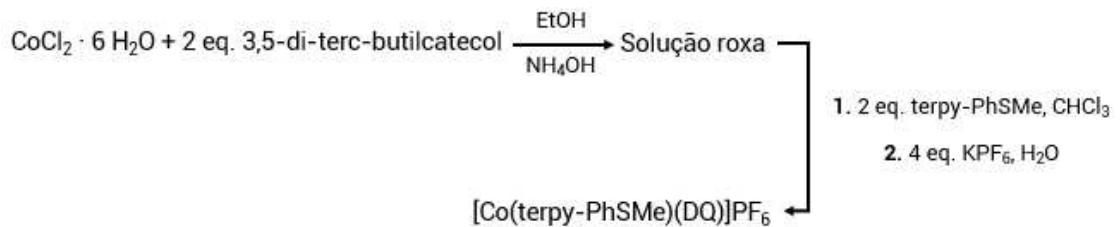
A síntese de um complexo heteroléptico é mais complicada do que a de um complexo homoléptico, sendo possível apenas com compostos suficientemente inertes, caso do cobalto(III) baixo spin (Miessler; Fischer; Tarr, 2014), que atrasam a redistribuição (*scrambling*) dos ligantes, nesse caso de acordo com o equilíbrio:



A primeira parte da síntese consiste em formar o bloco construtor $[\text{Co}^{(\text{III})}\text{DQ}]^+$ com a formação do ligante DQ *in situ* em uma solução etanólica de cloreto de cobalto(II). Sendo assim, a estequiometria da reação é fundamental para evitar que ocorra o efeito de *scrambling*

com a formação de CoDQ_2 e de Co^{2+} livre em solução devido à inércia do cobalto (III). Após a formação do bloco construtor, é realizada a adição do ligante terpy-PhSMe solubilizado em diclorometano para que haja, enfim, a formação do íon complexo heteroléptico $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})]^+$.

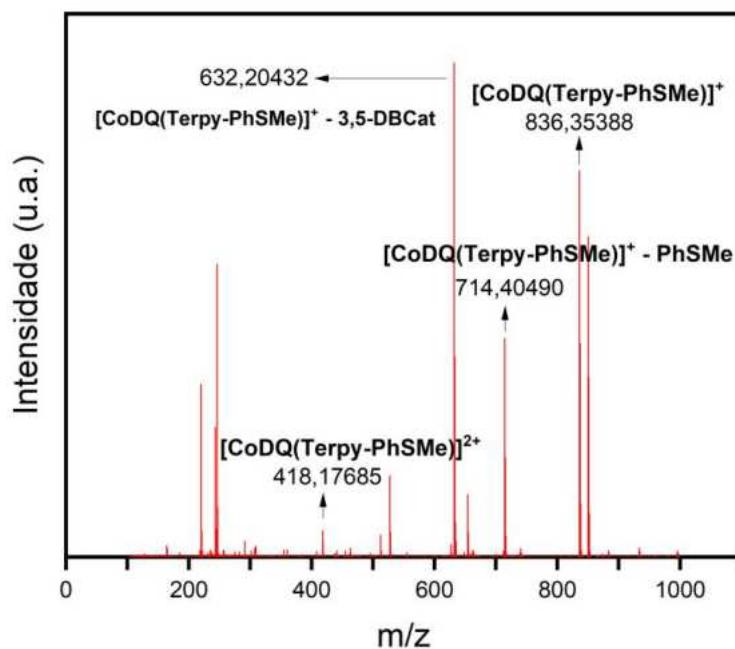
Figura 31- Rota sintética utilizada para a obtenção da amostra de $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})]\text{PF}_6$



4.2.2 Caracterização

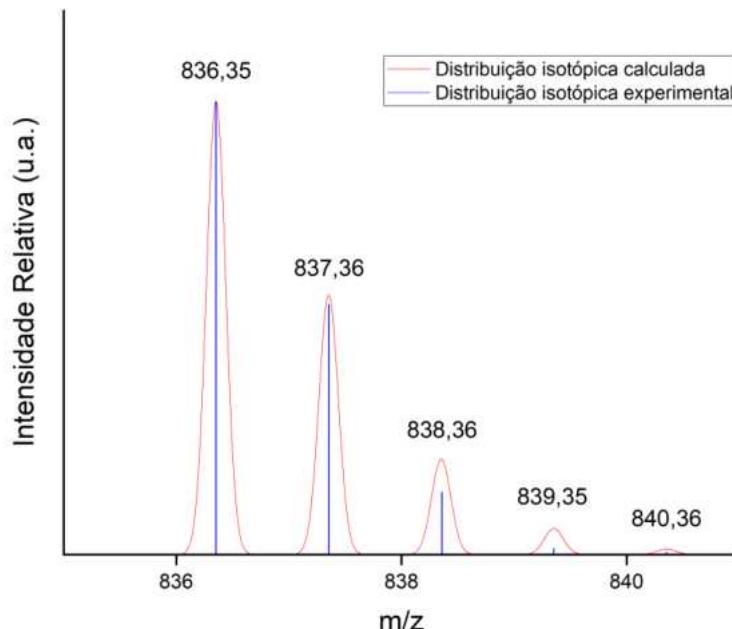
4.2.2.1 Espectrometria de Massas do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})]\text{PF}_6$ (m/z esperado: 836.35)

Figura 32 - Espectro de massas do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})]\text{PF}_6$



Fonte: o autor

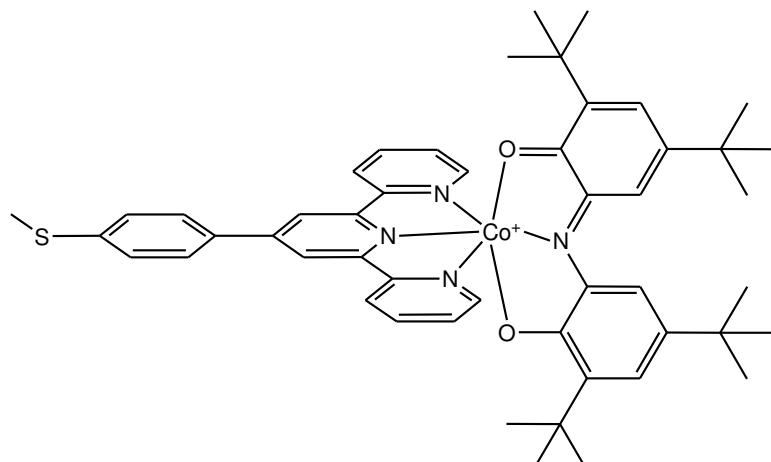
Figura 33 - Distribuição isotópica para o íon molecular do cátion $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})]^+$



Fonte: o autor

É possível observar o pico referente ao íon molecular com a relação m/z esperada, o que indica que o composto de interesse está presente na amostra analisada.

Figura 34 - Estrutura do íon-molecular do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})]^+$



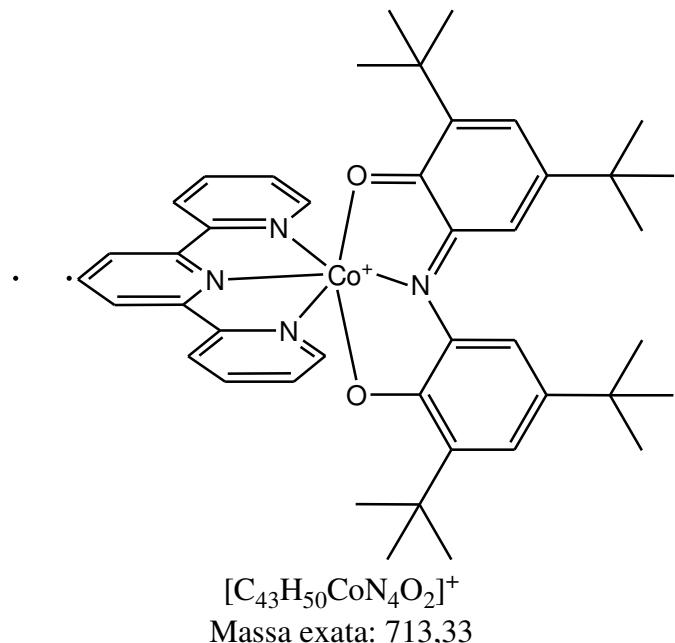
Massa exata: 836,35

m/z: 836,35 (100,0%), 837,36 (54,8%), 838,36 (15,6%), 838,35 (5,3%), 839,36 (3,1%), 839,35 (2,5%), 837,35 (2,3%)

Fonte: o autor

Além disso, é possível observar outros fragmentos da molécula, tais como:

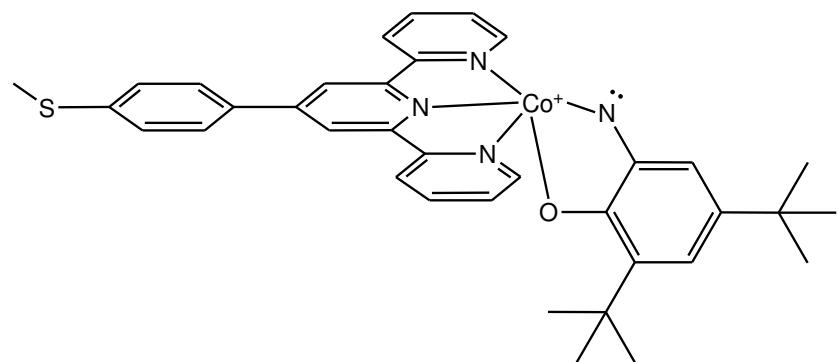
Figura 35 - Fragmento de razão m/z 713,40 do complexo [Co(terpy-PhSMe)(DQ)]⁺



m/z: 713,33 (100,0%), 714,33 (47,2%), 715,33 (11,7%), 716,34 (1,6%), 714,32 (1,5%)

Fonte: o autor

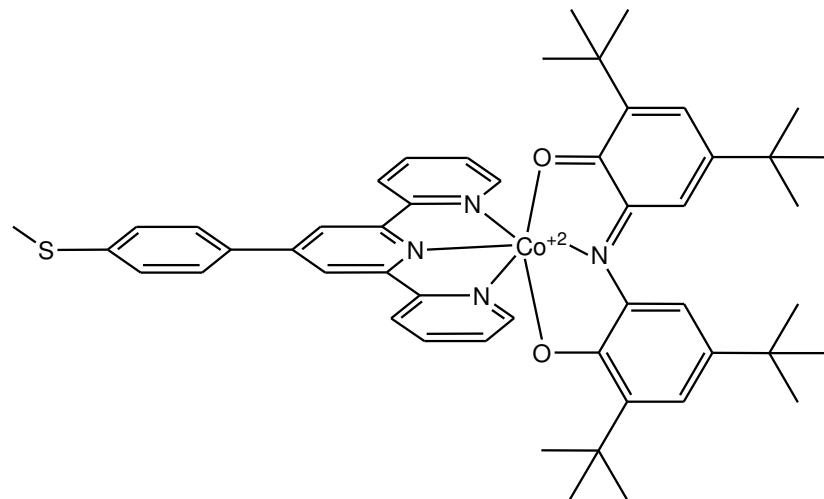
Figura 36 - Fragmento de razão m/z 632,20 do complexo [Co(terpy-PhSMe)(DQ)]⁺



m/z: 632,20 (100,0%), 633,21 (39,4%), 634,21 (7,8%), 634,20 (5,4%), 633,20 (2,3%), 635,20 (1,8%), 635,21 (1,2%)

Fonte: o autor

Figura 37 - Fragmento de razão m/z 418,17 do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})]^{2+}$



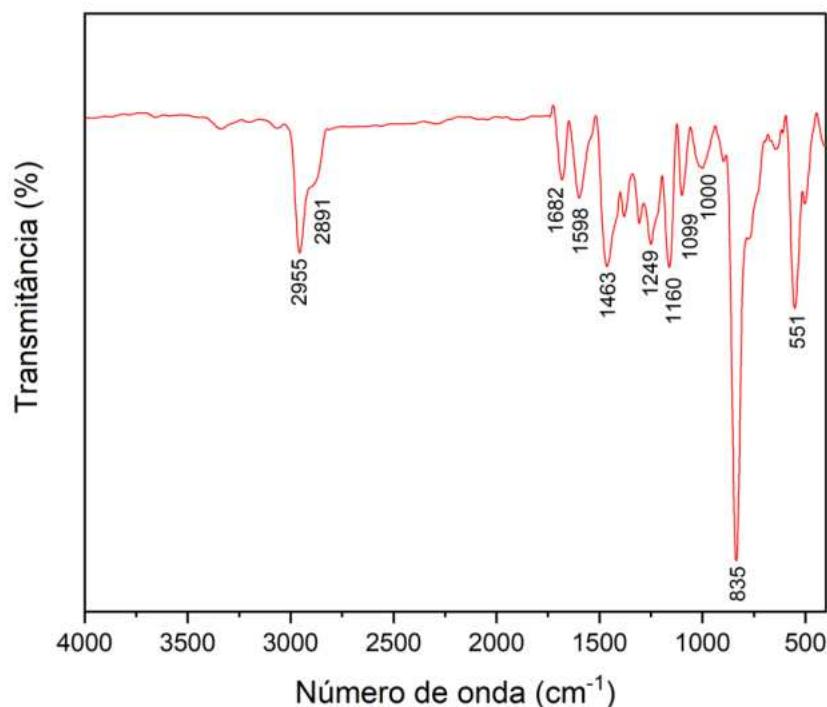
Massa exata: 836,35

m/z: 418,17 (100,0%), 418,68 (54,8%), 419,18 (15,6%), 419,17 (5,3%), 419,68 (3,1%), 419,67 (2,5%),
418,67 (2,3%)

Fonte: o autor

4.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV) do complexo

Figura 38 - Espectro de absorção no IV do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})]^+$

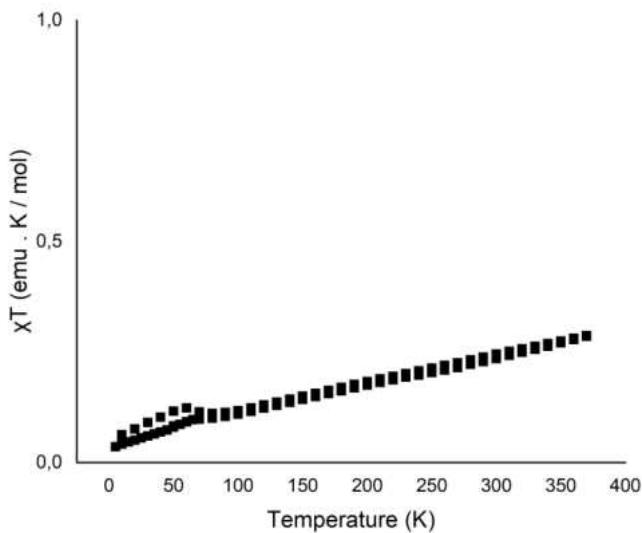


Fonte: o autor

A banda em 2955 cm^{-1} e o ombro por volta de 2891 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações C-H presentes nas metilas do radical terc-butil do ligante DQ. Essas bandas provavelmente encobrem as bandas referentes as ligações C-H dos anéis aromáticos, que seriam fracas e estariam localizadas na região entre 3060 e 2900 cm^{-1} , como citado anteriormente. As bandas entre 1700 e 1300 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C=O e das ligações aromáticas C=C e C=N. Novamente, a ligação C-S do ligante terpy-PhSMe, que ocorreria como uma banda fraca na região entre 700 e 600 cm^{-1} , provavelmente está encoberta por outras bandas no espectro. A banda forte localizada em 835 cm^{-1} e a banda localizada em 551 cm^{-1} estão relacionadas, respectivamente, ao estiramento e à deformação angular das ligações P-F do ânion (PF_6^-), presente como contraíon do cátion complexo.

4.2.2.3 Medidas magnéticas do complexo

Figura 39 - Gráfico da suscetibilidade magnética do complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})]^+$ em função da temperatura



Fonte: o autor

Considerando o baixo valor de suscetibilidade magnética apresentado pelo composto e a sua pouca variação ao longo do aquecimento, é possível concluir que o sistema possui uma distribuição eletrônica do tipo $[\text{Co}^{3+}(\text{DQ})]^-$, não ocorrendo tautomeria de valência, sendo o valor residual de suscetibilidade justificado pelo forte acoplamento spin-órbita do cobalto, que leva à presença de um paramagnetismo independente da temperatura. Entretanto, é importante mencionar que o ligante DQ²⁻ é tido na literatura como uma espécie radicalar, como

mencionado no artigo escrito por Dei e colaboradores, o que deveria fornecer uma contribuição adicional para o valor mostrado no gráfico, fato que não pôde observado e que necessitaria de mais esclarecimentos.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na espectrometria de massas dos complexos indicam que a síntese foi bem-sucedida, fato que é corroborado pelos espectros de massas e de infravermelho observados para todos os complexos.

Com relação às medidas magnéticas, para o complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2]\text{Cl}_2$, é possível observar uma transição de spin gradual do estado de baixo spin para o de alto spin no estado sólido com o aumento da temperatura. Já para o complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})_2](\text{PF}_6)_2$, embora não possa ser observada transição de spin no estado sólido em dependência da temperatura, a análise do espectro de absorção UV-Vis indica a ocorrência de SCO no complexo em solução de acetonitrila provocada pela variação de temperatura. Para o complexo $[\text{Co}(\text{terpy-PhSMe})(\text{DQ})]\text{PF}_6$, a análise das medidas magnéticas indica que não ocorre o fenômeno da tautomeria de valência, mas, como mencionado anteriormente, o valor encontrado não é condizente com o esperado para uma espécie radicalar como o ligante DQ.

Ademais, os resultados desse trabalho deixam diversas perspectivas de estudos futuros, como por exemplo o efeito de outros contraíons na ocorrência de SCO nesses complexos ou a investigação da ausência da contribuição do ligante radicalar DQ para a suscetibilidade magnética do complexo heteroléptico. Além disso, existe também a possibilidade de investigar a influência do acoplamento desses complexos em nanopartículas de prata ou ouro em suas propriedades magnéticas visando possíveis aplicações práticas desses sistemas. Os resultados do presente trabalho foram publicados na revista Dalton Transactions em 2024 (Dalton Trans., 2024, 53, 9933).

REFERÊNCIAS

BROOKER, S. Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 44, n. 10, p. 2880-2892, 24 abr. 2015 DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CS00376D>.

CADOR, O. *et al.* Temperature-Induced Solid-State Valence Tautomeric Interconversion in Two Cobalt–Schiff Base Diquinone Complexes. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 42, n. 20, p. 6432-6440, 9 nov. 2003 DOI: <https://doi.org/10.1021/ic034210z>.

CANESCHI, A.; CORNIA, A.; DEI, A. Valence Tautomerism in a Cobalt Complex of a Schiff Base Diquinone Ligand. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 37, n. 13, p. 3419-3421, 6 jun. 1998 DOI: <https://doi.org/10.1021/ic971083w>.

CHAMBERS, J. *et al.* Inductive influence of 4'-terpyridyl substituents on redox and spin state properties of iron(II) and cobalt(II) bis-terpyridyl complexes. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 359, p. 2400-2406, 3 mar. 2006 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.12.065>.

ENACHESCU, C. *et al.* Optical investigation of spin-crossover in cobalt(II) bis-terpy complexes. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 360, p. 3945-3950, 28 jun. 2007 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.06.022>.

EVANGELIO, E.; RUIZ-MOLINA, D. Valence tautomerism: More actors than just electroactive ligands and metal ions. **Comptes Rendus Chimie**, [s. l.], v. 11, n. 10, p. 1137-1154, 1 out. 2011 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.09.007>.

GOODWIN, H. Spin Crossover in Transition Metal Compounds II: Spin Crossover in Cobalt(II) Systems. **Topics in Current Chemistry**, ano 2004, v. 234, 5 jul. 2004. p. 23-47. DOI: <https://doi.org/10.1007/b95411>.

GÜTLICH, Philipp; GOODWIN, Harold A. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I: Spin Crossover—An Overall Perspective. **Topics in Current Chemistry**, ano 2004, v. 233, 5 mar. 2004. p. 1-43. DOI: <https://doi.org/10.1007/b83735>.

HAUSER, A. Spin Crossover in Transition Metal Compounds II: Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin→Low-Spin Relaxation. **Topics in Current Chemistry**, ano 2004, v. 234, 5 jul. 2004. p. 155-198. DOI: <https://doi.org/10.1007/b93641>.

HAYAMI, S. *et al.* Spin-Crossover in Cobalt (II) Compounds containing Terpyridine and its Derivatives. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 255, n. 17-18, p. 1981-1990, 7 jul. 2011 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.016>.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. 4. ed. Harper Collins College Publishers, 1993. p. 402.

INDUMATHY, R. *et al.* Cobalt complexes of terpyridine ligand: Crystal structure and photocleavage of DNA. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [s. l.], v. 101, n. 3, p. 434-443, 15 nov. 2007 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.11.002>.

JEITLER, J. R.; TURNBULL, M. M.; WIKAIRA, J. Synthesis, characterization and structure of transition metal complexes of 4'-methylthio-2,2':6',2"-terpyridyl. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 351, p. 331-344, 22 jul. 2003 DOI: [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(03\)00175-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00175-0).

LÉTARD, J. Photomagnetism of iron(II) spin crossover complexes—the T(LIESST) approach. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 26, p. 2550-2559, 23 mai. 2006 DOI: <https://doi.org/10.1039/B603473J>.

MIESSLER, G.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. 5^a ed. São Paulo: Pearson Education, 2014. p. 432.

REAL, J. A.; GASPAR, A. B.; MUÑOZ, M. C. Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials. **Dalton Transactions**, Cambridge, Inglaterra, v. 12, p. 2062-2079, 1 jul. 2005 DOI: <https://doi.org/10.1039/b501491c>.

SATO, O.; TAO, J.; ZHANG, Y. Control of Magnetic Properties through External Stimuli. **Angew Chem Int Ed Engl.**, [s. l.], v. 46, p. 2152-2187, 9 mar. 2007 DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200602205>.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. 7^a edição. Rio de Janeiro: LTC, 2007. p. 106.

TEZGEREVSKA, T.; ALLEY, K. G.; BOSKOVIC, C. Valence Tautomerism in Metal Complexes: Stimulated and Reversible Intramolecular Electron Transfer Between Metal Centers and Organic Ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 268, p. 23-40, 1 jun. 2014 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.014>.