

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química

Projeto Final de Curso
IQWX01

Estudo de compostos com *spin crossover*

Renan Rodini Mattioli

Rio de Janeiro
Dezembro/2016

CIP - Catalogação na Publicação

M435e Mattioli, Renan Rodini
 Estudo de compostos com spin crossover / Renan
 Rodini Mattioli. -- Rio de Janeiro, 2016.
 52 f.

 Orientador: Rafael Alves Allão Cassaro.
 Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
 Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto
 de Química, Bacharel em Química, 2016.

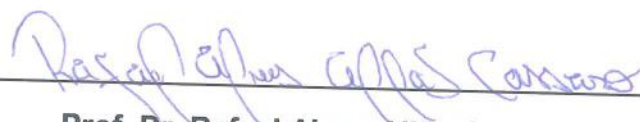
 1. Spin crossover. 2. Compostos de coordenação.
 3. Derivados do 1,2,4-triazol. I. Cassaro, Rafael
 Alves Allão , orient. II. Título.

Renan Rodini Mattioli

ESTUDO DE COMPOSTOS COM *SPIN CROSSOVER*

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado por:



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



Prof. Dra. Marciela Scarpellini (IQ-UFRJ)



Prof. Dra. Nadia Maria Comerlato (IQ-UFRJ)

Rio de Janeiro

Dezembro/2016

*É com enorme e emocionante prazer
que dedico este trabalho a meus pais,
Roseli Rodini e Rubens Mattioli (in
memoriam).*

Agradeço

Ao meu professor orientador Rafael Alves Allão Cassaro, pelo suporte, apoio e incentivo na pesquisa e nas oportunidades acadêmicas em geral.

A todos os meus colegas e professores do Instituto de Química - UFRJ.

Ao Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da Universidade Federal Fluminense pelo uso do difratômetro de monocristal utilizado nas medidas cristalográficas de todos os compostos.

Ao Laboratório de Baixas Temperaturas da Universidade Federal do Rio de Janeiro e ao Prof. Luis Ghivelder, IF-UFRJ, pelo uso do susceptômetro PPMS utilizado nas medidas magnéticas dos compostos **Fe_1** e **Fe_3**.

Ao Prof. Giordano Poneti, IQ-UFRJ, e ao Laboratório de Magnetismo Molecular da Universidade de Florença pela realização da medida magnética do composto **Fe_2**.

Aos meu pais pelo amor e carinho, muito embora a distância viesse a atrapalhar.

E a todos os outros que direta ou indiretamente fizeram parte da construção e felicitação de minha vida acadêmica.

RESUMO

PROJETO DE CURSO - IQWX01

TÍTULO: ESTUDO DE COMPOSTOS COM *SPIN CROSSOVER*

ALUNO: Renan Rodini Mattioli

ORIENTADOR: Rafael Alves Allão Cassaro, DQI - Instituto de Química - UFRJ

Compostos que podem ter suas propriedades alteradas de forma controlada pela ação de um estímulo externo são potenciais candidatos para a utilização como interruptores moleculares, sensores térmicos e de pressão, dispositivos óticos e sistemas de armazenamento de informação. Nestes compostos, as suas propriedades (ângulos e comprimentos de ligação, cor, condutividade ou magnetismo) podem ser alteradas por estímulos externos, como, variação de pressão, luz ou radiação. Compostos de coordenação que exibem o fenômeno de *spin crossover* (SCO) podem apresentar estas características devido a transição entre estados de alto- (AS) e baixo-spin (BS). O fenômeno de SCO é normalmente encontrado em compostos de coordenação de ferro(II) e ferro(III) coordenados a ligantes doadores nitrogenados. A esfera de coordenação, as interações intermoleculares, a dimensionalidade, o solvente e o contra-íon são fatores que influenciam fortemente no SCO. Embora estudados há mais de 8 décadas, compostos que exibem SCO ainda são alvos de intensas pesquisas pela sua potencial aplicação na construção de dispositivos; assim como, pelo entendimento dos fatores que governam as transições. Além da pesquisa bibliográfica sobre sistemas que apresentam SCO, foram obtidos neste trabalho três novos complexos por meio da reação (*one pot*) entre sais de ferro(II) e ferro(III) com o salicilaldeído e o 3-amino-5-(1,1,1-trifluoro-metil)-1,2,4-triazol. Dois dos complexos tiveram suas estruturas cristalinas resolvidas por meio da técnica de difração de raios X em monocristal. Os compostos cristalizaram como dímeros de ferro(III), do tipo $[\text{Fe}(\mu\text{-trz})(\text{X})]_2$, onde trz é o ligante tetradentado formado *in situ* pela condensação de duas moléculas de salicilaldeído com o derivado do triazol e $\text{X} = \text{MeOH}$ ou H_2O . O estudo da susceptibilidade magnética variando-se a temperatura de 300 K até 2 K mostrou interações antiferromagnéticas majoritárias. O acoplamento magnético intramolecular de um dos compostos ($H = -JS_1.S_2$) foi determinado como -31 cm^{-1} .

AUTORIZAÇÃO

Eu, **RENAN RODINI MATTIOLI**, DRE 11208654-2, AUTORIZO o Instituto de Química da UFRJ a divulgar total ou parcialmente o presente Trabalho de Conclusão de Curso através de meios eletrônicos e em consonância com a orientação geral do S/BI.

Rio de Janeiro, 13/12/2016.

Renan Rodini Mattioli

SUMÁRIO

1	Introdução	8
1.1	<i>Spin crossover</i>	11
1.2	<i>Cooperatividade e Compostos de 0,1,2 e 3 dimensões</i>	17
1.3	<i>Combinação de Propriedades Físico-Químicas de SCO e desafios da área</i>	26
1.4	<i>Susceptibilidade Magnética</i>	28
1.5	<i>Objetivo</i>	30
2	Materiais e Métodos	30
3	Sínteses de Novos Compostos	32
3.1	<i>Síntese do complexo $[Fe(\mu-trz)(MeOH)]_2$ (Fe_1)</i>	32
3.2	<i>Síntese do complexo $[Fe(\mu-trz)(X)]_2$, X = MeOH ou H₂O (Fe_2)</i>	32
3.3	<i>Síntese do complexo $[Fe(\mu-trz)(H_2O)]_2$ (Fe_3)</i>	33
4	Resultados e Discussão	33
4.1	<i>Resultados experimentais do complexo $[Fe(\mu-trz)(MeOH)]_2$</i>	33
4.2	<i>Resultados experimentais do complexo $[Fe(\mu-trz)(X)]_2$, X = MeOH ou H₂O</i>	38
4.3	<i>Resultados experimentais do complexo $[Fe(\mu-trz)(H_2O)]_2$</i>	40
5	Conclusões	45
	Referências	46
	Anexos	50

1 Introdução

A busca por novos materiais que possam ser empregados na confecção de *displays* e sensores tem sido um dos apelos da indústria nas últimas décadas. As características principais desses materiais é ter as suas propriedades alteradas de forma controlada por um estímulo externo, por exemplo, a mudança de cor, condutividade, pH, propriedades magnéticas, dentre outros.

A base fundamental para uma troca reversível é a biestabilidade. Em um sistema biestável, duas formas distintas de uma molécula podem ser interconvertidas por um estímulo externo, não devendo ocorrer espontaneamente. Se cada estado de uma molécula pode ser “lido” de uma maneira não destrutiva, esta molécula pode, em teoria, funcionar como um elemento de memória em um sistema digital usando lógica binária. Um simples exemplo de sistema que atua com máquinas moleculares é a molécula *cis*-retinal, que se isomeriza para *trans*-retinal através de um estímulo fotofísico, sendo que esta reação ocorre paulatinamente nas células oculares dos seres humanos¹. O equilíbrio de fotoisomerização é ilustrado na Figura 1. A molécula *cis*-retinal é excitada para um estado singleto através da absorção de um fóton, enfraquecendo a ligação π do carbono 11. Este estado singleto se isomeriza ao *trans*-retinal e volta ao estado fundamental.

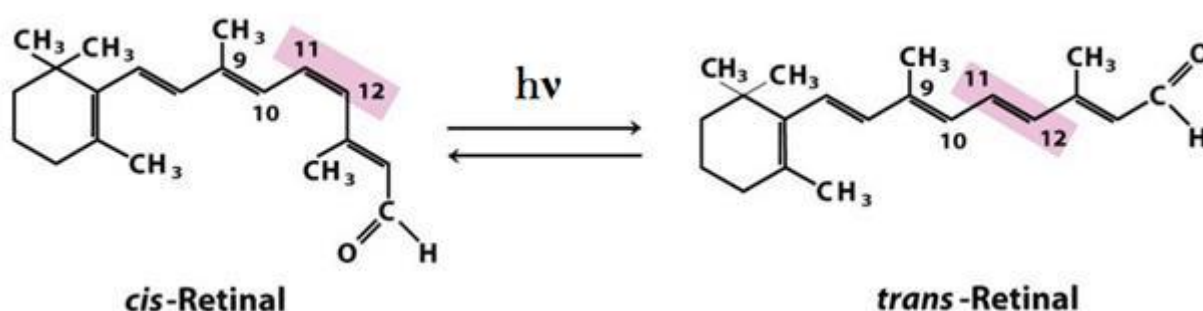


Figura 1. Fotoisomerização do retinal¹.

Outros exemplos interessantes são as máquinas moleculares, como, o nanocarro desenvolvido por Feringa *et al.* Os trabalhos com máquinas moleculares desenvolvidos pelo mencionado autor lhe renderam o Prêmio Nobel de Química no ano de 2016. No nanocarro há um chassi composto de uma cadeia de carbonos e

há 4 grupos funcionais (motores), nos lugares das rodas de um carro convencional macroscópico. Através de mudanças geométricas destes grupos funcionais, o nanocarro é capaz de se locomover pela superfície de cobre como consequência das mudanças conformacionais em centros estéreos e ligações, induzidos por excitação elétrica e vibracionais². A Figura 2 ilustra o movimento do nanocarro sobre a superfície de cobre. Em cada motor, pode-se notar em vermelho a ligação que é isomerizada e a hélice que é invertida em azul. Ambas transformações configuracionais e conformacionais contribuem para o deslocamento do nanocarro.

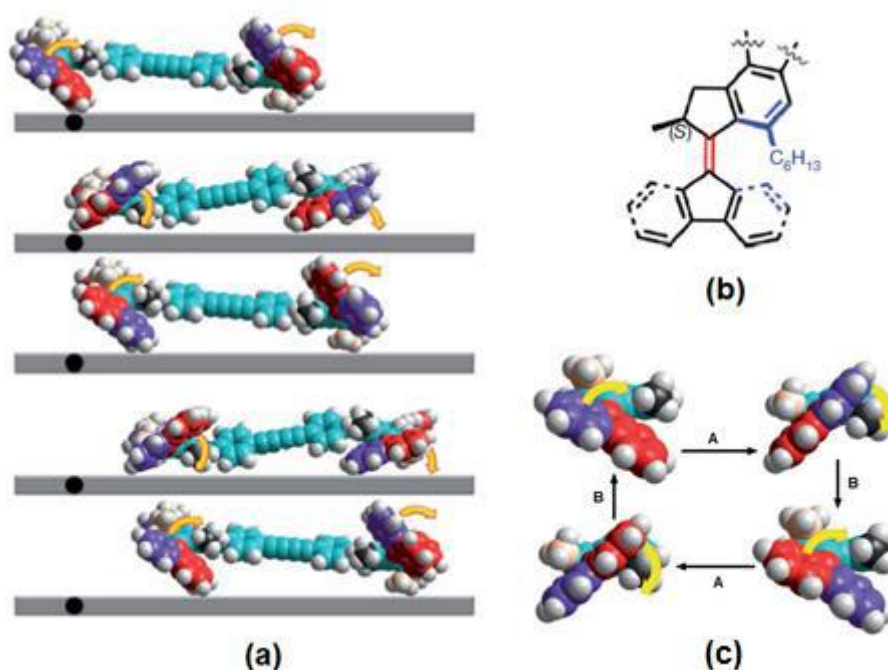


Figura 2. (a) Vista lateral que ilustra passo-a-passo o movimento do nanocarro; (b) Ligações que são afetadas pelos estímulos externos em cada motor em vermelho (dupla ligação) e em azul (hélice); (c) Etapas de isomerização da ligação dupla (etapa A) e excitação vibracional (etapa B).

Além de moléculas orgânicas que atuam como máquinas moleculares, compostos de coordenação também podem ter suas propriedades alteradas de forma controlada pela ação de um estímulo externo. Os compostos que apresentam *spin crossover* (SCO) possuem estas características. Este fenômeno ainda não possui tradução literal, portanto será tratado neste trabalho como *spin crossover*, ou SCO. O interesse atual no SCO é focado essencialmente na síntese novos

materiais, cujas propriedades de SCO possam ser combinadas com outras propriedades físicas e químicas de uma maneira sinérgica³.

O fenômeno de SCO tem potencial utilização como interruptores moleculares, dispositivos de armazenamento de dados e sensores termocrômicos devido à biestabilidade (inerente aos estados alto- e baixo-spin) que leva a alterações na cor do material e alterações magnéticas importantes. Interruptores moleculares, como interruptores elétricos, requerem um mecanismo para que estes possam ser ligados e desligados rapidamente, o que é conseguido graças às transições abruptas. Para que o tamanho dos dispositivos seja cada vez menor, ao passo que a capacidade de armazenamento de dados seja cada vez maior, é imprescindível a utilização de unidades menores (como moléculas) que apresentem uma biestabilidade e histerese. Um dos objetivos da pesquisa nesta área é desenvolver novos materiais onde o tempo de resposta SCO pode ser diminuído de nanossegundos, como sabemos, para femtossegundos. Uma das vantagens do fenômeno SCO é a ausência da interrupção (de caráter atrativo, repulsivo ou estéreo) do movimento dos elétrons, porque há uma transferência eletrônica intraiônica (movimento eletrônico entre orbitais, permanecendo nas vizinhanças do metal), em vez de um deslocamento de elétrons através do espaço. Moléculas que exibem SCO também poderiam ser usadas para escrever uma imagem em uma tela quando uma mudança térmica induz o SCO⁴.

A grande vantagem da utilização de moléculas como dispositivo termocrômico ou condutor, além do baixíssimo tempo de resposta, é a homogeneidade do material. A garantia de um material uniforme em escala nanométrica é de extrema necessidade para uma precisão tecnológica, uma vez que os instrumentos modernos exigem cada vez mais precisão.

Materiais que exibem SCO podem também exibir condutividade elétrica, o que permite a utilização combinada destas duas propriedades em circuitos elétricos altamente precisos⁵.

1.1 Spin crossover

Compostos de coordenação de íons metálicos da primeira série de transição, sob certas condições, exibem um fenômeno de transição, por meio do qual o íon metálico central altera seu estado de spin através da mudança de temperatura, aplicação de pressão, ou até mesmo irradiação. Este tipo de transição de spin é chamado de *spin crossover*⁶.

A habilidade de certos complexos de íons metálicos 3d exibirem SCO tem sido amplamente estudada nas últimas décadas. A maioria destes complexos possui os átomos Fe^{II} e Fe^{III} como íons metálicos, em menor número Co^{II} e, para alguns casos, Cr^{II} e Mn^{III} ^{7-9,10}. A vasta maioria dos materiais que apresentam SCO é baseada em íons de Fe^{II} com geometria octaédrica, ou octaédrica distorcida, coordenados a ligantes N-doadores, fornecendo uma esfera de coordenação {N₆}⁶. Compostos de ferro(III) que exibem SCO podem ser encontrados com ligantes O- e N-doadores simultaneamente, por exemplo, o complexo [Fe^{III}(L²)(Him)₂](ClO₄).H₂O onde L² = N,N'-4-cloro-orto-fenileno-bis(3-metoxisalicilaldeídoimino) e Him = imidazol¹¹. Também são encontrados, em menor número de exemplos, complexos de Co^{II}, como, o [Co^{II}(terpy)₂]²⁺, onde terpy = 2,2',2''-terpiridina¹¹. Esta enorme variedade de compostos que exibem o fenômeno de SCO engloba complexos homonucleares ou heteronucleares, cujos sistemas podem variar de polímeros de 1 (cadeias), 2 (planos) ou 3 dimensões e até mesmo sistemas discretos contendo um ou mais centros metálicos.

A mudança do estado de spin é acompanhada por uma alteração na estrutura eletrônica do íon central e do complexo como um todo, alterando assim drasticamente as propriedades físicas e químicas do composto, tais como: ângulos e distâncias de ligações, cor, propriedades magnéticas, dentre outras⁶. O fato que mais chama atenção são as mudanças do comportamento magnético e da coloração das amostras, devido ao seu potencial para aplicações como: dispositivos termocrômicos, de armazenamento de informação e sensores⁶.

O primeiro exemplo de interconversão do estado de spin (SCO) por indução térmica, foi reportado por Cambi *et al.* pela preparação de uma variedade de complexos mononucleares de ferro(III) coordenados por ligantes do tipo

ditiocarbamato, variando-se os grupos substituintes do referido ligante. A partir da medida experimental da susceptibilidade magnética destes complexos, foi observada uma mudança no número de elétrons desemparelhados destes complexos em função da temperatura¹².

A Figura 3 ilustra o diagrama de SCO considerando uma geometria octaédrica para um composto de ferro(III). Nota-se que a força motriz decisiva do estado de spin de um complexo de ferro(III) é a diferença de energia entre as energias do desdobramento do campo octaédrico (Δ_{oct}) e de emparelhamento eletrônico (P).

Muitos outros complexos de ferro(III) que exibem o fenômeno de SCO foram sintetizados depois disto e amplamente investigados¹³⁻¹⁹, assim como complexos de ferro(II), cobalto(II)^{20,21} e outros mais raros, como cromo(II) e manganês(III)²²⁻²⁴.

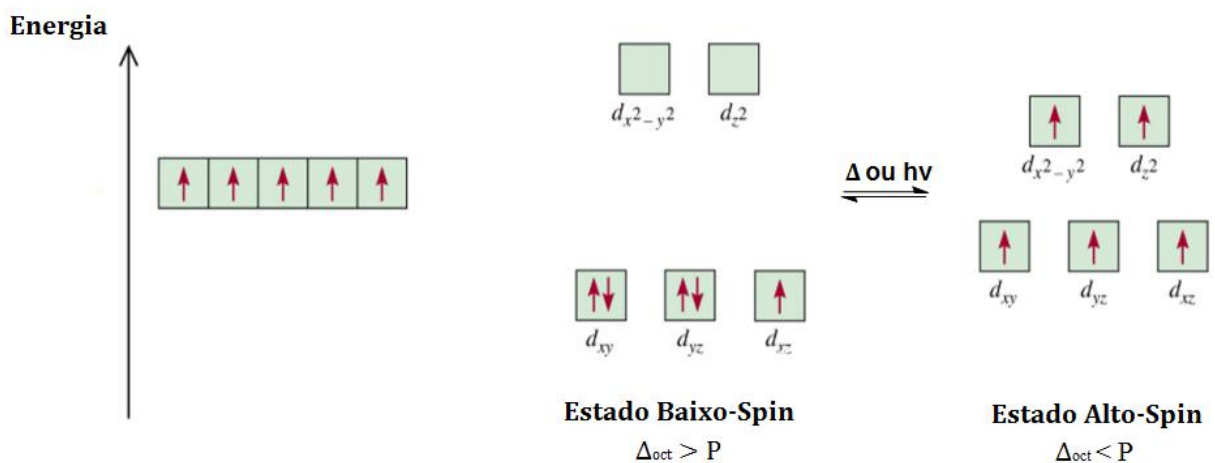


Figura 3. Diagrama de SCO em um complexo de ferro(III) genérico.

O *spin crossover* por indução térmica é observado em complexos que contém íons metálicos $3d$. Este fenômeno não ocorre para complexos com metais $4d$ e $5d$. A Teoria do Campo Ligante explica o grande aumento da força do campo ligante (Δ , aproximadamente 50 % para os $4d$ e também dos $4d$ para os $5d$) em relação aos compostos análogos de metais $3d$, que é comumente muito maior que a energia média de emparelhamento eletrônico (P). Por conseguinte, os compostos de coordenação que envolvem metais $4d$ e $5d$ exibem o estado de baixo-spin (BS)^{25,26}.

Para que o fenômeno SCO ocorra por indução térmica, a diferença entre a energia livre de Gibbs dos dois estados de spin envolvidos deve estar na ordem de

grandeza da energia térmica, $k_B T$ (onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do meio)²⁷. Além disso, de acordo com a termodinâmica, pode-se estudar a termodinâmica do equilíbrio entre os estados BS e AS, através da variação da energia livre de Gibbs, a fim de se conhecer a espontaneidade do equilíbrio. Supondo-se um equilíbrio entre as moléculas do estado BS e do estado AS, pode-se enunciar, através da Equação 1, a variação da energia livre de Gibbs para este equilíbrio:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

onde ΔG é a variação da energia livre de Gibbs do equilíbrio BS-AS, ΔH é a variação da entalpia do equilíbrio BS-AS, T é a temperatura e ΔS é a variação da entropia no equilíbrio BS-AS. Portanto, as variações entálpica e entrópica deste equilíbrio podem ser expressas de acordo com as Equações 2 e 3:

$$\Delta H = H_{AS} - H_{BS} \quad (2)$$

$$\Delta S = S_{AS} - S_{BS} \quad (3)$$

onde H_{BS} e S_{BS} são a entalpia e a entropia do estado BS, respectivamente, e H_{AS} e S_{AS} são a entalpia e a entropia do estado AS, respectivamente. Supondo o equilíbrio termodinâmico entre as espécies BS e AS, nota-se que, da Equação 1, a variação da energia livre de Gibbs deve ser igual a zero, logo:

$$T_c = \Delta H / \Delta S \quad (4)$$

onde T_c é o parâmetro termodinâmico que surge da Equação 4 e representa a temperatura na qual o equilíbrio entre as espécies BS e AS é atingido, em outras palavras, quando a população de BS é igual à população de AS. Visto que o fator entrópico para o estado AS, S_{AS} , é esperado ser maior que S_{BS} , devido à maior desordem (fundamentada pela maior energia do estado AS prevista pela Teoria do Campo Ligante) dos átomos no estado AS, do que no estado BS, então, o parâmetro ΔH do equilíbrio BS-AS tem que ser positivo, pois o valor de T_c é necessariamente positivo.

Portanto, através da Equação 1, pode-se chegar à conclusão de que a baixas temperaturas (abaixo de T_c), o parâmetro $T\Delta S$ é menor que o parâmetro ΔH (devido à comumente maior magnitude do fator entálpico em relação ao entrópico). Logo, o

parâmetro ΔG do equilíbrio BS-AS é positivo ($\Delta G > 0$), indicando que, não-espontaneamente, as moléculas do estado BS irão passar para o estado AS. Entretanto, a altas temperaturas, o parâmetro $T\Delta S$ é suficientemente maior que o parâmetro ΔH , implicando em $\Delta G < 0$ e, portanto, espontaneamente as moléculas irão passar do estado BS para o estado AS.

A condição para ocorrer o fenômeno SCO por indução térmica é ilustrada na Figura 4, na qual há uma diferença de energia (ΔE_{AB}) entre os estados AS e BS necessária para que haja a transição BS-AS, de tal modo que a energia é absorvida do banho térmico (aumento da temperatura). Da Figura 4, também é notável o desdobramento dos orbitais $3d$ em e_g^* e t_{2g} no campo ligante octaédrico. O despovoamento eletrônico nos orbitais antiligantes e_g^* , durante a transição do estado AS para o estado BS, provoca um encurtamento nas distâncias de ligações químicas (Δr_{AB}) entre os ligantes e o metal central, reduzindo também o volume molecular, estabilizando mais o complexo, pois o orbital e_g^* , de caráter antiligante, fica vazio ao atingir o estado BS, o que explica a menor energia do estado vibracional do ponto zero (vértice da parábola) do estado BS em relação ao estado AS (Figura 4). O fenômeno de SCO é geralmente acompanhado pela mudança de cor, como, no presente caso da Figura 4, partindo-se de uma cor branca no estado AS até tornar-se violeta no estado BS, com o gradual abaixamento da temperatura, conforme exemplificado para um composto hipotético de ferro(II) coordenado a seis ligantes *N*-doadores²⁸. As curvas em azul e vermelho, na Figura 4, representam os níveis vibracionais dos estados BS e AS (de multiplicidade de spin distintas), respectivamente.

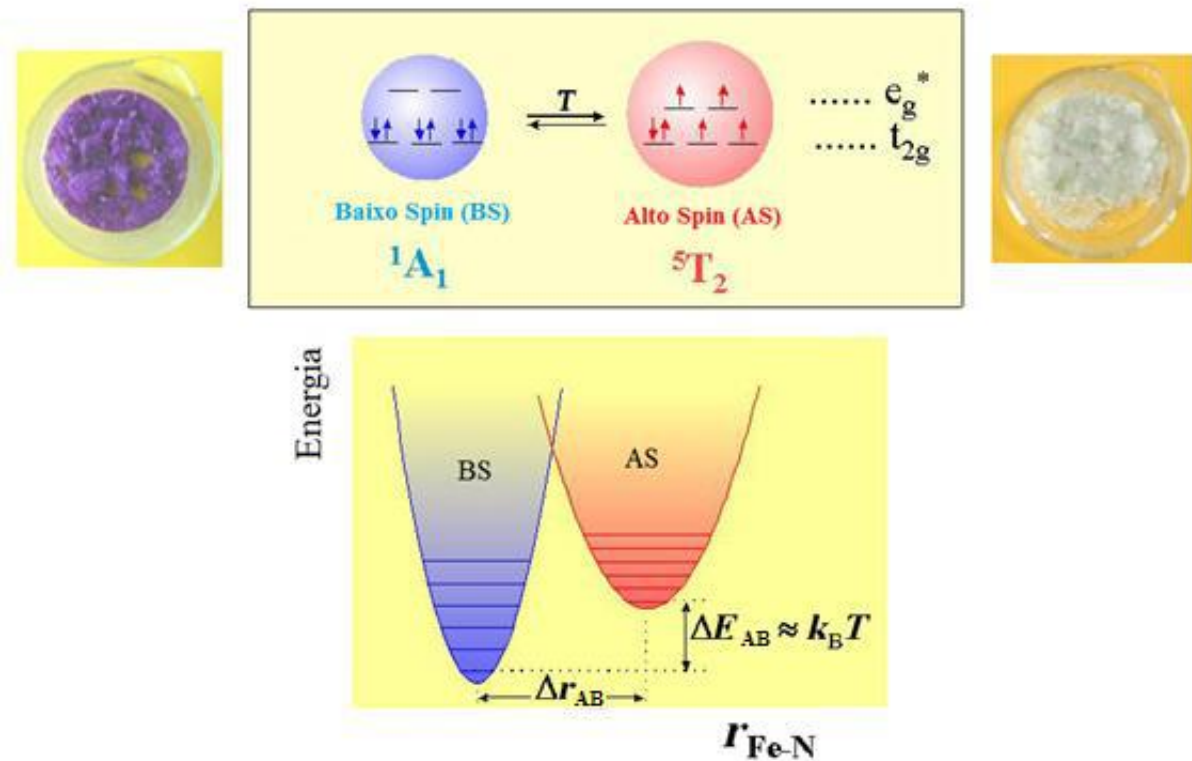
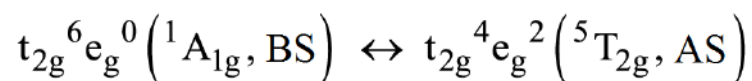


Figura 4. Mudança da distribuição eletrônica entre os estados AS e BS de um composto de coordenação de ferro(II), $[\text{FeN}_6]$, exibindo *spin crossover* induzido termicamente, o qual provoca macroscopicamente a mudança de cor na amostra²⁸.

O SCO é predominantemente observado em complexos de ferro(II) hexacoordenados com a seguinte mudança de configuração eletrônica e estados de campo ligante - Esquema 1:



Esquema 1. Terminologia espectroscópica que descreve a transição de spin entre os estados BS e AS em um ambiente octaédrico⁶.

Assim como os compostos de ferro(III), complexos de ferro(II) com SCO têm sido extensivamente caracterizados e explorados¹³⁻¹⁹. A maioria dos compostos de ferro(II) conhecidos que exibem o fenômeno de SCO possuem um conjunto de 6 átomos *N*-doadores. Alguns outros exemplos de átomos doadores, como, N_4O_2 , P_4Cl_2 , também já foram reportados²⁹⁻³³. Sistemas $[\text{FeN}_6]$ envolvem, por exemplo,

complexos $[\text{Fe}(\text{diimina})_2(\text{NCS})_2]$. Dentre eles, os complexos contendo 1,10-fenantrolina (phen) ou 2,2'-bipiridina (bipy) como ligantes bidentados, os quais foram os primeiros complexos de ferro(II) que exibem SCO reportados na literatura^{34,35}. Um exemplo de um complexo clássico está ilustrado na Figura 5.

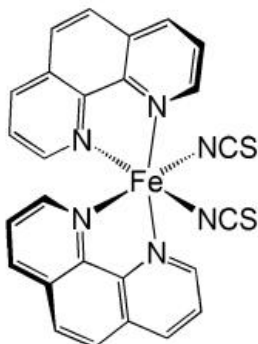


Figura 5. Um dos complexos clássicos de ferro(II) com ligantes doadores de nitrogênio que exibe SCO: $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$.

Os sistemas $[\text{FeN}_6]$ também podem exibir comportamento SCO quando 6 ligantes *N*-doadores idênticos monodentados estão envolvidos. Os melhores exemplos conhecidos são os complexos $[\text{Fe}(\text{N-alquiltetrazol})_6]\text{X}_2$, os quais possuem geometria aproximadamente octaédrica³⁶.

Desde ligantes monodentados a ligantes hexadentados, os sistemas $[\text{FeN}_6]$ com íon metálico Fe^{II} são os mais propícios a apresentarem o fenômeno SCO devido à diferença entre as energias de emparelhamento eletrônico e do desdobramento do campo cristalino estar na ordem de grandeza da energia térmica ($k_{\text{B}}T$)⁶. Alguns exemplos de estruturas de complexos de ferro(II) contendo ligantes doadores nitrogenados estão mostrados na Figura 6. Pode-se observar ligantes mono e tetradentados em (a), ligantes tridentados em (b) e ligantes mono e bidentados em (c).

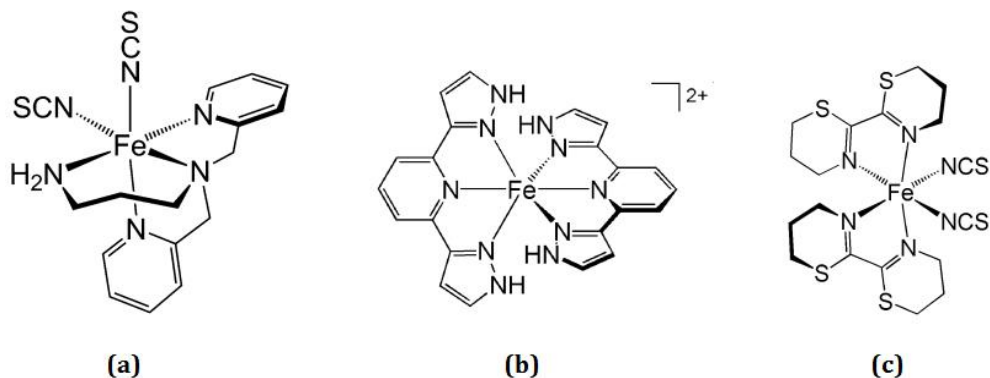


Figura 6. Exemplos de complexos de ferro(II) contendo ligantes doadores de nitrogênio que apresentam o fenômeno SCO. (a) $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{dppa})]$, onde dppa = 3-aminopropilbis{2-piridilmetil}amina, (b) $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$, onde 3-bpp = 2,6-bis{pirazol-3-il}piridina e (c) $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{btz})_2]$, onde btz = 2,20-bitiazina⁶.

Há uma variedade de complexos de ferro(III) que apresentam SCO, os quais não se limitam a apenas ligantes doadores exclusivamente de nitrogênio, mas também de oxigênio, conforme pode-se notar na Figura 7, onde L é uma base de Schiff *N*-doadora monodentada (grupo imino)³⁸.

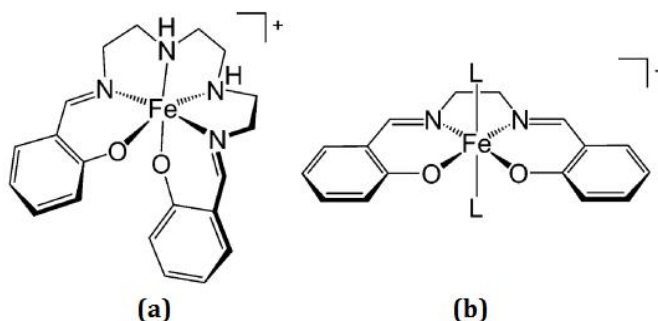


Figura 7. Exemplos de complexos envolvendo os átomos doadores N e O. (a) $[\text{Fe}(\text{saltrien})]^+$, onde saltrien = 2,2'-tris(etilenobis(nitrilometilideno)difenol e (b) $[\text{Fe}(\text{salen})\text{L}_2]^+$, onde salen = 2,2'-tris(etilenobis(nitrilometilideno)difenol³⁸.

1.2 Cooperatividade e Compostos de 0,1,2 e 3 dimensões

Através de décadas de dedicação a esta área do conhecimento, percebeu-se que as interações cooperativas influenciam fortemente as mudanças de estado de spin das moléculas. Devido a isso, a cooperatividade entre as moléculas se tornou

uma característica de extrema importância para a observação do comportamento SCO em compostos no estado sólido.

O fenômeno SCO induzido pela temperatura é comumente expresso em termos da fração molar de moléculas de alto-spin (AS), $\gamma_{AS}(T)$ em função da temperatura. Na Figura 8, as transições de spin foram ilustradas em 5 categorias gerais. A temperatura na qual a função $\gamma_{AS}(T)$ é igual a 0,5 é chamada de $T_{1/2}$ e, quando há histerese, a função $\gamma_{AS}(T)$ exibe 2 valores de $T_{1/2}$ (o de subida e o de descida, representados pelas respectivas setas). Transições de spin graduais (tipo a) são comuns em soluções, onde praticamente não há interações cooperativas e o fenômeno SCO exibe uma curva que segue uma simples distribuição de Boltzmann entre todos os níveis energéticos envolvidos. Em materiais sólidos, todavia, as mudanças eletrônicas e estruturais acompanham o fenômeno de SCO propagando-se através de todo sólido, por meio de interações de curto e longo alcance e influenciam notoriamente na forma da curva $\gamma_{AS}(T)$, transformando a aparência da curva para abrupta (tipo b). O fenômeno da biestabilidade térmica (tipo c), observado através da histerese, é comum em compostos que apresentam uma cooperatividade muito grande entre as unidades; assim, em uma única temperatura, o composto pode assumir um estado AS ou BS, dependente apenas do aumento ou diminuição gradual da temperatura. Já compostos polinucleares, como dímeros homo ou heteronucleares, são comumente caracterizados pela curva $\gamma_{AS}(T)$ gradual, porém, com um *plateau* (tipo d) em $\gamma_{AS}(T) = 0,5$, representando que o núcleo de um átomo está no estado AS e o outro está no estado BS. Por fim, pode-se encontrar também compostos que exibam uma curva gradual, mas que esta não tenda a 0 quando a temperatura tende a 0 K (tipo e) - isto pode ser explicado devido a alguma impureza paramagnética e/ou conversão incompleta para a espécie BS.

Conversões BS-AS são acompanhadas por profundas mudanças em todas as propriedades que dependem da distribuição dos elétrons de valência $3d$, predominantemente propriedades ópticas, vibracionais, magnéticas e estruturais. Essas modificações nas propriedades da molécula permitem o monitoramento do SCO por indução térmica, como ilustrado na Figura 8, através do emprego de vários métodos físicos quantitativos, tais como: medidas de susceptibilidade magnética, espectroscopia óptica e vibracional, espectroscopia Mössbauer (compostos de

ferro), determinação estrutural em diferentes temperaturas e medidas de capacidade calorífica.

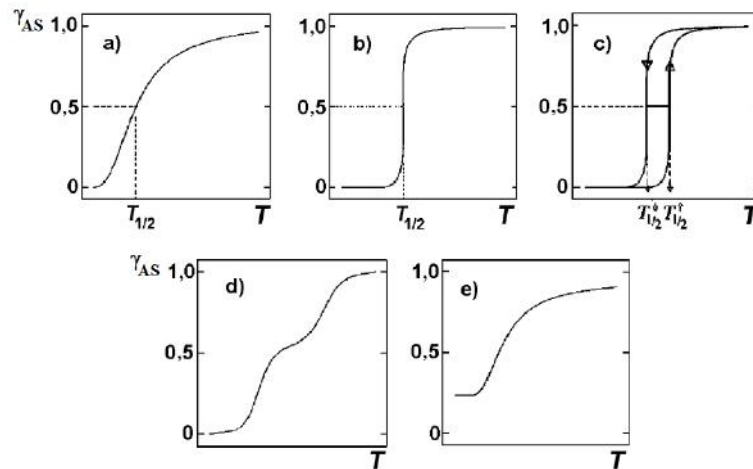


Figura 8. Os tipos mais comuns de funções SCO encontrados na literatura que obedecem aos 5 casos gerais: (a) gradual, (b) abrupto, (c) abrupto com histerese, (d) escada e (e) incompleto⁶.

Dentre todos os complexos metálicos que possam exibir SCO, há 4 tipos de empacotamento da rede cristalina, que resulta em 0,1,2 ou 3 dimensões. A dimensionalidade está relacionada com o grau de liberdade de um objeto no espaço. Se uma rede cristalina é composta por complexos monoméricos onde apenas interações intermoleculares estabilizam o retículo cristalino, diz-se que este composto não possui graus de liberdade, portanto, possui dimensão igual a zero. Caso a rede cristalina possua complexos ligados entre si por seus centros metálicos (polímeros), há 3 casos (Figura 9), os quais podem apresentar cadeias com dimensão igual a um, onde as unidades estão coordenadas por ligantes em ponte. Nos sistemas com dimensão igual a dois, várias unidades repetitivas estão ligadas em ponte formando um plano. Nos complexos de estrutura 3D, várias unidades repetitivas coordenadas por ligantes em ponte resultam em uma rede cristalina tridimensional, de acordo com os exemplos ilustrados na Figura 9(a), (b) e (c), respectivamente.

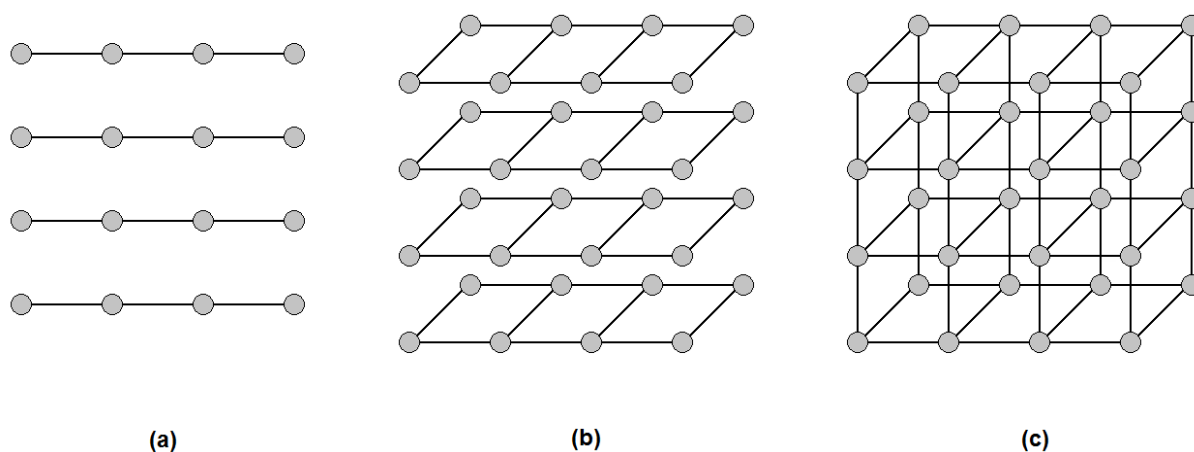


Figura 9. Os tipos de empacotamento da rede cristalina são: (a) 1 dimensão, (b) 2 dimensões e (c) 3 dimensões. Os círculos cinzas representam centros metálicos genéricos conectados entre si através dos bastões pretos, os quais representam os ligantes coordenados em ponte.

Os compostos monoméricos são conhecidos por possuírem cooperatividade extremamente dependente das interações intermoleculares. Há essencialmente três estratégias sintéticas, embasadas na química supramolecular, bem definidas que têm sido desenvolvidas para criar e maximizar as interações intermoleculares e a cooperatividade em complexos monoméricos, são elas: (a) incorporação de uma rede que propicie ligações hidrogênio; (b) interações π - π entre anéis aromático; e (c) interações metalofílicas. Como exemplos de compostos monoméricos, podem ser citados uma série de compostos de fórmula molecular $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$, tais como os mostrados na Figura 10, onde L pode ser igual a btz, phen ou também dppz, onde btz = 2,20-bitiazina e dppz = dipirido[3,2-a:2'3'-c]fenazina. Estes três exemplos mostram a importância da presença de anéis aromáticos e ligações hidrogênio na estratégia sintética para se obter produtos que exibam SCO.

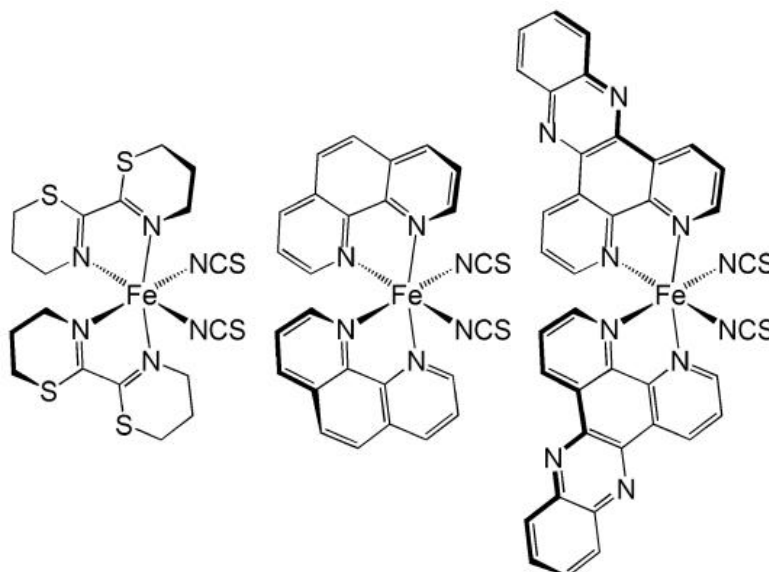


Figura 10. Exemplos de complexos de ferro(II) monoméricos de fórmula estrutural $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$. Da esquerda para a direita: L = btz, phen e dppz, respectivamente.

A análise do empacotamento cristalino dos compostos¹¹ mostra que dentre os de fórmula geral $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$ da Figura 11, as interações intermoleculares crescem da estrutura da esquerda para a da direita. Percebe-se que na primeira estrutura da Figura 11 não há anel aromático e, portanto, espera-se uma baixa cooperatividade entre as moléculas empacotadas na estrutura cristalina em relação às outras duas, pois não há interações do tipo π - π . A resposta magnética está correlacionada com a magnitude das interações intermoleculares presentes na molécula. Medidas de susceptibilidade magnética para o composto $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ apontam uma transição BS-AS do tipo gradual. Já no composto $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, o íon de Fe^{II} está coordenado a dois ligantes phen que possui três anéis aromáticos, o que provém ao empacotamento cristalino uma cooperatividade maior que no composto $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$, devido à maior interação intermolecular entre os ligantes de moléculas diferentes. Essas interações são do tipo π - π . Isso evidencia a importância da química “além da molécula”, isto é, da química supramolecular no entendimento dos fatores que governam a transição em compostos que exibem SCO. Isto confere a este composto uma maior resposta magnética, que é refletida na aparência da curva do produto da susceptibilidade magnética pela temperatura (χT) em função da temperatura (a seguir será descrito em mais detalhes), onde se classifica a transição BS-AS como do tipo abrupta. O terceiro monômero de comparação,

[Fe(dppz)₂(NCS)₂], com uma estrutura aromática maior que o composto anterior, tende a exibir a maior cooperatividade dentre os três complexos, visto que as interações intermoleculares e do tipo π - π são mais fortes, refletindo também no aumento da resposta magnética. E como é previsto, o gráfico da função $\chi T(T)$ segue o tipo abrupta com histerese para este composto.

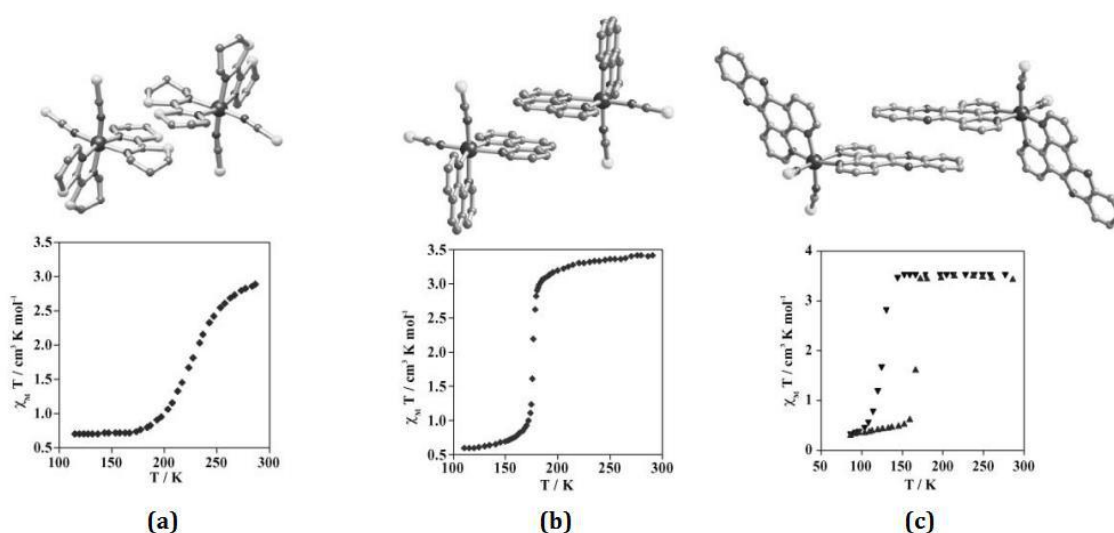


Figura 11. Medidas de susceptibilidade magnética, representada como χT em função da temperatura e uma vista do empacotamento cristalino dos monômeros (a) [Fe(btz)₂(NCS)₂], (b) [Fe(phen)₂(NCS)₂] e (c) [Fe(dppz)₂(NCS)₂]¹¹.

Para compostos monoméricos, o polimorfismo desempenha um papel muito importante a respeito do fenômeno SCO. O polimorfismo pode ser responsável, em alguns casos, por introduzir o comportamento SCO em um monômero ou torná-lo mais cooperativo. Por exemplo, o polimorfo 1 do monômero [Fe(phen)₂](NCS)₂ exibe um comportamento de SCO abrupto e completo em $T_c \approx 176$ K com histerese de 10 K. Por outro lado, o produto obtido via precipitação (polimorfo 2) é menos cooperativo. Este último não apresenta histerese, a transição é menos abrupta e incompleta (cerca de 16% das moléculas permanecem no estado AS) abaixo da T_c , que não se altera. Medidas de raios X e EPR mostraram estruturas cristalinas muito semelhantes de ambos polimorfos e, assim, não foi possível fixar alguma diferença-chave que pudesse explicar este comportamento³⁷. Este é mais um exemplo de como a resposta magnética (SCO) de um complexo é fortemente dependente das interações intermoleculares, em outras palavras, da posição dos anéis aromáticos

na rede cristalina. Neste sentido, outros fatores também determinam o arranjo dos ligantes no espaço, como, os solventes utilizados e ânions não coordenados. Muitos são os casos em que estes fatores são responsáveis por aumentar ou diminuir a cooperatividade dentro da rede cristalina das moléculas, como por exemplo, o complexo $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$, onde $\text{bt} = 2,2'$ -bis-2-tiazolina, no qual um polimorfo exibe uma transição SCO com alta cooperatividade com $T_c = 176,5 \text{ K}$ e histerese térmica de 10 K e, o outro polimorfo, é paramagnético³⁷.

Por sua vez, os polímeros que exibem SCO podem possuir 1, 2 ou até 3 dimensões, como apresentado anteriormente. A característica fundamental de um polímero 1D é sua longa cadeia formada por n unidades metálicas ligadas entre si por um ligante em ponte. Os ligantes mais conhecidos na literatura que resultam em produtos poliméricos 1D são os anéis de 1,2,4-triazol, tetrazol e piridinas substituídas. Muitos dos polímeros que contém ligantes triazóis N -substituídos apresentam SCO altamente cooperativo com T_c próxima à temperatura ambiente e grande histerese térmica. Na Figura 12, segue um exemplo¹¹ de um fragmento de um polímero 1D do complexo $[\text{Fe}(\text{btzp})_3]^{2+}$, onde $\text{btzp} = 1,2$ -bis(tetrazol-1-il)propano.

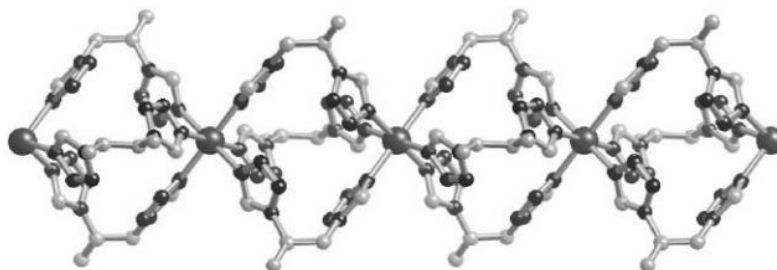


Figura 12. Exemplo de polímero 1D, $[\text{Fe}(\text{btzp})_3]^{2+}$, que exibe SCO¹¹.

Dentre os polímeros unidimensionais, há um exemplo contendo ferro(II) muito importante, talvez até o mais inspirador desta monografia: $\{[\text{Fe}(1,2,4\text{-triazol})_{3-3x}(4\text{-NH}_2\text{-}1,2,4\text{-triazol})_{3x}](\text{ClO}_4)_2\}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde $x = 0,05$. Este é o composto que, até hoje, apresenta a maior abertura de histerese térmica e foi sintetizado pela primeira vez em 1993. Este exemplo é fantástico também porque tem o pré-requisito, para as maiores das aplicações em dispositivos de armazenamento de informação, a biestabilidade ocorrendo à temperatura ambiente. Este composto, quando totalmente seco, exibe o fenômeno de SCO suave em cerca de 265 K com uma

pequena histerese, cerca de 5 K. Quando a água é adicionada, o SCO se torna muito abrupto com temperaturas críticas de 313 e 296 K, com a histerese estreita e acima da temperatura ambiente. O papel da água é fazer ligações hidrogênio, as quais auxiliam a cooperatividade no composto. O SCO deste composto é acompanhado pela mudança de cor de violeta (AS, $S = 2$) para branca (BS, $S = 0$)³⁹.

Os polímeros bidimensionais (2D) são formados, normalmente, por sistemas cristalinos lamelares, ou seja, o retículo cristalino pode ser estabilizado por planos conectados por interações intermoleculares. O comportamento de cooperatividade nestes compostos é descrito na literatura como sendo dependente das fortes interações elásticas entre centros metálicos (centros de SCO) mediadas pela rigidez dos ligantes⁴⁰. Como exemplo¹¹, a estrutura cristalina do complexo bidimensional $\{\text{Fe}(\text{piridino})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ que exhibe SCO está ilustrada na Figura 13. Neste composto, o íon de ferro(II) está em uma geometria de octaédrica distorcida cujas posições equatoriais estão ocupadas por grupos CN^- coordenados em ponte ao ânion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^-$, o qual conecta quatro íons de ferro(II) definindo o polímero 2D mostrado na Figura 13. As posições axiais são ocupadas por ligantes piridino. Este composto apresenta SCO cooperativo com $T_c \approx 190$ K com cerca de 10 K de histerese.

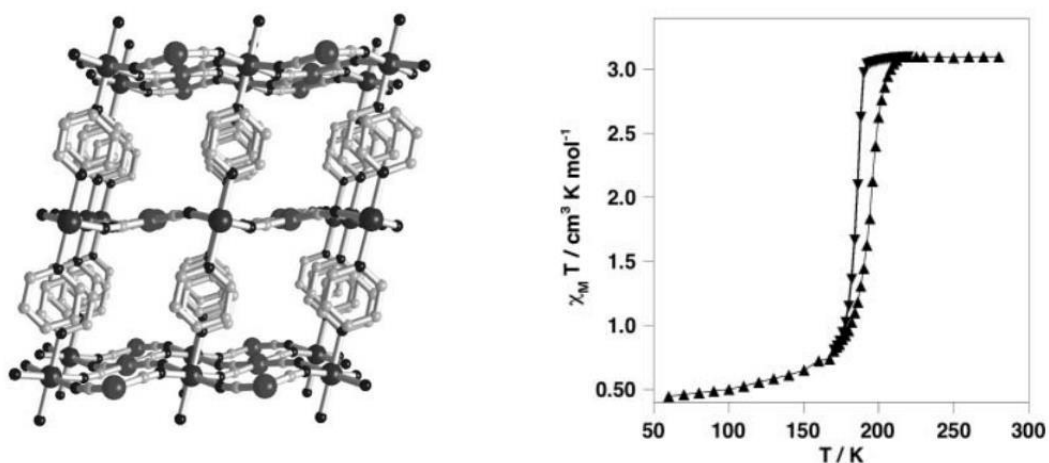


Figura 13. Exemplo de polímero 2D de ferro(II) que exhibe SCO, $\{\text{Fe}(\text{piridino})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ (esquerda), e sua curva de χT versus temperatura (direita).

Por fim, nos polímeros 3D os centros metálicos estão conectados por ligantes em ponte formando uma rede tridimensional, segundo os três eixos cartesianos. Weinberg *et al.* associaram a ocorrência de SCO cooperativamente ao modo de

empacotamento da estrutura, ao invés apenas da rigidez do ligante, como nos polímeros 2D. Os contra íons também desempenham um papel importante no que diz respeito a tornar a estrutura rígida e minimizar possíveis distorções. Drásticas modificações na cor dos complexos $[\text{Fe}(\text{btr})_3]\text{X}_n$ são acompanhadas no fenômeno de SCO, onde btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazol, X = contra íon e n = valor estequiométrico. Um exemplo de uma estrutura cristalina de um polímero 3D é apresentado na Figura 14⁴¹.

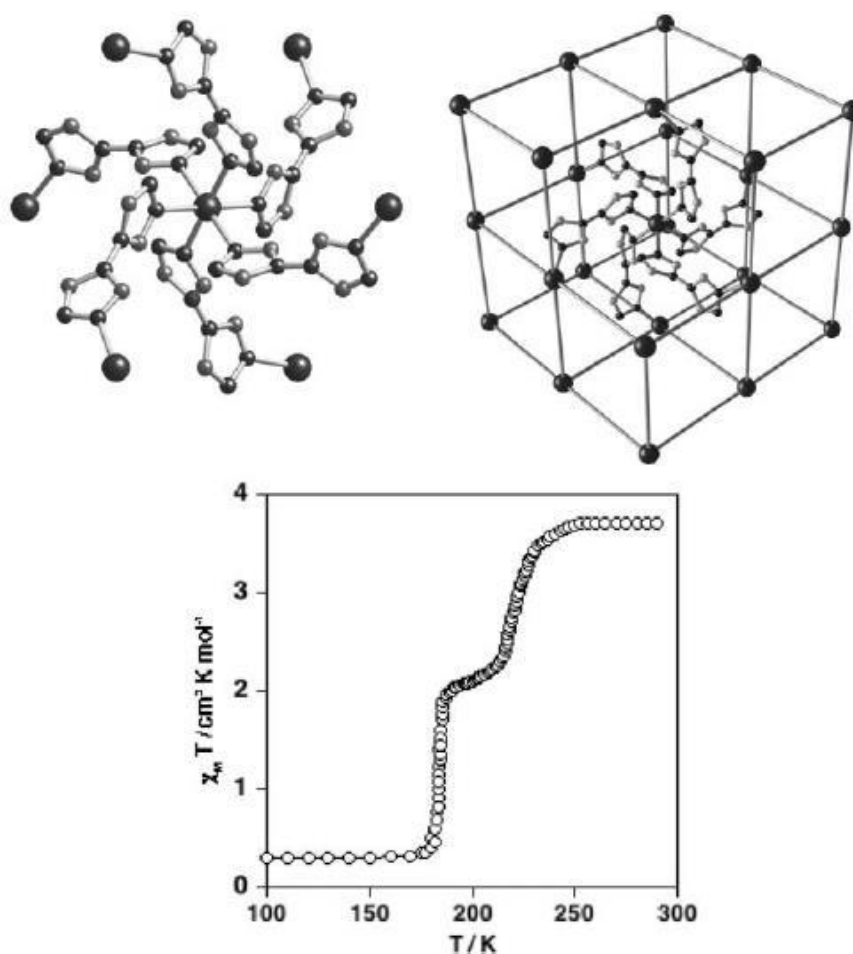


Figura 14. Vista da estrutura cristalina do polímero 3D $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ que exibe SCO (a cima) e sua curva de χT versus temperatura (abaixo)⁴¹.

Uma das questões mais desafiadoras em química molecular se trata do uso destes compostos moleculares na construção de dispositivos eletrônicos⁹. O armazenamento de informações é uma das facetas mais importantes da eletrônica molecular. Entre as possíveis aplicações com histerese, o composto $\{[\text{Fe}(1,2,4-$

triazol)_{3-3x}(4-NH₂-1,2,4-triazol)_{3x}](ClO₄)₂)_n foi um dos complexos poliméricos mais promissores, devido à sua larga histerese térmica em temperatura ambiente.

O fenômeno SCO é obtido através do controle da energia do campo ligante (Δ) por meio dos ligantes e metais empregados sendo a força do ligante intermediária entre o estado BS e AS. Apesar de se conhecer um grande número de ligantes utilizados na obtenção de complexos que exibem SCO, a capacidade de previsão se um composto irá exibir ou não um comportamento de SCO antes de sua síntese ainda é limitada. Exemplos de complexos contendo como ligantes derivados do 1,2,4-triazol que apresentam o fenômeno de SCO são conhecidos^{39,41}, entretanto há também exemplos de compostos coordenados a derivados do 1,2,4-triazol que não exibem SCO. Os complexos [Fe(L)₂(dca)₂(H₂O)₂].2H₂O, {[Fe(μ ₂-L)₂(H₂O)₂]Cl₂]_n e {[Fe(μ ₂-L)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂.L.H₂O]_n, onde Nadca = dicianamida de sódio e L = 2,6-bis(1,2,4-triazol-4-il)piridina⁴² são exemplos de compostos que não exibem SCO. A razão para isso é que muitos outros fatores, como, empacotamento cristalino, solvente e contra-íon influenciam no fenômeno de SCO.

1.3 Combinação de Propriedades Físico-Químicas de SCO e desafios da área

Em relação a seus interessantes aspectos fundamentais, sistemas com SCO apresentam potenciais aplicações, tais como, em nanomateriais e materiais multifuncionais que combinam o fenômeno de SCO com outra propriedade física ou química. Dentre estas propriedades, o fenômeno de SCO pode coexistir com propriedades de cristais líquidos (CL), de polímeros com cavidades internas porosas funcionais, condutividade elétrica, entre outras¹¹.

A possibilidade de se combinar duas propriedades, como acoplamento magnético e SCO em uma molécula polinuclear foi percebida por Kahn há mais de uma década. Foi previsto que a magnitude da natureza da troca magnética entre os centros metálicos pode ser ajustada através da mudança de estado de spin, provocada pelo SCO¹¹.

Outra propriedade interessante que vem sendo explorada é a coexistência ou sinergia de SCO com as propriedades que cristais líquidos possuem. Cristais

líquidos paramagnéticos contendo metais têm a possibilidade de se alinhar com campos magnéticos fracos. Cristais líquidos metalorgânicos clássicos são diamagnéticos, porém necessitam de um campo magnético muito forte para alinhar os spins do metal, o que não é compatível com pequenos dispositivos. Isto despertou o interesse de pesquisadores para a possível junção das propriedades SCO e CL. Gaspar *et al.* investigaram as possibilidades de sincronizar ambas as propriedades em complexos dinucleares de ferro(II), tal como $\{[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCX})_2]_2(\text{bpym})\}$, onde L = 2,2'-bipirimidina (bpym), 2,2'-bitiazolina (bt) ou 6-metil-2,2'-bipiridina(CH₃-bipy) e X = S ou Se, e em complexos dinucleares de cobalto(II) coordenados a ligantes macrocíclicos em ponte piridazina^{43a}. O desenvolvimento de sistemas que exibem um abrupto *spin crossover* perto da temperatura ambiente é um requisito necessário, uma vez que transições de fase de cristais líquidos são observadas nesta faixa de temperatura.

A incorporação de blocos construtores que exibem SCO com sais de radicais iônicos tem sido almejada nos últimos anos para obter SCO condutores. Desde a descoberta da condutividade elétrica no brometo de perileno, esforços têm sido feitos a fim de se obter supercondutores com altas temperaturas críticas, baseados em complexos orgânicos, organometálicos de transferência de carga e sais de íons radicais¹¹, porém ainda não foi concretizado.

Além disso, sistemas com SCO podem prover desenvolvimentos metodológicos e teóricos em vários campos, incluindo a Mecânica Quântica, a Espectroscopia de Raios X e a Fotofísica de complexos de metais de transição⁴⁴. Em vias de aplicações, têm sido estudados materiais que exibem SCO em escala nanométrica, assim como nanopartículas de SCO, deposição de SCO sobre superfícies⁴⁴ e SCO que atuam em MOF's⁴⁵. MOF's (*metal-organic framework*, do inglês) são compostos que contêm íons metálicos, ou *clusters*, coordenados a ligantes orgânicos os quais formam estruturas 1, 2 ou 3D e possuem altíssima área superficial interna (cerca de 1.000-8.000 m²g⁻¹), baixa densidade e boa cristalinidade, assim como poros uniformes. Este tipo de material é comparável às zeólitas comerciais. MOF's são um dos materiais mais amplamente investigados do século 21 devido às suas propriedades únicas, como capacidade estrutural de se adaptar a qualquer propósito ou função, porosidade controlada e cristalinidade. Estas propriedades excepcionais os tornaram candidatos promissores para várias

aplicações, incluindo adsorção de gás e de armazenagem, a separação, e catálise (atuando como sítios ativos intrínsecos). Nos MOF's, blocos de construção inorgânicos (*clusters* metálicos) são ligados por ligantes orgânicos com ligação forte^{43b}. Um exemplo de complexo que combina as propriedades de MOF e SCO (chamados de SCOF's) é o $\{[\text{Fe}(\text{pbtz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}\}_\infty$ onde pbtz = 1,3-di(tetrazol-2il)propano. Este complexo apresenta transição de SCO incompleta (com cerca de 20 % de moléculas residuais no estado AS abaixo de $T_{1/2}$) com $T_{1/2} = 150$ K. O interessante é que o fenômeno de SCO só é manifestado quando o MOF contém moléculas de etanol de cristalização que levam à estabilização do retículo cristalino por meio de ligações de hidrogênio com os ânions ClO_4^- . A remoção das moléculas de etanol faz com que o complexo dessorvido mantenha-se em estado AS para todas as temperaturas estudadas⁴⁶.

1.4 Susceptibilidade Magnética

Desde as primeiras pesquisas experimentais de SCO, medir a susceptibilidade magnética de uma amostra em função da temperatura, $\chi(T)$, é necessário. Nesse sentido será apresentado de forma breve pontos básicos sobre a medida de susceptibilidade e as informações que são obtidas dessa medida. Esse método é de grande importância na caracterização de compostos que podem exibir SCO. O valor da susceptibilidade magnética pode ser associado ao momento magnético efetivo das mesmas, que está relacionado ao número de elétrons desemparelhados. A diferença entre o número de elétrons desemparelhados no estado AS e BS, por exemplo, no caso de um complexo octaédrico de ferro(II) com quatro elétrons desemparelhados em um estado AS (paramagnético) e nenhum elétron desemparelhado no estado BS (diamagnético) é facilmente notada pela drástica mudança na susceptibilidade magnética. O valor do produto da susceptibilidade pela temperatura (χT) está relacionado ao número de elétrons desemparelhados. Por conseguinte, o valor de χT pode ser relacionado ao momento magnético de spin do composto de coordenação de acordo com a Equação 5^{25,47,48}:

$$\chi T = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (5)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética, N é o número de Avogadro, g é a constante giromagnética do elétron, μ_B é o magnéton de Bohr, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e S é o momento magnético de spin total. A Tabela 1 ilustra a utilização da Equação 5 para o cálculo dos produtos χT em sistemas contendo n elétrons, para $n = 1-5$, considerando $g = 2$.

Tabela 1. Valores calculados do produto χT utilizando a Equação 5 e sua correlação com o número de elétrons desemparelhados.

Número de elétrons (n)	Momento magnético de spin (S)	χT ($\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$)
1	1/2	0,375
2	1	1,000
3	3/2	1,875
4	2	3,000
5	5/2	4,375

Por outro lado, pode-se também calcular o percentual da amostra nos estados AS e BS utilizando-se a Equação 6:

$$\chi(T) = \gamma_{AS}(T) \chi_{AS} + [1-\gamma_{AS}(T)] \chi_{BS} \quad (6)$$

onde γ_{AS} é a fração molar das moléculas que estão como AS, e χ_{AS} e χ_{BS} são as susceptibilidades magnéticas da amostra considerando 100% da população nos estados AS e BS, respectivamente, as quais podem ser medidas em função da temperatura considerando uma transição de spin completa. As curvas da função $\gamma_{AS}(T)$ mostradas na Figura 8 podem ser obtidas através destes valores de susceptibilidade magnética.

Algumas técnicas de medidas experimentais da susceptibilidade magnética de materiais sólidos são bem conhecidas, tais como, Balança de Faraday, Magnetômetro SQUID, Susceptômetros de corrente alternada, assim como em soluções (método de Evans por RMN). Dentre estes, o Magnetômetro SQUID é o mais utilizado.

1.5 Objetivo

Tendo em vista a importância de compostos que exibem o fenômeno de SCO, o objetivo central dessa monografia foi a revisão bibliográfica sobre compostos que apresentem essas propriedades. Esse tema é de grande importância, pois utiliza conceitos importantes da Química Coordenação, estudados durante o período de graduação, na obtenção de materiais com potencial aplicação na construção de dispositivos. Além disso, foi desenvolvido um trabalho experimental baseado na síntese de novos complexos de ferro com ligantes derivados do 1,2,4-triazol que possam exibir SCO, visto que ligantes *N*-doadores derivados do 1,2,4-triazol tem grande chance de resultar em complexos que exibem SCO.

Os objetivos específicos foram:

- Síntese de pré-ligantes derivados do 1,2,4-triazol;
- Síntese dos complexos utilizando os pré-ligantes mencionados;
- Obtenção de produtos sob a forma de monocristais;
- Caracterização dos produtos por Espectroscopia da Região do Infravermelho;
- Resolução estrutural dos produtos por Difração de Raios X;
- Determinação do fenômeno SCO por Medidas Magnéticas dos produtos.

2 Materiais e Métodos

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem prévia purificação.

Os dados de raios X de monocristal foram obtidos com um instrumento Bruker D8 Venture utilizando radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) nas temperaturas 150 e 293 K. A coleta e redução de dados foram realizadas utilizando os *softwares* Bruker Instrument Service v4.2.2 e SAINT V8.34⁴⁹. As estruturas cristalinas foram resolvidas pelo método direto utilizando o programa SHELXS e os refinamentos foram realizados utilizando o programa SHELXL baseado nas rotinas de mínimos

quadrados de matrizes completas de F^2 ⁵⁰. A correção por absorção foi realizada utilizando o programa SADABS⁵¹. Todos os átomos, exceto hidrogênio, foram refinados anisotropicamente. Os átomos de hidrogênio foram calculados utilizando o *riding mode*⁵². O programa Mercury foi utilizado para a confecção das figuras da estrutura cristalina.

As medidas magnéticas foram realizadas utilizando um susceptômetro AC PPMS equipado com um dispositivo de amostra vibrante (VSM) e um magnetômetro SQUID, ambos da Quantum Design. As amostras foram colocadas em uma fita de teflon. As contribuições diamagnéticas da amostra e do porta amostra foram consideradas na análise.

Os gráficos da magnetização *versus* campo magnético foram construídos a partir da divisão da magnetização pelo número de mols do composto. Em seguida, os dados foram divididos por 5585 para converter os dados de emu.G/mol para número de magnétons de Bohr multiplicado pelo número de Avogadro ($N_{A\mu_B}$).

Para o gráfico do produto da susceptibilidade magnética molar pela temperatura *versus* a temperatura, multiplicou-se os valores de magnetização pela massa molar do produto, em seguida dividiu-se pelo produto da massa utilizada pelo campo magnético aplicado. Neste gráfico foi necessário adicionar a correção diamagnética (χ_D), pois a contribuição da susceptibilidade magnética total de qualquer composto é dada pela soma das contribuições paramagnética e diamagnética ($\chi = \chi_P + \chi_D$). Após, multiplicou-se a susceptibilidade magnética pela respectiva temperatura. O programa Origin foi utilizado para a confecção da curva teórica do gráfico do produto da susceptibilidade magnética molar pela temperatura *versus* temperatura para os novos compostos obtidos.

O precursor 3-amino-5-(1,1,1-tricloro-metil)-1,2,4-triazol utilizado para as sínteses dos pré-ligantes descritos neste trabalho foi sintetizado previamente pelo grupo de pesquisa liderado pela Prof^a. Sabrina Baptista Ferreira, IQ-UFRJ.

3 Sínteses de Novos Compostos

Ligantes derivados de bases de Schiff vêm sendo muito utilizados na Química de Coordenação visando propriedades de SCO, devido às diversas possibilidades de coordenação dos átomos de nitrogênio ao metal⁵³. Neste contexto, a intenção foi obter novos pré-ligantes derivados do 1,2,4-triazol contendo o grupo imino.

3.1 Síntese do complexo $[Fe(\mu\text{-trz})(MeOH)]_2$ (**Fe_1**)

Foram adicionados 22 μL (2×10^{-4} mols) do salicilaldeído a uma solução contendo 0,030 g (2×10^{-4} mols) do 3-amino-5-(1,1,1-tricloro-metil)-1,2,4-triazol em 4,0 mL metanol (MeOH), formando uma solução amarela clara. Em seguida, adicionou-se 4,0 mL de uma solução metanólica contendo 0,022 g ($6,6 \times 10^{-5}$ mols) de bis(tetrafluoroborato) de ferro(II) hexahidratado, formando uma solução marrom clara. A esta solução, foram adicionados 27 μL ($6,6 \times 10^{-5}$ mols) de trietilamina (NEt_3). A solução passou de marrom clara para marrom intensa. Parte da solução foi guardada na geladeira e parte no freezer. Em ambos os casos monocristais avermelhados foram obtidos após 3 dias. A reação também foi realizada utilizando atmosfera de argônio e o mesmo produto foi obtido.

3.2 Síntese do complexo $[Fe(\mu\text{-trz})(X)]_2$, $X = MeOH$ ou H_2O (**Fe_2**)

Repetiu-se o mesmo procedimento da síntese anterior, porém utilizando o sal perclorato de ferro(II) monohidratado. Foram utilizados 22 μL (2×10^{-4} mols) do salicilaldeído, 0,030 g (2×10^{-4} mols) do 3-amino-5-(1,1,1-tricloro-metil)-1,2,4-triazol, 0,018 g ($6,6 \times 10^{-5}$ mols) do perclorato de ferro(II) monohidratado e 27 μL ($6,6 \times 10^{-5}$ mols) de NEt_3 . Os produtos foram guardados da mesma forma. Obteve-se 0,006 g (21%) do produto sob a forma de monocristais vermelhos, após 4 dias.

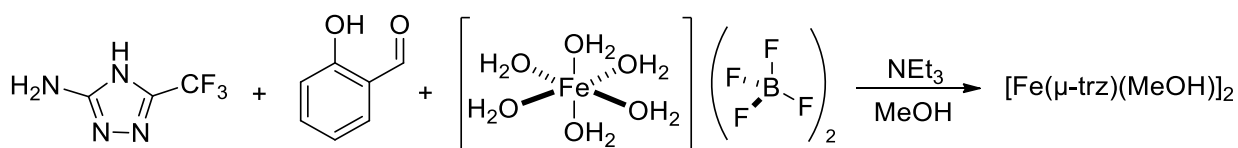
3.3 Síntese do complexo $[Fe(\mu\text{-trz})(H_2O)]_2$ (**Fe_3**)

Repetiu-se o mesmo procedimento da síntese anterior, porém utilizando o sal cloreto férrico hidratado e deixando de usar argônio no sistema reacional. Foram utilizados 22 μL (2×10^{-4} mols) do salicilaldeído, 0,030 g (2×10^{-4} mols) do 3-amino-5-(1,1,1-tricloro-metil)-1,2,4-triazol, 0,011 g ($6,6 \times 10^{-5}$ mols) do cloreto férrico e 27 μL ($6,6 \times 10^{-5}$ mols) da trietilamina. Os produtos foram guardados da mesma forma. Parte do produto foi guardado em geladeira e a outra em congelador. Obteve-se 0,010 g (31%) do produto sob a forma de monocristais escuros, após 3 dias.

4 Resultados e Discussão

4.1 Resultados experimentais do complexo $[Fe(\mu\text{-trz})(MeOH)]_2$

O esquema da reação entre o bis-(tetrafluoroborato) de ferro(II) hexahidratado, o salicilaldeído e o 3-amino-5-(1,1,1-tricloro-metil)-1,2,4-triazol, está ilustrado abaixo (Esquema 2). A reação foi realizada aberta ao ar e sob atmosfera de argônio, porém não houve diferença nos produtos obtidos. Em ambos os casos ocorreu a oxidação do ferro(II) para ferro(III) *in situ*.



Esquema 2. Representação da reação entre o 3-amino-5-(1,1,1-tricloro-metil)-1,2,4-triazol, salicilaldeído e o sal de ferro(II).

Monocristais vermelhos escuros com faces bem definidas foram observados. Foram realizadas medidas de difração de raios X a 150 K, pois à temperatura

ambiente os monocristais após alguns minutos deixam de difratar. A estrutura cristalina consiste em um dímero de ferro(III) ligado por ponte alcóxido. O ligante tetradentado (trz), o qual foi formado pela reação entre duas moléculas de salicilaldeído com o 3-amino-5-(1,1,1-tricloro-metil)-1,2,4-triazol e que está ilustrado na Figura 15(a), coordena-se aos íon de ferro através dos 3 oxigênios do ligante trz e pelo nitrogênio do grupo imino, com as duas unidades volumosas do ligante trz voltadas espacialmente para o mesmo lado do dímero. A cela unitária é composta por quatro dímeros equivalentes quimicamente, mas sendo dois deles distintos do ponto de vista cristalográfico. Na Tabela 2 estão mostrados os comprimentos de ligação metal-ligante da estrutura do produto **Fe_1**. Os ângulos de ligação estão mostrados nos anexos.

Tabela 2. Comprimentos de ligação (Å) do produto **Fe_1**.

Fe_1			
Fe(1)-O(1)	1,877(12)	Fe(3)-O(5)	1,887(11)
Fe(1)-O(3)	1,902(10)	Fe(3)-O(6)	1,915(12)
Fe(1)-O(8)	2,007(10)	Fe(3)-O(7)	2,012(10)
Fe(1)-O(2)	2,032(10)	Fe(3)-O(2)	1,998(10)
Fe(1)-O(4)	2,056(10)	Fe(3)-N(4)	2,142(13)
Fe(1)-N(7)	2,202(13)	Fe(3)-O(8)	2,038(10)
Fe(2)-O(25)	1,860(12)	Fe(4)-O(11)	1,913(11)
Fe(2)-O(15)	1,924(10)	Fe(4)-O(10)	1,931(12)
Fe(2)-O(12)	1,995(11)	Fe(4)-O(13)	1,994(12)
Fe(2)-O(13)	2,026(11)	Fe(4)-O(12)	2,056(11)
Fe(2)-O(14)	2,075(12)	Fe(4)-O(9)	2,116(12)
Fe(2)-N(12)	2,213(13)	Fe(4)-N(16)	2,238(14)

Os íons de ferro(III) possuem número de coordenação igual a 6, coordenados por 5 átomos de oxigênio, sendo um deles de uma molécula de MeOH. Os demais átomos que completam a esfera de coordenação são pertencentes ao ligante tetradentado, sendo um dos átomos o nitrogênio do grupo imino, em conformidade com a Figura 15(b). Os comprimentos e ângulos de ligação diferem entre si, levando a uma geometria octaédrica distorcida. O átomo de oxigênio do grupo alcóxido está ligado em ponte μ_2 -O entre dois íons de ferro(III). A unidade assimétrica do produto **Fe_1** é composta de duas moléculas - Figura 15(c).

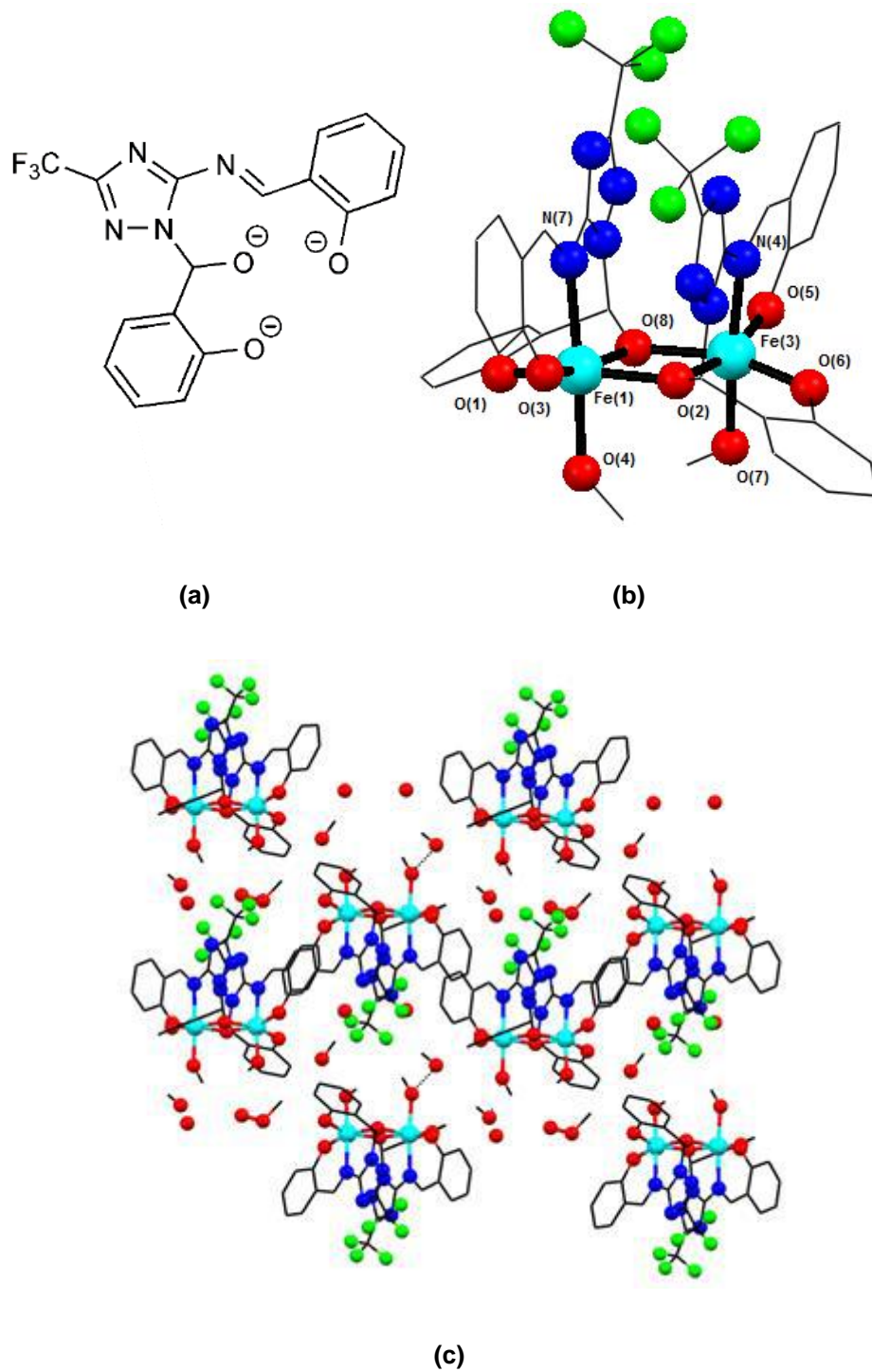


Figura 15. (a) Representação da estrutura do ligante tetradentado (trz) gerado *in situ*; (b) Estrutura cristalina do complexo $[\text{Fe}(\mu\text{-trz})(\text{MeOH})]_2$. A estrutura contém duas moléculas equivalentes, mas independentes cristalograficamente por cela unitária, porém apenas uma está sendo mostrada para facilitar a visualização. Os átomos de hidrogênio e as moléculas do solvente de cristalização foram omitidos para maior clareza; (c) Empacotamento cristalino, evidenciando interações intermoleculares (linha pontilhada).

A presença do íon de ferro no meio reacional teve grande importância. Devido à sua carga positiva, este pode atuar com direcionador para a aproximação dos precursores levando à formação de ligantes diferentes dos obtidos normalmente via reações orgânicas convencionais, isto é, ele atua como molde para reações que ocorrem no ligante. Este efeito é bem conhecido na Química de Coordenação, denominado efeito *template*. A reação também foi realizada na ausência de íons de ferro, mas o produto obtido foi outra base de Schiff (Figura 16), formada pela condensação de apenas uma molécula do salicilaldeído com uma molécula do derivado do 1,2,4-triazol.

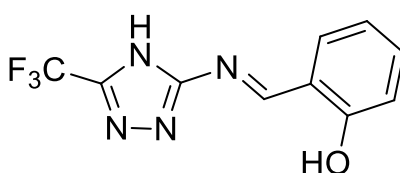


Figura 16. Representação da estrutura da base de Schiff.

Os dois íons de ferro(III) no dímero distam de 3,234 e 3,223 Å (para cada unidade distinta) e os pares de ângulos alcóxido formados pela ligação em ponte entre estes íons de ferro(III) são iguais a 107°, 105° e 106°, 106°, para cada uma das moléculas da unidade assimétrica respectivamente. A menor distância entre os íons de ferro(III) pertencentes a moléculas distintas é de 7,347 Å. Os átomos de ferro de unidades diferentes do produto **Fe_1** estão muito afastados (cerca de mais que 7 Å), logo as interações magnéticas intermoleculares são desprezíveis. Duas das quatro moléculas que compõem a célula unitária são geradas pela operação de simetria inversão.

A partir do empacotamento cristalino ilustrado na Figura 15(c), pode-se notar que há tantas moléculas de MeOH quanto de H₂O na estrutura cristalina do produto **Fe_1**. São evidenciadas algumas interações entre os oxigênios de moléculas de MeOH de cristalização e de coordenação na Figura 15(c), cujas distâncias são 2,570 Å (para o par de oxigênios localizados com MeOH coordenado na orientação axial superior da estrutura do dímero). Essas ligações de hidrogênio estabilizam o retículo cristalino, devido à grande proximidade entre o MeOH de cristalização e o de

coordenação. Outras interações (O-H...F, O-H...N) também existem, porém não são mostradas na Figura 15(c).

Para a investigação das propriedades magnéticas, foram realizadas as medidas magnéticas e os resultados experimentais estão mostrados na Figura 17.

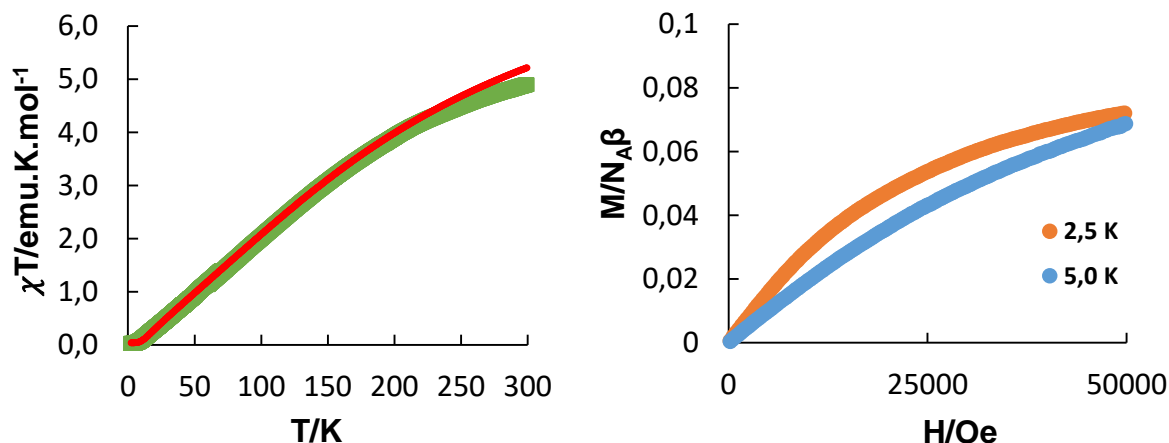


Figura 17. Produto da susceptibilidade magnética molar pela temperatura (χT) em função da temperatura (à esquerda) e magnetização em função do campo magnético aplicado à temperatura constante (à direita), ambos para **Fe_1**. A linha vermelha representa o melhor ajuste obtido com os parâmetros descritos no texto.

A dependência da temperatura com χT para o composto **Fe_1** é mostrada na Figura 17. Interações antiferromagnéticas fortes já são eficazes à temperatura ambiente, uma vez que o valor experimental para χT a 300 K é $4,9 \text{ emu.K.mol}^{-1}$, abaixo do valor teórico esperado para dois íons de ferro(III) que não interagem ($S = 5/2$), com $g = 2$ ($8,75 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ - Tabela 1). Com o resfriamento, os valores de χT decrescem continuamente até $0,03 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ a 2,18 K, indicando um estado fundamental singleto ($S = 0$). Por haver apenas este acoplamento antiferromagnético e não haver uma variação abrupta no gráfico χT versus T (ao invés, observa-se uma variação suave), diz-se que para o produto **Fe_1** não há indícios do fenômeno de SCO. Com o intuito de se determinar a constante de acoplamento, os dados foram ajustados segundo um modelo de dímero magnético. O Hamiltoniano utilizado no ajuste está descrito na Equação 7:

$$H = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (7)$$

onde H é o hamiltoniano do sistema, J é a constante de acoplamento magnético e S_1 e S_2 são iguais a $5/2$. A Equação 8 descreve a função do produto entre a susceptibilidade e a temperatura para um dímero homonuclear⁴⁸:

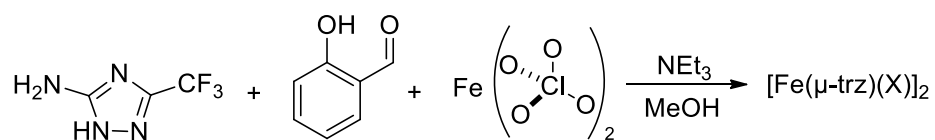
$$\chi T = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k_B} \frac{[e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x} + 55e^{15x}]}{[1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x} + 11e^{15x}]} (1 - \rho) + \rho \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_B} S(S + 1) \quad (8)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética, T é a temperatura, N é o número de Avogadro, g é o fator de Landé, μ_B é o magnéton de Bohr, k_B é a constante de Boltzmann, ρ é impureza paramagnética e $x = J/k_B T$.

O melhor ajuste obtido (Figura 17) utilizando a Equação 8 resultou em $J = -31 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,0$ (fixo) e $\rho = 0,01$.

4.2 Resultados experimentais do complexo $[Fe(\mu\text{-trz})(X)]_2$, $X = \text{MeOH}$ ou H_2O

O esquema da reação entre o perclorato de ferro(II) monohidratado, o salicilaldeído e o 3-amino-5-(1,1,1-tricloro-metil)-1,2,4-triazol, está ilustrado abaixo (Esquema 3). A reação foi também realizada aberta ao ar e sob atmosfera de argônio, porém os produtos obtidos sob atmosfera normal geraram melhores cristais. Em ambos os casos ocorreu a oxidação do ferro(II) para ferro(III).



Esquema 3. Representação da reação entre o 3-amino-5-(1,1,1-tricloro-metil)-1,2,4-triazol, salicilaldeído e o sal de ferro(II).

Após 4 dias de cristalização do produto (fechado) em geladeira, monocristais vermelhos com faces bem definidas foram observados. Foram realizadas medidas de difração de raios X a 150 K e a temperatura ambiente, porém em ambas as temperaturas, o cristal não apresentou padrão de difração aceitável, devido ao aparecimento de uma figura de difração com máximos de interferência, característico

de cristais geminados, causado pela cristalização geminada. A geminação foi observada em vários cristais. Os parâmetros de cela unitária obtidos para o produto **Fe_2** foram distintos dos obtidos para **Fe_1**, indicando que eles não possuem a mesma estrutura cristalina. Novos ensaios de cristalização serão realizados em um trabalho futuro buscando a obtenção de monocristais com menor grau de geminação.

Apesar de não ter sido possível realizar a determinação experimental da estrutura cristalina do produto **Fe_2**, realizaram-se estudos de espectroscopia de absorção na região do Infravermelho dos produtos **Fe_1** e **Fe_2**. A Figura 18 mostra a comparação entre os espectros das duas amostras.

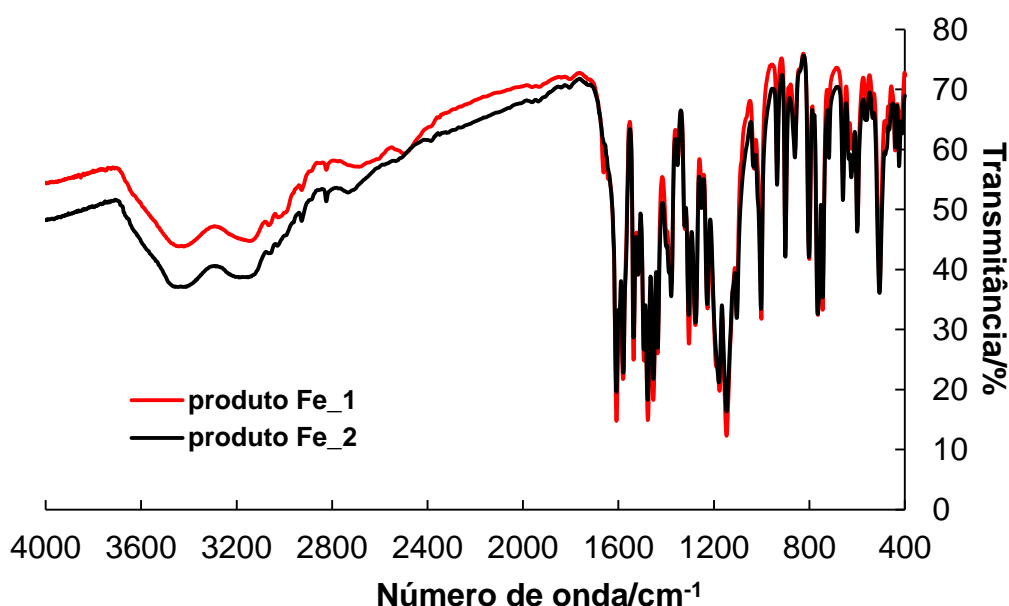


Figura 18. Comparação entre os espectros de absorção na região do Infravermelho dos produtos **Fe_1** e **Fe_2** em pastilha de KBr.

A sobreposição dos espectros e o fato da intensidade relativa ser praticamente idêntica nas duas amostras, são bons indicativos de que a estrutura da unidade molecular nos dois casos deve ser praticamente a mesma. Portanto, o complexo **Fe_2** também deve se tratar de um dímero, coordenado pelo mesmo ligante tetradentado presente em **Fe_1**. As duas bandas em 3200-3500 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial da ligação O-H (MeOH ou H_2O); as bandas na região de 1600 cm^{-1} correspondem à deformação axial da ligação C=N do grupo imino e as bandas em 1100-1200 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial do grupo CF_3 . O que

não se pode garantir é se a molécula do produto **Fe_2** que está coordenada na orientação axial inferior da estrutura é uma molécula do solvente (MeOH) ou H₂O.

Com base na estrutura parcialmente conhecida, realizou-se a medida da magnetização do **Fe_2**. A dependência da temperatura com χT para o composto **Fe_2** é mostrado na Figura 19. A temperatura ambiente, 300 K, o valor experimental de χT é 5,1 emu.K.mol⁻¹. Este valor é menor que o valor teórico de 8,75 emu.K.mol⁻¹. Com o resfriamento, os valores de χT decrescem continuamente até 0,25 emu.K.mol⁻¹ a 1,8 K, indicando um estado fundamental singlete (S = 0) - interação antiferromagnética.

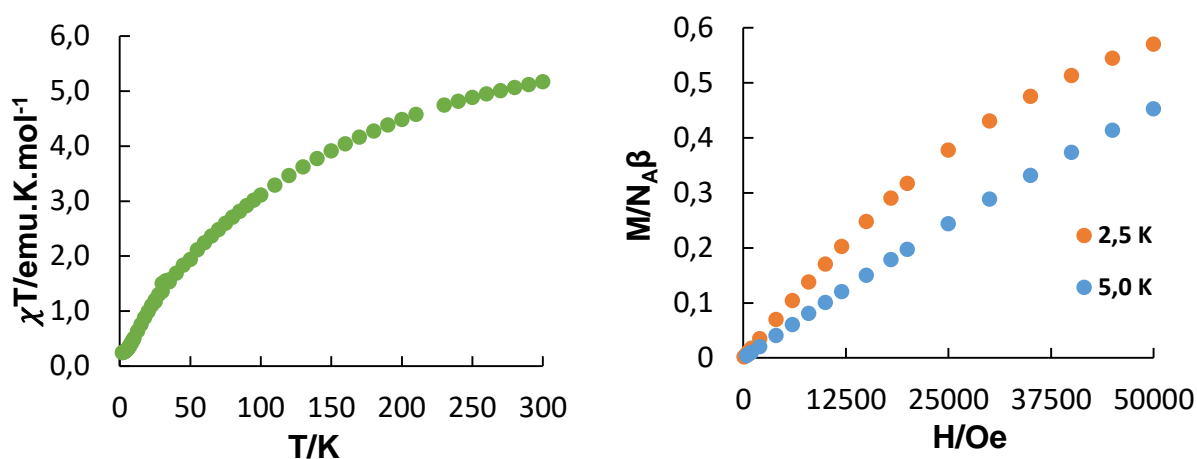
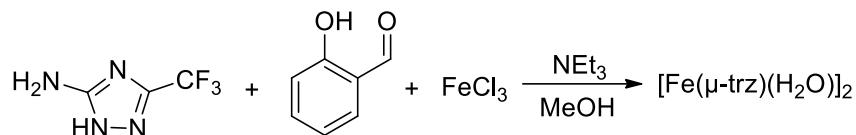


Figura 19. Produto da susceptibilidade magnética molar pela temperatura (χT) em função da temperatura (à esquerda) e magnetização em função campo magnético aplicado à temperatura constante (à direita), ambos para **Fe_2**.

Assim como observado para **Fe_1**, não há indicativos do fenômeno de SCO para **Fe_2**. Tentativas foram feitas para ajustar os dados com o modelo de dímero magnético (Equação 8), porém os resultados não foram satisfatórios.

4.3 Resultados experimentais do complexo $[Fe(\mu\text{-trz})(H_2O)]_2$

O esquema da reação entre o cloreto de ferro(III), o salicilaldeído e o 3-amino-5-(1,1,1-tricloro-metil)-1,2,4-triazol, está ilustrado abaixo (Esquema 4). A reação foi realizada apenas em atmosfera normal.



Esquema 4. Representação da reação entre o 3-amino-5-(1,1,1-tricloro-metil)-1,2,4-triazol, salicilaldeído e o sal de ferro(III).

Visto que foi observado a oxidação de ferro(II) para ferro(III) no meio reacional para ambas as reações anteriores, optou-se por partir de um sal de ferro(III), cloreto férrico, para observar se há alguma diferença na estrutura cristalina do produto.

Após 3 dias de cristalização, os produtos (abertos) de reação, em geladeira e congelador, geraram cristais vermelho escuro (em sua maioria). Foram realizadas medidas de difração de raios X a 150 K. A estrutura cristalina do produto **Fe_3** foi determinada, sendo semelhante à do produto **Fe_1** (dímero coordenado pelo ligante tetradentado).

A Figura 20 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho do composto **Fe_3**.

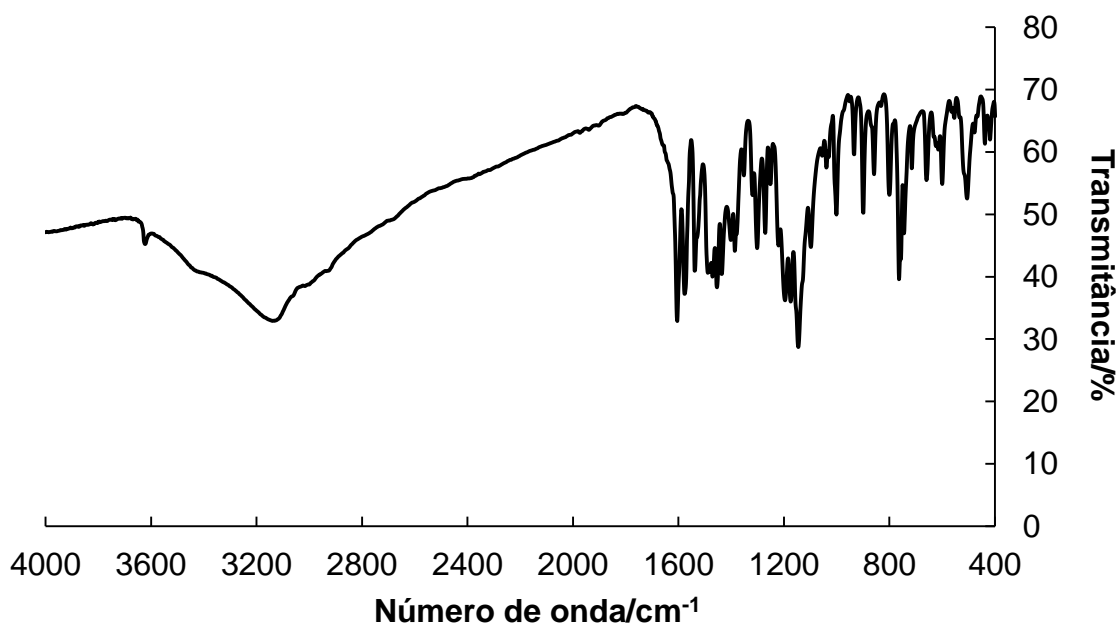


Figura 20. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto **Fe_3** em pastilha de KBr.

A banda na região de 3200-3500 cm^{-1} é equivalente à deformação axial da ligação O-H da água no produto **Fe_3**. Já as bandas na região de 1600 cm^{-1} que correspondem à deformação axial da ligação C=N do grupo imino e as bandas em 1100-1200 cm^{-1} atribuídas à deformação axial do grupo CF_3 são também observadas. De fato, a comparação entre os espectros de IV de **Fe_1** e **Fe_3** não possuem todas as bandas nas mesmas posições e não mostram a mesma intensidade relativa (sobreposição não mostrada), indicando que muito possivelmente as estruturas das moléculas destes produtos são distintas.

Tabela 3. Comprimentos de ligação (Å) do produto **Fe_3**.

Fe_3			
Fe(1)-O(7)	1,91(2)	Fe(2)-O(3)	1,868(19)
Fe(1)-O(5)	1,929(19)	Fe(2)-O(8)	1,90(2)
Fe(1)-O(4)	2,010(17)	Fe(2)-O(6)	2,013(16)
Fe(1)-O(6)	2,043(18)	Fe(2)-O(1)	2,030(18)
Fe(1)-O(2)	2,045(17)	Fe(2)-O(4)	2,090(18)
Fe(1)-N(6)	2,22(4)	Fe(2)-N(1)	2,27(2)

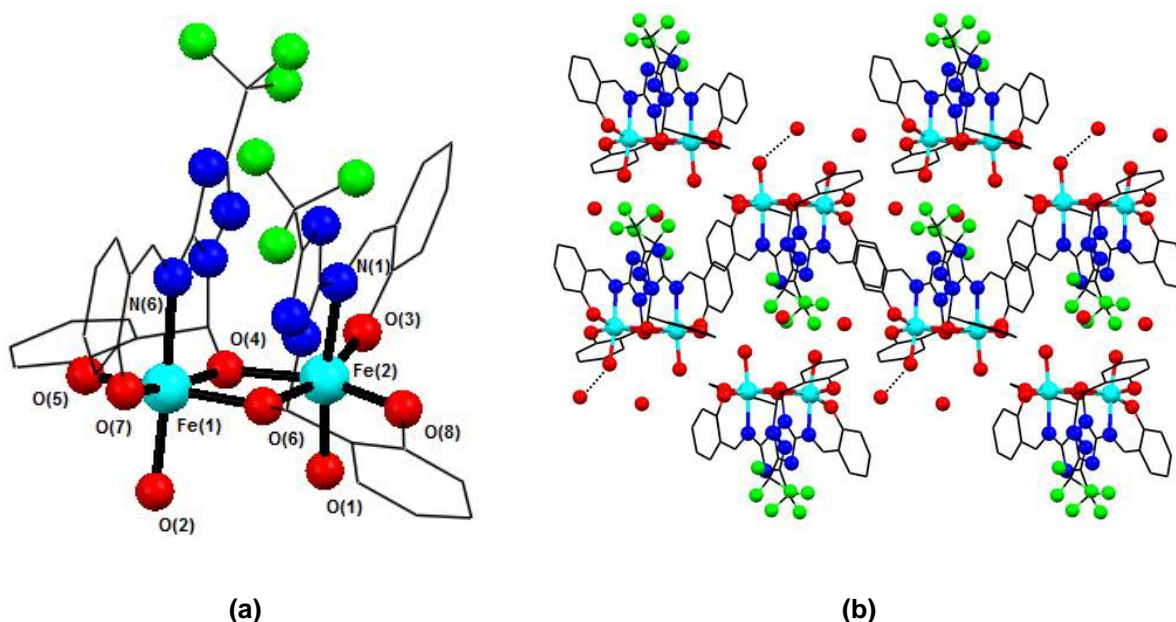


Figura 21. (a) Unidade assimétrica do complexo $[\text{Fe}(\mu\text{-trz})(\text{H}_2\text{O})]_2$. Os átomos de hidrogênio e as moléculas do solvente de cristalização foram omitidos para maior clareza; (b) Empacotamento cristalino, evidenciando os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio (linha pontilhada).

Na Tabela 3 estão mostrados os comprimentos de ligação da estrutura do produto **Fe_3**. Os ângulos de ligação estão mostrados nos anexos. A estrutura cristalina consiste em um dímero de ferro(III) ligado por ponte alcóxido. O ligante tetradentado (trz) gerado *in situ* está coordenado também aos íons de ferro através dos 3 oxigênios do ligante trz (mais 1 oxigênio da outra unidade trz) e pelo nitrogênio do grupo imino, com as duas unidades volumosas do ligante trz voltadas espacialmente para o mesmo lado do dímero. A cela unitária é composta apenas por duas unidades de dímero idênticas do ponto de vista cristalográfico. Assim como observado para **Fe_1**, os íons de ferro(III) possuem número de coordenação igual a 6, sendo coordenado a 4 oxigênios e 1 nitrogênio pertencentes ao ligante trz. A esfera de coordenação é completada por uma molécula de água.

Os comprimentos e ângulos de ligação diferem entre si, levando à formação de uma geometria octaédrica distorcida. O átomo de oxigênio do grupo alcóxido está ligado em ponte μ_2 -O entre dois íons de ferro(III). A unidade dimérica do produto **Fe_3** é mostrada na Figura 21(a). Os dois íons de ferro(III) distam 3,234 Å entre si. O par de ângulos alcóxido formado pela ligação em ponte entre estes íons de ferro(III) é igual a 104° e 106°. A menor distância entre um íon de ferro(III) de uma unidade e outro íon de ferro(III) de outra unidade é 4,926 Å. Isso pode resultar em uma interação magnética entre eles.

Diferente do produto **Fe_1**, cada íon de ferro(III) do dímero do produto **Fe_3** está coordenado a uma molécula de H₂O, ao invés de uma molécula de MeOH, entretanto as unidades diméricas são muito parecidas. Em contrapartida, o produto **Fe_1** possui quatro dímeros por cela unitária, ao passo que o produto **Fe_3** possui duas unidades. Este fato influencia no empacotamento cristalino como um todo, refletindo nas distâncias entre íons de ferro(III) de unidades diméricas serem muito diferentes, como anteriormente apresentado. Na Figura 21(b) é possível notar que o empacotamento cristalino do produto **Fe_3** possui apenas H₂O como solvente de cristalização.

Assim como foi apresentado para o composto **Fe_1**, a Figura 21(b) mostra algumas interações entre os oxigênios de moléculas de H₂O de cristalização e de coordenação na Figura 21(b), cujas distâncias são iguais a 2,716 Å (para o par de oxigênios localizados com H₂O coordenado na orientação axial superior da estrutura

do dímero) e 2,632 Å (para o análogo inferior). Essas ligações de hidrogênio também estabilizam o retículo cristalino, devido à grande proximidade entre a H₂O de cristalização e a de coordenação. Outras interações (O-H...F, O-H...N) também existem, porém não são mostradas na Figura 21(b).

O fato de se ter partido de um sal de ferro(II), em detrimento de um sal de ferro(III), não influenciou na maneira que o ligante é gerado *in situ*, nem na forma de coordenação, tão pouco no estado de oxidação final do átomo de ferro.

Do mesmo modo que os outros dois complexos, realizaram-se medidas magnéticas, mostradas na Figura 22.

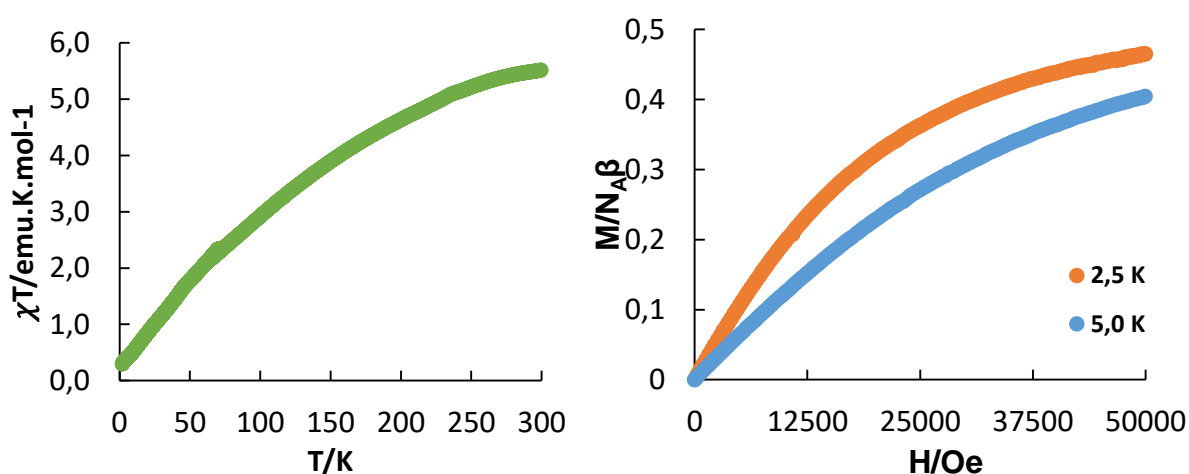


Figura 22. Produto da susceptibilidade magnética molar pela temperatura (χT) em função da temperatura (à esquerda) e magnetização em função campo magnético aplicado à temperatura constante (à direita), ambos para **Fe_3**.

A dependência da temperatura com χT para o composto **Fe_3** é mostrado na Figura 22. Interações antiferromagnéticas fortes são observadas, uma vez que o valor experimental para χT a 300 K é 5,5 emu.K.mol^{-1} , menor que o valor teórico esperado de 8,75 emu.K.mol^{-1} . Com o resfriamento, os valores de χT decrescem continuamente até 0,29 emu.K.mol^{-1} a 2,0 K, indicando um estado fundamental singlete ($S = 0$). Tentativas foram feitas para ajustar o modelo de dímero magnético (Equação 8), porém os resultados não foram satisfatórios devido à complexidade da interação entre os átomos de ferro(III) pertencentes às unidades diméricas distintas. Além disso, não há indicativo de SCO pelos motivos já mencionados.

5 Conclusões

A partir da revisão bibliográfica sobre *spin crossover* (SCO), foi possível aprofundar os conhecimentos de Química de Coordenação, além de assimilar aplicações também do magnetismo (física) vistos na graduação. Com esta monografia, foi possível exercitar e fixar conceitos fundamentais de Termodinâmica Clássica, Espectroscopia e Sínteses Orgânica e Inorgânica, sustentando o fato deste tema ser totalmente interdisciplinar e factível de ser estudado com as bases teóricas e experimentais obtidas na graduação.

Em relação à parte experimental do trabalho, notou-se que a presença do ferro favorece a síntese do ligante com estrutura formada por duas moléculas de salicilaldeído condensadas ao derivado do triazol - efeito *template*.

As condições ótimas de cristalização dos produtos foram 3 ~ 4 dias sob baixa temperatura ~ -5 °C. A reação e cristalização sob atmosfera de argônio foi testada para observar variações na cristalização, porém não houve diferença nos produtos obtidos e na qualidade dos cristais.

Através dos espectros de absorção na região do infravermelho, concluiu-se que as estruturas moleculares dos complexos **Fe_1** e **Fe_2** são praticamente iguais, porém nada pode-se afirmar sobre o empacotamento cristalino do complexo **Fe_2**. Percebeu-se que todas as condições experimentais conduzem o ferro ao estado de oxidação 3+, apesar de se adicionar atmosfera de argônio e se partir de sais de ferro(II).

A estrutura cristalina dos produtos **Fe_1** e **Fe_3** foram determinadas e as medidas magnéticas realizadas para os três produtos e todos mostram interações antiferromagnéticas intramoleculares predominantes.

Referências

- (1) Magri, D. C.; Brown, G. J.; McClean, G. D.; de Silva, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4950-4951.
- (2) Kudernac, T.; Ruangsupapichat, N.; Parschau, M.; Maciá, B.; Katsonis, N.; Harutyunyan, S. R.; Ernst, K. H.; Feringa, B. L. *Nature* **2011**, *479*, 208-211.
- (3) I. Ratera, J. Veciana. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 303-349.
- (4) Gütlich, P.; Goodwin, H. A. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Springer, **2004**, Berlin.
- (5) Djukic, B.; Lemaire, M. T. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10489-10491.
- (6) Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342-391.
- (7) Garcia, Y.; Gütlich, P. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 49-62.
- (8) Van Koningsbruggen, P. J.; Maeda, Y.; Oshio, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 259-324.
- (9) Goodwin, H. A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 59-90.
- (10) (a) Goodwin, H. A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 23-47; (b) Reinen D.; Friebe C.; Propach V. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *408*, 187-204.
- (11) Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C. *Dalton Trans.* **2005**, 2062-2079.
- (12) Cambi, L.; Malatesta, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1937**, *70*, 2067-2078.
- (13) Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Ross, I. G.; White, A. H. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1964**, *280*, 235-257.
- (14) König, E. *Coord. Chem. Rev.* **1968**, *3*, 471-495.
- (15) van Koningsbruggen, P. J.; Maeda, Y.; Oshio, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 259-324.
- (16) Murray, K. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3101-3121.
- (17) Larionov, S. V. *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, *34*, 237-250.

- (18) Krüger, H. J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2450-2459.
- (19) Weber, B.; Jäger, E. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 465-477.
- (20) Rao, C. N. R.; Seikh, M. M.; Narayana, C. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 1-21.
- (21) Goodwin, H. A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 23-48.
- (22) Garcia, Y.; Gütlich, P. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 48-62.
- (23) Thies, S.; Bornholdt, C.; Köhler, F.; Sönnichsen, F. D.; Näther, C.; Tuczek, F.; Herges, R. *Chem.–Eur. J.* **2010**, 16, 10074-10083.
- (24) Venkataramani, S.; Jana, U.; Dommaschk, M.; Sönnichsen, F. D.; Tuczek, F.; Herges, R. *Science* **2011**, 331, 445-448.
- (25) Schläfer, H. L.; Gliemann, G. *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*; Akademische Verlagsgesellschaft: Wiesbaden, Germany, **1980**.
- (26) Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Inorganic Chemistry*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, Melbourne, Tokyo, **1994**.
- (27) Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024-2054.
- (28) Gütlich, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 15-43.
- (29) Boinnard, D.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Savariault, J. M.; Varret, F.; Tuchagues, J. P. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 271-281.
- (30) Bousseksou, A.; Salmon, L.; Varret, F.; Tuchagues, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 282, 209-214.
- (31) Weber, B.; Kaps, E.; Weigand, J.; Carbonera, C.; Letard, J. F.; Achterhold, K.; Parak, F. G. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 487-496.
- (32) Klingele, J.; Kaase, D.; Hilgert, J.; Steinfeld, G.; Klingele, M. H.; Lach, J. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4495-4507.
- (33) König, E.; Ritter, G.; Kulshreshtha, S. K.; Waigel, L.; Sacconi, L. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1241-1246.
- (34) Madeja, K.; König, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 377-385.

- (35) Baker, W. A., Jr.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184-1188.
- (36) Wiehl, L. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1993**, *49*, 289-303.
- (37) Ozarowski, A.; McGarvey, B. R.; Sarkar, A. B.; Drake, J. E. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 628-635.
- (38) Halcrow, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119-4142.
- (39) Kröber, J.; Codjovi, E.; Kahn, O.; Grolière, F.; Jay, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810-9811.
- (40) (a) Martin, J. P.; Zarembowitch, J.; Dworkin, A.; Haasnoot, J. G.; Codjovi, E. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2617-2623; (b) Martin, J. P.; Zarembowitch, J.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Haasnoot, J. G.; Varret, F. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6325-6333.
- (41) (a) van Koningsbruggen, P. J.; Garcia, Y.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Kahn, O.; Linares, J.; Codjovi, E.; Varret, F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 466-471; (b) Grunert, C. M.; Schweifer, J.; Weinberger, P.; Linert, W.; Mereiter, K.; Hilsher, G.; Müller, M.; Wiesinger, G.; van Koningsbruggen, P. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 155-165.
- (42) Liu, Y.; Huo, J. Z.; Liu, Y. Y.; Su, X. M.; Guo, J. H.; Ding, B.; Wang, X. G.; Xia, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2422-2428.
- (43) (a) Gaspar, A. B.; Seredyuk, M.; Ksenofontov, V.; Reiman, S.; Rentschler, E.; Gütlich, P. *Proceeding of ICMM*, Tsukuba, Japan, **2004**; (b) Nandasiri, M. I.; Jambovane, S. R.; McGrail, B. P.; Schaef, H. T.; Nune, S. K. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *311*, 38-52.
- (44) Bousseksou, A.; Molnár, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313-3335.
- (45) Southon, P. D.; Liu, L.; Felows, E. A.; Price, D. J.; Halder, G. J.; Chapman, K. W.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Létard, J.F.; Kepert, C. J. *Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10998-11009.
- (46) Bronisz, R. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6733-6739.

- (47) Carlin, R. L.; van Duyneveldt, A. J. *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*; Springer: New York, **1977**.
- (48) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley-VCH: New York, **1993**; pp 53 ff.
- (49) Bruker SAINT v8.34A. Bruker AXS Inc., **2013**, Madison, Wisconsin, USA.
- (50) Sheldrick, G.M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- (51) Bruker SADABS, Bruker AXS Inc., **2014**, Madison, Wisconsin, USA.
- (52) Johnson, C. K. *Crystallographic Computing*, F. R. Ahmed, **1970**, Copenhagen, Munksgaard.
- (53) Weber B.; Jäger, E. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *4*, 465-477.

Anexos

Ângulos de ligação (°) do produto Fe_1

Fe_1			
O(1)-Fe(1)-O(3)	102,5(5)	C(060)-O(2)-Fe(3)	121,9(9)
O(1)-Fe(1)-O(8)	91,2(4)	C(060)-O(2)-Fe(1)	127,4(9)
O(3)-Fe(1)-O(8)	162,7(5)	Fe(3)-O(2)-Fe(1)	106,2(5)
O(1)-Fe(1)-O(2)	161,1(5)	C(044)-O(12)-Fe(2)	121,3(9)
O(3)-Fe(1)-O(2)	94,3(4)	C(044)-O(12)-Fe(4)	127,0(9)
O(8)-Fe(1)-O(2)	74,0(4)	Fe(2)-O(12)-Fe(4)	105,9(5)
O(1)-Fe(1)-O(4)	86,0(5)	C(105)-O(4)-Fe(1)	126,2(11)
O(3)-Fe(1)-O(4)	94,6(4)	Fe(1)-O(4)-H(1)	134(9)
O(8)-Fe(1)-O(4)	96,8(4)	C(094)-O(15)-Fe(2)	129,1(10)
O(2)-Fe(1)-O(4)	84,2(4)	C(202)-O(3)-Fe(1)	136,8(10)
O(1)-Fe(1)-N(7)	90,3(5)	C(095)-O(11)-Fe(4)	136,3(10)
O(3)-Fe(1)-N(7)	86,1(4)	C(081)-N(7)-Fe(1)	122,4(9)
O(8)-Fe(1)-N(7)	83,3(4)	C(123)-N(7)-Fe(1)	122,5(10)
O(2)-Fe(1)-N(7)	99,3(4)	C(678)-O(25)-Fe(2)	136,9(12)
O(4)-Fe(1)-N(7)	176,3(5)	C(093)-O(10)-Fe(4)	127,9(11)
O(25)-Fe(2)-O(15)	102,8(5)	C(074)-N(4)-Fe(3)	127,2(12)
O(25)-Fe(2)-O(12)	164,1(5)	C(111)-N(4)-Fe(3)	120,5(9)
O(15)-Fe(2)-O(12)	90,1(5)	C(030)-O(8)-Fe(1)	122,0(9)
O(25)-Fe(2)-O(13)	95,2(5)	C(030)-O(8)-Fe(3)	127,1(9)
O(15)-Fe(2)-O(13)	160,0(5)	Fe(1)-O(8)-Fe(3)	105,7(5)
O(12)-Fe(2)-O(13)	73,8(5)	Fe(4)-O(13)-Fe(2)	107,1(5)
O(25)-Fe(2)-O(14)	91,1(5)	C(058)-O(14)-Fe(2)	127,1(11)
O(15)-Fe(2)-O(14)	86,8(5)	C(126)-N(16)-Fe(4)	125,7(11)
O(12)-Fe(2)-O(14)	99,0(5)	C(106)-N(16)-Fe(4)	121,7(11)
O(13)-Fe(2)-O(14)	84,2(5)	O(5)-Fe(3)-O(6)	104,3(5)
O(25)-Fe(2)-N(12)	85,0(6)	O(5)-Fe(3)-O(2)	163,2(5)
O(15)-Fe(2)-N(12)	91,6(5)	O(6)-Fe(3)-O(2)	89,3(4)
O(12)-Fe(2)-N(12)	85,3(5)	O(5)-Fe(3)-O(7)	94,7(5)
O(13)-Fe(2)-N(12)	98,6(5)	O(6)-Fe(3)-O(7)	84,8(5)
O(14)-Fe(2)-N(12)	175,4(6)	O(2)-Fe(3)-O(7)	96,5(4)
O(11)-Fe(4)-O(10)	104,5(5)	O(5)-Fe(3)-O(8)	94,3(5)
O(11)-Fe(4)-O(13)	162,5(5)	O(6)-Fe(3)-O(8)	159,7(4)
O(10)-Fe(4)-O(13)	89,8(5)	O(2)-Fe(3)-O(8)	74,1(4)
O(11)-Fe(4)-O(12)	94,5(5)	O(7)-Fe(3)-O(8)	85,7(4)
O(10)-Fe(4)-O(12)	159,4(5)	O(5)-Fe(3)-N(4)	84,4(5)
O(13)-Fe(4)-O(12)	73,1(4)	O(6)-Fe(3)-N(4)	90,8(5)
O(11)-Fe(4)-O(9)	92,0(5)	O(2)-Fe(3)-N(4)	85,6(4)
O(10)-Fe(4)-O(9)	87,8(5)	O(7)-Fe(3)-N(4)	175,1(5)
O(13)-Fe(4)-O(9)	98,8(5)	O(8)-Fe(3)-N(4)	99,2(5)
O(12)-Fe(4)-O(9)	83,7(5)	C(124)-O(9)-Fe(4)	126,3(12)
O(11)-Fe(4)-N(16)	86,9(5)	C(156)-O(7)-Fe(3)	124,7(10)
O(10)-Fe(4)-N(16)	89,6(5)	C(820)-O(6)-Fe(3)	130,0(10)

O(13)-Fe(4)-N(16)	83,1(5)	C(102)-O(5)-Fe(3)	136,2(11)
O(12)-Fe(4)-N(16)	99,3(5)	C(824)-N(12)-Fe(2)	128,5(15)
O(9)-Fe(4)-N(16)	176,8(6)	C(136)-N(12)-Fe(2)	118,5(11)
C(049)-O(1)-Fe(1)	129,0(10)		

Ângulos de ligação (°) do produto **Fe_3**

Fe_3			
O(7)-Fe(1)-O(5)	99,4(8)	O(8)-Fe(2)-O(4)	163,3(9)
O(7)-Fe(1)-O(4)	165,9(8)	O(6)-Fe(2)-O(4)	74,3(7)
O(5)-Fe(1)-O(4)	90,3(9)	O(1)-Fe(2)-O(4)	85,2(6)
O(7)-Fe(1)-O(6)	95,7(7)	O(3)-Fe(2)-N(1)	87,0(14)
O(5)-Fe(1)-O(6)	164,7(8)	O(8)-Fe(2)-N(1)	84,0(7)
O(4)-Fe(1)-O(6)	75,4(7)	O(6)-Fe(2)-N(1)	83,7(14)
O(7)-Fe(1)-O(2)	90,9(7)	O(1)-Fe(2)-N(1)	172,0(7)
O(5)-Fe(1)-O(2)	89,4(6)	O(4)-Fe(2)-N(1)	102,7(7)
O(4)-Fe(1)-O(2)	99,5(7)	C(987)-O(4)-Fe(1)	124,1(17)
O(6)-Fe(1)-O(2)	87,7(6)	C(987)-O(4)-Fe(2)	123,3(19)
O(7)-Fe(1)-N(6)	82,8(15)	Fe(1)-O(4)-Fe(2)	104,1(9)
O(5)-Fe(1)-N(6)	91,6(8)	C(60)-N(1)-Fe(2)	119(2)
O(4)-Fe(1)-N(6)	86,8(14)	C(9)-N(1)-Fe(2)	117(3)
O(6)-Fe(1)-N(6)	92,9(8)	C(36)-O(8)-Fe(2)	126(2)
O(2)-Fe(1)-N(6)	173,6(14)	C(11A)-O(6)-Fe(2)	122,0(14)
O(3)-Fe(2)-O(8)	102,5(9)	C(11A)-O(6)-Fe(1)	128,3(15)
O(3)-Fe(2)-O(6)	162,3(8)	Fe(2)-O(6)-Fe(1)	105,7(9)
O(8)-Fe(2)-O(6)	91,5(9)	C(52)-O(3)-Fe(2)	139(2)
O(3)-Fe(2)-O(1)	93,9(9)	C(24)-O(7)-Fe(1)	133(3)
O(8)-Fe(2)-O(1)	88,0(7)	C(10)-O(5)-Fe(1)	129,9(19)
O(6)-Fe(2)-O(1)	97,5(7)	C(31)-N(6)-Fe(1)	128(3)
O(3)-Fe(2)-O(4)	93,2(8)	C(702)-N(6)-Fe(1)	118(4)