

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Wdeson Pereira Barros

**Estudo do Controle da Dimensionalidade de
Nanomagnetos Moleculares via Química Supramolecular**

Belo Horizonte

2013

UFMG / ICEx. DQ. 950^a

T. 425^a

Wdeson Pereira Barros

**Estudo do Controle da Dimensionalidade de
Nanomagnetos Moleculares via Química Supramolecular**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência - Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

2013

B277e
2013
T

Barros, Wdeson Pereira
Estudo do Controle da Dimensionalidade de
Nanomagnetos Moleculares Via Química Supramolecular /
Wdeson Pereira Barros. 2013.
xvi, 187 f. : il.

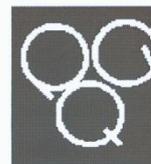
Orientador: Humberto Osório Stumpf

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.

Inclui Bibliografia

1. Química inorgânica - Teses 2. Química
supramolecular - Teses 3. Nanotubos de carbono - Teses
4. Compostos de coordenação - Teses 5. Magnetoquímica
- Teses I. Stumpf, Humberto Osório, Orientador II.
Título

CDU 043



**"Estudo do Controle da Dimensionalidade de Nanomagnetos Moleculares Via
Química Supramolecular"**

Wdeson Pereira Barros

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador
UFMG

Prof. Jaísa Fernandes Soares
UFPR

Prof. Ítalo Odone Mazali
UNICAMP

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFMG

Prof. Gilson de Freitas Silva
UFMG

Belo Horizonte, 01 de março de 2013.

Parte deste trabalho foi realizada na Escola de Química da Universidade de Edimburgo – Escócia, Reino Unido, sob a orientação do prof. Dr. Euan K. Brechin.

Resumo

O presente trabalho trata da obtenção e investigação das propriedades magnéticas de sistemas moleculares que tiveram a dimensionalidade controlada e, além disso, apresenta o estudo das interações de alguns sistemas moleculares com nanotubos de carbono. Inicialmente foram descritos os procedimentos de obtenção e caracterização do ligante de terminação tris(2-piridilmetil)amina (tpa) e dos ligantes utilizados como ponte: saoH₂, Me-saoH₂, Et-saoH₂, Ph-saoH₂, (sao = salicilaldoxima); *orto*-fenilenobis(oxamato) (opba); e 4,5-dinitro-1,2-fenilenobis(oxamato) (opba-dN), e seus precursores 1,2-bis(p-tosilamino)benzeno, 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzeno e o 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzeno. Também foram apresentados os procedimentos de preparação dos precursores de magnetos moleculares, os complexos (Bu₄N)₂[Cu(opba)] e (Bu₄N)₂[Cu(opba-dN)]. Estes compostos obtidos inicialmente foram utilizados na preparação de sistemas di-, tri- e polinucleares homo- e heterometálicos. Os sistemas dinucleares [Mn₂O(sao)(tpa)₂](ClO₄)₂, [Mn₂O(Et-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ e [Mn₂O(Ph-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ apresentaram interações antiferromagnéticas entre os íons metálicos. Já o sistema [Mn₂O(Me-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ apresentou interações ferromagnéticas. Para estes sistemas dinucleares o ligante tpa foi o responsável pelo controle da dimensionalidade. Foi apresentado também a síntese e caracterização de um sistema trinuclear de fórmula (Bu₄N)₂[Cu{Cu(opba-dN)}₂](DMSO)₄, e com sítios de coordenação livre nas extremidades, o que pode ser utilizado como bloco construtor na preparação de outros sistemas moleculares. Outros compostos com diferentes dimensionalidades também foram obtidos: os sistemas pentanucleares [Co{Co(tpa)Cu(opba)}₂Cl₂] e [Mn{Mn(tpa)Cu(opba)}₂Cl₂], e o sistema heptanuclear [Co{Co(tpa)Cu(opba)}₃(ClO₄)₂]. Em outra etapa deste trabalho foram preparados sistemas contendo nanotubos de carbono obtidos por diferentes processos e compostos moleculares contendo ligantes do tipo oxamato e íons metálicos de cobre e manganês. Para o sistema SWNTs-(Bu₄N)₂[Cu(opba)] (SWNT = *single walled carbon nanotube*) foram investigadas pela primeira vez as interações eletrônicas entre SWNT e um complexo com ligante do tipo oxamato. Para os outros sistemas foram apresentados dados de microscopia eletrônica de varredura. As imagens indicaram a presença de aglomerados de formas arredondadas, emaranhadas nos feixes de SWNT, identificados como sendo complexos metálicos formados na superfície destes nanotubos.

Palavras-chave: compostos de coordenação, magnetismo molecular, blocos construtores moleculares.

Abstract

This work concerns the syntheses and study of magnetic properties of molecular systems which the dimensionality was controlled, and furthermore, presents the study of interactions between molecular systems and carbon nanotubes. Initially were described the syntheses and characterization of the capping ligand tris(2-pyridylmethyl)amine (tpa) and the bridging ligands: saoH₂, Me-saoH₂, Et-saoH₂, Ph-saoH₂, (sao = salicyldoxime); *ortho*-phenylenebis(oxamato) (opba); and 4,5-dinitro-1,2-phenylenebis(oxamato) (opba-dN), and its precursors 1,2-bis(p-tosylamine)benzene, 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosylamine)benzene and 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzene. Also, the procedures to prepare the molecular magnets precursors (Bu₄N)₂[Cu(opba)] and (Bu₄N)₂[Cu(opba-dN)] were described. These compounds initially obtained were used to prepare di-, tri- and polynuclear systems, with homo- and heterometallic centres. The dinuclear systems [Mn₂O(sao)(tpa)₂](ClO₄)₂, [Mn₂O(Et-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ and [Mn₂O(Ph-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ showed antiferromagnetic interactions between the metal ions. Unlike the other dinuclear systems, the compound [Mn₂O(Me-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ showed ferromagnetic interactions. For these dinuclear compounds it was the tpa ligand the responsible for dimensionality control. In addition it was presented the synthesis and characterization of a trinuclear system, with formula (Bu₄N)₂[Cu{Cu(opba-dN)}₂](DMSO)₄ and free coordination sites on both sides, which could be used as a building block on the preparation of other molecular systems. Other compounds showing different dimensionalities was also obtained: the pentanuclear systems [Co{Co(tpa)Cu(opba)}₂Cl₂] and [Mn{Mn(tpa)Cu(opba)}₂Cl₂], and the heptanuclear system [Co{Co(tpa)Cu(opba)}₃(ClO₄)₂]. In another step of this work, systems containing carbon nanotubes and copper and manganese ions were prepared. For the system SWNTs-(Bu₄N)₂[Cu(opba)] (SWNT = single walled carbon nanotube) were investigated for the first time the electronic interactions between SWNT and a oxamato based compound. For the other systems, scanning electron microscopy was carried out. The images indicated some rounded shape aggregation, tangled on the SWNT bundles, which was identified as metallic complexes formed on the carbon nanotubes surface.

Keywords: coordination compounds, molecular magnetism, molecular building blocks.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Prof. Humberto pela orientação e apoio durante todo o período que permaneci no LQMMol. A amizade e confiança em mim depositadas foram muito importantes nesse processo tão importante na minha formação profissional e, sobretudo pessoal.

Aos amigos que fizeram ou fazem parte do LQMMol, em especial aos Professores Cynthia, Emerson, Gilmar, João Cura e Danielle Cangussu; Natália e Ingrid que por vezes suportaram minhas intervenções; Tatiana, Wallace, Marcos, Dani Olandin, Tamyris, William, Vandinha, Igor, Érica, Ana, Gustavo Morari, Gustavo Sáfar. Todos me proporcionaram momentos inesquecíveis.

A todos do LabCri – UFMG, em especial ao Prof. Carlos Basílio, pela amizade e conselhos valiosos para minha vida acadêmica, e também pelo suporte durante as medidas de raios X de monocristal. Agradeço também ao Prof. Nivaldo Speziali e ao técnico Alexandre Melo.

A todos do GRUTAM, em especial ao Prof. Rochel por ter cedido o aparelho para as medidas para análise termogravimétrica.

Aos Professores Kléber Pirola e Elis Sinnecker pelas medidas magnéticas e ao Prof. Maurício Lanznaster pelo auxílio e suporte durante a síntese do ligante tpa e derivados.

À professora Karla Balzuweit e aos técnicos Douglas Miquita, Breno Moreira e Érico Freitas pelo suporte durante as medidas de microscopia eletrônica.

A todos os amigos do departamento de química, bem como ao pessoal da secretaria de pós-graduação, Paulete, Kátia, Lílian e Tatiane, sempre prontas a ajudar.

Aos amigos que fiz durante meu estágio na Escócia, em especial ao Prof. Euan Brechin, que prontamente me recebeu e deu suporte durante minha estadia. Aos estudantes Ross Inglis, Sergio Sanz, Maria Palacios, Jamie Frost, Alex Prescimone, Jose Lilo, Tom Hooper e Stephanie Taylor, que me receberam muito bem no grupo.

Não posso deixar de registrar aqui meus sinceros agradecimentos aos meus familiares, amigos e minha querida esposa, Lílian, que sempre estão ao meu lado em todos os momentos.

Agradeço também ao suporte financeiro fornecido pelo CNPQ, CAPES e FAPEMIG.

Finalmente gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho e não foram citados aqui, afinal não é possível citar todos. Muito obrigado.

“A novidade, em si mesma, nada significa, se não houver nela uma relação com o que a precedeu. Nem, propriamente, há novidade sem que haja essa relação. Saibamos distinguir o novo do estranho - o que, conhecendo o conhecido, o transforma e varia, e o que aparece de fora, sem conhecimento de coisa nenhuma.”

Fernando Pessoa, in “Ricardo Reis – Prosas”

Lista de Símbolos e Abreviaturas

B	Indução magnética
β	Magnétons de Bohr
bipy	Bipiridina
χ	Suscetibilidade magnética por massa
χ_M	Suscetibilidade magnética molar
DCM	Diclorometano
DMSO	Dimetilsulfóxido
emu	Eletromagnetic units
EPR	Electron paramagnetic resonance
FCM	Field cooled magnetization
g	Fator de Landé
H	Campo magnético
H_C	Campo magnético coercitivo
<i>hfac</i>	Hexafluoroacetil acetonato
J	Constante de acoplamento magnético
κ	Suscetibilidade magnética por volume
k	Constante de Boltzman
M	Magnetização por volume
M_M	Magnetização molar
MM	Massa molar
mpba	<i>Meta</i> -fenilenobis(oxamato)
M_S	Magnetização de saturação
N	Número de Avogadro
NITPhOMe	4'-metóxi-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido
Oe	Oersted
opba	<i>Orto</i> -fenilenobis(oxamato)
opba-dN	4,5-dinitro-1,2-fenilenobis(oxamato)
pba	1,3-propilenobis(oxamato)
pbaOH	2-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato)
Pc	Ftalocianina
pma	N-fenileno(oxamato)
pmdt	Pentametildietilenotriamina
ρ	Densidade
REM	Remanent magnetization
S	<i>Spin</i> resultante
sao	salicilaldoxima
SCM	Single chain magnet
SMM	Single molecule magnet
τ	Tempo de relaxação
tacn	1,4,7-triazociclononano

T_C	Temperatura de Curie
TCC	Tetracloro-catecolato
TCNE	Tetracianoetileno
TCNQ	7,7,8,8-tetraciano-p-quinodimetano
TEM	Transmission electron microscopy
THF	Tetraidrofurano
T_N	Temperatura de Néel
tpa	Tris(2-piridilmetil)amina
ZFCM	Zero field cooled magnetization

Sumário

Resumo	vi
Abstract.....	vii
Agradecimentos	viii
Lista de Símbolos e Abreviaturas	x
Capítulo I Introdução.....	1
I.2 – Objetivos	15
I.3 – Referências	16
Capítulo II Técnicas de Caracterização	18
II.1 Técnicas de Cristalização.....	19
II.2 – Técnicas de Caracterização.....	20
II.2.1 – Temperatura de Fusão.....	20
II.2.2 – Análise Elementar	20
II.2.3 – Análise Térmica	20
II.2.4 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	20
II.2.5 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	21
II.2.6 – Espectroscopia Raman	21
II.2.7 – Medidas de Raios X de policristais.....	21
II.2.8 – Medidas de Raios X de monocristal	22
II.2.9 – Medidas Magnéticas	22
II.2.10 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	22
II.3 – Aspectos Gerais do Magnetismo	23
II.3.1 - Definições.....	23
II.3.2 – Tipos de comportamento magnético.....	25
II.4 – Referências.....	29
Capítulo III Obtenção e Caracterização dos Ligantes e Precursores de Magnetos Moleculares	30
III.1 – Obtenção e caracterização do ligante Me-saoH ₂	32
III.2 – Obtenção e caracterização do ligante Et-saoH ₂	34
III.3 – Obtenção e caracterização do ligante Ph-saoH ₂	37
III.4 – Obtenção do ligante opba	38
III.5 – Obtenção do precursor (Bu ₄ N) ₂ [Cu(opba)]	39
III.6 – Obtenção e caracterização do 1,2-bis(p-tosilamino)benzeno	39

III.7 – Obtenção e caracterização do 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzeno.....	42
III.8 – Obtenção e caracterização do 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzeno	45
III.9 – Obtenção e caracterização do ligante opba-dN (1,2-dinitro-4,5-fenilenobis(oxamato)	48
III.10 – Obtenção e caracterização do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba-dN})]$	51
III.11 – Obtenção e caracterização do ligante <i>tpa</i>	53
Capítulo IV Obtenção e Caracterização de Sistemas do tipo $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{R-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$	59
IV.1 – Obtenção e caracterização do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$	60
IV.2 – Obtenção e caracterização do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$	64
IV.3 – Obtenção e caracterização do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$	68
IV.4 – Obtenção e caracterização do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$	72
IV.5 – Caracterização magnética.....	76
IV.6 – Conclusão	80
IV.7 – Referências	82
Capítulo V Síntese e Caracterização dos Sistemas Polinucleares	84
V.1 – Obtenção e caracterização do composto trinuclear $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2](\text{DMSO})_4$	85
V.1.1 – Caracterização magnética	91
V.2 – Obtenção e caracterização dos compostos polinucleares heterobimetálicos	95
V.2.1 – Obtenção e Caracterização do composto $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$	95
V.2.2 – Obtenção e caracterização do composto $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_3(\text{ClO}_4)_2]$	98
V.2.3 – Obtenção e caracterização do composto $[\text{Mn}\{\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$	101
V.3 – Conclusão	104
V.4 – Referências	106
Capítulo VI Sistemas Contendo Magnetos Moleculares e Nanotubos de Carbono	107
VI.1 – Sistema contendo $\text{SWNT}_{\text{HipCO}}$ e $\text{Cu}(\text{opba})$	108
VI.2 – Sistemas contendo SWNT_{CVD} e compostos do tipo oxamato com cobre e manganês	113
VI.3 – Sistemas contendo SWNT_{CT} e compostos do tipo oxamato com cobre e manganês	116
VI.4 – Conclusão	117
VI.5 – Referências	119
Capítulo VII Conclusões finais e perspectivas	120

VII.1 – Conclusões	121
VII.2 – Perspectivas.....	123
Anexos	125
Anexo I – Caracterização do pré-ligante Et ₂ H ₂ (opba).....	126
Anexo II – Caracterização do precursor (Bu ₄ N) ₂ [Cu(opba)]	130
Anexo III – Dados cristalográficos complementares do sistema [Mn ₂ O(sao)(tpa) ₂](ClO ₄) ₂	131
Anexo IV – Dados cristalográficos complementares do sistema [Mn ₂ O(Me- sao)(tpa) ₂](ClO ₄) ₂	141
Anexo V – Dados cristalográficos complementares do sistema [Mn ₂ O(Et-sao)(tpa) ₂](ClO ₄) ₂	152
Anexo VI – Dados cristalográficos complementares do sistema [Mn ₂ O(Ph- sao)(tpa) ₂](ClO ₄) ₂	163
Anexo VII – Dados cristalográficos complementares do sistema (Bu ₄ N) ₂ [Cu{Cu(opba- dN)} ₂]	173
Anexo VIII – Cálculo da suscetibilidade diamagnética	182
Anexo IX – Produção Científica	185
Anexo IX.1 – Trabalhos publicados em anais de congressos.....	185
Anexo IX.2 – Artigos publicados em periódicos de circulação internacional	187

Capítulo I

Introdução

O magnetismo molecular é uma área que, apesar de ter surgido recentemente, tem mostrado grandes avanços a partir de trabalhos em colaboração principalmente entre químicos, físicos e bioquímicos, o que evidencia o grande interesse que desperta na comunidade científica e, sobretudo, o seu caráter interdisciplinar. Esta área dedica-se ao estudo das propriedades magnéticas de compostos orgânicos, de coordenação e híbridos orgânico-inorgânicos.^{1,2} Devido à possibilidade de modificar as propriedades destes materiais pelo uso de diferentes ligantes, íons metálicos e radicais orgânicos, ainda existem grandes desafios a serem enfrentados, tanto em relação à caracterização estrutural e magnética quanto em relação à elaboração de modelos teóricos que correlacionem a natureza dos centros magnéticos e como estes interagem, ao comportamento magnético observado.^{2, 3} Além do estudo das propriedades magnéticas de um único centro portador de momento magnético (principalmente para correlacionar propriedades anisotrópicas com a estrutura molecular), outro fator importante que deve ser observado é o efeito das interações intra- e intermoleculares entre os centros magnéticos, que podem ser úteis no desenvolvimento de possíveis aplicações.⁴

O uso de moléculas no desenvolvimento de sistemas magnéticos em alternativa aos sistemas convencionais contendo metais, ligas e óxidos metálicos, se deve ao fato do rápido desenvolvimento de materiais moleculares funcionais que teve início na segunda metade do século XX. Com o desenvolvimento da Magnetoquímica no que se refere tanto às técnicas de medidas magnéticas – como o melhor uso e aprimoramento de magnetômetros e espectrômetros de ressonância paramagnética eletrônica (do inglês *EPR*) – quanto aos modelos teóricos para explicar os fenômenos observados experimentalmente, vários compostos passaram a ser estudados para validar tais modelos. Um marco no estudo magnético de sistemas moleculares foi a descoberta do comportamento paramagnético aparentemente anômalo do acetato de cobre,⁵ que até então não tinha sua estrutura estabelecida, acreditando se tratar de um composto monomérico. Sua estrutura molecular foi proposta como sendo dimérica em 1952 usando *EPR*,⁶ e mais tarde foi confirmada por técnica de difração de raios X de monocristal.⁷ Com o estudo estrutural foi observado que a distância entre os íons metálicos de cobre era pequena, com um valor de 2,64 Å, o que era uma configuração não usual se comparada a outros compostos contendo cobre conhecidos até então. A Figura I.1 mostra uma representação da estrutura dimérica do acetato de cobre.

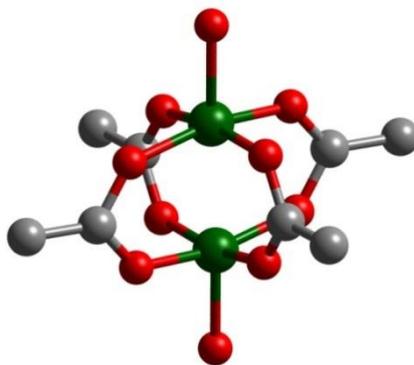


Figura I.1 – Representação da estrutura do acetato de cobre monohidratado.⁷ Código de cores: Cu, verde; O, vermelho; C, cinza. Átomos de hidrogênio não são representados.

Para esse sistema foi estabelecida uma expressão teórica para a suscetibilidade magnética em função da temperatura e do parâmetro energético J (constante de acoplamento magnético), para descrever as interações entre os íons de Cu^{II} na mesma molécula. Mais pesquisas surgiram a partir de então, direcionadas a racionalizar o valor e o sinal do parâmetro J em relação à estrutura molecular, o que levou a uma rápida evolução nos estudos magneto-estruturais de outros compostos de Cu^{II} , e mais tarde de outros complexos contendo outros metais de transição como Fe^{III} , Cr^{III} , Mn^{II} e Mn^{III} .⁸

Com o avanço da química de coordenação e o uso de diversos tipos de ligantes e íons metálicos, aumentou o número de compostos produzidos e caracterizados magneticamente, o que tornou possível identificar diferentes tipos de comportamento magnético e correlacionar tais comportamentos com a estrutura molecular observada. Alguns dos ligantes utilizados na preparação de sistemas magnéticos moleculares são mostrados na Figura I.2.

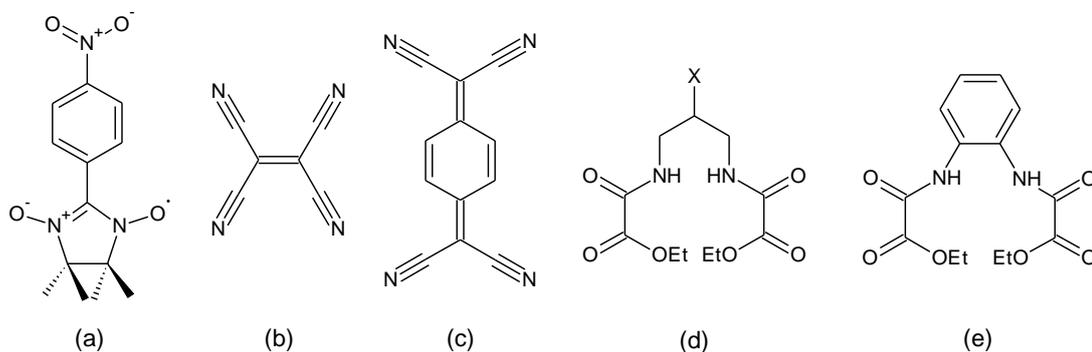


Figura I.2 – Ligantes utilizados na preparação de sistemas magnéticos moleculares: (a) p-NPNN – radical *para*-nitrofenil nitronil nitróxido; (b) TCNE – tetracianoetileno; (c) TCNQ – 7,7,8,8-tetraciano-*p*-quinodimetano); (d) $\text{Et}_2\text{H}_2\text{pba}$ (quando $\text{X} = \text{H}$) e $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{pbaOH})$ (quando $\text{X} = \text{OH}$); (e) $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ – dietiléster do ácido *orto*-fenilenobis(oxâmico)

De acordo com o tipo de unidade utilizada na preparação destes materiais é possível obter diversas famílias de magnetos moleculares, entre as quais podemos citar a dos compostos puramente orgânicos, compostos de transferência de carga, sistemas estendidos formados por compostos de coordenação e *clusters*.⁹ Além de apresentarem propriedades magnéticas observadas também em magnetos convencionais, foram observadas outras propriedades como superparamagnetismo, relaxação lenta da magnetização, tunelamento quântico, etc. Com isso abriu-se possibilidades de aplicações como dispositivos de armazenamento de informação, refrigeração magnética, processamento quântico de informação, spintrônica molecular, entre outros.

Nas últimas duas décadas, a preparação e a caracterização de magnetos moleculares se mostraram promissoras no desenvolvimento de novos dispositivos para aplicações tecnológicas devido ao seu potencial para uso em eletrônica molecular por exemplo.⁴ Com o rápido desenvolvimento da área de microeletrônica, o limite em relação à miniaturização de componentes de dispositivos baseados em silício ou componentes de dispositivos de memória passou a ser um ponto bastante preocupante, o que influenciou a busca por novos materiais para utilização em tecnologia da informação.^{10, 11} Em menos de quarenta anos as densidades de bits em discos de computadores aumentaram cerca de cem mil vezes. Entretanto, o limite de miniaturização compromete o desenvolvimento de novas tecnologias para que a capacidade de armazenamento de informações continue aumentando. Por meio de técnicas de nanolitografia,¹²⁻¹⁴ sistemas com arranjos bidimensionais regulares poderão atingir densidades de gravação da ordem de 30-40 Gbit cm⁻², o que está muito acima do atual limite de 6-15 Gbit cm⁻² para filmes finos policristalinos imposto pelo efeito de superparamagnetismo.¹² Um caminho alternativo à redução do tamanho das partículas é o uso da técnica *botton-up*, na qual os sistemas magnéticos são obtidos a partir de pequenas unidades básicas ou blocos construtores, onde a química de sistemas moleculares pode dar uma significativa contribuição.

Uma estratégia para o controle do tamanho de sistemas moleculares é a utilização de ligantes que limitam a coordenação de metais, o que possibilita a obtenção de sistemas nanoestruturados unimoleculares (*Single Molecule Magnets* em inglês, *SMM*). Uma relação entre a dimensão de moléculas de materiais deste tipo, obtidos pela técnica de *botton-up*, e a dimensão de partículas produzidas pela diminuição de tamanho das partículas, ou *top-down*, é mostrada na Figura I.3.^{15, 16}

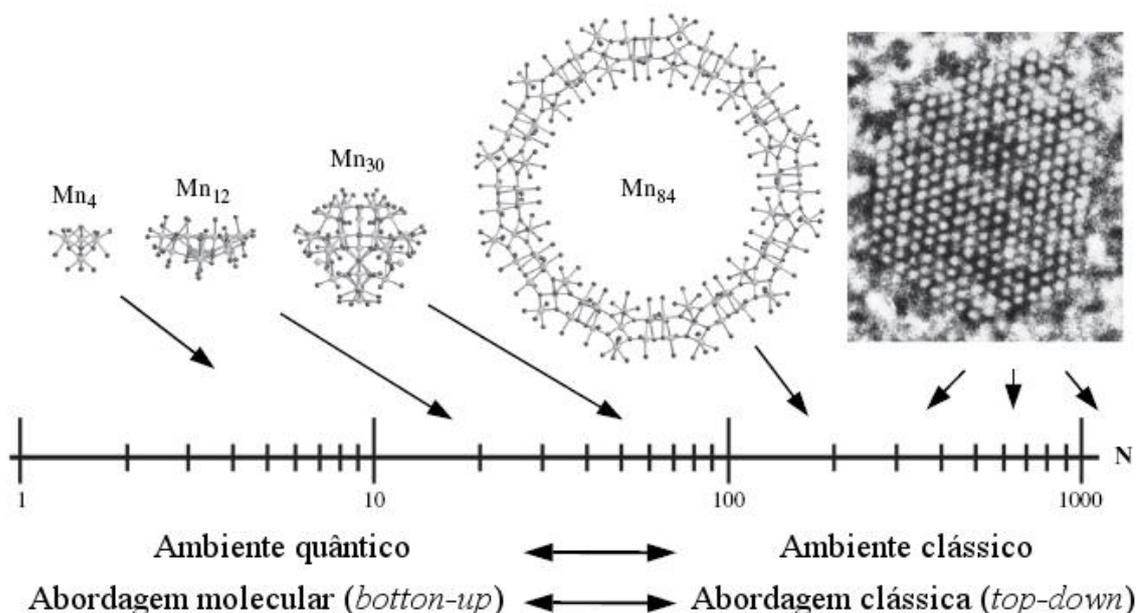


Figura I.3 – Escala de comparação entre *SMM* e outros materiais em escala nanométrica. À extrema direita é mostrada uma imagem obtida por *TEM* (microscopia eletrônica de transmissão) de alta resolução ao longo da direção [110] de uma nanopartícula de cobalto com 3 nm de diâmetro, com uma estrutura cúbica de face centrada e contendo cerca de mil átomos de Co. A molécula de Mn_{84} é uma partícula de 4,2 nm. Para comparação os nanomagnetos de Mn menores são mostrados em escala.¹⁵

Compostos como os *clusters* Mn_{12} ($[Mn_{12}O_{12}(H_3CCOO)_{16}(H_2O)_4]$) e Mn_{32} $\{[Mn_{32}(\mu_4-O)_8(\mu_3-OH)_6(Me-sao)_{14}(O_2CMe)_{18}Br_8(H_2O)_{10}](OH)_2 - sao = \text{salicilaldoxima}\}$ são representados na Figura I.4. Esses materiais apresentam fenômenos de superparamagnetismo e relaxação lenta da magnetização, verificados devido à dependência da suscetibilidade magnética com a frequência do campo aplicado.¹⁷⁻²¹ Em termos de aplicações, o limite superparamagnético dos filmes finos policristalinos depende da área efetiva de uma alocação de memória (1 bit), que é comprometido quando se diminui muito esta área. No caso dos *SMM*, uma alocação de memória ocupa um espaço muito menor, pois a capacidade de armazenamento de dados em nível molecular pode ser possível devido ao elevado momento magnético (*spin* resultante $S=10$ para o Mn_{12}), elevada anisotropia e magnetização remanescente intrínseca.

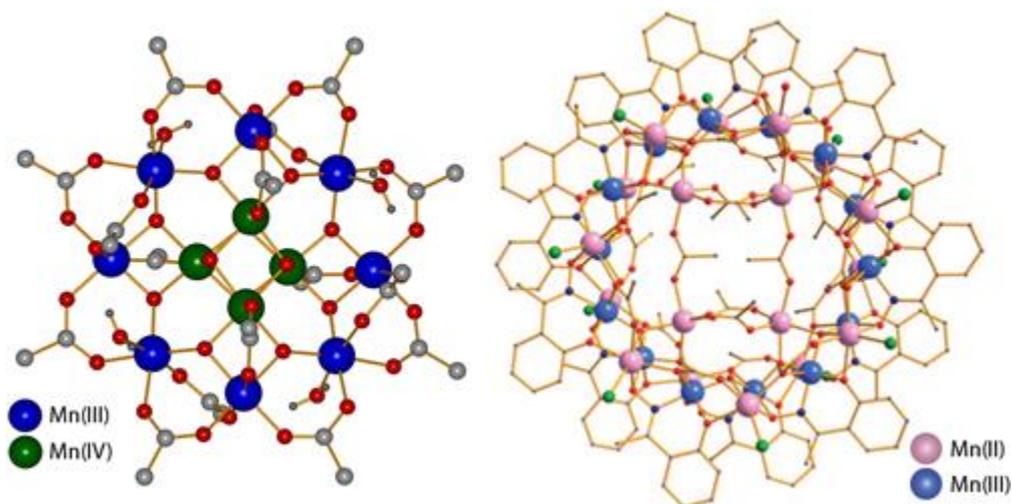


Figura I.4 – Representação de sistemas 0D: Mn_{12} (esquerda) e Mn_{32} (direita).^{17, 19}

Novos sistemas zero dimensionais são desenvolvidos também com diferentes centros metálicos. Um *cluster* utilizando os íons metálicos Fe^{III} e Ni^{II} é representado na Figura I.5.¹⁶ As medidas de suscetibilidade *ac* para este *cluster* indicam a ocorrência de relaxação rápida da magnetização na ausência de campo devido a tunelamento quântico, no entanto, a aplicação de pequenos campos magnéticos induzem uma relaxação lenta da magnetização.

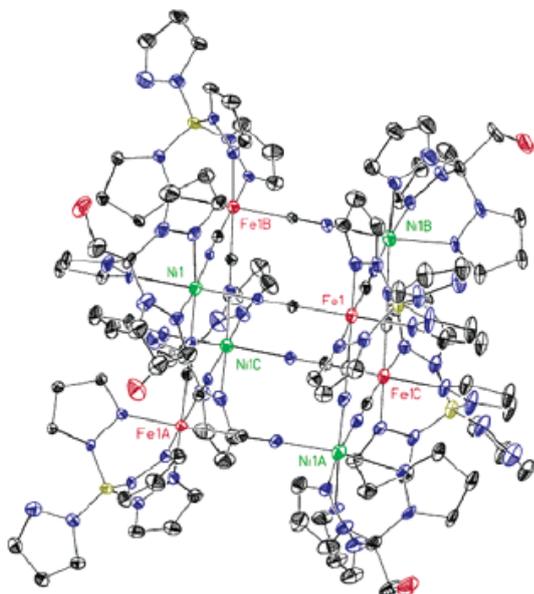


Figura I.5 – Representação do *cluster* magnético contendo Fe^{III} e Ni^{II} .¹⁶

As propriedades observadas nos *SMM* abrem perspectivas sobre as possibilidades que um sistema organizado em fitas (1D) poderia proporcionar. Iniciou-se assim a busca pelas cadeias magnéticas isoladas (*single-chain magnets, SCM*),²²⁻²⁹ que têm como característica geral o fato de ocorrer acoplamento dos spins dentro de uma mesma cadeia, porém não há

interação magnética entre as cadeias. O primeiro exemplar desta classe de magnetos, obtido em 2001, era formado pelo ligante *hfac* (hexafluoroacetil acetonato), com átomos de flúor responsáveis pelo isolamento magnético entre as cadeias, e pelo radical orgânico nitronil nitróxido, NITPhOMe (4'-metóxi-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido), responsável pela ligação dos centros metálicos, criando uma estrutura estendida em uma dimensão, formando uma fita helicoidal.²⁹ Este composto apresentou dependência da suscetibilidade magnética tanto com a frequência do campo quanto com a direção cristalográfica em que o campo é aplicado. Os compostos da classe dos *SCM* ainda podem apresentar propriedades físicas independentes do comportamento magnético, dando origem a materiais com dicroísmo magnetoquiral, magnetos condutores, entre outros. Na Figura I.6 são mostrados outros compostos desse tipo, chamados também de materiais magnéticos multifuncionais.³⁰ São cadeias $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ obtidas na forma de seus enantiômeros puros e que apresentam relaxação lenta da magnetização. O fato de apresentarem grande momento magnético localizado nos íons metálicos, onde se encontram também os centros quirais, garante um forte acoplamento entre propriedades ópticas e magnéticas, tornando possível o estudo do dicroísmo magnetoquiral.

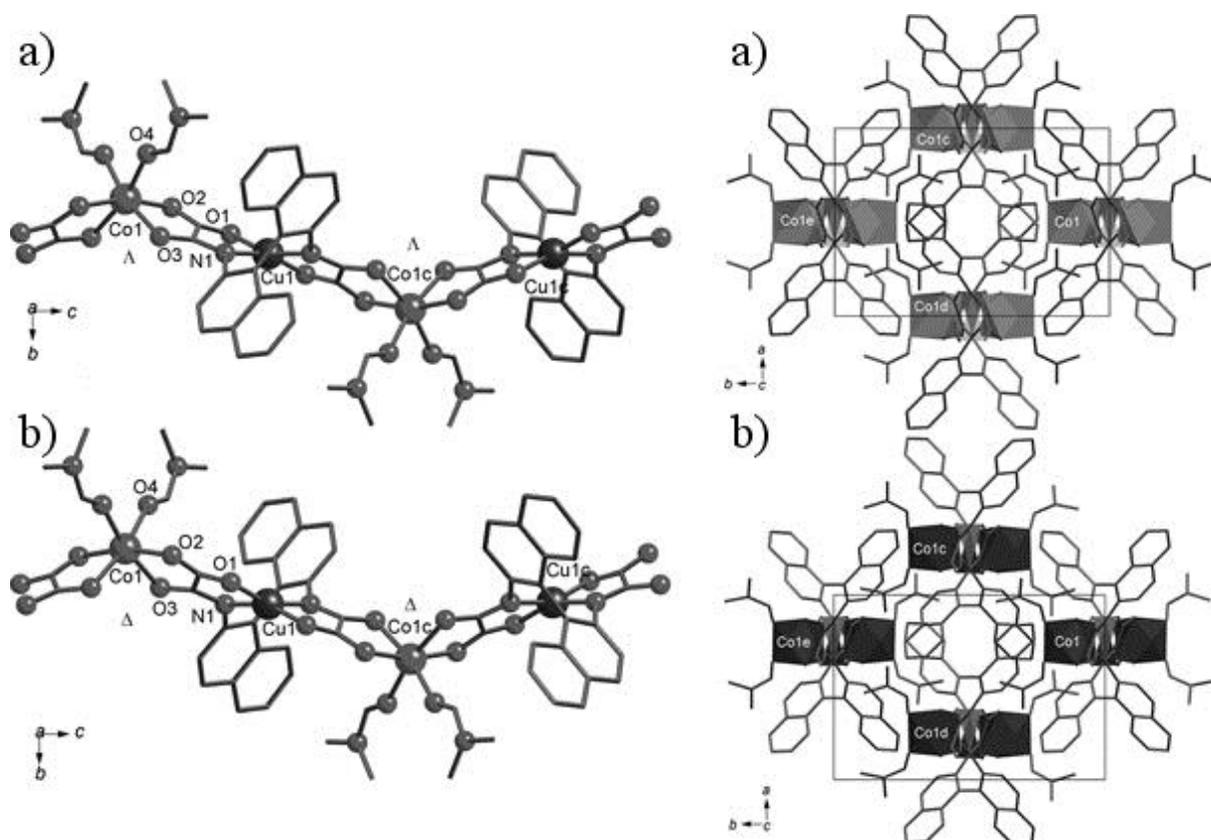


Figura I.6 – Representação das cadeias $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$: a) com o ligante (M)-1,1'-binaftaleno-2,2'-bis(oxamato); b) com o ligante (P)-1,1'-binaftaleno-2,2'-bis(oxamato).³⁰

Sistemas bidimensionais também são construídos com esta estratégia. Um exemplo é o sistema formado por íons Fe^{II} que se organizam em um plano ligados por moléculas de pirazina.³¹ O sistema $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{pirazina})_2$ é isolado dos outros planos pelas moléculas de tiocianato acima e abaixo do plano como ilustrado na Figura I.7. No trabalho citado, foi possível caracterizar o ordenamento antiferromagnético e modelar o comportamento utilizando a solução exata de Osanger para um sistema Ising[♦] bidimensional com $S = \frac{1}{2}$.

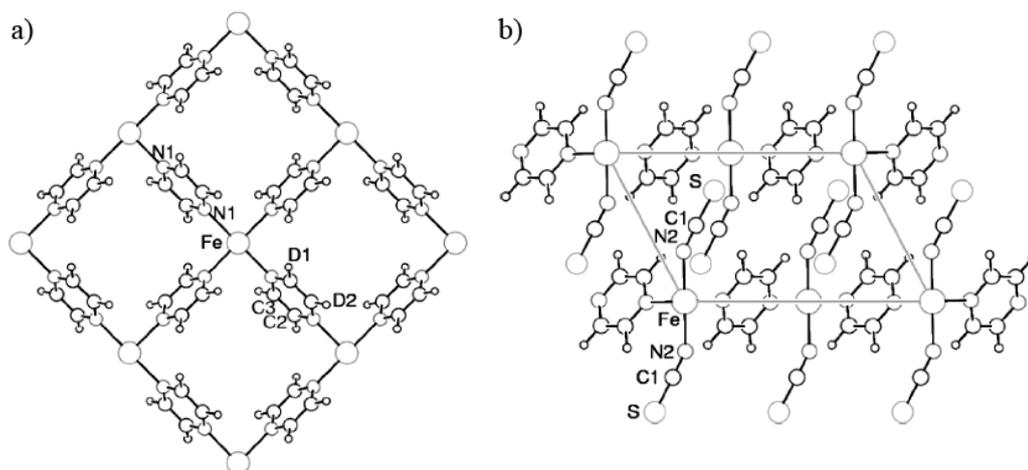


Figura I.7 – Representação da estrutura do sistema $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{pirazina})_2$ com vistas dos planos a) perpendicular ao eixo de empilhamento e b) lateral, mostrando as moléculas de tiocianato.³¹

Uma importante estratégia no desenvolvimento de magnetos moleculares é a que utiliza ligantes na preparação de unidades portadoras de momento magnético que passam a atuar como blocos construtores de uma estrutura estendida (técnica de “complexos como ligantes”).³² Esses blocos construtores podem ser utilizados também na preparação de sistemas não estendidos, onde o controle da dimensionalidade pode ser feito com a utilização de ligantes de terminação, ou seja, ligantes que permitem coordenação a um sítio metálico em apenas uma direção. Essa estratégia é utilizada tanto para o controle da dimensionalidade quanto para permitir a formação de estruturas heteronucleares. Diferentes blocos construtores, ou seja, complexos contendo um ou mais centros metálicos e extremidades com sítios de coordenação livres, são capazes de formar compostos com dois, três, quatro ou mais núcleos

[♦] O sistema Ising é baseado em um modelo matemático no qual uma rede bidimensional possui spins orientados somente em uma direção sendo, portanto, aplicado a sistemas magnéticos com um eixo preferencial de magnetização.

metálicos.³³ A Figura I.8 mostra estruturas esquemáticas para a preparação de sistemas polinucleares.

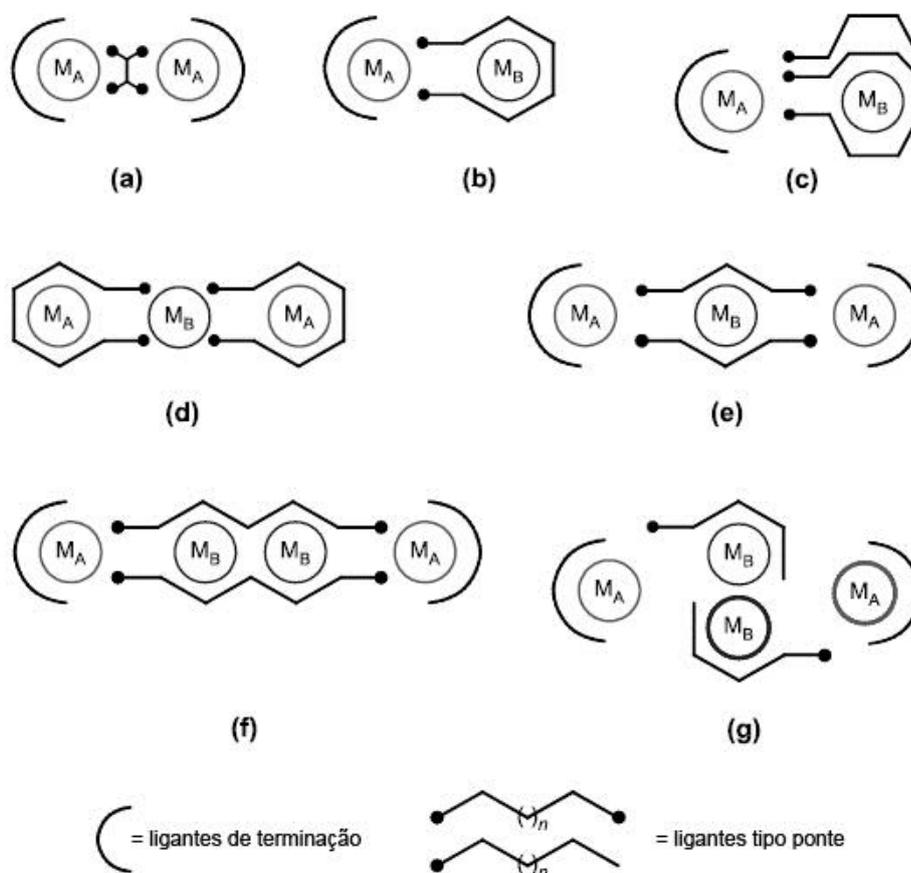


Figura I.8 – Ilustração esquemática de compostos homo- e heterometálicos dinucleares (a-c), trinucleares (d, e) e tetranucleares (f, g).³³

Alguns ligantes utilizados no desenvolvimento de magnetos moleculares possuem uma grande versatilidade devido à possibilidade de utilização como blocos construtores em diversos tipos de sistemas magnéticos. É o caso dos ligantes do tipo oxamato, que são utilizados na preparação de sistemas magnéticos moleculares estendidos.³⁴ Vários magnetos moleculares 1D (cadeias), 2D e 3D (planos empilhados ou entrelaçados) foram preparados e caracterizados magneticamente, apresentando efeitos dinâmicos com características de superparamagnetos e vidros de *spin*.³⁵⁻³⁷ Alguns desses sistemas são mostrados na Figura I.9, onde algumas derivatizações dos ligantes possibilitaram mudar a topologia dos blocos construtores, permitindo assim a obtenção de estruturas com diferentes arranjos estruturais.

Para esses sistemas, o pré-ligante H₂pma (N-fenil(oxamato)) é responsável pela formação de uma cadeia quando o complexo que atua como bloco construtor possui uma configuração do tipo *trans* [M(pma)₂]²⁻ (Figura I.9a).

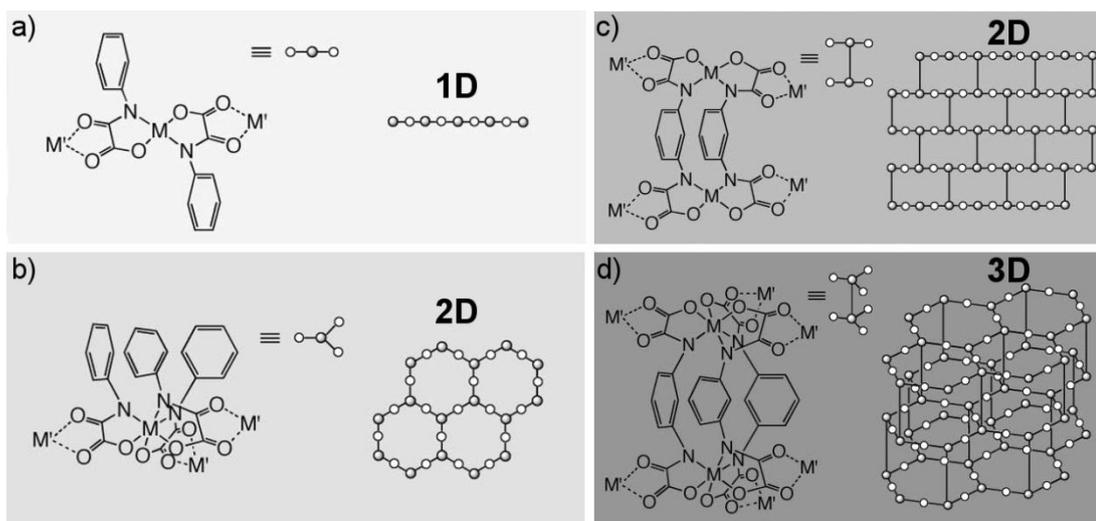


Figura I.9 – Representação de estruturas multidimensionais preparadas com ligantes do tipo oxamato. a) Estrutura 1D contendo o ligante pma coordenado de forma *trans*. b) Estrutura 2D contendo o ligante pma coordenado de forma *cis*. c) Estrutura 2D contendo o ligante mpba coordenado com configuração $[M_2(mpba)_2]^{4-}$. d) Estrutura 3D contendo o ligante mpba coordenado com configuração $[M_2(mpba)_3]^{8-}$.³⁴

Quando o complexo possui configuração do tipo *cis* $[M(pma)_3]^{4-}$ (Figura I.9b), o sistema passa a apresentar uma estrutura bidimensional com arranjo hexagonal das unidades que formam o plano.^{34, 38} Já para os sistemas com o pré-ligante H₄mpba (N, N'-1,3-fenilenobis(oxamato)), este é responsável pela formação de um sistema bidimensional quando o complexo que atua como bloco construtor possui uma configuração do tipo $[M_2(mpba)_2]^{4-}$ (Figura I.9c). Quando o complexo possui configuração do tipo $[M_2(mpba)_3]^{8-}$ (Figura I.9d), o sistema formado é tridimensional arranjado com planos hexagonais empilhados.^{34, 39}

O comportamento magnético do sistema representado na Figura I.9a, uma cadeia do tipo $[M^{II}Cu^{II}(pma)_2]_n$, é caracterizado pelas interações antiferromagnéticas entre os íons metálicos, apresentando relaxação lenta da magnetização quando $M' = Co$ a baixas temperaturas ($T_B < 3,5$ K), o que é característico de *SCM*. Para o sistema representado na Figura I.9c, $[Co^{II}_2Cu^{II}_2(mpba)_2(H_2O)_6]_n$, os anéis fenilênicos *meta*-substituídos conferem interações ferromagnéticas entre as cadeias ferrimagnéticas formadas pelas pontes oxamato. Esse arranjo confere ao sistema um comportamento metamagnético, com um ordenamento antiferromagnético tridimensional de longo alcance a campo nulo, com uma transição $T_N = 8,5$ K. Porém, quando o sistema é submetido a um campo magnético de 1,2 kOe o comportamento magnético muda, passando a ter uma transição ferromagnética. Para o sistema representado pela Figura I.9d, os anéis fenilênicos *meta*-substituídos conferem interações

antiferromagnéticas entre os planos ferrimagnéticos formados pelas pontes oxamato, o que leva a um ordenamento ferrimagnético tridimensional de longo alcance, com $T_C = 6,5$ K e coercitividade magnética $H_C = 450$ Oe. Embora exista uma limitação devido à baixa temperatura onde ocorre o ordenamento magnético, a estrutura desse sistema indica que o mesmo seja candidato na preparação de sistemas porosos magnéticos. Para o sistema representado pela Figura I.9b não foi apresentada a caracterização magnética.

Mais recentemente, o Laboratório de Química de Materiais Moleculares (LQMMol) obteve o primeiro compósito de magnetos moleculares com ligantes do tipo oxamato em material nanoporoso (vidro poroso Vycor – PVG).⁴⁰ O trabalho também foi o primeiro exemplo de polimerização de magneto molecular no interior de uma matriz, inaugurando uma nova estratégia de utilização do compósito PVG-Cu(opba) como um reator. Para a preparação deste sistema foi utilizada a cadeia ferrimagnética $[\text{CoCu}(\text{opba})]_n$, que teve sua dimensão limitada pelo tamanho dos poros nanométricos da matriz utilizada (2 – 20 nm), o que resultou num material com relaxação lenta da magnetização e histerese magnética abaixo da temperatura de bloqueio (< 6 K). Este comportamento é bem diferente do observado em sistemas de cadeias ferrimagnéticas semelhantes contendo $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ e oxamato. O confinamento com conseqüente limitação de tamanho proporcionado pela matriz teve um importante papel para essa mudança no comportamento magnético. A Figura I.10 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para o sistema, onde é mostrada a distribuição do tamanho das partículas nos poros da matriz PVG.

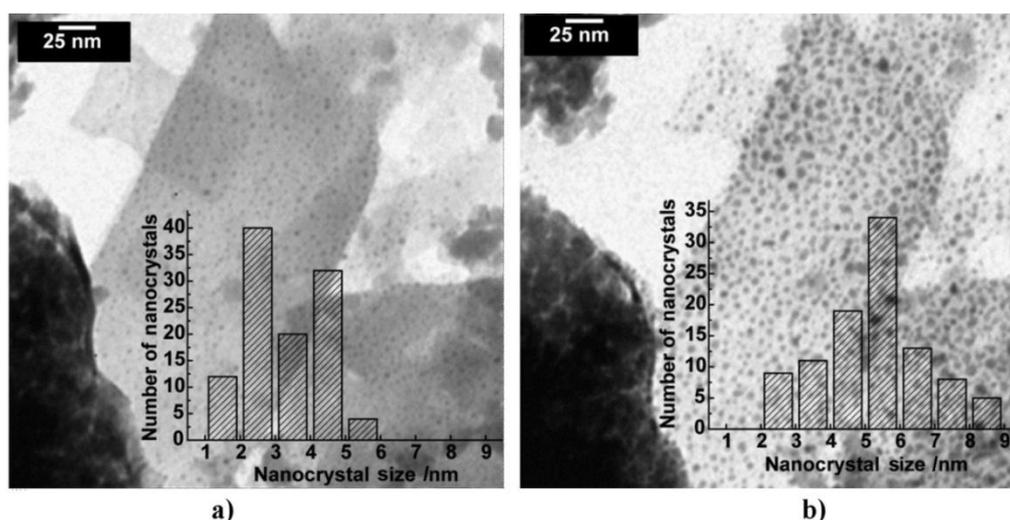


Figura I.10 – Imagens TEM para o sistema PVG-Cu(opba). a) Com menor tempo de exposição ao feixe de elétrons e b) maior tempo de exposição. Os gráficos em miniatura mostram a distribuição de tamanho das partículas.⁴⁰

Inicialmente observou-se um pequeno contraste entre {[CoCu(opba)]_n} e PVG, e uma distribuição de tamanho dos cristais com uma média de 3,2 nm (Figura I.10a). Com o aumento do tempo de exposição da amostra ao feixe de elétrons, obteve-se maior contraste na imagem e uma nova estimativa da distribuição de tamanho dos cristais, desta vez com uma distribuição média de 5,2 nm (Figura I.10b).

A Figura I.11a mostra a curva de suscetibilidade em campo dinâmico em função da temperatura para a cadeia [CoCu(opba)]_n, onde o não aparecimento de uma variação do máximo da suscetibilidade em fase, χ' , para diferentes frequências do campo, indica que não pode ser atribuída uma relaxação lenta da magnetização. Já para o nanocompósito PVG-Cu(opba) (Figura I.11b), essa variação pode ser observada, indicando que o sistema apresenta relaxação lenta da magnetização.

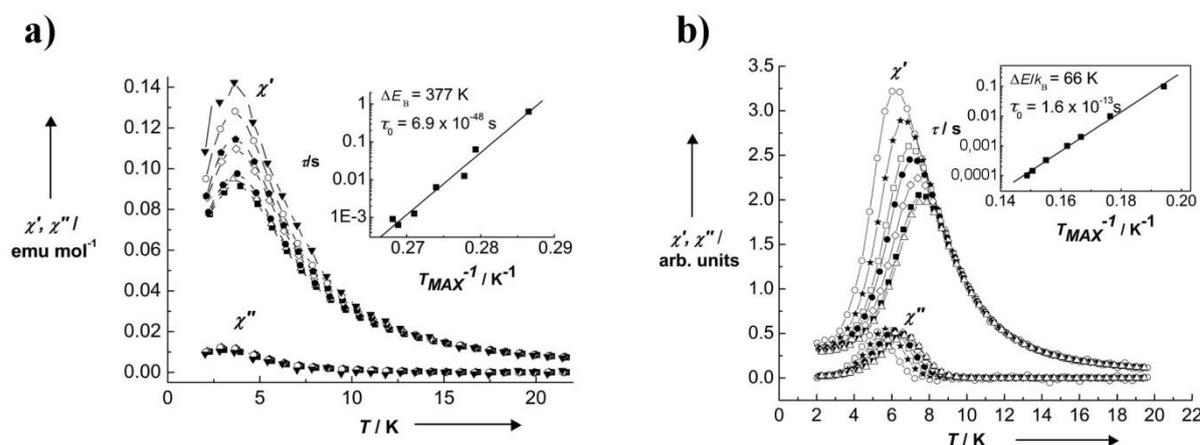


Figura I.11 – a) Dependência térmica da suscetibilidade em campo ac de 4 Oe e frequências de (■) 10 kHz, (Δ) 7 kHz, (●) 5 kHz, (◇) 1 kHz, (◆) 500 Hz, (○) 100 Hz e (▼) 10 Hz para [CoCu(opba)]_n. b) Dependência térmica da suscetibilidade em campo ac de 4 Oe e frequências de (Δ) 10 kHz, (■) 7 kHz, (◇) 3 kHz, (●) 1 kHz, (□) 500 Hz, (★) 100 Hz e (○) 10 Hz para PVG-Cu(opba).⁴⁰

Outros compósitos com magnetos moleculares e outros tipos de materiais como semicondutores, por exemplo, podem ter uma grande importância no desenvolvimento de novos materiais. Nanoestruturas magnéticas possibilitam a exploração de efeitos associados tanto à carga quanto ao *spin* dos portadores de momento magnético, o que abriu um novo campo de pesquisa e desenvolvimento denominado spintrônica. Diferente da eletrônica convencional onde o princípio é fundamentado na detecção de variação de corrente elétrica a partir de um estímulo externo, na spintrônica o princípio é fundamentado no transporte e

detecção de *spin* eletrônico.^{41, 42} Esta possibilidade oferece oportunidades para o desenvolvimento de dispositivos de nova geração, combinando a microeletrônica convencional com efeitos *spin*-dependentes que podem surgir da interação entre o *spin* do carreador de informação e as propriedades magnéticas do material. Vários esforços vêm sendo feitos para obtenção de materiais apresentando transições ferromagnéticas e supercondutividade,^{43, 44} magnetorresistência gigante⁴⁵ e outras combinações com semicondutores. A Química de Materiais também tem um papel importante nesta área pela associação da Eletrônica Molecular e do Magnetismo Molecular.

Nos últimos 10 anos, os nanotubos de carbono (do inglês CNT) têm se mostrado excelentes candidatos para utilização em eletrônica molecular devido à presença de propriedades como alta resistência mecânica, flexibilidade e propriedades eletrônicas únicas. Nanotubos de carbono de parede única (do inglês SWCNT) apresentam condutividade elétrica similar à de condutores de cobre ou silício (se os SWCNT forem do tipo metálico ou semicondutor, respectivamente), o que pode ser uma propriedade bastante relevante para o desenvolvimento de uma série de nanomateriais e dispositivos. SWCNT em particular apresentam propriedades eletrônicas ajustáveis devido à sua alta resposta ao ambiente químico vizinho. A associação de nanotubos de carbono a sistemas nos quais seja possível organizar moléculas portadoras de momento magnético se mostra promissor no desenvolvimento da spintrônica.⁴⁶

Se por um lado, para o desenvolvimento da spintrônica os nanotubos de carbono são uma boa escolha devido às suas propriedades eletrônicas, por outro lado, devido às propriedades magnéticas dinâmicas os *SMM* são ótimos candidatos complementares neste desenvolvimento. Além disso, os *SMM* são indicados para a preparação de compósitos com nanotubos de carbono devido à possibilidade de modificação da estrutura molecular (por meio de funcionalizações dos ligantes ou uso de diferentes ligantes) para permitir melhor interação entre as unidades do sistema *SMM-CNT*. Um exemplo deste tipo de sistema é aquele formado pelo complexo contendo térbio(III), ftalocianina e *SWCNT*.⁴⁷ O esquema de síntese do complexo é mostrado na Figura I.12.

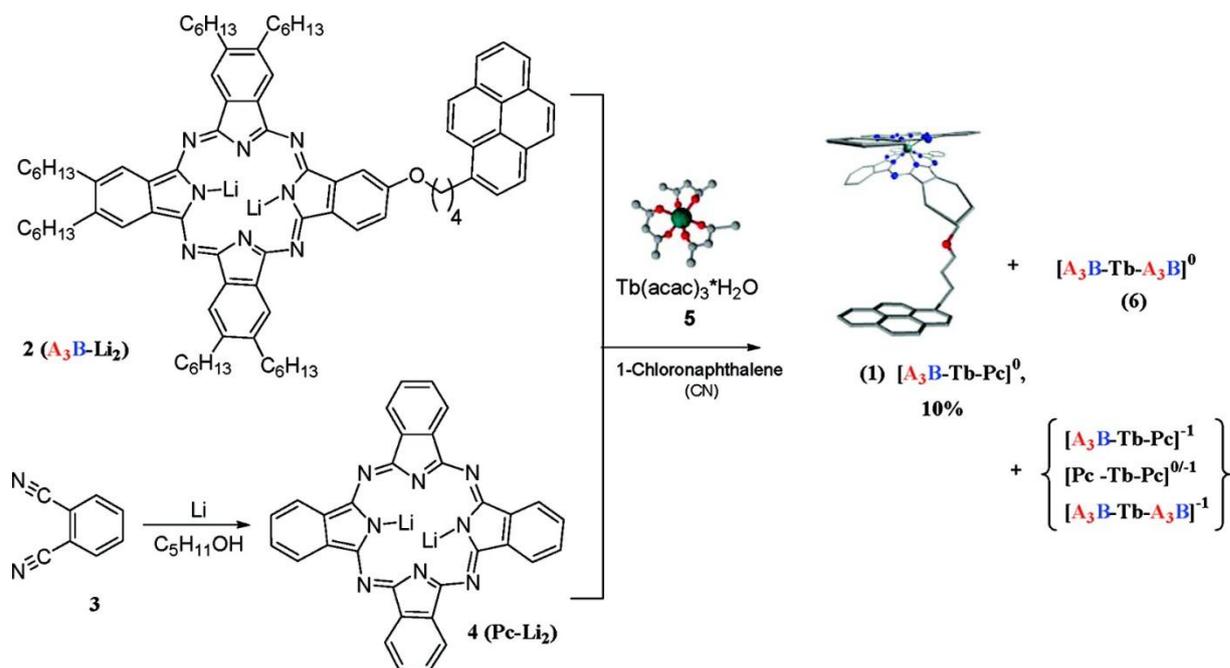


Figura I.12 – Esquema de preparação do complexo $A_3B-Tb-Pc$, onde A_3B = ftalocianina substituída assimetricamente com pireno, Pc = ftalocianina.⁴⁷

Neste sistema, as propriedades de *SMM* do complexo de Tb^{III} , como relaxação lenta da magnetização e histerese magnética, são mantidas quando o mesmo é associado a *CNT*, porém com algumas mudanças como o alargamento da curva de histerese, como mostrado na Figura I.13.

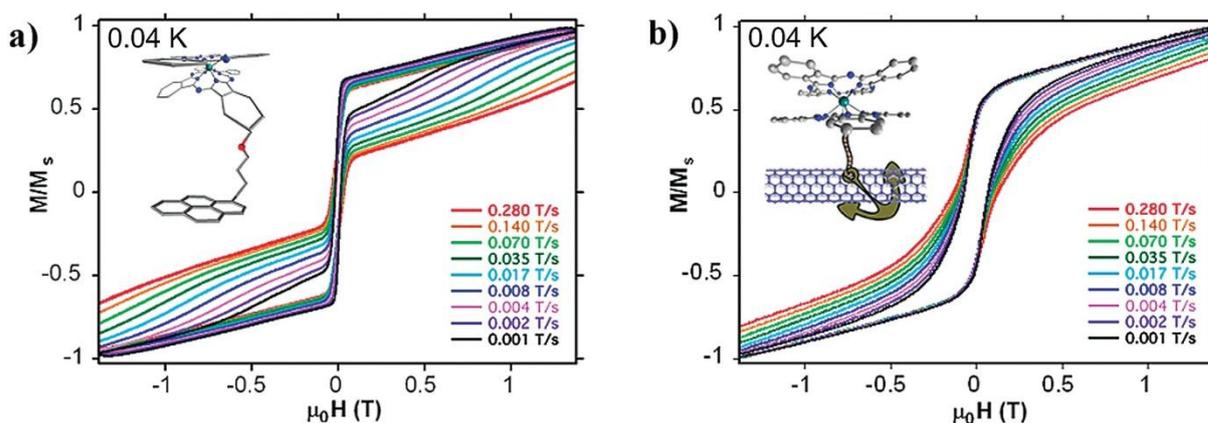


Figura I.13 – Comparação dos ciclos de histerese em diferentes taxas de varredura para a) $A_3B-Tb-Pc$, onde A_3B = ftalocianina substituída assimetricamente com pireno, Pc = ftalocianina; b) Sistema *SMM-SWCNT*.⁴⁷

A partir dos compostos apresentados neste capítulo, é possível perceber que o número de possibilidades de sistemas magnéticos moleculares que podem ser obtidos é grande. E diferentes estruturas podem dar origem a compostos multifuncionais que possam apresentar sinergismo entre propriedades magnéticas, ópticas e condutoras. Pequenas modificações na síntese podem conduzir a mudanças estruturais, acompanhadas de efeitos nas propriedades magnéticas, o que pode ser útil em diferentes tipos de aplicações como unidades de armazenamento, leitura ou gravação de informações,^{9, 48} refrigeração magnética,⁴⁹ processamento quântico de informação,^{15, 50} spintrônica molecular,^{41, 42, 51} catalisadores,⁵² entre outros.

I.2 – Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a preparação de sistemas magnéticos com dimensionalidade controlada, via química supramolecular, pela modificação de ligantes do tipo oxamato e utilização de ligantes de terminação. Além da preparação desses sistemas, busca-se a obtenção de compósitos formados entre precursores de magnetos moleculares e nanotubos de carbono, que tenham possibilidades de apresentar modificações das propriedades magneto-eletrônicas devido à interação entre os portadores de momento magnético e a rede condutora.

I.3 – Referências

1. S. J. Blundell and F. L. Pratt, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2004, **16**, R771-R828.
2. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, 1993.
3. M. Verdaguer, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1115-1128.
4. T. Glaser, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 116.
5. B. C. Guha, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 1951, **206**, 353-373.
6. B. Bleaney and K. D. Bowers, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 1952, **214**, 451-465.
7. J. N. Vannierkerk and F. R. L. Schoening, *Acta Crystallographica*, 1953, **6**, 227-232.
8. O. Kahn, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, 1985, **24**, 834-850.
9. J. S. Miller and A. J. Epstein, *Mrs Bulletin*, 2000, **25**, 21-28.
10. M. Jurow, A. E. Schuckman, J. D. Batteas and C. M. Drain, *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, **254**, 2297-2310.
11. C. Schneider, *Diamond and Related Materials*, 2004, **13**, 215-220.
12. C. Ross, *Annual Review of Materials Research*, 2001, **31**, 203-235.
13. G. A. Prinz, *Science*, 1998, **282**, 1660-1663.
14. S. Y. Chou, *Proc. IEEE*, 1997, **85**, 652-671.
15. W. Wernsdorfer, *Comptes Rendus Chimie*, 2008, **11**, 1086-1109.
16. D. F. Li, S. Parkin, G. B. Wang, G. T. Yee, R. Clerac, W. Wernsdorfer and S. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4214-4215.
17. M. Manoli, R. Inglis, M. J. Manos, V. Nastopoulos, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin and A. J. Tasiopoulos, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2011, **50**, 4441-4444.
18. L. Lecren, O. Roubeau, Y. G. Li, X. F. Le Goff, H. Miyasaka, F. Richard, W. Wernsdorfer, C. Coulon and R. Clerac, *Dalton Transactions*, 2008, 755-766.
19. D. Gatteschi, *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, **317**, 8-12.
20. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141-143.
21. T. Lis, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 1980, **36**, 2042-2046.
22. H. Miyasaka, T. Madanbashi, A. Saitoh, N. Motokawa, R. Ishikawa, M. Yamashita, S. Bahr, W. Wernsdorfer and R. Clerac, *Chemistry-a European Journal*, 2012, **18**, 3942-3954.
23. H. Tanaka, T. Kajiwara, Y. Kaneko, S. Takaishi and M. Yamashita, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2105-2109.
24. Y. Kaneko, T. Kajiwara, H. Yamane and M. Yamashita, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2074-2078.
25. J. T. Brockman, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 9160-9171.
26. T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Kaneko, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, A. Igashira-Kamiyama, H. Nojiri, Y. Ono and N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10150-10151.
27. M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon and R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3090-3099.
28. T. F. Liu, D. Fu, S. Gao, Y. Z. Zhang, H. L. Sun, G. Su and Y. J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13976-13977.
29. A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini and M. A. Novak, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2001, **40**, 1760-1763.

30. J. Ferrando-Soria, D. Cangussu, M. Eslava, Y. Journaux, R. Lescouezec, M. Julve, F. Lloret, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, E. Lhotel, C. Paulsen and E. Pardo, *Chemistry-a European Journal*, 2011, **17**, 12482-12494.
31. H. Bordallo, L. Chapon, J. Manson, J. Hernández-Velasco, D. Ravot, W. Reiff and D. Argyriou, *Physical Review B*, 2004, **69**.
32. E. Pardo, I. Morales-Osorio, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, R. Ruiz-Garcia, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, X. Ottenwaelder and Y. Journaux, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7594-7596.
33. P. Chaudhuri, *Coordination Chemistry Reviews*, 2003, **243**, 143-190.
34. E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, J. Cano, X. Ottenwaelder, R. Lescouezec, Y. Journaux, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Transactions*, 2008, 2780-2805.
35. C. L. M. Pereira, E. F. Pedroso, H. O. Stumpf, M. A. Novak, L. Ricard, R. Ruiz-Garcia, E. Riviere and Y. Journaux, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2004, **43**, 956-958.
36. C. L. M. Pereira, E. F. Pedroso, M. A. Novak, A. L. Brandl, M. Knobel and H. O. Stumpf, *Polyhedron*, 2003, **22**, 2387-2390.
37. G. P. Souza, UFMG, 2002.
38. E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, M. A. Novak, F. S. Delgado and C. Ruiz-Perez, *Chemistry-a European Journal*, 2007, **13**, 2054-2066.
39. E. Pardo, D. Cangussu, M.-C. Dul, R. Lescouezec, P. Herson, Y. Journaux, E. F. Pedroso, C. L. M. Pereira, M. C. Munoz, R. Ruiz-Garcia, J. Cano, P. Amoros, M. Julve and F. Lloret, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2008, **47**, 4211-4216.
40. D. Cangussu, W. C. Nunes, C. L. M. Pereira, E. F. Pedroso, I. O. Mazali, M. Knobel, O. L. Alves and H. O. Stumpf, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, **2008**, 3802-3808.
41. S. A. Wolf, *Science*, 2001, **294**, 1488-1495.
42. S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3336-3355.
43. S. S. Turner, D. L. Pévelen and P. Day, *Synthetic Metals*, 2003, **133-134**, 497-500.
44. E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia and V. Laukhin, *Nature*, 2000, **408**, 447-449.
45. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Vandau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Physical Review Letters*, 1988, **61**, 2472-2475.
46. G. Charron, A. Giusti, S. Mazerat, P. Mialane, A. Gloter, F. Miserque, B. Keita, L. Nadjo, A. Filoramo, E. Rivière, W. Wernsdorfer, V. Huc, J.-P. Bourgoin and T. Mallah, *Nanoscale*, 2010, **2**, 139.
47. S. Kyatskaya, J. Ramon Galan-Mascaros, L. Bogani, F. Hennrich, M. Kappes, W. Wernsdorfer and M. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15143-15151.
48. O. Kahn, *Science*, 1998, **279**, 44-48.
49. M. Evangelisti and E. K. Brechin, *Dalton Transactions*, 2010, **39**, 4672.
50. M. N. Leuenberger and D. Loss, *Nature*, 2001, **410**, 789-793.
51. L. Bogani, C. Danieli, E. Biavardi, N. Bendiab, A.-L. Barra, E. Dalcanale, W. Wernsdorfer and A. Cornia, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, 746-750.
52. I. Fernandez, J. R. Pedro, A. L. Rosello, R. Ruiz, I. Castro, X. Ottenwaelder and Y. Journaux, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 1235-1247.

Capítulo II

Técnicas de Caracterização

Neste capítulo estão apresentadas as condições experimentais e equipamentos utilizados para a obtenção e tratamento dos dados que fazem parte deste trabalho.

II.1 Técnicas de Cristalização

A obtenção de monocristais é uma etapa muito importante no processo de desenvolvimento de materiais moleculares, pois, a partir dos dados estruturais é possível estabelecer uma correlação magnetoestrutural. Para que os monocristais se tornem adequados para o estudo de difração de raios X, os mesmos devem possuir um tamanho adequado, apresentar boa formação e não possuir defeitos como incrustações, rachaduras ou geminações. Algumas das condições cujo controle é necessário para que seja possível a obtenção de monocristais de boa qualidade são a temperatura, a pressão e a concentração do composto em questão. Outro fator de grande importância é o tipo de recipiente utilizado, cujo material e cujas dimensões influenciam de maneira significativa na qualidade e no tamanho do cristal.

Duas técnicas muito utilizadas para a obtenção de monocristais são as de evaporação e difusão lenta.

A técnica de evaporação lenta consiste em dissolver os reagentes em um solvente ou em uma mistura de solventes suficientemente voláteis e miscíveis, de modo que a evaporação ocorra lentamente e assim apareçam os primeiros núcleos de cristalização.

A escolha do solvente é uma etapa de grande importância, pois embora seja necessário que ele tenha a capacidade de solubilizar os reagentes, o produto final deve ser insolúvel no mesmo. O ideal é que o solvente possua uma volatilidade intermediária, pois assim é possível controlar a velocidade de formação dos cristais e evitar que eles se quebrem, ou cristalizem a partir de um mesmo núcleo, ou ainda formem um grande número de núcleos de cristalização.

Em alguns casos a escolha do solvente envolve uma maior limitação dependendo da solubilidade do produto. Neste caso o uso de solventes pouco voláteis pode implicar em um aumento do tempo de formação dos primeiros núcleos de cristalização.

O recipiente escolhido para armazenar a solução mãe está relacionado à maneira na qual a amostra cristaliza, pois é também responsável pela evaporação. Sendo assim, a forma mais apropriada para se obter este controle é utilizar um recipiente semi-aberto.

A técnica de difusão lenta também se baseia na escolha do solvente e do recipiente adequado, podendo ser na fase líquida ou difusão de vapor em uma fase líquida. Neste trabalho foi utilizada a segunda opção, onde os reagentes são misturados em um solvente adequado (que pode variar de acordo com a solubilidade do produto), e o sistema é então

filtrado no caso de haver formação de sólido nesta primeira etapa. A solução resultante é acondicionada em pequenos frascos e estes, por fim, são acondicionados em um frasco maior contendo um solvente mais volátil que o utilizado na primeira etapa. O frasco maior é fechado e o vapor gerado pelo solvente mais volátil se difunde lentamente à solução contida nos frascos menores. Os fatores que influenciam na velocidade de difusão são a concentração dos reagentes, a temperatura, o tipo de solvente utilizado e as dimensões dos frascos.

II.2 – Técnicas de Caracterização

II.2.1 – Temperatura de Fusão

As medidas de temperatura de fusão foram feitas em um aparelho digital MQAPF-302, modelo 12038DV, no Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

II.2.2 – Análise Elementar

Os percentuais de Cu, Mn e Co foram determinados por absorção atômica, utilizando-se um espectrômetro Hitachi-Z8200, acoplado a um forno de grafite Hitachi, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

As análises elementares de C, H e N foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, utilizando-se um equipamento Perkin-Elmer PE 2400 CHN Elemental Analyzer.

II.2.3 – Análise Térmica

As medidas de variação de massa em função da temperatura foram realizadas utilizando-se uma termobalança Shimadzu TGA-60H, presente no GRUTAM – Grupo de Tecnologia Ambiental, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. O aparelho foi operado na faixa de temperatura de aproximadamente 25 a 500 °C. Todas as análises foram realizadas utilizando-se um fluxo de 100 mL min⁻¹ de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em cadinho de alumina.

II.2.4 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando pastilhas de KBr como suporte. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin

Elmer FTIR Spectrum GX do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

II.2.5 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ^1H e ^{13}C) foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo Avance DPX200 com frequência de 200 MHz para núcleos de ^1H , localizado no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LAREMAR), do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Espectros também foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo Avance400, com frequência de 400 MHz para núcleos de ^1H , localizado na Escola de Química da Universidade de Edimburgo. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e utilizando-se dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) como solvente. Os deslocamentos químicos foram determinados tendo o sinal de DMSO- d_6 como referência.

II.2.6 – Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no instrumento Dilor, contendo um microscópio Olympus com lente de 50X e um detector CCD (Charge-coupled device). Foi utilizada a linha de excitação na região do visível em 647,1 nm com um laser de Kr^+ (Spectra Physics). Também se utilizou o instrumento triplomocromador Jobin-Yvon T64000 contendo um microscópio Olympus com lente de 50X e um detector CCD. Foi utilizada a linha de excitação na região do visível em 514,5 nm com um laser de Ar^+ (Spectra Physics). Os experimentos foram realizados com geometria “*backscattering*” utilizando resolução espectral de 2 cm^{-1} e potência máxima na amostra de 1,0 mW com objetivo de evitar degradação por aquecimento local pelo laser. Os espectros foram analisados com o software *peakfit*, as bandas foram desconvoluídas utilizando-se funções Lorentzianas.

II.2.7 – Medidas de Raios X de policristais

As medidas foram realizadas em um difratômetro Bruker D2 para estudo de amostras policristalinas da Escola de Química da Universidade de Edimburgo, Escócia. Realizou-se a varredura (2θ) de 5° a 50° , com tempo de amostragem de 1s, velocidade do goniômetro (2θ) de 2 graus min^{-1} e tubo de cobre ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$).

II.2.8 – Medidas de Raios X de monocristal

As medidas foram realizadas em um difratômetro Gemini com goniômetro kappa a 4-círculos, dotado com detector CCD e fontes de radiação MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), localizado no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG. As medidas também foram realizadas em um difratômetro SuperNova com goniômetro kappa a 4-círculos, dotado com detector CCD e fontes de radiação de alta intensidade MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), localizado na Escola de Química da Universidade de Edimburgo, Escócia.

II.2.9 – Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro da Quantum Design, modelo MPMS-XL7, equipado com sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), localizado no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT), do Instituto de Física Gleb Wataghin, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As medidas também foram realizadas em um magnetômetro de mesmo modelo, Quantum Design MPMS-XL7, localizado no Centre for Science at Extreme Conditions – CSEC, da Universidade de Edimburgo, Escócia.

As amostras foram acondicionadas em cápsulas de gelatina, e essas, por sua vez foram colocadas dentro de um pequeno tubo de plástico. Os dados foram interpretados utilizando-se as massas molares obtidas a partir das análises químicas. As medidas de magnetização em função da temperatura sofreram correção diamagnética utilizando-se tabelas de Pascal.¹

II.2.10 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia foram obtidas em um microscópio com canhão de emissão por efeito de campo, marca FEI, modelo Quanta 200 – FEG, do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais. Foram usados detector de elétrons secundários e detector STEM (elétrons transmitidos). As imagens foram realizadas com uma tensão de 30,0 kV e distância de trabalho de 10 mm.

II.3 – Aspectos Gerais do Magnetismo

II.3.1 - Definições

Todas as substâncias são afetadas de alguma forma quando são expostas a um campo magnético. Quando um corpo é colocado em um campo magnético homogêneo, H , o campo no interior do corpo geralmente difere do valor no espaço exterior.²⁻⁴ O campo no interior do corpo, a indução magnética B , pode ser expresso pela equação:

$$B = H + \Delta H \quad \text{Eq. II.1}$$

O corpo torna-se então magnetizado e ΔH é definido como intensidade da magnetização M do corpo, ou seja:

$$B = H + 4\pi M \quad \text{Eq. II.2}$$

Embora B , H e M devam possuir necessariamente as mesmas unidades (maxwells cm^{-2}), são designados diferentes nomes para estas unidades em cada caso. Quando se faz referência a B , maxwell cm^{-2} é chamado de gauss (G), e para H é chamado oersted (Oe). Para M a unidade usada é emu Oe cm^{-3} ($\text{emu} = \text{eletromagnetic units}$).³ Entretanto é comum observar mais duas formas de expressar a magnetização. Em uma delas usa-se no lugar da magnetização por volume, M , a magnetização molar M_M . Isso porque alguns aparelhos utilizados para medir a magnetização fornecem o momento magnético total da amostra em emu . Para obter a magnetização faz-se então a relação entre o momento total e o volume ou a quantidade de matéria da amostra, a fim de obter respectivamente as magnetizações por volume ou molar. Devido a uma dificuldade experimental de trabalhar com o volume da amostra, utiliza-se geralmente a M_M , e dessa forma temos:

$$M_M = \frac{m_{ap}}{n} = \frac{m_{ap} MM}{m} \left(\text{emu Oe mol}^{-1} \right) \quad \text{Eq. II.3}$$

onde m_{ap} é o momento magnético total (fornecido pelo aparelho), MM é a massa molar da amostra e m é a massa da amostra em gramas.

Na outra forma a magnetização pode ser expressa por unidades de $N\beta$, onde N é o número de Avogadro e β é igual a magnétons de Bohr. A correspondência entre essas duas unidades é:

$$1N\beta = 5585 \text{ emu Oe mol}^{-1} \quad \text{Eq. II.4}$$

Quando um material é exposto a um campo H com valores grandes o suficiente, a magnetização começa a ficar constante até um valor de saturação, M_S . É possível prever o valor de saturação para várias espécies portadoras de *spin* através da equação:¹

$$M_s = g S N \beta \quad \text{Eq. II.5}$$

onde g é o fator de Landé e S é o valor do *spin* da espécie.

As propriedades magnéticas de um material são caracterizadas não só com a análise da magnetização, mas também pela forma na qual M varia com H . A razão entre essas duas grandezas é chamada suscetibilidade magnética por volume κ , e temos então que $\kappa = M/H$ (emu cm^{-3}). Com isso podemos escrever a equação II.2 como:^{3,4}

$$B/H = 1 + 4\pi\kappa \quad \text{Eq. II.6}$$

Como já citado, é mais conveniente medir a massa da amostra do que o volume e então usa-se a suscetibilidade magnética por massa do material, χ , ou ainda a suscetibilidade molar, χ_M . Essas grandezas são definidas como:

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho} (\text{emu g}^{-1}) \quad \text{e} \quad \chi_M = \frac{M_M}{H} = \chi MM (\text{emu mol}^{-1}) \quad \text{Eq. II.7}$$

onde ρ é a densidade do material e MM é a massa molar do material. A equação II.6 leva a uma das mais fundamentais classificações magnéticas das substâncias:

$$B/H < 1 \quad \text{Eq. II.8}$$

ou seja, M , κ e χ são negativos. Neste caso a substância é dita diamagnética e provoca uma diminuição na densidade das linhas de força do campo magnético aplicado. Isso é o equivalente à substância produzir um fluxo magnético oposto ao campo. Os valores experimentais de χ são negativos e muito pequenos ($\cong -1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$) e geralmente independentes tanto da força do campo quanto da temperatura. Este efeito é representado qualitativamente na Figura II.1.

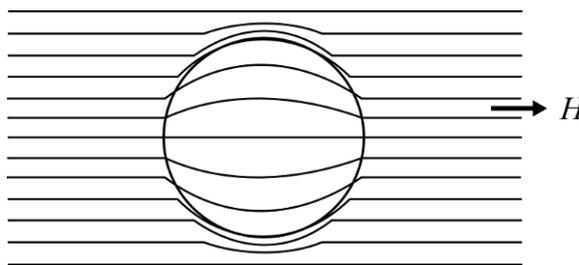


Figura II.1 – Representação do efeito provocado quando um corpo diamagnético é submetido a um campo magnético H .⁴

Temos também a relação:

$$B/H > 1 \quad \text{Eq. II.9}$$

então, M , κ e χ são positivos. Neste caso a substância é dita paramagnética e causa um aumento na densidade das linhas de força do campo aplicado. Isso é o equivalente à

substância produzir um fluxo magnético na mesma direção do campo. Os valores experimentais de χ são positivos e com módulos bem maiores que os encontrados no caso do diamagnetismo (1 a $100 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$). Apesar de ser praticamente independente da força do campo magnético aplicado (para campos magnéticos fracos o suficiente), χ é acentuadamente dependente da temperatura. Este efeito é representado qualitativamente na Figura II.2.

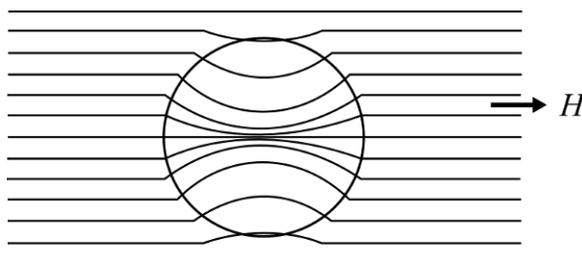


Figura II.2 – Representação do efeito provocado quando um corpo paramagnético é submetido a um campo magnético H .⁴

II.3.2 – Tipos de comportamento magnético

O diamagnetismo é uma propriedade de todos os materiais, e surge da interação dos elétrons emparelhados com o campo magnético. Em termos clássicos, os pares de elétrons podem ser tratados como correntes elétricas em uma trajetória circular, e neste caso a repulsão das linhas de força de um campo aplicado se dá como uma consequência da lei de Lenz. Já o paramagnetismo é uma consequência das interações entre o momento angular orbital e/ou momento angular de *spin* dos elétrons desemparelhados e o campo aplicado.²

Como apresentado anteriormente, a suscetibilidade magnética é importante para descrever algumas propriedades magnéticas de um material. As primeiras medidas sistemáticas da suscetibilidade de um grande número de substâncias numa grande faixa de temperatura foram feitas por Pierre Curie e reportadas por ele em 1885. Ele descobriu que a suscetibilidade magnética, χ , era independente da temperatura para materiais diamagnéticos, mas era inversamente proporcional à temperatura para os materiais paramagnéticos:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{Eq. II.10}$$

Esta relação é denominada Lei de Curie, onde C é a constante de Curie por grama. Mais tarde foi descoberto que a Lei de Curie é apenas um caso especial de uma lei mais geral:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Eq. II.11}$$

denominada Lei de Curie-Weiss, onde θ é a constante de Weiss, que leva em consideração as interações entre os spins, as quais podem ser ferro- ou antiferromagnéticas.

Este desvio pode ser melhor observado em um gráfico de $\chi_M T$ x T . Para um sistema simples, como um dímero, podem ocorrer interações ferro- ou antiferromagnéticas e as interações intermoleculares entre os *spins* podem ser consideradas desprezíveis. As interações ferromagnéticas ocorrem quando os *spins* se encontram alinhados paralelamente e, experimentalmente, observa-se um aumento de $\chi_M T$ com o abaixamento da temperatura até atingir um *plateau* em um valor proporcional ao valor do *spin* resultante. No caso de interações antiferromagnéticas, os *spins* encontram-se alinhados antiparalelamente e, experimentalmente, observa-se uma diminuição dos valores de $\chi_M T$ com a diminuição da temperatura. Na figura II.3 podem ser observadas as formas das curvas para sistemas diméricos onde ocorrem desvios da Lei de Curie.

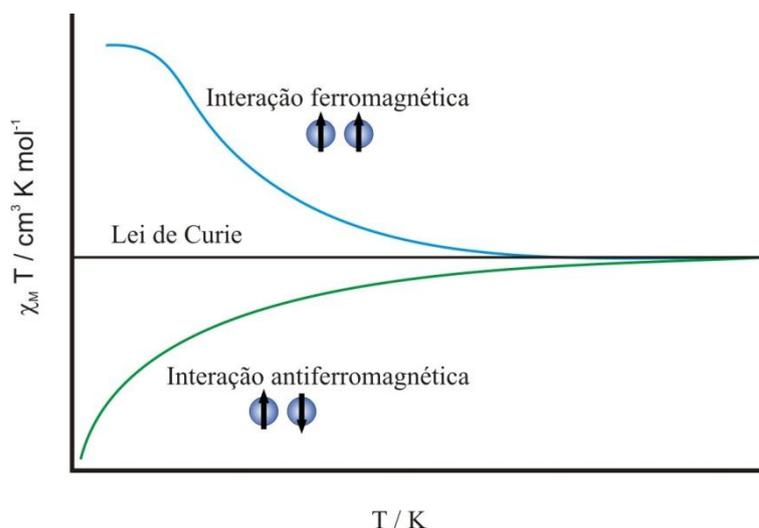


Figura II.3 – Representação das curvas características da dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura, para sistemas diméricos com interações ferro-, e antiferromagnéticas entre os spins.⁴

Todos os materiais magnéticos comportam-se como paramagnetos em temperaturas elevadas devido ao efeito de kT , que faz com que o efeito das interações entre os *spins* seja mínimo ou praticamente nulo. Com essa informação é possível calcular o valor teórico de $\chi_M T$ através da equação *spin-only*, a qual considera que todas as espécies estejam isoladas:

$$\chi_M T = \sum \frac{g^2 S(S+1)}{8} \text{ emu K mol}^{-1} \quad \text{Eq. II.12}$$

Ao abaixar a temperatura, a transição de um estado paramagnético para um estado magneticamente ordenado ocorre abaixo de uma determinada temperatura denominada T_C

(temperatura de Curie) no caso de ordenamento ferro e ferrimagnético, e T_N (Temperatura de Néel) para ordenamento antiferromagnético. A partir da variação da magnetização com a temperatura é possível estudar o ordenamento magnético do material através de três experimentos. O primeiro é a curva FCM (*Field Cooled Magnetization*), na qual resfria-se a amostra a partir de uma temperatura máxima, na presença de um campo fraco aplicado até uma temperatura mínima, enquanto são feitas medidas de magnetização. No segundo experimento, após a realização da FCM, retira-se o campo aplicado e aquece-se a amostra enquanto são feitas as medidas de magnetização. Obtém-se assim a curva REM (*Remanent Magnetization*), que não é reversível como a FCM e os valores obtidos são menores. Isso quer dizer que o material armazena parte da magnetização adquirida durante o processo de realização da FCM, ou seja, existe uma magnetização remanescente. O terceiro experimento é a ZFCM (*Zero Field Cooled Magnetization*), na qual a amostra é resfriada na ausência de campo e aplica-se em seguida o mesmo valor de campo utilizado na FCM, e na etapa de aquecimento são feitas as medidas de magnetização.

Para um composto que possua transição ferromagnética, é observado um salto da FCM a uma determinada T_C . Acima da T_C , tanto a FCM quanto a ZFCM coincidem e a REM é nula. Abaixo da T_C , a ZFCM é inferior à FCM e a curva de REM é não-nula. Esse comportamento é representado na Figura II.4.

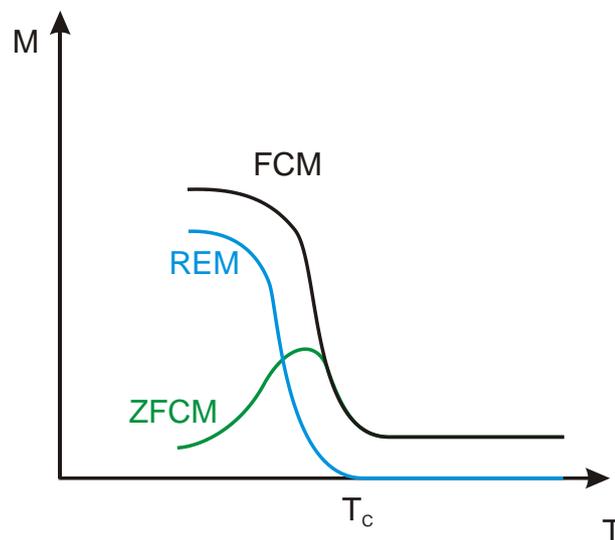


Figura II.4 – Representação das curvas FCM, REM e ZFCM para uma transição ferromagnética

Além das medidas de magnetização em campo magnético estático, a investigação de outras propriedades magnéticas que não envolvem uma transição tridimensional pode ser

realizada através de medidas de suscetibilidade magnética dinâmica (χ_{ac}).⁵ Nestas medidas, a amostra é submetida a um campo magnético dinâmico, $H(t)$, de acordo com a Equação II.13, onde H_0 é o campo estático, h_0 é a amplitude do campo oscilante e ω é a frequência angular do campo oscilante.

$$H = H_0 + h_0 e^{i\omega t} \quad \text{Eq. II.13}$$

A aplicação de $H(t)$ induz uma variação da magnetização com o tempo que pode ser escrita como:

$$M(t) = M_0 + m(\omega) e^{i\omega t} \quad \text{Eq. II.14}$$

Os *spins* de um material na fase paramagnética acompanham as oscilações de $H(t)$. No entanto, devido à presença de ordenamento magnético tridimensional ou de bloqueamento de *spins* (observado em partículas nanométricas), pode haver um atraso temporal de $M(t)$ em relação a $H(t)$. Isto leva à definição de suscetibilidade dinâmica como uma grandeza complexa. Esta dependência temporal é descrita em função da frequência angular do campo oscilante (ω), além da dependência com a temperatura e campo:

$$\chi_{ac} = \partial M / \partial H = \chi' - i\chi'', \quad \chi' \text{ e } \chi'' (\omega, T, H) \quad \text{Eq. II.15}$$

onde χ' é a componente real e χ'' é a componente imaginária da susceptibilidade magnética.

No aparelho, o amplificador sensível à fase consegue decompor o sinal registrado em uma componente que está em fase com o campo (χ') da outra que está defasada (χ''). A componente χ'' (suscetibilidade magnética imaginária) é proporcional à energia absorvida por uma substância quando submetida a um campo magnético oscilante. Na ausência de momentos magnéticos permanentes em uma determinada substância, não haverá absorção de energia pela rede e conseqüentemente χ''_{ac} será igual a zero.

As medidas de suscetibilidade dinâmica têm sido utilizadas como importantes ferramentas para investigar fenômenos como superparamagnetismo, “*spin glass*” e “*cluster glass*”.^{5, 6} Os materiais que possuem estes comportamentos apresentam como uma de suas características a presença de dependência da temperatura de bloqueio dos *spins* com a frequência do campo magnético oscilante. Esta não é observada em materiais que possuem ordenamento magnético tridimensional.

II.4 – Referências

1. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, 1993.
2. F. E. Mabbs and D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, 1973.
3. B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1972.
4. A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press Inc., London, 1968.
5. J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis LTD, London, 1993.
6. M. A. Novak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, **272**, E707-E713.

Capítulo III

Obtenção e Caracterização dos Ligantes e Precursores de Magnetos Moleculares

Neste trabalho foram utilizados como blocos construtores os ligantes do tipo oxima e oxamato. Do grupo oxima foram utilizadas as oximas fenólicas (Figura III.1a) – salicilaldoxima (H₂sao), oxima de 2'-hidroxiacetofenona (Me-saoH₂), oxima de 2'-hidroxipropiofenona (Et-saoH₂) e oxima de 2'-hidroxibenzofenona (Ph-saoH₂) – na preparação dos sistemas dinucleares com o íon metálico Mn^{III}. Do tipo oxamato foram utilizados os ésteres etílicos dos ligantes *orto*-fenilenobis(oxamato) (opba), Figura III.1b, e 4,5-dinitro-1,2-fenilenobis(oxamato) (opba-dN), Figura III.1c, necessários para sintetizar os precursores de magnetos moleculares [Cu(opba)]²⁻ e [Cu(opba-dN)]²⁻, respectivamente. Como ligante de terminação foi utilizado o tris[(2-piridil)metil]amina, denominado tpa (Figura III.1d), utilizado na síntese dos precursores [Co(tpa)Cl₂] e [Mn(tpa)Cl₂], bem como na preparação dos sistemas dinucleares contendo oximas e Mn^{III}.

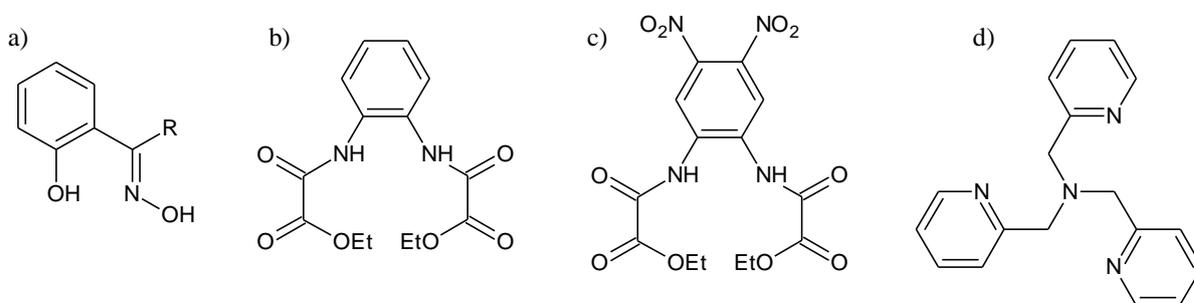


Figura III.1 – Representação dos ligantes do tipo oxima, oxamato e de terminação. a) Ligante do tipo oxima com R = H, Me, Et ou Ph; b) éster do ligante opba; c) éster do ligante opba-dN; d) ligante de terminação tpa.

As oximas fenólicas são largamente utilizadas na preparação de complexos polinucleares nos quais tanto o grupo oxima quanto o grupo fenolato podem atuar como sítios de coordenação.¹ Os derivados da salicilaldoxima (Figura III.1a) já foram utilizados na preparação de sistemas tri- e hexanucleares contendo Mn^{III}, onde foi possível estabelecer uma correlação magnetoestrutural, com mudança da natureza da interação entre os íons metálicos de acordo com a variação do ângulo de torção entre Mn-O-N-Mn, em decorrência da variação dos grupos H, Me, Et e Ph.²⁻⁶ O procedimento de síntese dos ligantes foi feito de acordo com a literatura,⁷ com exceção do composto salicilaldoxima, obtido comercialmente.

Os ligantes do tipo oxamato (Figuras III.1b e c) têm sido utilizados em diversos trabalhos⁸⁻¹³ devido a algumas características como, por exemplo, capacidade de atuar como um ligante bis-bidentado conectando dois íons metálicos. Outro fator importante deste ligante é a transmissão do momento magnético entre os íons metálicos central e periféricos. Isto

ocorre devido à deslocalização do *spin* do átomo central não só para os átomos de nitrogênio e oxigênio adjacentes, mas também para os átomos de oxigênio periféricos. A presença de densidade de *spin* nos oxigênios periféricos e a simetria dos orbitais envolvidos favorecem uma pronunciada interação antiferromagnética entre o bloco construtor e os íons metálicos coordenados a ele.¹⁴

O composto tpa é um ligante tripédico tetradentado que forma complexos estáveis com muitos metais de transição. Ele e outros ligantes análogos, tetradentados, formam complexos metálicos octaédricos com dois sítios de coordenação livres na posição *cis* para dois ligantes monodentados ou um ligante quelante bidentado.¹⁵ Neste trabalho ele foi utilizado como ligante de terminação, coordenado a um íon metálico e este, por fim, ligado à ponte oxamato. Os procedimentos de síntese de tpa e dos precursores [Co(tpa)Cl₂] e [Mn(tpa)Cl₂] foram feitos de acordo com os descritos na literatura,^{16, 17} porém para o tpa foram feitas algumas modificações, como relatado no decorrer deste capítulo.

Os solventes utilizados não sofreram nenhum tratamento prévio. Antes de utilizar o cloridrato de cloreto de 2-picolila, foi feita uma recristalização em etanol. Os demais reagentes não sofreram nenhum tratamento prévio.

Os produtos obtidos foram caracterizados com o auxílio de técnicas de determinação de temperatura de fusão, espectroscopia por absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C.

III.1 – Obtenção e caracterização do pré-ligante Me-saoH₂

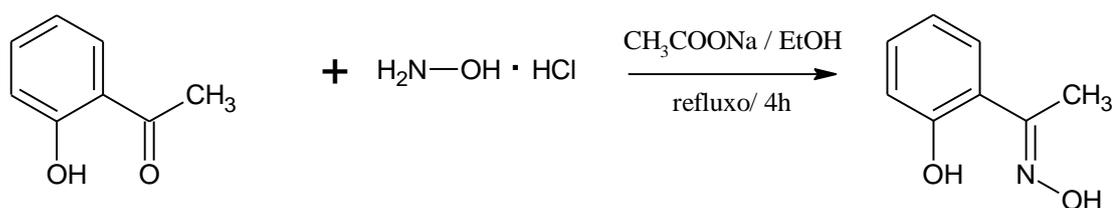


Figura III.2 – Representação do processo de obtenção do pré-ligante Me-saoH₂

Em uma solução contendo 8,6 g (125 mmol) de cloridrato de hidroxilamina em 250 mL de etanol foram adicionados lentamente e sob constante agitação 10,3 g (125 mmol) de acetato de sódio. Em seguida foram adicionados 17,0 g (125 mmol) de 2'-hidroxiacetofenona. O sistema foi então deixado sob refluxo por 4 horas. Após este período foi retirado o aquecimento e após atingir a temperatura ambiente o sistema teve seu volume

reduzido em um evaporador rotatório. O sólido formado foi filtrado, lavado com água destilada e secado sob pressão reduzida. Rendimento: 13,6 g (72 %).

O espectro de RMN ^1H (400 MHz) de Me-saoH₂ é mostrado na Figura III.3, e na Tabela III.1 estão relacionados os deslocamentos químicos referentes aos átomos de hidrogênio presentes no composto.

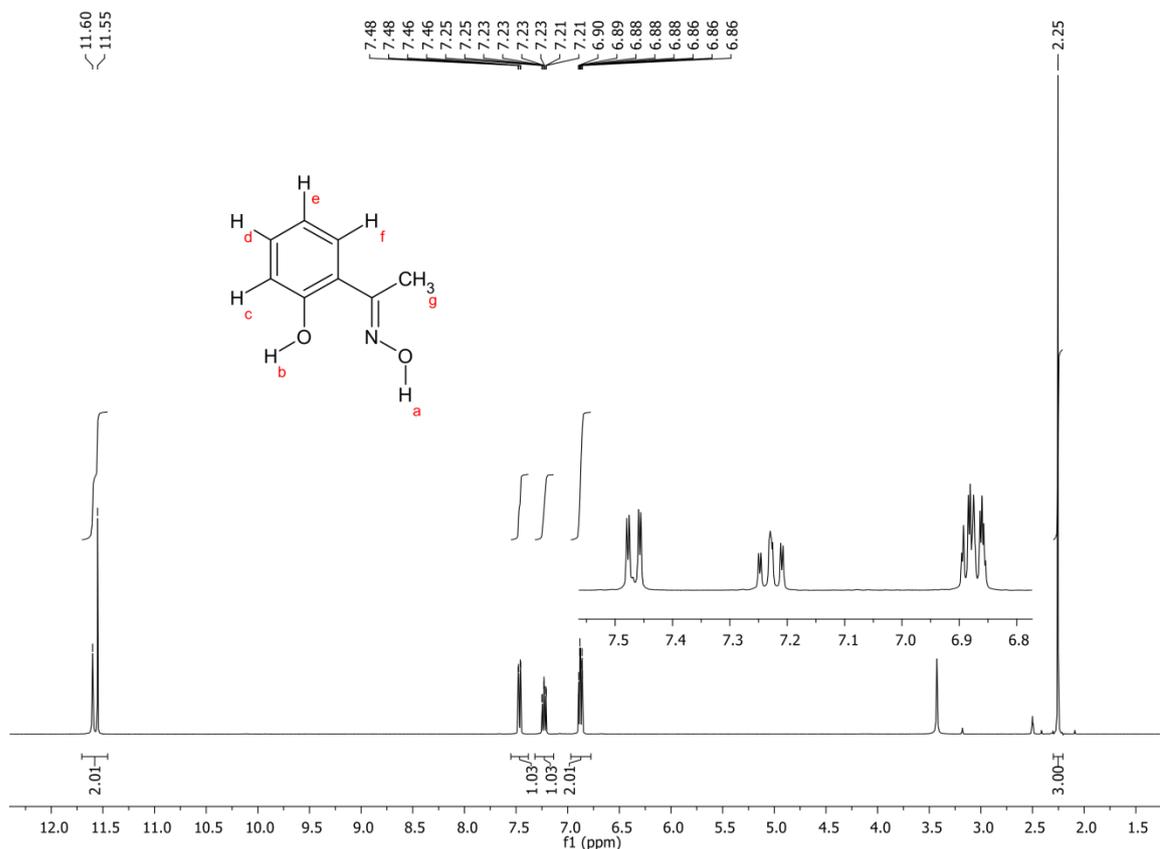


Figura III.3 – Espectro de RMN de ^1H do composto Me-saoH₂ (400 MHz, em DMSO-d₆).

Tabela III.1 – Deslocamentos químicos do composto Me-saoH₂ no espectro de RMN de ^1H

Atribuição	Deslocamento Químico (δ_{H})
H _a , H _b	11,55 – 11,60
H _c , H _d , H _e , H _f	6,86 – 7,48
H _g	2,25

A Figura III.4 mostra o espectro de RMN de ^{13}C de Me-saoH₂. Na Tabela III.2 estão apresentados os deslocamentos químicos observados e as atribuições referentes aos carbonos presentes na estrutura.

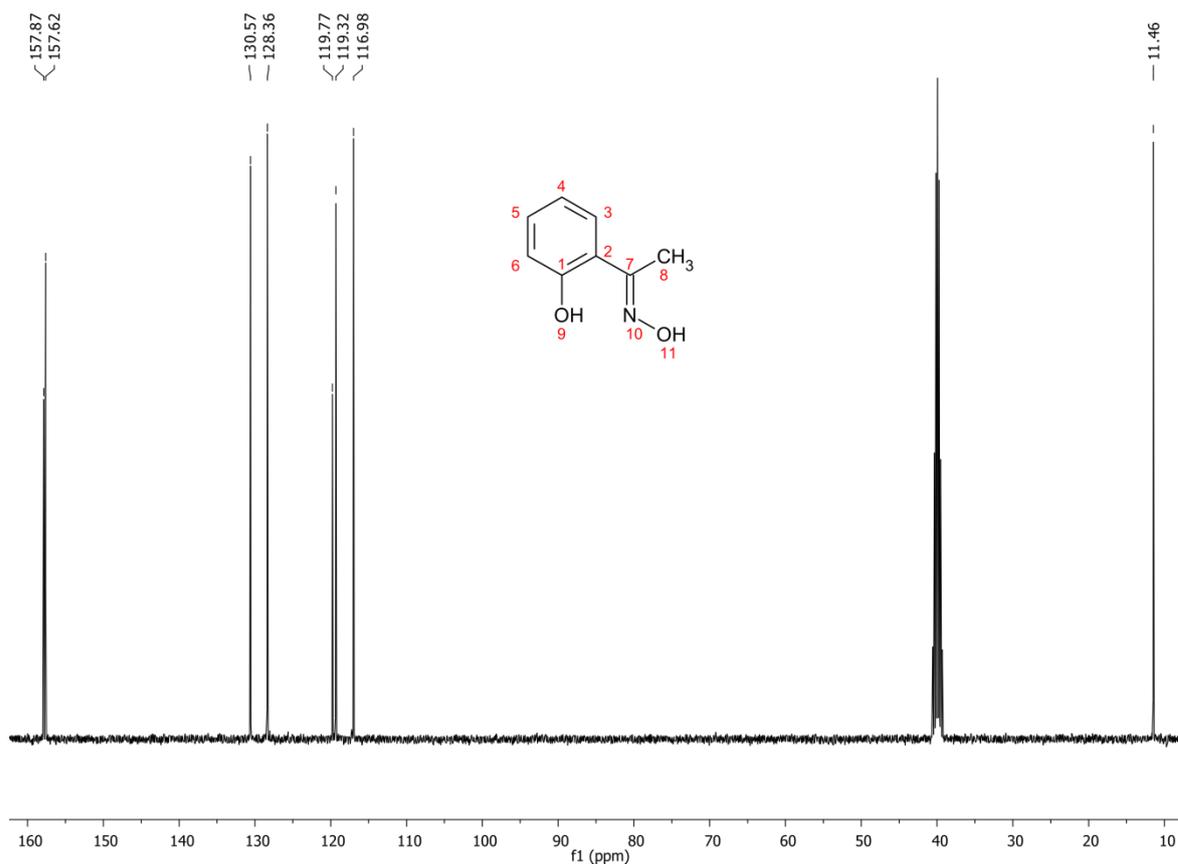


Figura III.4 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto Me-saoH₂ (400 MHz, em DMSO-d₆).

Tabela III.2 – Deslocamentos químicos do composto Me-saoH₂ no espectro de RMN de ^{13}C

Carbonos	Deslocamento Químico δ_{C}
C1, C7	157,62 – 157,87
C2, C6, C4	116,98 – 119,77
C3, C5	128,36 – 130,57
C8	11,46

III.2 – Obtenção e caracterização do pré-ligante Et-saoH₂

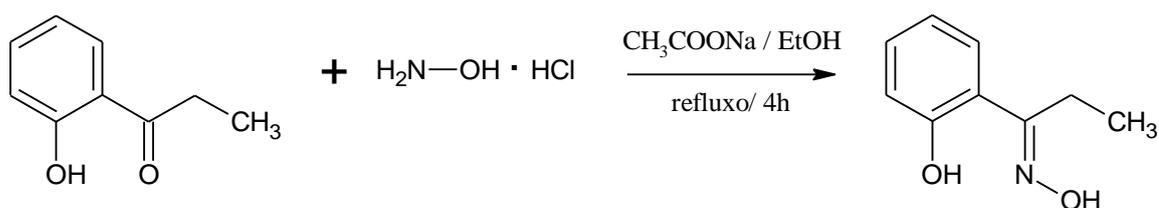


Figura III.5 – Representação do processo de obtenção do pré-ligante Et-saoH₂

Em uma solução contendo 8,6 g (125 mmol) de cloridrato de hidroxilamina em 250 mL de etanol foram adicionados lentamente e sob constante agitação 10,3 g (125 mmol) de acetato de sódio. Em seguida foram adicionados 18,8 g (125 mmol) de 2'-hidroxipropiofenona. O sistema foi então deixado sob refluxo por 4 horas. Após este período foi retirado o aquecimento e após atingir a temperatura ambiente o sistema teve seu volume reduzido em evaporador rotatório e o sólido formado foi filtrado, lavado com água destilada e secado sob pressão reduzida. Rendimento: 17,1 g (83 %).

A Figura III.6 mostra o espectro de RMN ^1H (400 MHz) de Et-saoH₂ e na Tabela III.3 estão relacionados os deslocamentos químicos referentes aos átomos de hidrogênio presentes no composto.

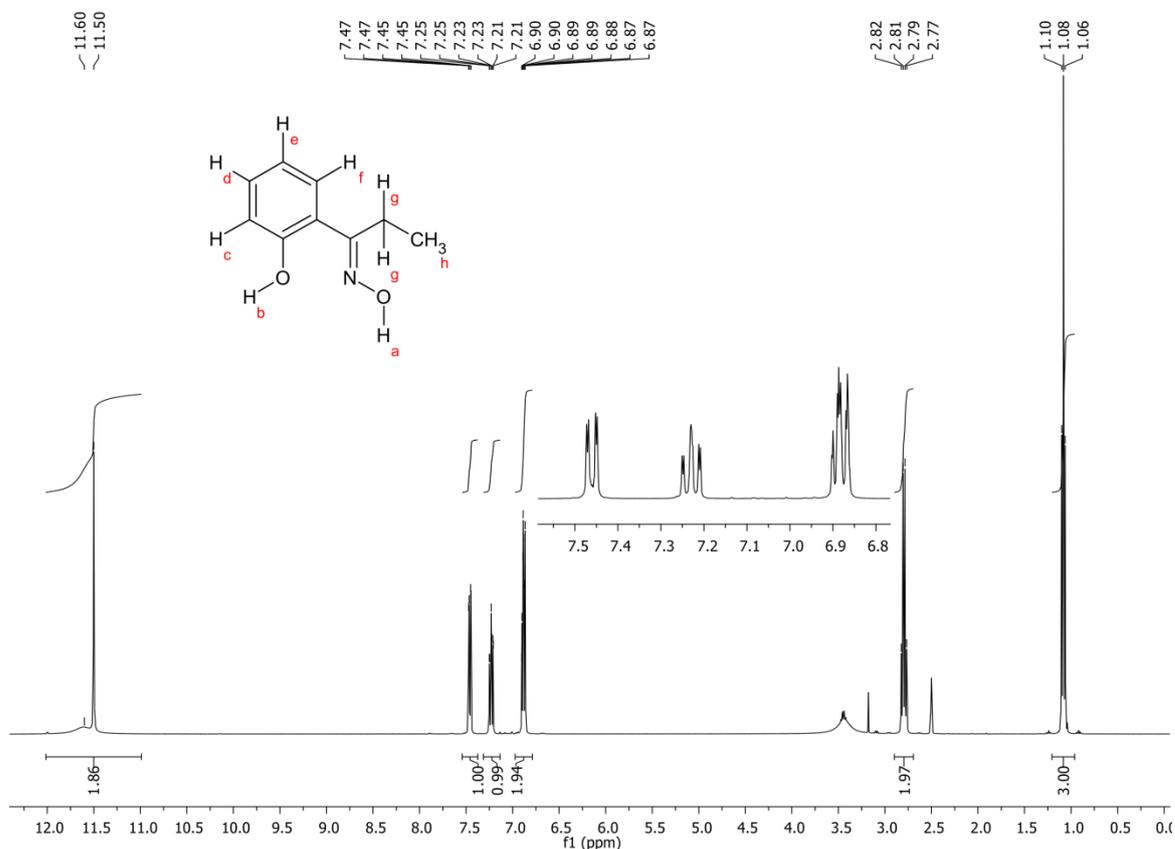


Figura III.6 – Espectro de RMN de ^1H do composto Et-saoH₂ (400 MHz, em DMSO-d₆).

Tabela III.3 – Deslocamentos químicos do composto Et-saoH₂ no espectro de RMN de ¹H

Atribuição	Deslocamento Químico (δ _H)
H _a , H _b	11,50 – 11,60
H _c , H _d , H _e , H _f	6,87 – 7,47
H _g	2,77 – 2,82
H _h	1,06 – 1,10

A Figura III.7 mostra o espectro de RMN de ¹³C de Et-saoH₂. Na Tabela III.4 estão relacionados os deslocamentos químicos referentes aos carbonos presentes.

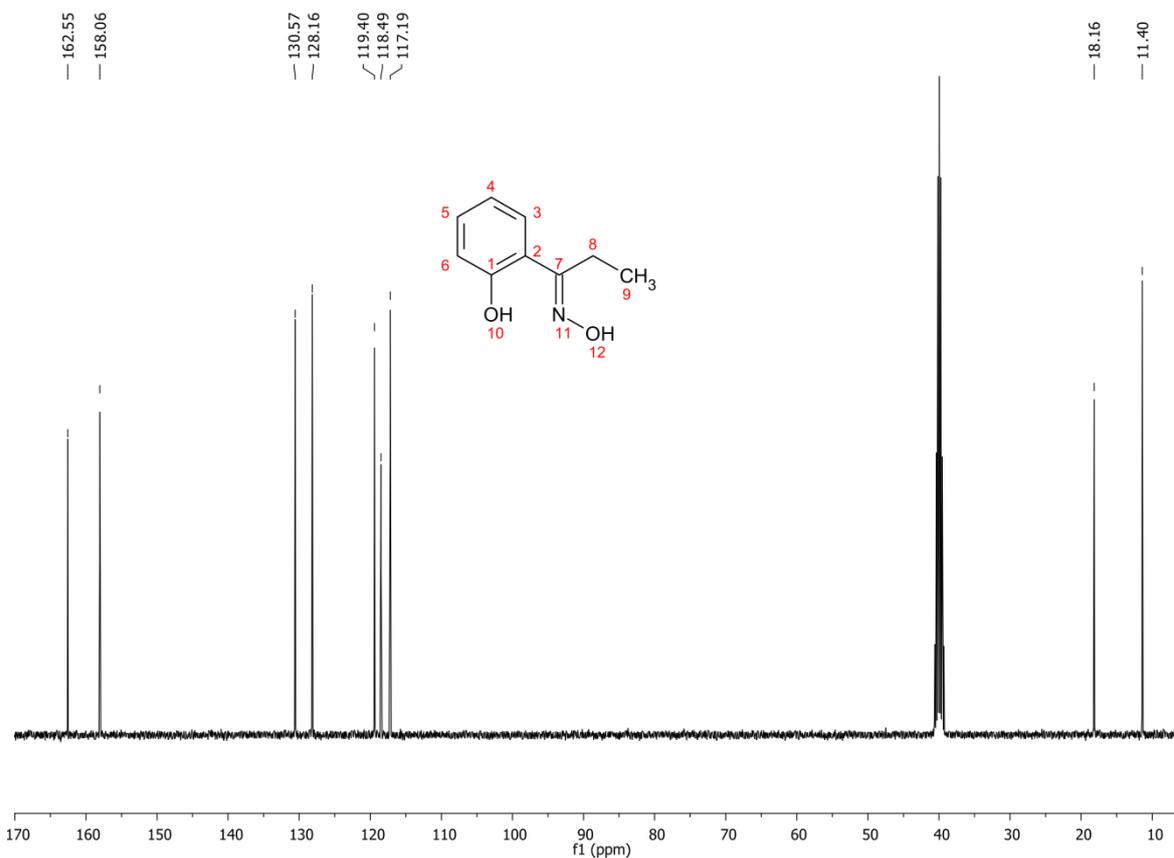


Figura III.7 - Espectro de RMN de ¹³C do composto Et-saoH₂ (400 MHz, em DMSO-d₆).

Tabela III.4 – Deslocamentos químicos do composto Et-saoH₂ no espectro de RMN de ¹³C

Carbonos	Deslocamento Químico δ_c
C1, C7	158,06 – 162,55
C2, C4, C6	117,19 – 119,40
C3, C5	128,16 – 130,57
C8	18,16
C9	11,40

III.3 – Obtenção e caracterização do pré-ligante Ph-saoH₂

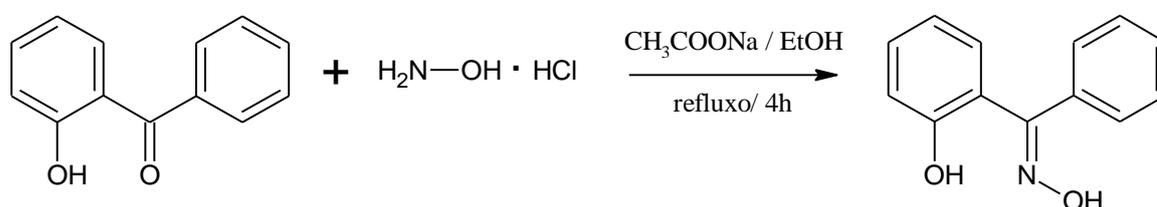


Figura III.8 – Representação do processo de obtenção do pré-ligante Ph-saoH₂

Em uma solução contendo 8,6 g (125 mmol) de cloridrato de hidroxilamina em 250 mL de etanol foram adicionados lentamente e sob constante agitação 10,3 g (125 mmol) de acetato de sódio. Em seguida foram adicionados 24,8 g (125 mmol) de 2'-hidroxibenzofenona. O sistema foi então deixado sob refluxo por 4 horas. Após este período foi retirado o aquecimento e após atingir a temperatura ambiente o sistema teve seu volume reduzido em um evaporador rotatório e o sólido formado foi filtrado, lavado com água destilada e secado sob pressão reduzida. Rendimento: 18,1 g (68 %).

O espectro de RMN ¹H (400 MHz) de Ph-saoH₂ é mostrado na Figura III.9 e os deslocamentos químicos e suas respectivas atribuições referentes aos átomos de hidrogênio são mostrados na Tabela III.5.

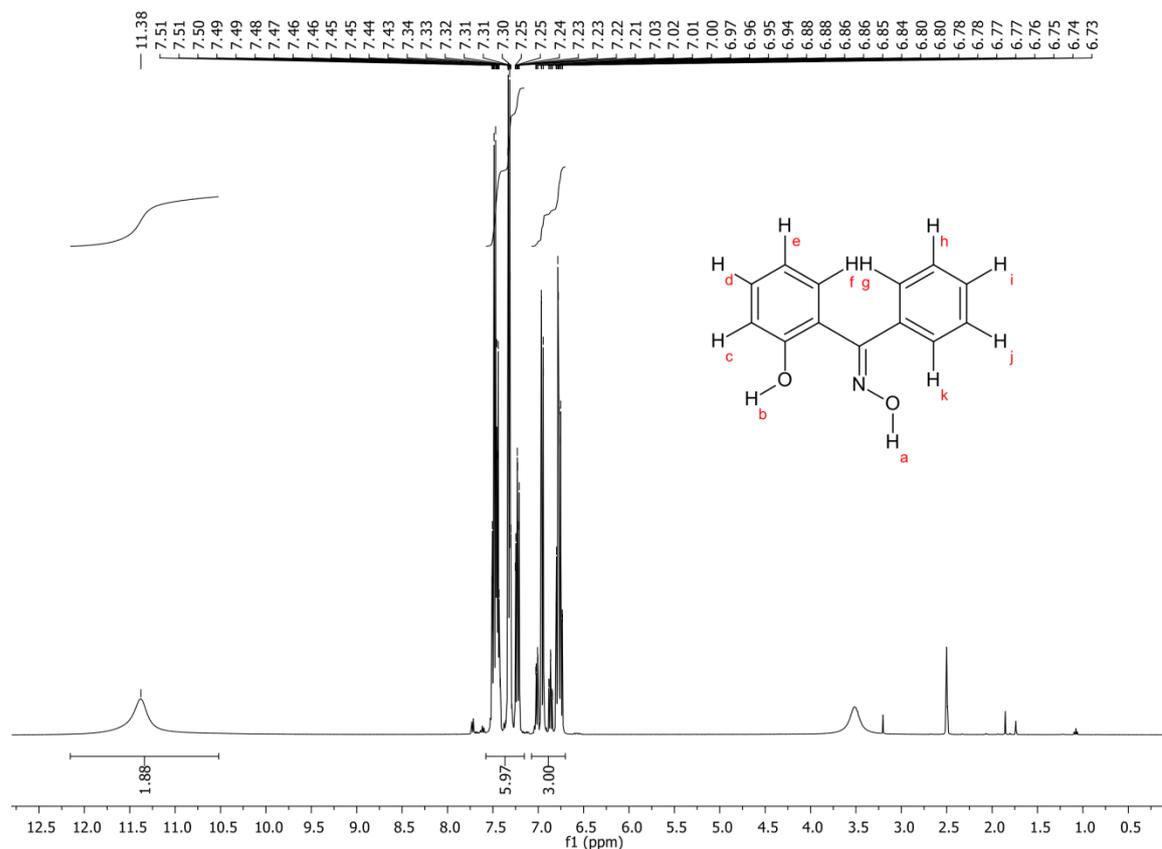


Figura III.9 – Espectro de RMN de ^1H do composto Ph-saoH₂ (400 MHz, em DMSO-d₆).

Tabela III.5 – Deslocamentos químicos do composto Ph-saoH₂ no espectro de RMN de ^1H

Atribuição	Deslocamento Químico (δ_{H})
H _a , H _b	11,38
H _c – H _k	6,73 – 7,51

III.4 – Obtenção do pré-ligante opba

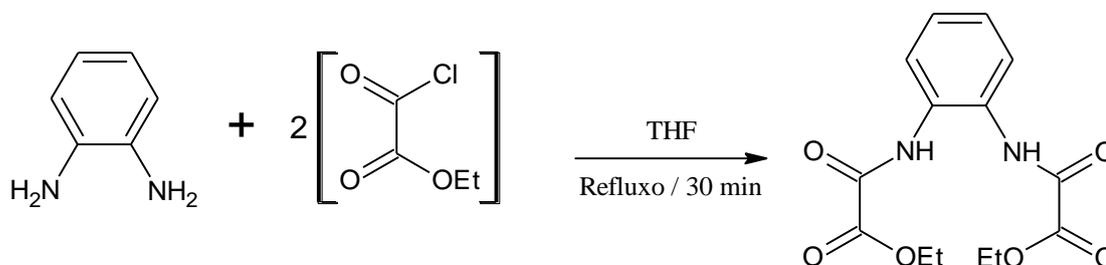


Figura III.10 – Representação do processo de obtenção do pré-ligante Et₂H₂(opba).

O ligante opba é utilizado na síntese de precursores geralmente na forma do dietiléster $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$, denominado de pré-ligante. A síntese de $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$ foi feita de acordo com procedimento descrito na literatura,¹² com um rendimento de 86% (lit. 93%). A caracterização do composto está descrita no Anexo I.

III.5 – Obtenção do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$

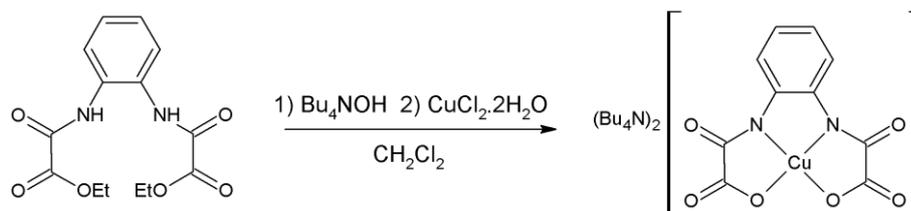


Figura III.11 – Representação do processo de obtenção do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$

O composto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ foi preparado de acordo com procedimento descrito na literatura,¹² com rendimento de 92% (lit. 90%). A caracterização deste composto está descrita no Anexo II.

III.6 – Obtenção e caracterização do 1,2-bis(p-tosilamino)benzeno

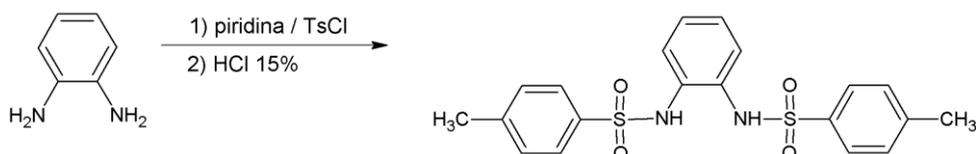


Figura III.12 – Representação do processo de obtenção do composto 1,2-bis(p-tosilamino)benzeno.

Em um balão de 500 mL mergulhado em banho de gelo, contendo 50 mL de piridina, sob agitação, foram adicionados 21,8 g (200 mmol) de *orto*-fenilenodiamina. Em seguida foi adicionado, gota a gota, uma solução previamente preparada em banho de gelo de 76,3 g (400 mmol) de cloreto de tosila (TsCl) em 100 mL de piridina. Nesse instante o sistema passou de uma coloração amarela para vermelho escuro. O sistema foi aquecido à 60 °C, permanecendo nestas condições por 12 horas. Após este período, a solução resultante foi vertida em 750 mL de uma solução de HCl 15 % (v/v). Com a adição ao ácido verificou-se a formação de um precipitado rosa. A mistura ficou sob agitação durante 3 horas, depois o

produto foi filtrado em funil de placa porosa e lavado com água destilada. Rendimento: 57,73 g (69 %).

O composto apresentou uma faixa de temperatura de fusão entre 201,5 – 203,5 °C. O espectro de absorção na região do infravermelho (Figura III.13), assim como as atribuições das principais bandas (Tabela III.6) são apresentados a seguir.

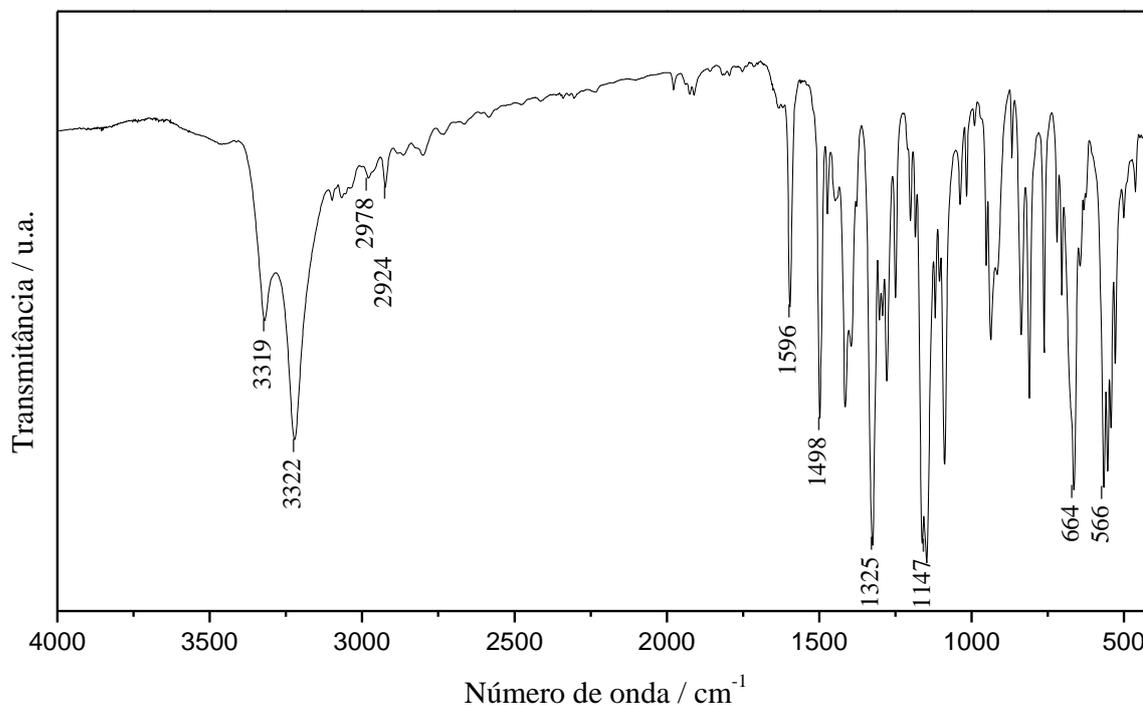


Figura III.13 – Espectro de absorção na região do IV para o composto 1,2-bis(p-tosilamino)benzeno (em pastilha de KBr como suporte).

Tabela III.6 – Atribuições das principais bandas (IV) para o composto 1,2-bis(p-tosilamino)benzeno.

Número de onda /cm ⁻¹	Atribuições
3319	v N–H
3222	v C–H de aromático
2978 – 2924	v C–H de alifático
1596 e 1498	v C=C
1325	v C–N
1147	v S=O
664	δ C–H fora do plano
566	δ C=C

O espectro de RMN ^1H (200 MHz) de 1,2-bis(p-tosilamino)benzeno é mostrado na Figura III.14, e na Tabela III.7 estão relacionados os deslocamentos químicos dos hidrogênios presentes no composto.

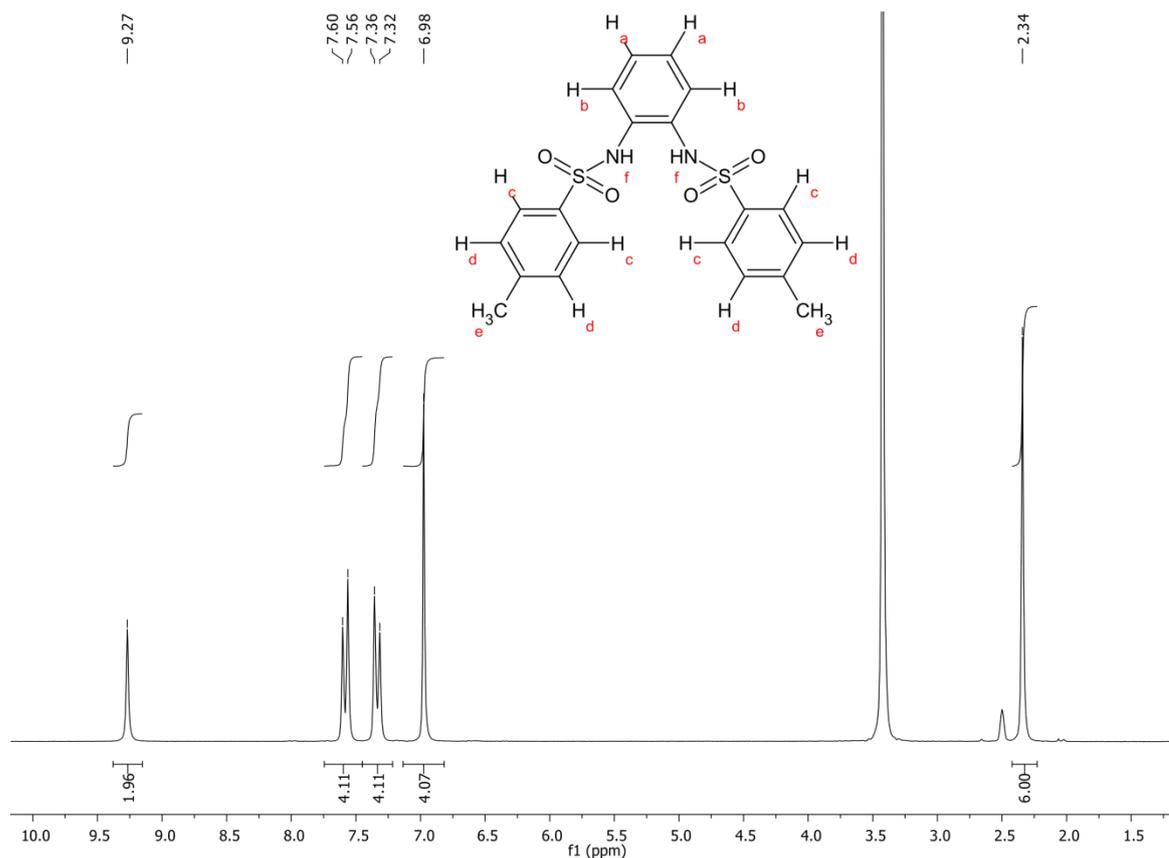


Figura III.14 – Espectro de RMN de ^1H para o composto 1,2-bis(p-tosilamino)benzeno em DMSO- d_6 .

Tabela III.7 – Deslocamentos químicos do composto 1,2-bis(p-tosilamino)benzeno no espectro de RMN de ^1H .

Atribuição	Deslocamento Químico (δ_{H})
$\text{H}_a - \text{H}_d$	6,98 – 7,60
H_e	2,34
H_f	9,27

III.7 – Obtenção e caracterização do 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzeno

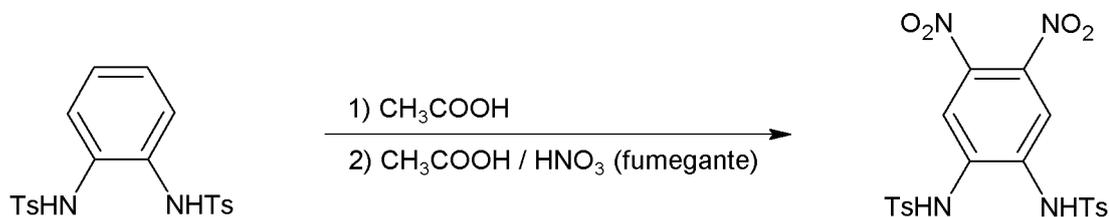


Figura III.15 – Representação do processo de obtenção do composto 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzeno.

Inicialmente preparou-se uma suspensão a partir de 23,0 g (14,4 mmol) de 1,2-bis(p-tosilamino)benzeno em 160 mL de ácido acético glacial. A temperatura deste sistema foi ajustada para 60 °C e em seguida, sob agitação vigorosa, foi adicionada uma solução de 10,0 mL de ácido nítrico fumegante em 11,5 mL de ácido acético glacial. Esta solução de ácidos foi adicionada bem lentamente, de forma que a temperatura não ultrapassasse 70 °C. Durante a adição formou-se bastante precipitado, deixando o sistema com aspecto pastoso e de coloração amarela. Finalizada a adição, a temperatura foi ajustada para 70 °C e permaneceu sob agitação durante trinta minutos. O precipitado amarelo claro foi filtrado e lavado com água várias vezes até atingir a neutralidade. Em seguida o sólido foi secado sob pressão reduzida. Posteriormente, foi feita uma recristalização do sólido em acetonitrila. Rendimento: 12,6 g (45%).

O composto apresentou temperatura de fusão entre 245,0 – 246,0 °C. O espectro de absorção na região do infravermelho, tanto para o 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzeno quanto para o 1,2-bis(p-tosilamino)benzeno (para comparação) são mostrados na Figura III.16. As atribuições das principais bandas são apresentadas na Tabela III.8.

O espectro mostra que a banda atribuída ao ν_{N-H} sofre um deslocamento para uma região de menor energia em relação ao ν_{N-H} do composto apresentado anteriormente, devido à presença do grupo nitro no anel benzênico, responsável por retirar densidade eletrônica. O surgimento das bandas nas regiões de 1536 e 1388 cm^{-1} também indicam a presença do grupo nitro no composto apresentado.

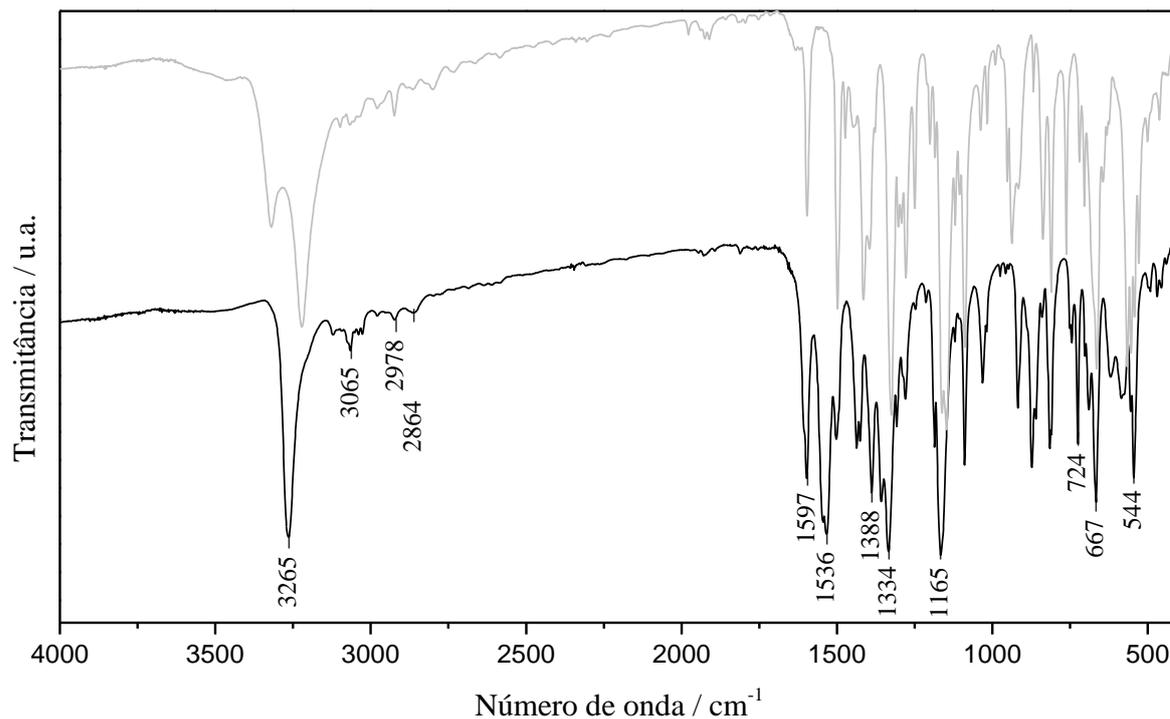


Figura III.16 – Espectro de absorção na região do IV para os compostos 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzene (linha preta) e para 1,2-bis(p-tosilamino)benzene (linha cinza) (em pastilha de KBr como suporte).

Tabela III.8 – Atribuição das principais bandas (IV) do composto 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzene.

Número de onda / cm^{-1}	Atribuições
3265	ν N–H
3065	ν C–H de aromático
2978 – 2864	ν C–H de alifático
1597	ν C=C
1536	ν assimétrico de ArNO_2 ($\text{N}=\text{O}$) ₂
1388	ν simétrico de ArNO_2 ($\text{N}=\text{O}$) ₂
1334	ν C–N
1165	ν S=O
667 e 724	δ C–H fora do plano
544	δ C=C

O espectro de RMN de ^1H do 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzeno é mostrado na Figura III.17, e os deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios do composto estão relacionados na Tabela III.9.

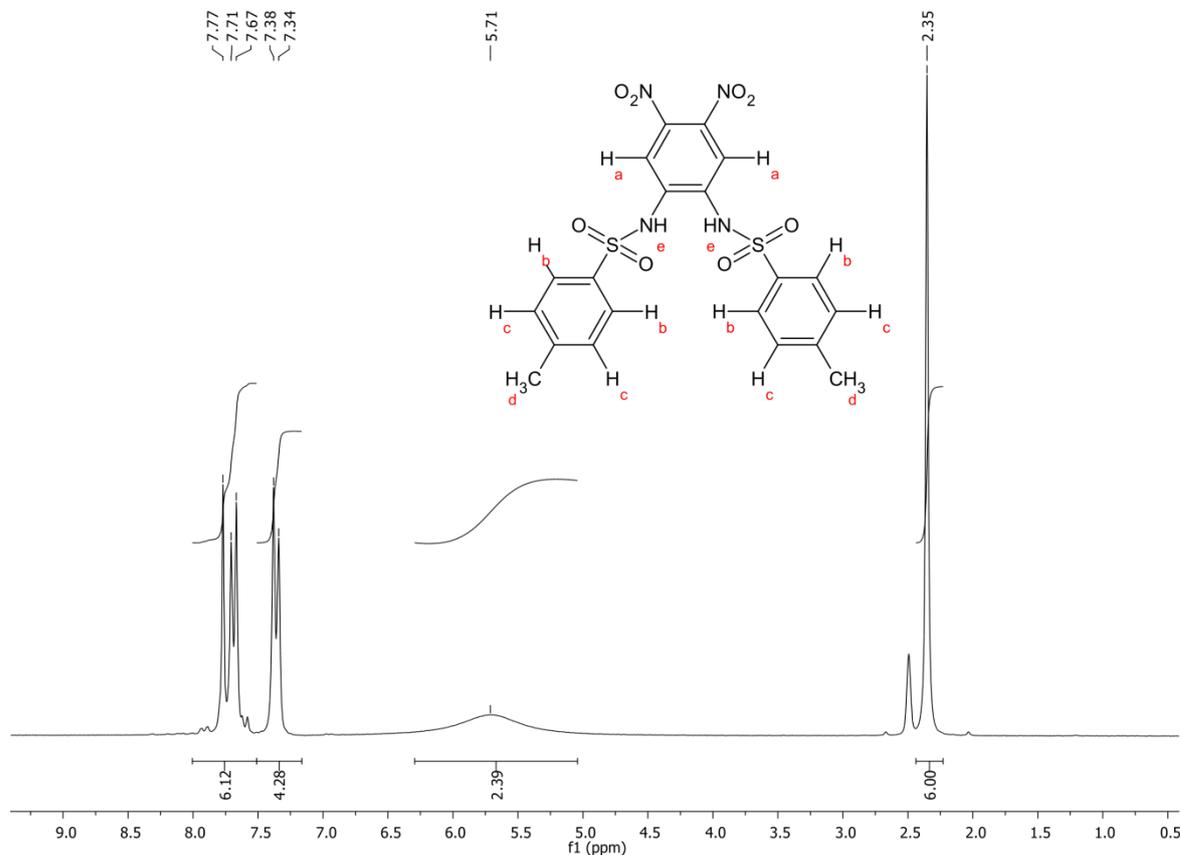


Figura III.17 – Espectro de RMN de ^1H para 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzeno em $\text{DMSO-}d_6$.

Tabela III.9 – Deslocamentos químicos do composto 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzeno no espectro de RMN ^1H .

Atribuição	Deslocamento Químico (δ_{H})
$\text{H}_a - \text{H}_c$	7,34 – 7,77
H_d	2,35
H_e	5,71

III.8 – Obtenção e caracterização do 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzeno

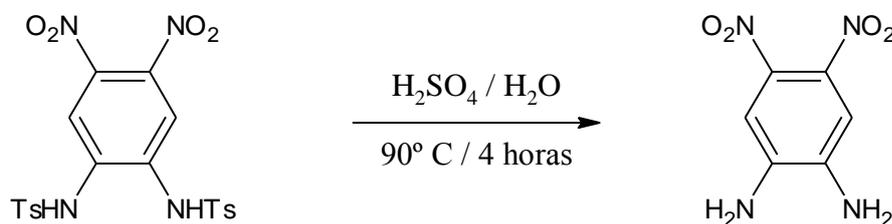


Figura III.18 – Representação da obtenção do composto 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzeno.

Em um balão de 250 mL colocou-se 8,0 g (15,8 mmol) de 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzeno e em seguida adicionou-se, sob agitação, 8,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. Houve a formação de um precipitado e o sistema ficou com aspecto pastoso e coloração amarela. Após a adição, gota a gota, de 0,8 mL de água, a mistura começa a ficar verde, até que a pasta deixa de existir, tornando-se uma solução viscosa e de cor verde escura. A mistura de reação foi aquecida até 90°C durante 4 horas. Decorrido o tempo de reação, após a mistura atingir a temperatura ambiente, o conteúdo foi vertido em um erlenmeyer de 1 L contendo água e gelo, sob constante agitação. A mistura foi neutralizada adicionando-se carbonato de sódio e a neutralidade foi verificada com papel indicador. O carbonato de sódio foi adicionado lentamente e em pequenas porções, devido à liberação de $\text{CO}_{2(g)}$. O precipitado vermelho brilhante formado foi lavado com água, etanol e em seguida foi secado sob pressão reduzida. Rendimento: 2,57 g (82%).

A temperatura de fusão do composto ficou numa faixa entre 206 – 207 °C. O espectro de absorção na região do infravermelho para os compostos 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzeno e 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzeno (para comparação) são mostrados na Figura III.19.

O espectro mostra que as bandas atribuídas à $\nu_{\text{N-H}}$ e ν_{NO_2} para o composto 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzeno sofrem deslocamento para regiões de menor energia em relação aos estiramentos correspondentes desses grupos no composto 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzeno, devido à retirada do grupo tosilato. As atribuições de outras bandas características são apresentadas na Tabela III.10.

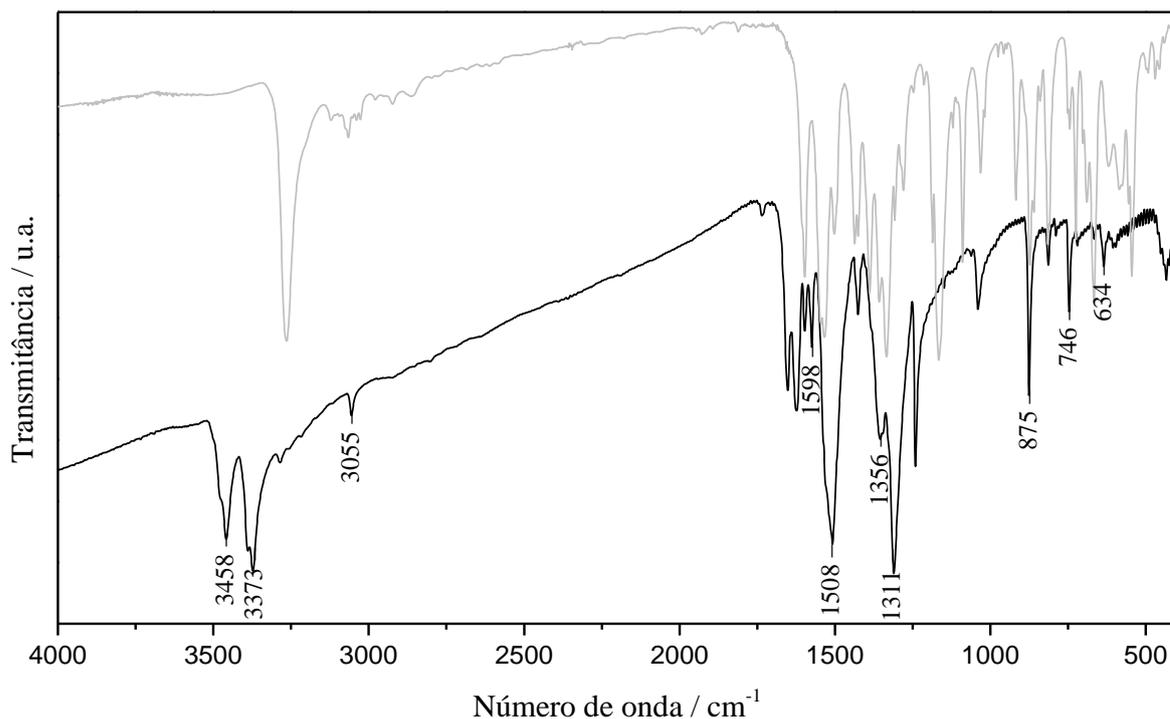


Figura III.19 – Espectro de absorção na região do IV para os compostos 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzene (linha preta) e 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzene (linha cinza) (em pastilha de KBr como suporte).

Tabela III.10 – Atribuição das principais bandas (IV) do 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzene.

Número de onda /cm ⁻¹	Atribuições
3458 e 3373	v N-H
3055	v C-H de aromático
1598	v C=C
1508	v assimétrico de ArNO ₂ (N=O) ₂
1356	v simétrico de ArNO ₂ (N=O) ₂
1311	v C-N
875 e 746	δ C-H fora do plano
634	δ C=C fora do plano

O espectro de RMN de ¹H (Figura III.20) está de acordo com a estrutura do composto desejado. Os deslocamentos químicos dos hidrogênios estão relacionados na Tabela III.11.

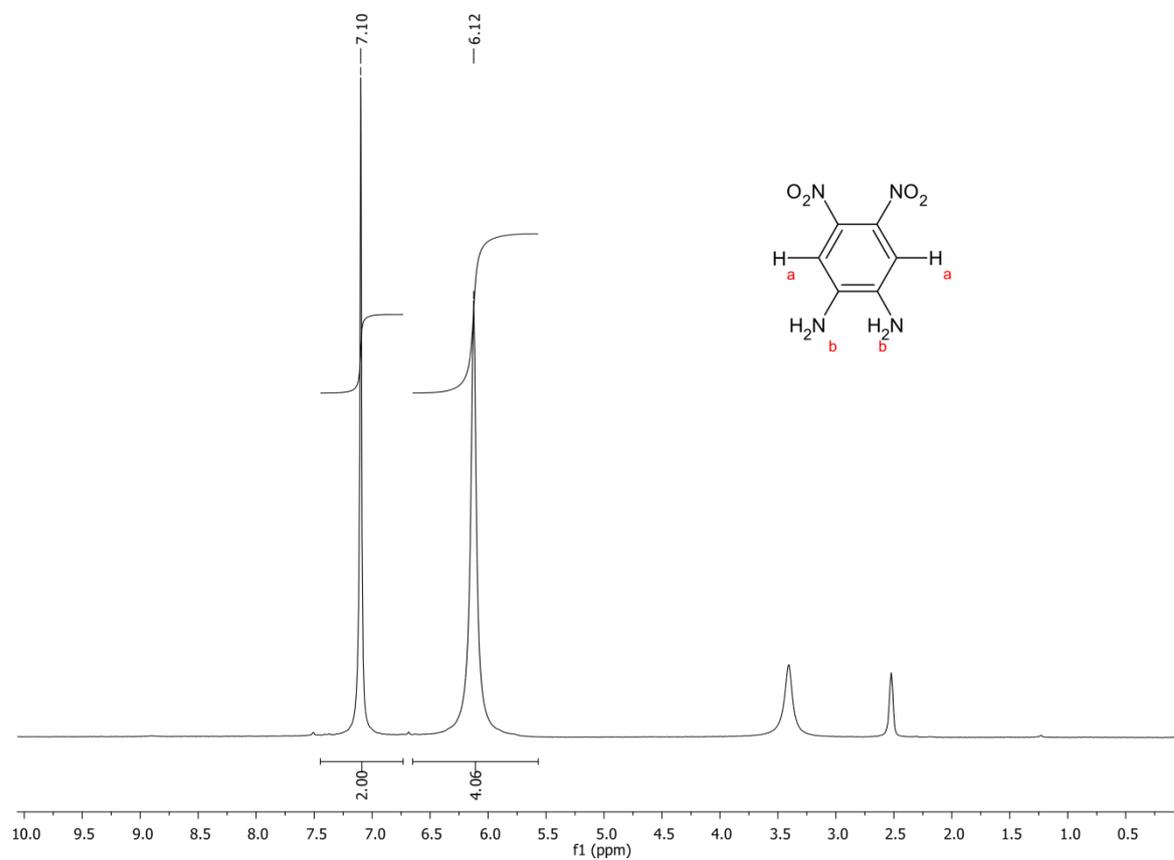


Figura III.20 – Espectro de RMN de ^1H para o composto 1,2-diamina-4,5-dinitrobenzeno em $\text{DMSO-}d_6$.

Tabela III.11 – Deslocamentos químicos do composto 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzeno no espectro de RMN de ^1H .

Atribuição	Deslocamento Químico (δ_{H})
H_a	7,10
H_b	6,12

III.9 – Obtenção e caracterização do pré-ligante opba-dN (1,2-dinitro-4,5-fenilenobis(oxamato))

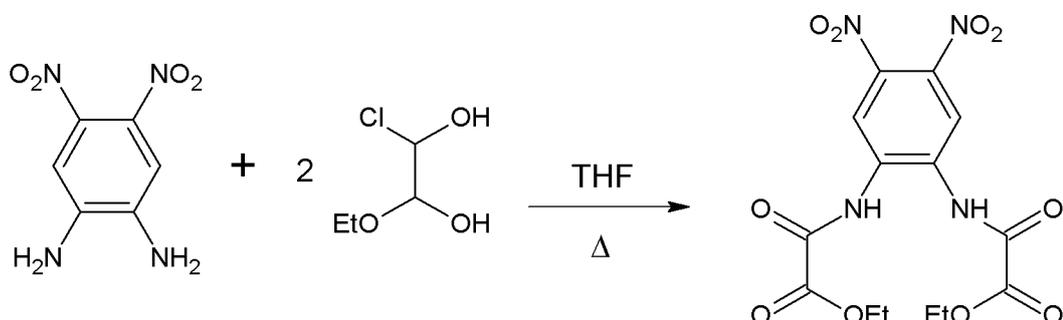


Figura III.21 – Representação da obtenção do pré-ligante opba-dN.

A uma solução contendo 3,23 g (16,3 mmol) de 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzeno em 130 mL de tetraidrofurano (THF), adicionou-se, gota a gota, 3,9 mL de cloreto de etiloxalila. A solução obtida foi deixada em refluxo a 65 °C durante 30 minutos sob constante agitação. Decorrido o tempo de reação, filtrou-se a suspensão em papel filtro e o volume foi reduzido em evaporador rotatório até a formação de um precipitado marrom. O sólido foi secado sob pressão reduzida e em seguida a recristalização foi feita pela solubilização do mesmo em acetato de etila e subsequente adição de ciclohexano na proporção de 1:1. Esta solução foi deixada em repouso na geladeira por 12 h. Verificou-se a formação de agulhas verde-amareladas. A mistura foi filtrada e o sólido foi secado sob pressão reduzida. Rendimento: 4,68 g (72 %).

A temperatura de fusão do composto ficou na faixa de 176,5 – 178 °C. O espectro de absorção na região do infravermelho para os compostos 1,2-dinitro-4,5-fenilenodiaminobis(oxamato) e 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzeno (para comparação) são mostrados na Figura III.22.

O espectro mostra o surgimento de bandas nas regiões de 1753 e 1737 cm^{-1} , atribuídas ao $\nu_{\text{C=O}}$ de grupo éster e nas regiões de 1713 e 1696 cm^{-1} , atribuídas ao $\nu_{\text{C=O}}$ de grupo amida, presentes no composto 1,2-dinitro-4,5-fenilenodiaminobis(oxamato). As atribuições de outras bandas características são apresentadas na Tabela III.12.

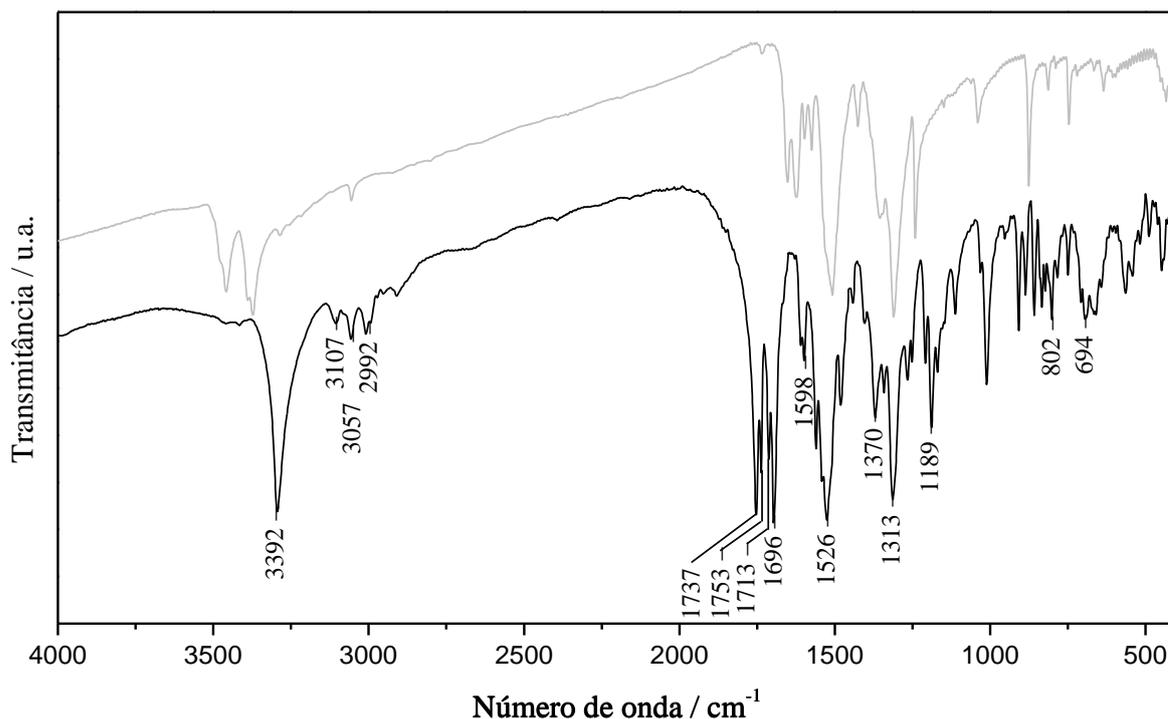


Figura III.22 – Espectro de absorção na região do IV para o composto 1,2-dinitro-4,5-fenilenodiaminobis(oxamato) (linha preta) e 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzene (linha cinza) (em pastilha de KBr como suporte).

Tabela III.12 – Atribuições das principais bandas (IV) do composto 1,2-dinitro-4,5-fenilenodiaminobis(oxamato).

Número de onda /cm ⁻¹	Atribuições
3392	v N-H
3107	v C-H de aromático
3057 – 2992	v C-H de alifático
1753 e 1737	v C=O de éster
1713 e 1696	v C=O de amida
1598	v C=C
1526	v assimétrico de ArNO ₂ (N=O) ₂
1370	v simétrico de ArNO ₂ (N=O) ₂
1313	v C-N
1189	v O-C-C de éster
802	δ C-H fora do plano
694	δ C=C fora do plano

O espectro de RMN de ^1H para o ligante opba-dN é mostrado na Figura III.23, e na Tabela III.13 estão relacionados os deslocamentos químicos dos hidrogênios no composto.

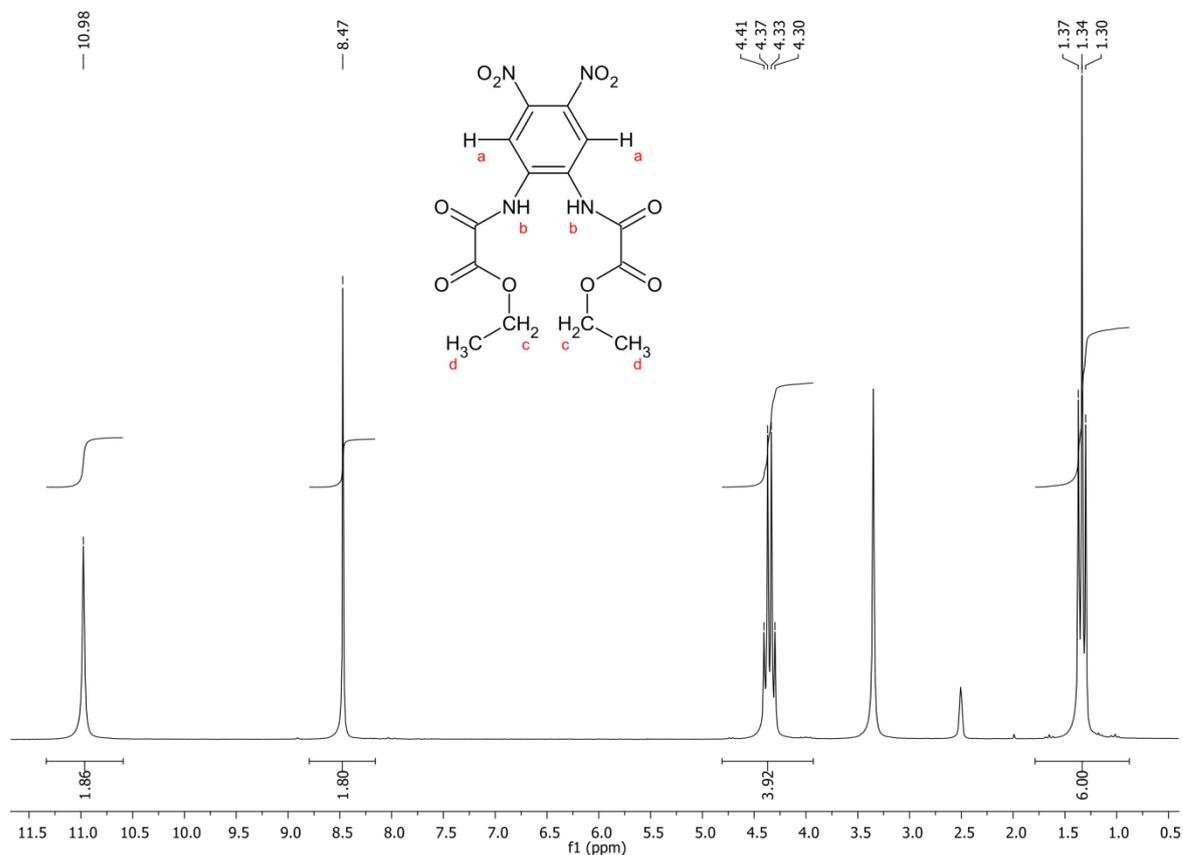


Figura III.23 – Espectro de RMN de ^1H para o composto 1,2-dinitro-4,5-fenilenodiaminobis(oxamato) em DMSO- d_6 .

Tabela III.13 – Deslocamentos químicos do composto 1,2-dinitro-4,5-fenilenodiaminobis(oxamato) no espectro de RMN de ^1H .

Atribuição	Deslocamento Químico (δ_{H})
H _a	8,47
H _b	10,98
H _c	4,30 – 4,41
H _d	1,30 – 1,37

III.10 – Obtenção e caracterização do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba-dN})]$

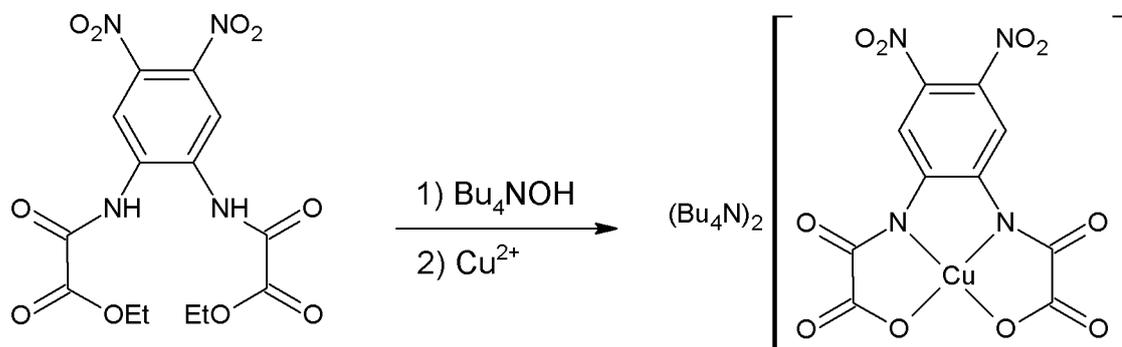


Figura III.24 – Representação da obtenção do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba-dN})]$

A uma solução contendo 2,44 g (6,12 mmol) do pré-ligante opba-dN em 150 mL de etanol, adicionou-se 16,0 mL (24,4 mmol) de hidróxido de tetrabutilamônio (solução aquosa 40% m/v). Após a adição da base, observou-se que a solução anteriormente amarela adquiriu uma intensa tonalidade avermelhada, a qual foi deixada à temperatura ambiente e sob agitação por duas horas. Decorrido esse tempo adicionou-se, gota a gota e sob agitação vigorosa, uma solução contendo 1,48 g (6,12 mmol) de nitrato de cobre tri-hidratado em 90,0 mL de etanol. Logo após, a mistura obtida foi filtrada e levada ao evaporador rotatório tendo seu volume reduzido a aproximadamente $\frac{1}{4}$ do volume inicial. Em seguida, adicionou-se água lentamente até a formação de um sólido marron-avermelhado, que foi filtrado, lavado com água e secado sob pressão reduzida. Rendimento: 3,73 g (69 %).

O produto foi caracterizado por análise elementar (Tabela III.14) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura III.25 e Tabela III.15).

Tabela III.14 – Análise elementar para o composto mononuclear $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba-dN})]$.

	% Experimental	% Calculada	Fórmula determinada	MM / g mol^{-1}
C	56,41	56,90	$\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{CuN}_6\text{O}_{10}$	886,62
H	8,20	8,41		
N	9,88	9,48		
Cu	7,36	7,17		

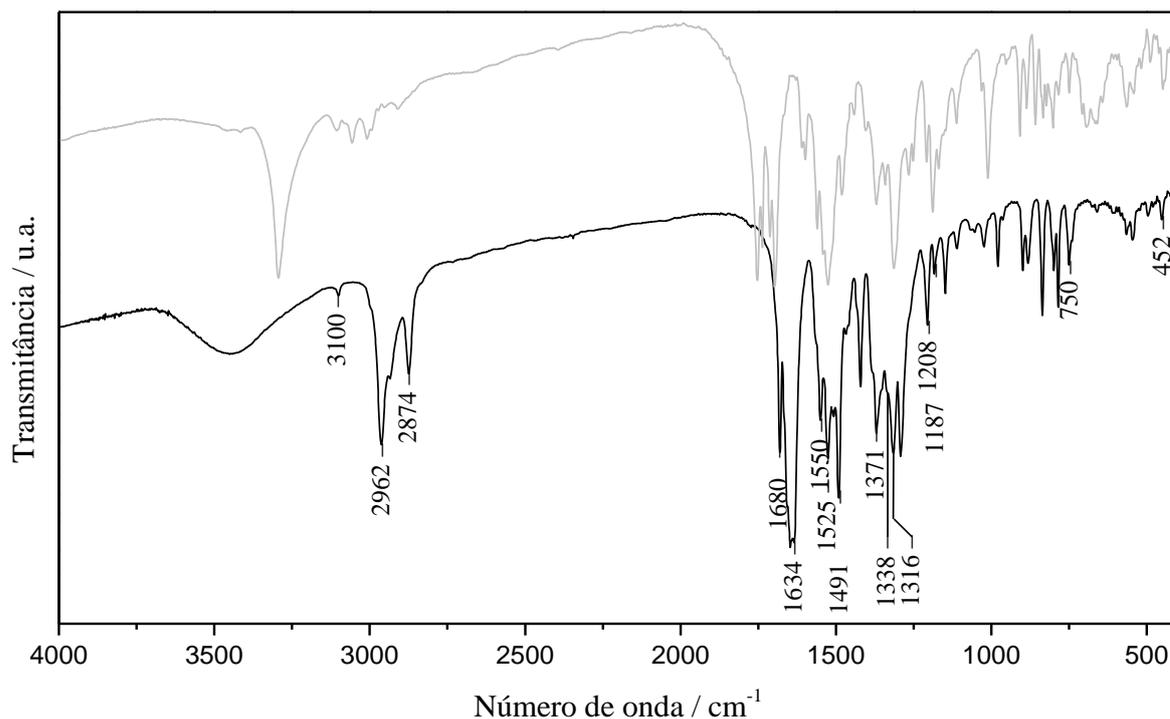


Figura III.25 – Espectro de absorção na região do IV para o composto mononuclear $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba-dN})]$ (linha preta) e para o composto 1,2-dinitro-4,5-fenilenodiaminobis(oxamato) (linha cinza) (em pastilha de KBr como suporte).

O espectro mostra bandas características do pré-ligante utilizado (mostrado pela linha cinza), com evidências de coordenação ao íon metálico como o desaparecimento da banda na região de 3392, atribuída ao $\nu_{\text{N-H}}$, não presente no complexo. Podem ser observados também os deslocamentos das bandas nas regiões entre 1753 e 1696 cm^{-1} , atribuídas à $\nu_{\text{C=O}}$, para regiões de menor energia, entre 1680 e 1634 cm^{-1} . As atribuições de outras bandas características são apresentadas na Tabela III.15.

Tabela III.15 – Atribuição das principais bandas (IV) para o composto mononuclear $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba-dN})]$

Número de onda / cm^{-1}	Atribuições
3100	ν C–H de aromático
2962 - 2874	ν C–H de alifático
1680 – 1634	ν C=O de éster e C=O de amida
1550	ν C=C de aromático
1525 –1491	ν assimétrico de ArNO_2 (N=O) ₂
1371	ν simétrico de ArNO_2 (N=O) ₂
1338	ν C–N
1316	ν N–Ar–NO ₂
1208	ν O–C–C
1187 – 750	δ C–H no plano e fora do plano
452	δ C=C fora do plano

III.11 – Obtenção e caracterização do ligante *tpa*

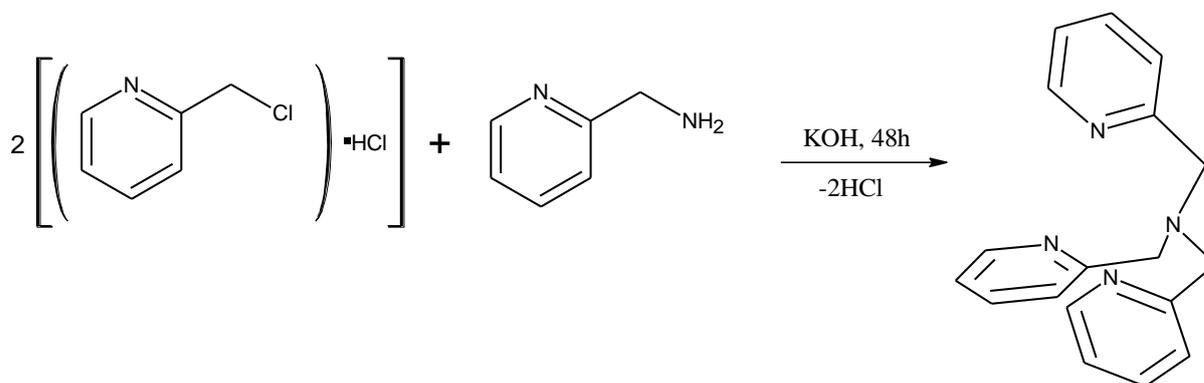


Figura III.26 – Representação da obtenção do composto *tpa*

Uma solução contendo 6,56 g (40 mmol) de cloridrato de cloreto de 2-picolila em 20 mL de água destilada foi resfriada até 0 °C em banho de gelo. Foi adicionado neste sistema, gota a gota e sob constante agitação, 8,0 mL (40 mmol) de uma solução aquosa de hidróxido de potássio $5,0 \text{ mol L}^{-1}$, formando um precipitado branco. A esta suspensão foi então adicionada uma solução contendo 2,3 mL (20 mmol) de 2-aminometilpiridina em

40 mL de diclorometano. Esta adição foi feita muito lentamente para que o pH da fase aquosa não ultrapassasse o valor de 9,5. A mistura foi então retirada do banho de gelo e, após atingir a temperatura do ambiente, foi iniciada a adição de mais uma alíquota de 8,0 mL (40 mmol) de solução aquosa de hidróxido de potássio $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Esta adição também foi feita muito lentamente, sempre com controle do pH da fase aquosa a fim de certificar que o mesmo não ultrapassasse o valor de 9,5. Sempre que o pH atingia este valor, a adição de base era interrompida por algumas horas, e era retomada quando o pH atingisse um valor mais baixo. Esta etapa do procedimento foi repetida até a completa adição da alíquota de base e o processo durou aproximadamente 48 h. Após este período, a fase orgânica foi separada com o auxílio de um funil de decantação e, em seguida, lavada com 10 mL de uma solução aquosa de hidróxido de potássio $3,75 \text{ mol L}^{-1}$. A fase orgânica foi novamente separada e secada com sulfato de magnésio anidro. Esta mistura foi filtrada e a fase orgânica levada à linha de vácuo para reduzir o volume a aproximadamente $\frac{1}{4}$ do volume inicial. Em seguida foram adicionados aproximadamente 30 mL de éter dietílico, formando um precipitado marrom avermelhado. Esta suspensão foi filtrada, e a solução resultante foi levada à geladeira por 24h, formando um precipitado amarelo claro. Filtrou-se a suspensão e o sólido obtido foi secado em linha de vácuo. A recristalização deste sólido em éter dietílico levou à formação de um sólido branco levemente amarelado. Rendimento: 1,873 g (32 %).

O composto apresentou temperatura de fusão no intervalo de 85,8 a 86,5°C (lit. 85 a 86¹⁸). A Figura III.27 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho de tpa e na Tabela III.16 é apresentada a atribuição das principais bandas.

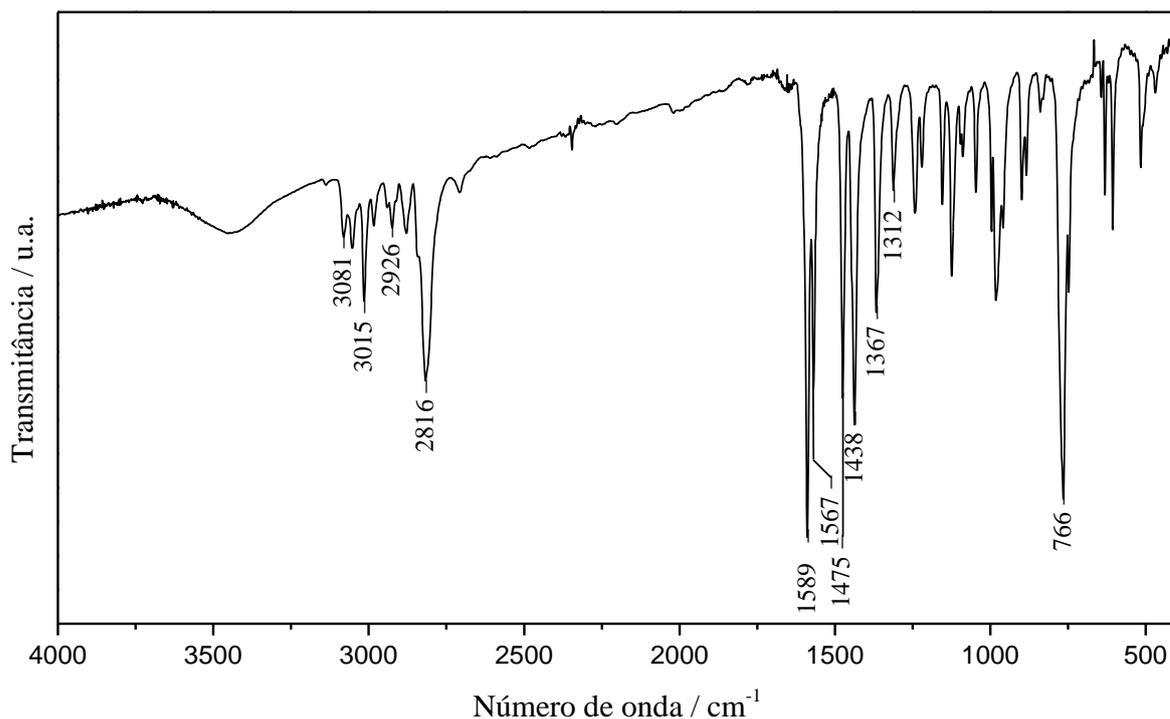


Fig. III.27 – Espectro de absorção na região do infravermelho do pré-ligante *tpa* (em pastilha de KBr como suporte).

Tabela III.16 – Atribuição das principais bandas do pré-ligante *tpa* no espectro IV

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3081-3015	ν C-H aromático
2926-2816	ν assimétrico e simétrico do CH ₂
1589-1438 (4 bandas)	ν C=C e C=N do anel
1367-1312	ν C-N de amina terciária
766	δ fora do plano de C-H

A Figura III.28 mostra o espectro de RMN ¹H (200 MHz) de *tpa* em DMSO-d₆. Na Tabela III.17 estão relacionados os deslocamentos químicos dos hidrogênios do composto, presentes no espectro de RMN.

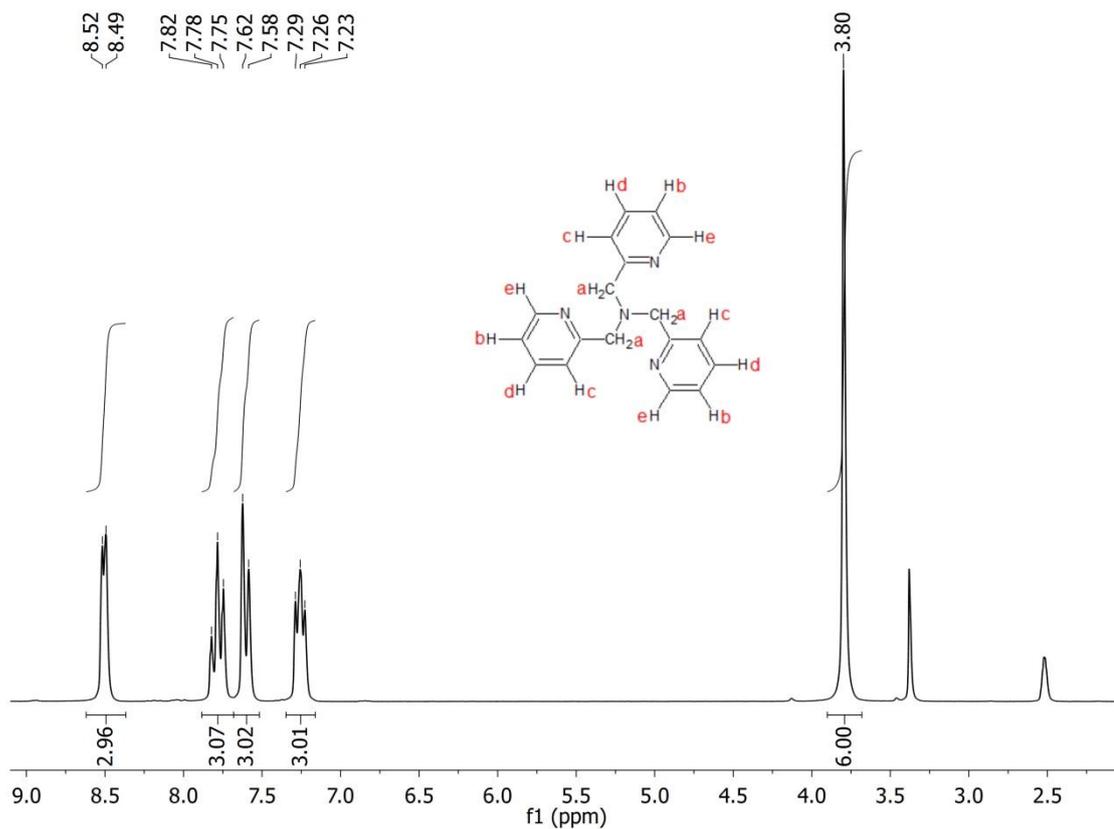


Fig. III.28 – Espectro de RMN de ^1H do composto *tpa* (200 MHz, em DMSO- d_6).

Tabela III.17 – Deslocamentos químicos do composto *tpa* no espectro de RMN de ^1H

Atribuição	Deslocamento Químico δ_{H}
H _a	3,80
H _b	7,23 – 7,29
H _c	7,58 – 7,62
H _d	7,75 – 7,82
H _e	8,49 – 8,52

A Figura III.29 mostra o espectro de RMN de ^{13}C do ligante *tpa*. Na Tabela III.18 estão relacionados os carbonos do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.

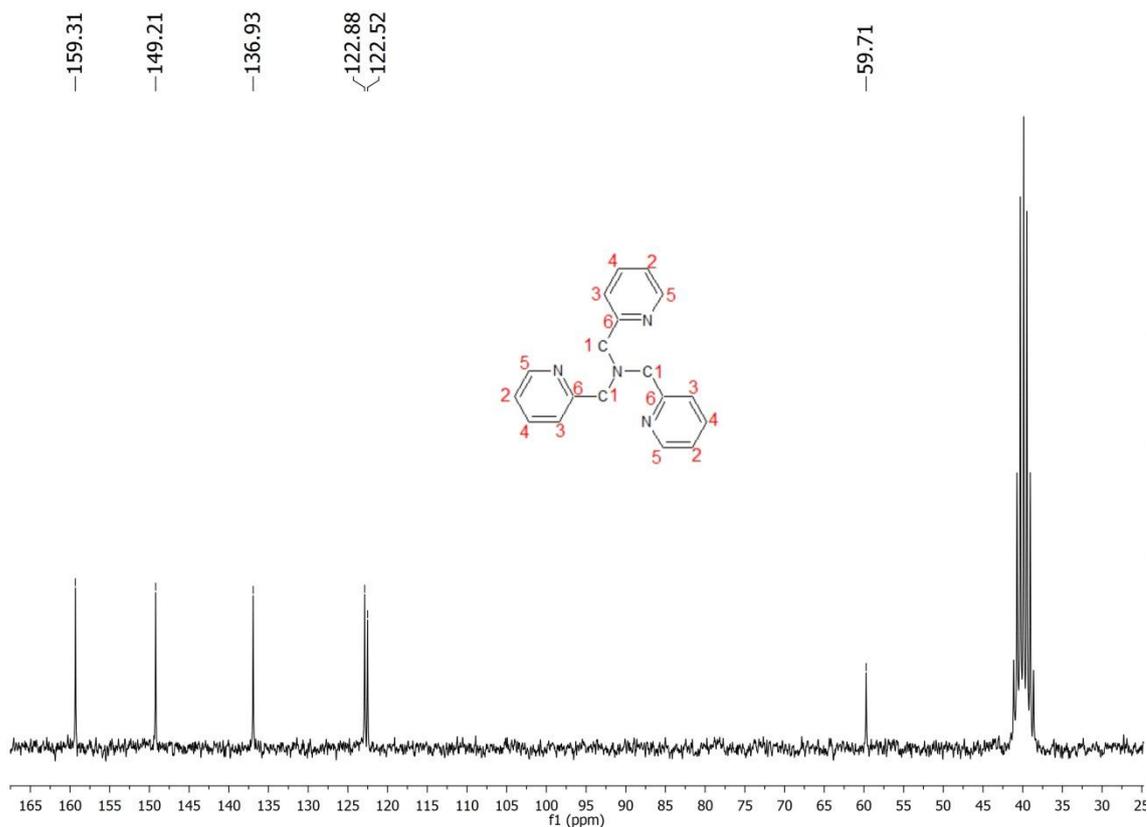


Fig. III.29 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto *tpa* (200 MHz, em DMSO-d6).

Tabela III.18 – Deslocamentos químicos do composto *tpa* no espectro de RMN de ^{13}C

Atribuição	Deslocamento Químico δ_{C}
C1	59,71
C2	122,52
C3	122,88
C4	136,93
C5	149,21
C6	159,31

Ao analisar os deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C , bem como a integração referente aos picos do espectro de ^1H , é possível observar a coerência entre os resultados e a estrutura de *tpa*.

III.12 – Referências

1. A. G. Smith, P. A. Tasker and D. J. White, *Coordination Chemistry Reviews*, 2003, **241**, 61-85.
2. R. Inglis, C. J. Milios, L. F. Jones, S. Piligkos and E. K. Brechin, *Chemical Communications*, 2012, **48**, 181-190.
3. R. Inglis, S. J. Dalgarno and E. K. Brechin, *Dalton Transactions*, 2010, **39**, 4826-4831.
4. C. J. Milios, A. Prescimone, A. Mishra, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes and E. K. Brechin, *Chemical Communications*, 2007, 153-155.
5. C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12505-12511.
6. R. Inglis, A. D. Katsenis, A. Collins, F. White, C. J. Milios, G. S. Papaefstathiou and E. K. Brechin, *Crystengcomm*, 2010, **12**, 2064-2072.
7. W. R. Dunstan and T. A. Henry, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1899, **75**, 66-71.
8. G. P. Souza, C. Konzen, J. D. Ardisson, H. A. De Abreu, H. A. Duarte, A. F. C. Alcantara, W. C. Nunes, W. A. A. Macedo, M. Knobel and H. O. Stumpf, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006, **17**, 1534-1539.
9. M. G. F. Vaz, E. F. Pedroso, N. L. Speziali, M. A. Novak, A. F. C. Alcantara and H. O. Stumpf, *Inorganica Chimica Acta*, 2001, **326**, 65-72.
10. M. G. F. Vaz, L. M. M. Pinheiro, H. O. Stumpf, A. F. C. Alcantara, S. Golhen, L. Ouahab, O. Cador, C. Mathoniere and O. Kahn, *Chemistry-a European Journal*, 1999, **5**, 1486-1495.
11. H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat and O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3866-3874.
12. H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten and J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6738-6745.
13. H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean and O. Kahn, *Science*, 1993, **261**, 447-449.
14. O. Kahn, *Accounts of Chemical Research*, 2000, **33**, 647-657.
15. Y. Tajika, K. Tsuge and Y. Sasaki, *Dalton Transactions*, 2005, 1438-1447.
16. Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubieta and K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 2677-2689.
17. C. J. Davies, G. A. Solan and J. Fawcett, *Polyhedron*, 2004, **23**, 3105-3114.
18. J. H. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1999, **32**, 2434-2437.

Capítulo IV

*Obtenção e Caracterização de Sistemas
do tipo $[Mn_2O(R-sao)(tpa)_2](ClO_4)_2$*

Neste capítulo estão descritos os procedimentos de obtenção e caracterização dos sistemas dinucleares contendo o íon metálico Mn^{III} e os ligantes do tipo oxima e tpa.

Os ligantes do tipo oxima já foram utilizados na preparação de uma família de *clusters* trinucleares, $[Mn^{III}_3]$ e hexanucleares, $[Mn^{III}_6]$, onde foi possível estabelecer uma correlação magneto-estrutural semi-quantitativa, na qual mudanças no comportamento magnético foram atribuídas a mudanças no ângulo de torção da porção Mn–O–N–Mn de uma unidade triangular.¹⁻⁵ Embora estes compostos apresentem uma estrutura simples, estabelecer uma correlação magneto-estrutural quantitativa não é uma tarefa trivial. Dessa forma, o uso de co-ligantes capazes de competir com as oximas pelos sítios de coordenação do íon metálico pode ser útil para promover mudanças na estrutura e impedir a formação de compostos com alta nuclearidade e com isso possibilitar o estudo das propriedades de unidades menores. As informações obtidas da análise magnetoestrutural dessas unidades menores podem ser utilizadas no estudo de estruturas mais complexas, desde que se trate de sistemas preparados a partir dos mesmos blocos construtores ou que possuam estruturas semelhantes. O ligante utilizado neste trabalho para promover tal impedimento, o tpa, já foi utilizado na obtenção de dímeros e trímeros contendo Cu^{II} ,⁶⁻⁸ Fe^{III} ,^{9,10} Cr^{II} e Cr^{III} ,¹¹⁻¹⁴ Co^{II} , Ni^{II} ,^{15,16} Mn^{II} e Mn^{III} .¹⁷⁻¹⁹

A caracterização dos produtos descritos neste capítulo foi realizada com o auxílio de técnicas de difração de raios X de monocristal, difração de raios X de policristais, medidas de magnetização em função do campo aplicado e de magnetização em campo estático em função da temperatura.

IV.1 – Obtenção e caracterização do composto $[Mn_2O(sao)(tpa)_2](ClO_4)_2$

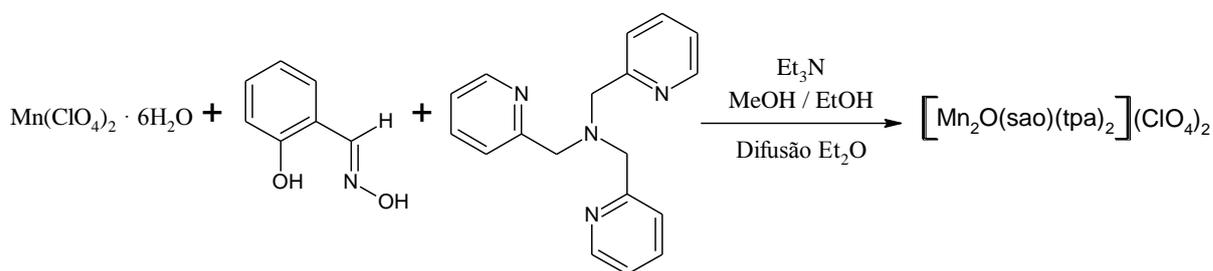


Figura IV.1 – Representação do processo de obtenção do composto $[Mn_2O(sao)(tpa)_2](ClO_4)_2$.

Em uma solução contendo 145 mg (0,4 mmol) de $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e 55 mg (0,4 mmol) de $saoH_2$ em 10 mL de metanol, sob constante agitação, foram adicionados 0,2 mL (1,6 mmol) de trietilamina (Et_3N), dando origem a uma solução marrom escura. Após

30 minutos, foi adicionada ao sistema uma solução contendo 116 mg (0,4 mmol) de tpa em 10 mL de etanol. O sistema permaneceu sob agitação durante 2 horas, e após este período a mistura foi filtrada e a solução resultante foi submetida a um processo de difusão lenta com éter etílico. Após aproximadamente uma semana, foram obtidos cristais marrom escuros, que foram adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal. Rendimento: 150 mg (71 %).

O composto obtido cristaliza-se em um sistema triclinico de grupo espacial $P\bar{1}$ e foi cristalograficamente identificado como $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Na Tabela IV.1 estão apresentados os dados cristalográficos e as condições de refinamento da estrutura cristalina. As informações estruturais complementares se encontram no Anexo III. A Figura IV.1 mostra a representação da estrutura cristalina obtida.

Tabela IV.1 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural para $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula molecular	$\text{C}_{86}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{Mn}_4\text{N}_{18}\text{O}_{23}$
Massa molar, g mol^{-1}	2099,27
Temperatura, K	120(2)
Comprimento de onda, Å	1,54184
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
a / Å	10,7837(3)
b / Å	11,6961(4)
c / Å	18,9210(6)
α (°)	73,692(3)
β (°)	80,838(3)
γ (°)	88,509(3)
Volume, Å ³	2260,79(12)
Z	1
Densidade calculada / g cm^{-3}	1,542
Tamanho do cristal, mm	0,15 x 0,09 x 0,04
R_1 ; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0348; 0,0855

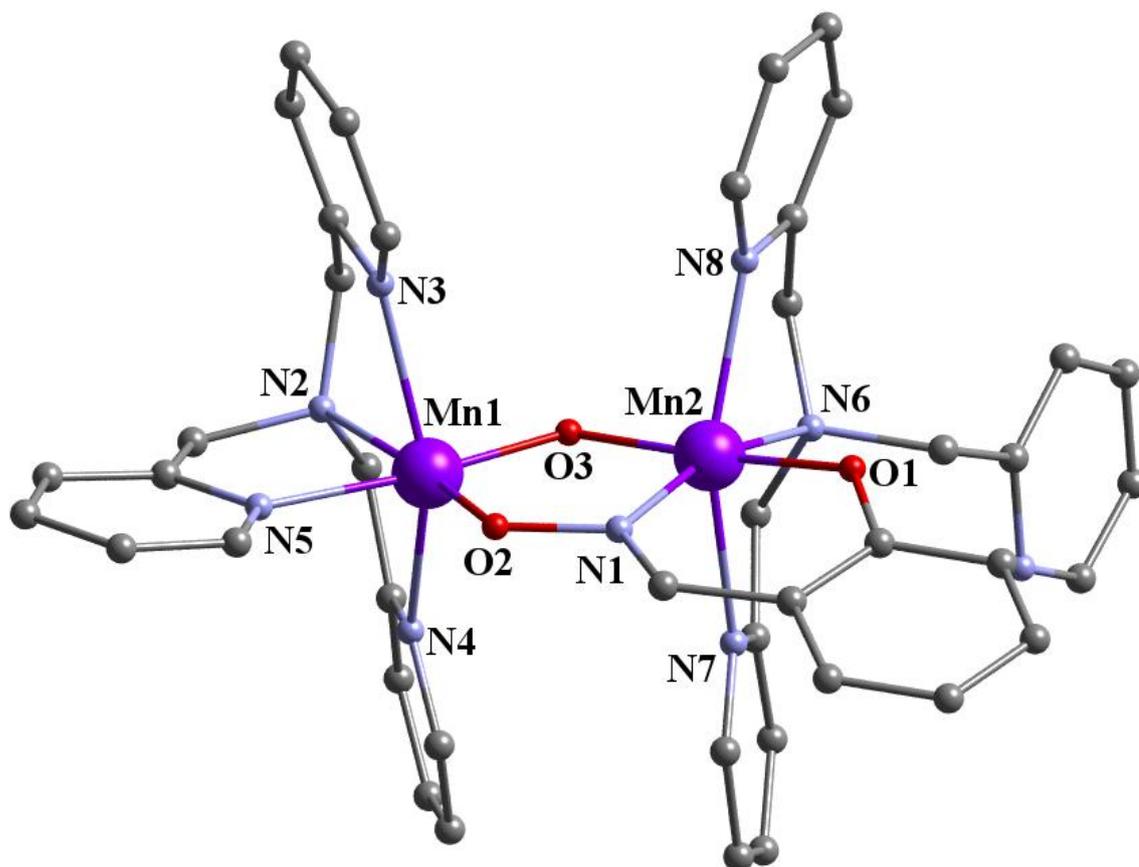


Figura IV.2 – Representação da estrutura cristalina do sistema dinuclear $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$. Os átomos de hidrogênio, moléculas de solvente e o ânion perclorato não são mostrados para maior clareza.

Os íons metálicos de Mn^{III} apresentam geometria octaédrica bastante distorcida e estão conectados por meio de uma ponte tipo oxo e um grupo N–O do ligante oxima. O átomo de Mn1 se encontra num ambiente diferente do átomo de Mn2, uma vez que Mn1 está coordenado a um ligante tpa- $\kappa^4\text{N}$, ou seja, ligado aos quatro sítios de coordenação de um tpa, e Mn2 está coordenado a um ligante tpa- $\kappa^3\text{N}$, com um nitrogênio piridínico não coordenado ao íon metálico. As pontes existentes entre os íons metálicos e os grupos oxo e oxima formam um anel de cinco membros, com uma distância $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ igual a 3,1349(5) Å. O ângulo O2–Mn1–O3 é igual a 95,57(7)° e o ângulo N1–Mn2–O3 é igual a 90,35(7)°. A distância Mn1–N2, igual a 2,163(3) Å, é ligeiramente menor que a distância Mn2–N6, igual a 2,241(2) Å. A distância Mn1–N5, cujo nitrogênio se encontra localizado na posição *trans* ao grupo oxo, igual a 2,063(2) Å, é menor que a distância entre Mn1 e os outros átomos de nitrogênio piridínicos – Mn1–N3 [2,264(2) Å], Mn1–N4 [2,250(2) Å]. A distância do íon Mn^{III} ao nitrogênio do grupo oxima é também apreciavelmente menor [Mn2–N1 = 2,025(2) Å] que a

distância entre o íon metálico e os outros átomos de nitrogênio piridínicos – Mn2–N7 [2,314(2) Å], Mn2–N8 [2,218(2) Å].

Além do estudo de difração de raios X de monocristal, foi feita uma análise de raios X de policristais para verificar a homogeneidade da amostra. O resultado foi comparado com o difratograma simulado a partir dos dados de difração de raios X de monocristal como mostra a Figura IV.3.

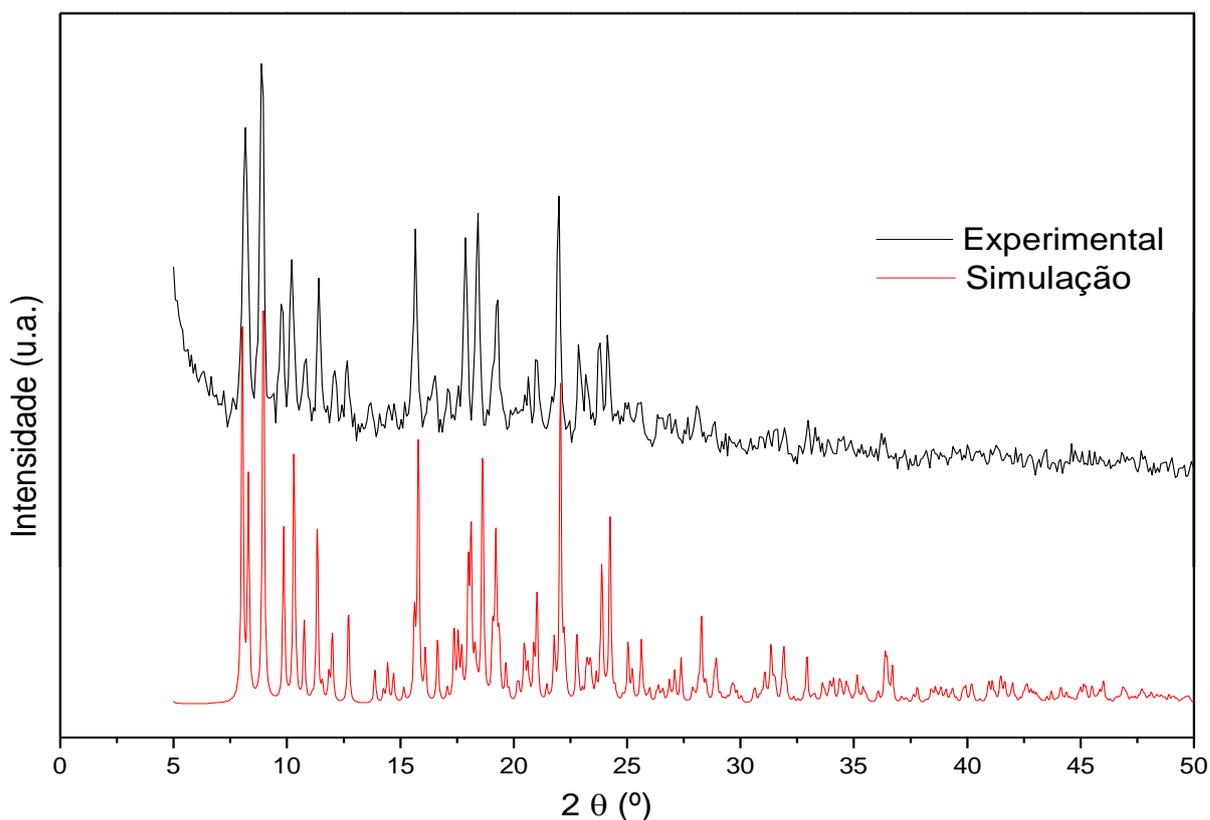


Figura IV.3 – Difratograma de raios X de policristais para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$. A linha vermelha corresponde à simulação feita a partir dos dados de raios X de monocristal e a linha preta corresponde aos dados da amostra na forma de pó.

É possível observar algumas alterações nas intensidades relativas dos picos da amostra em forma de pó quando comparadas com aquelas dos picos do difratograma simulado a partir dos dados de raios X de monocristal do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$. Estas alterações podem ser devidas à orientação preferencial dos cristais, entretanto a concordância entre as posições dos picos em ambos os difratogramas mostra se tratar da mesma estrutura cristalina.

IV.2 – Obtenção e caracterização do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$

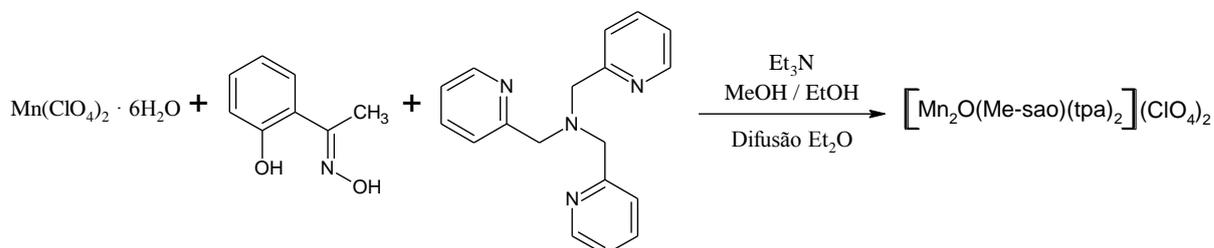


Figura IV.4 – Representação do processo de obtenção do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Em uma solução contendo 145 mg (0,4 mmol) de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 60 mg (0,4 mmol) de Me-saoH_2 em 10 mL de metanol, sob constante agitação, foram adicionados 0,2 mL (1,6 mmol) de trietilamina, dando origem a uma solução marrom escura. Após 30 minutos, foi adicionado ao sistema uma solução contendo 116 mg (0,4 mmol) de tpa em 10 mL de etanol. O sistema permaneceu sob agitação durante 2 horas, e após este período a mistura foi filtrada e a solução resultante foi submetida a um processo de difusão lenta com éter etílico. Após aproximadamente uma semana, foram obtidos cristais marrom escuros, que foram adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal. Rendimento: 137 mg (65 %).

O composto obtido cristaliza-se em um sistema triclinico de grupo espacial $P\bar{1}$ e foi cristalograficamente identificado como $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$. Na Tabela IV.2 estão apresentados os dados cristalográficos e as condições de refinamento da estrutura cristalina. As informações estruturais complementares se encontram no Anexo IV. A Figura IV.5 mostra a representação da estrutura cristalina obtida.

Tabela IV.2 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural de $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula molecular	$\text{C}_{44}\text{H}_{43,64}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_9\text{O}_{11,32}$
Massa molar, g mol^{-1}	1060,42
Temperatura, K	120(2)
Comprimento de onda, Å	1,54184
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$\text{P}\bar{1}$
a / Å	10,7046(4)
b / Å	11,6206(4)
c / Å	19,4847(6)
α (°)	74,968(3)
β (°)	79,750(3)
γ (°)	89,644(3)
Volume, Å ³	2301,46(14)
Z	2
Densidade calculada / g cm^{-3}	1,530
Tamanho do cristal, mm	0,25 x 0,10 x 0,09
R_1 ; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0484; 0,1242

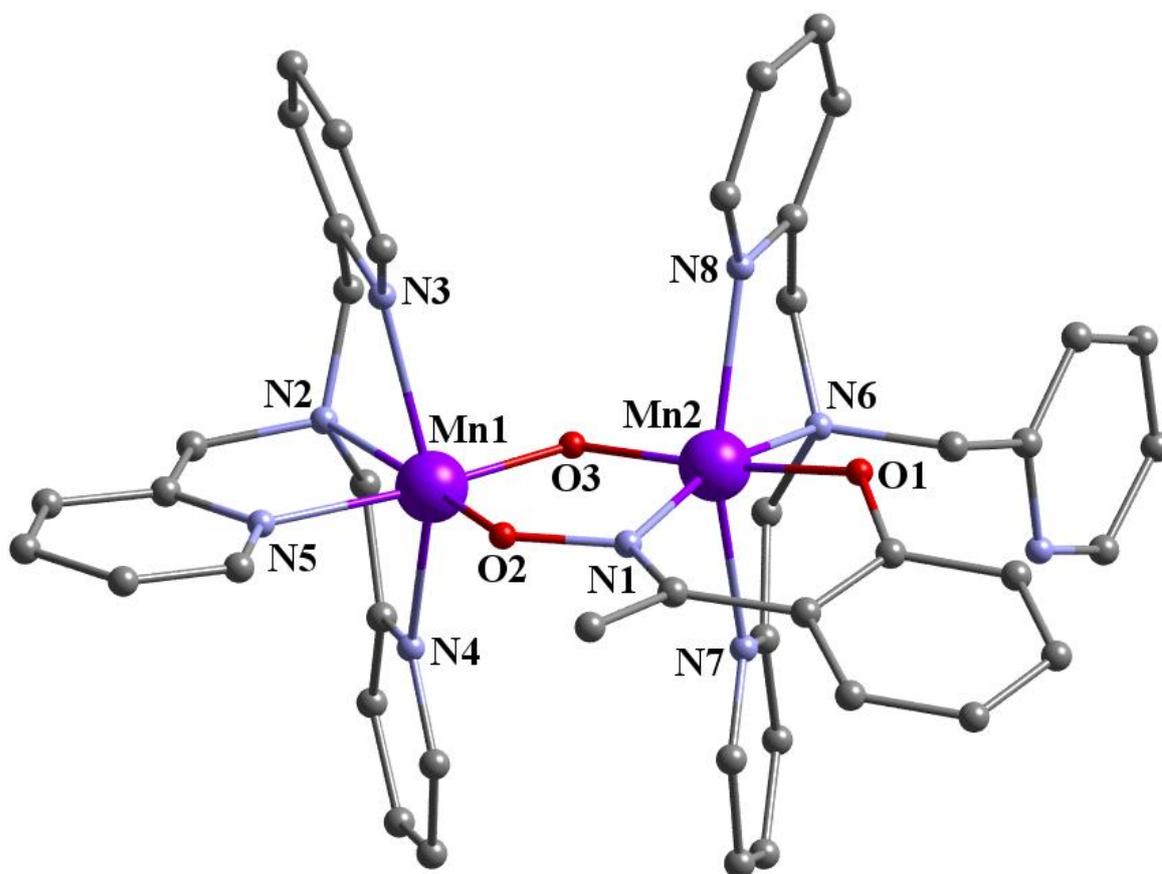


Figura IV.5 – Representação da estrutura cristalina do sistema dinuclear $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$. Os átomos de hidrogênio, moléculas de solvente e o ânion perclorato não são mostrados para maior clareza.

Como pode ser observado na Figura IV.5, a estrutura é bem semelhante à do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Figura IV.2, pág. 61). Os íons metálicos de Mn^{III} também apresentam geometria octaédrica bastante distorcida e estão conectados através de uma ponte tipo oxo e um grupo N–O do ligante oxima. O átomo de Mn1 se encontra coordenado a um ligante tpa- $\kappa^4\text{N}$ e o átomo de Mn2 coordenado a um ligante tpa- $\kappa^3\text{N}$, o que torna o ambiente de Mn1 diferente do de Mn2. As pontes existentes entre os íons metálicos e os grupos oxo e oxima formam um anel de cinco membros, com uma distância $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ igual a 3,1136(6) Å, menor que a distância observada entre os íons metálicos do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$. O ângulo O2–Mn1–O3 é igual a 95,86(9)° e o ângulo N1–Mn2–O3 é igual a 91,87(9)°. Esses valores são maiores que os observados para os ângulos correspondentes no complexo $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, embora não seja um desvio considerável. A distância Mn1–N2, igual a 2,166(3) Å, é ligeiramente menor que a distância

Mn2–N6, igual a 2,245(2) Å. A distância Mn1–N5, cujo nitrogênio se encontra localizado na posição *trans* ao grupo oxo, igual a 2,059(2) Å, é menor que a distância entre Mn1 e os outros átomos de nitrogênio piridínicos – Mn1–N3 [2,259(3) Å], Mn1–N4 [2,242(2) Å]. A distância do íon Mn^{III} ao nitrogênio do grupo oxima é também apreciavelmente menor [Mn2–N1 = 2,034(2) Å] que a distância entre o íon metálico e os outros átomos de nitrogênio piridínicos – Mn2–N7 [2,282(2) Å], Mn2–N8 [2,214(3) Å].

A partir dos dados de análise de raios X de policristais foi possível comparar o difratograma obtido experimentalmente com o simulado a partir dos dados de difração de raios X de monocristal, como mostra a Figura IV.6.

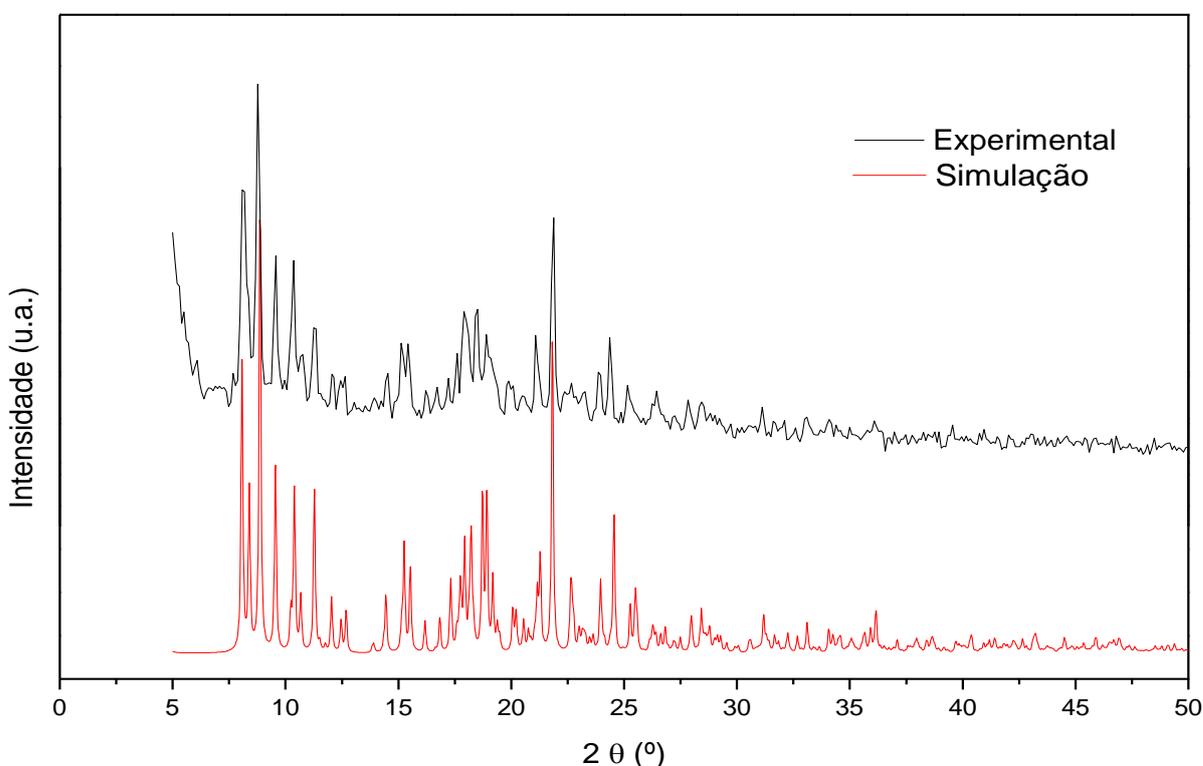


Figura IV.6 – Difratograma de raios X de policristais para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$. A linha vermelha corresponde à simulação feita a partir dos dados de raios X de monocristal e a linha preta corresponde aos dados da amostra na forma de pó.

Como observado anteriormente, é possível verificar algumas variações nas intensidades relativas dos picos da amostra em forma de pó do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ quando comparadas com as intensidades dos picos do difratograma simulado a partir dos dados de raios X de monocristal. Estas variações podem ser devidas à orientação preferencial dos cristais, entretanto a concordância entre as posições dos picos em ambos os difratogramas mostram se tratar da mesma estrutura cristalina.

IV.3 – Obtenção e caracterização do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$

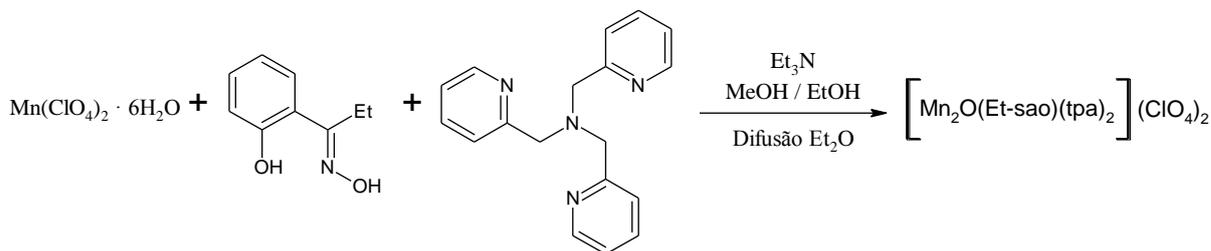


Figura IV.7 – Representação do processo de obtenção do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Em uma solução contendo 145 mg (0,4 mmol) de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 66 mg (0,4 mmol) de Et-saoH_2 em 10 mL de metanol, sob constante agitação, foram adicionados 0,2 mL (1,6 mmol) de trietilamina, dando origem a uma solução marrom escura. Após 30 minutos, foi adicionado ao sistema uma solução contendo 116 mg (0,4 mmol) de tpa em 10 mL de etanol. O sistema permaneceu sob agitação durante 2 horas, e após este período a mistura foi filtrada e a solução resultante foi submetida a um processo de difusão lenta com éter etílico. Após aproximadamente uma semana, foram obtidos cristais marrom escuros, que foram adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal. Rendimento: 170 mg (80 %).

O composto obtido cristaliza-se em um sistema triclinico de grupo espacial $P\bar{1}$ e foi cristalograficamente identificado como $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$. Na Tabela IV.3 estão apresentados os dados cristalográficos e as condições de refinamento da estrutura cristalina. As informações estruturais complementares se encontram no Anexo V. A Figura IV.8 mostra a estrutura cristalina obtida.

Tabela IV.3 – Dados cristalográficos e refinamento estrutural de $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Fórmula molecular	$\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_9\text{O}_{11}$
Massa molar, g mol^{-1}	1068,68
Temperatura, K	170(2)
Comprimento de onda, Å	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
a / Å	11,0368(4)
b / Å	11,5272(6)
c / Å	19,2934(10)
α (°)	74,555(5)
β (°)	81,387(4)
γ (°)	84,794(4)
Volume, Å ³	2335,92(19)
Z	2
Densidade calculada / g cm^{-3}	1,519
Tamanho do cristal, mm	0,21 x 0,14 x 0,07
R_1 ; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0412; 0,0732

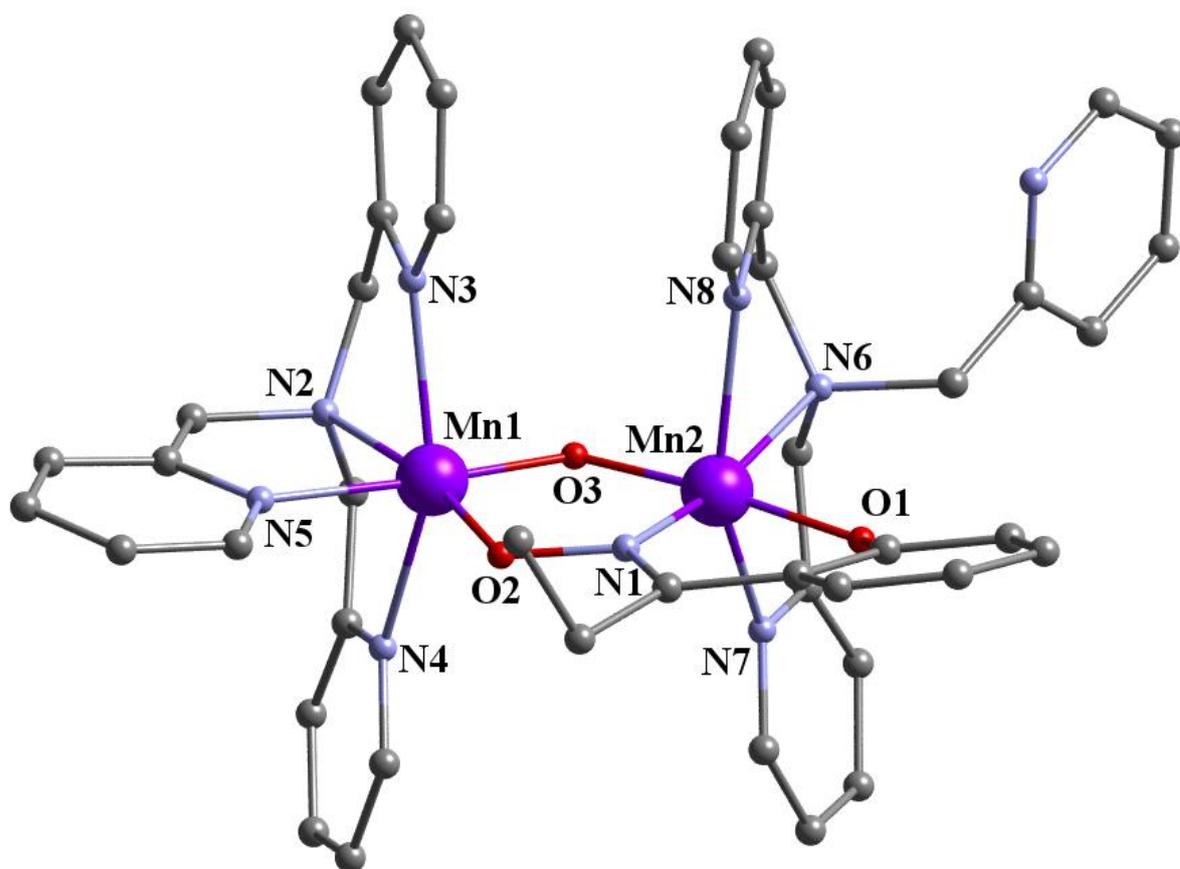


Figura IV.8 – Representação da estrutura cristalina do sistema dinuclear $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$. Os átomos de hidrogênio, moléculas de solvente e o ânion perclorato não são mostrados para maior clareza.

Para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ a estrutura é também bastante semelhante à dos sistemas dinucleares apresentados anteriormente. Pode ser observada uma distorção considerável na geometria octaédrica dos íons metálicos de Mn^{III} , com estes conectados por meio de uma ponte tipo oxo e um grupo N–O do ligante tipo oxima. Como observado anteriormente, o ligante tpa coordenado ao átomo de Mn2 tem um átomo de nitrogênio amínico e dois átomos de nitrogênio piridínicos coordenados ao centro metálico, sendo que um nitrogênio piridínico não se encontra coordenado. O átomo de Mn1 está coordenado a um ligante tpa- $\kappa^4\text{N}$. No anel de cinco membros formado pela ponte existente entre os íons metálicos e os grupos oxo e oxima é possível observar uma distância $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ igual a 3,1230(6) Å. Para o ângulo N1–Mn2–O3 foi observado um valor igual a 91,43(9)°. Tanto a distância $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ quanto o ângulo N1–Mn2–O3 apresentam valores intermediários aqueles correspondentes observados para os sistemas dinucleares $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ apresentados anteriormente. Outro parâmetro que pode ser

comparado é o ângulo O2–Mn1–O3, igual a 95,35(9)°, menor que aqueles correspondentes nos sistemas dinucleares já apresentados. A distância Mn1–N2, igual a 2,168(3) Å, é ligeiramente menor que a distância Mn2–N6, igual a 2,251(2) Å. A distância Mn1–N5, cujo nitrogênio se encontra localizado na posição *trans* ao grupo oxo, igual a 2,074(2) Å, é menor que a distância entre Mn1 e os outros átomos de nitrogênio piridínicos – Mn1–N3 [2,259(2) Å], Mn1–N4 [2,265(3) Å]. A distância do íon Mn^{III} ao nitrogênio do grupo oxima é também apreciavelmente menor [Mn2–N1 = 2,033(2) Å] que a distância entre o íon metálico e os outros átomos de nitrogênio piridínicos – Mn2–N7 [2,218(2) Å], Mn2–N8 [2,281(2) Å].

Para verificar a homogeneidade da amostra foi feita uma análise de raios X de policristais. O resultado foi comparado com o difratograma simulado a partir dos dados de difração de raios X de monocristal como mostra a Figura IV.9.

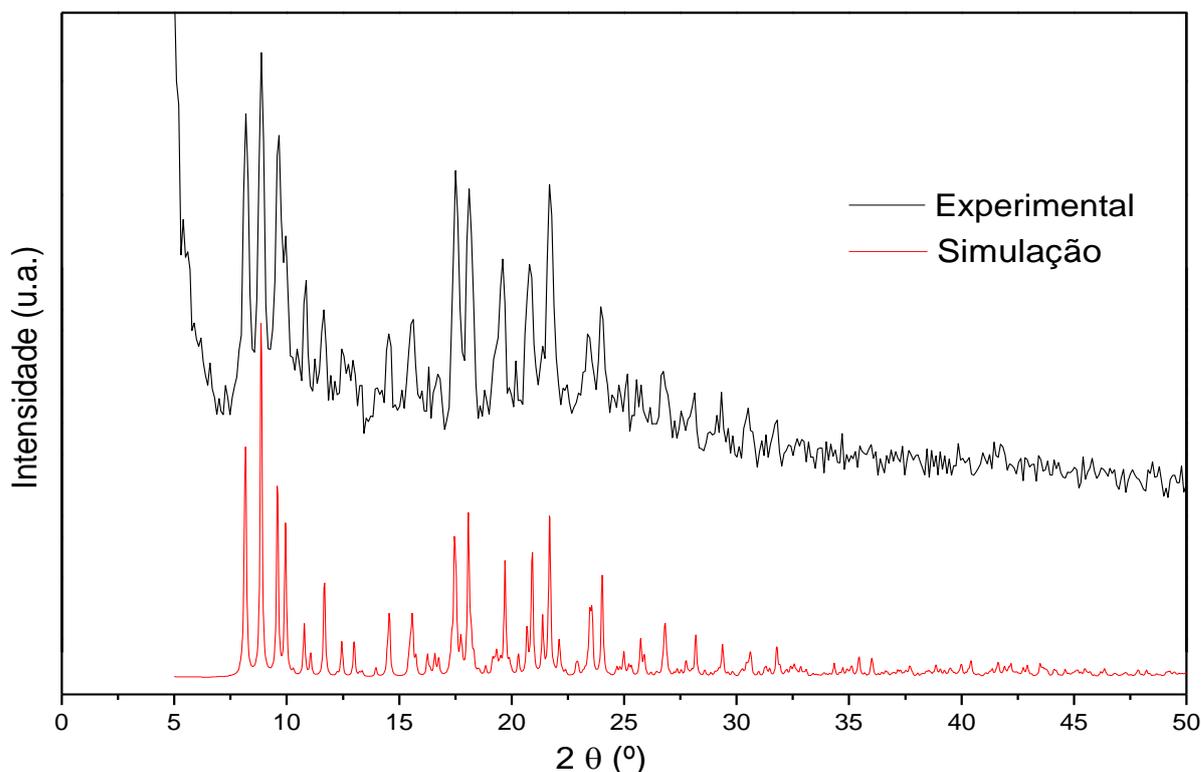


Figura IV.9 – Difratograma de raios X de policristais para o composto [Mn₂O(Et-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂. A linha vermelha corresponde à simulação feita a partir dos dados de raios X de monocristal e a linha preta corresponde aos dados da amostra na forma de pó.

Como observado anteriormente, é possível observar algumas variações nas intensidades relativas dos picos da amostra na forma de pó do composto [Mn₂O(Et-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ quando comparados com os picos do difratograma simulado a partir dos dados de raios X de monocristal. Estas variações podem ser devidas à orientação preferencial

dos cristais, entretanto a concordância entre as posições dos picos em ambos os difratogramas mostram se tratar da mesma estrutura cristalina.

IV.4 – Obtenção e caracterização do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$

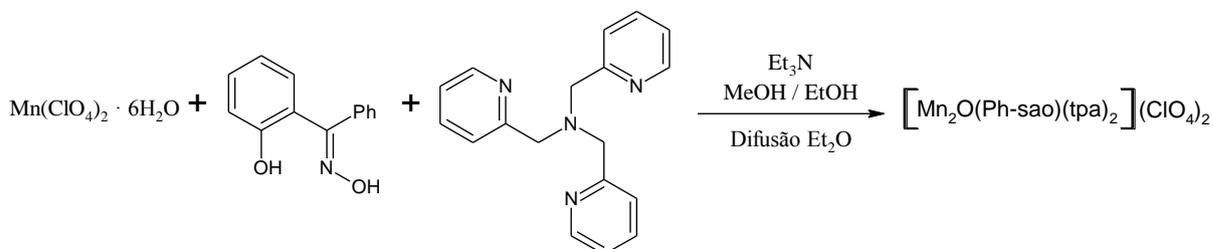


Figura IV.10 – Representação do processo de obtenção do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Em uma solução contendo 145 mg (0,4 mmol) de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 85 mg (0,4 mmol) de Ph-saoH_2 em 10 mL de metanol, sob constante agitação, foram adicionados 0,2 mL (1,6 mmol) de trietilamina, dando origem a uma solução marrom escura. Após 30 minutos, foi adicionado ao sistema uma solução contendo 116 mg (0,4 mmol) de tpa em 10 mL de etanol. O sistema permaneceu sob agitação durante 2 horas, e após este período a mistura foi filtrada e a solução resultante foi submetida a um processo de difusão lenta com éter etílico. Após aproximadamente uma semana foram obtidos cristais marrom escuros, que foram adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal. Rendimento: 130 mg (57 %).

O composto obtido cristaliza-se em um sistema monoclinico de grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ e foi cristalograficamente identificado como $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5\text{MeOH}$. Na Tabela IV.4 estão apresentados os dados cristalográficos e as condições de refinamento da estrutura cristalina. As informações estruturais complementares se encontram no Anexo VI. A Figura IV.11 mostra a estrutura cristalina obtida.

Tabela IV.4 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural de [Mn₂O(Ph-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂·0,5MeOH.

Fórmula molecular	C ₉₉ H ₉₄ Cl ₄ Mn ₄ N ₁₈ O ₂₃
Massa molar, g mol ⁻¹	2265,48
Temperatura, K	120(2)
Comprimento de onda, Å	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	11,3801(2)
<i>b</i> / Å	22,7282(4)
<i>c</i> / Å	19,6458(4)
α (°)	90
β (°)	97,4164(16)
γ (°)	90
Volume, Å ³	5038,87(16)
<i>Z</i>	2
Densidade calculada / g cm ⁻³	1,493
Tamanho do cristal, mm	0,23 x 0,20 x 0,19
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0440; 0,0927

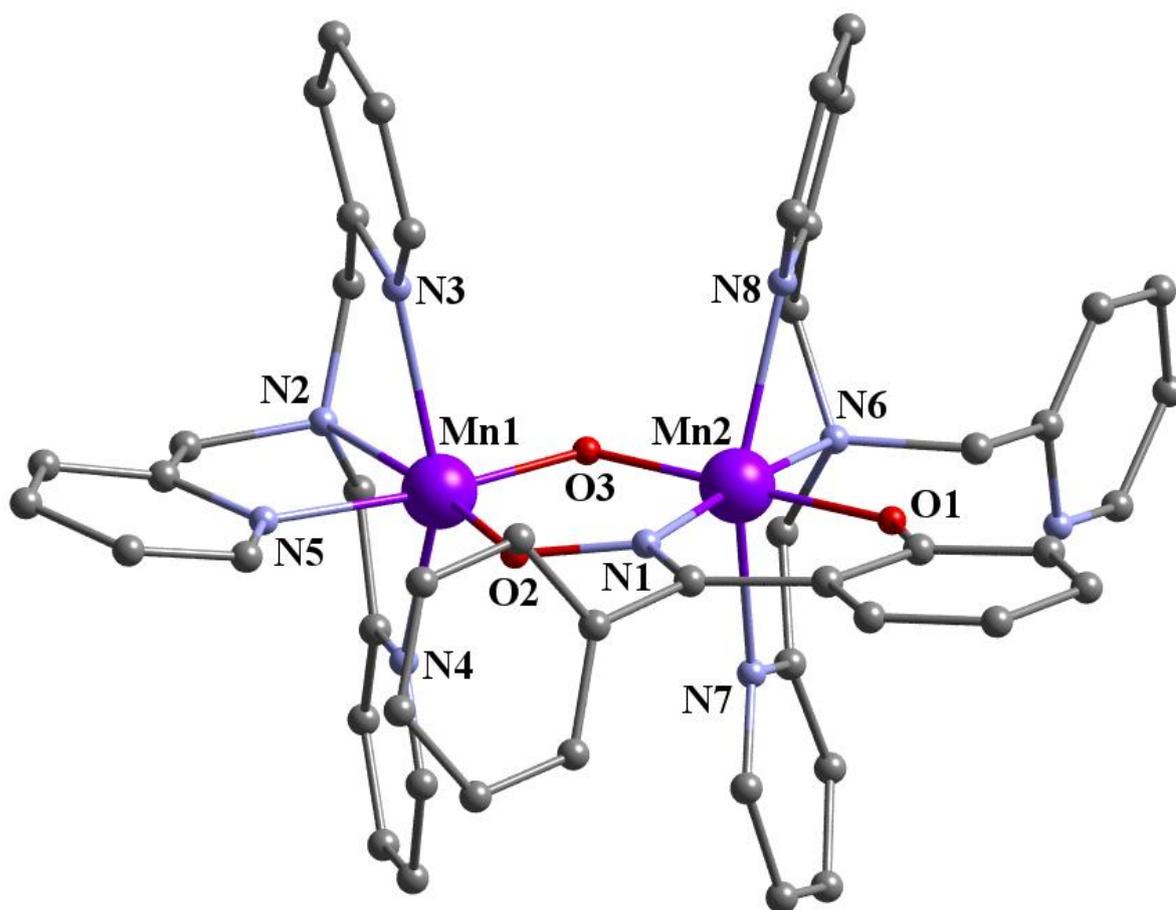


Figura IV.11 – Representação da estrutura cristalina do sistema dinuclear $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$. Os átomos de hidrogênio, moléculas de solvente e o ânion perclorato não são mostrados para maior clareza.

Apesar do composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ apresentar sistema cristalino e grupo espacial diferente dos três sistemas dinucleares apresentados anteriormente, sua estrutura possui alguns parâmetros semelhantes, como os principais ângulos e comprimentos de ligação entre grupos correspondentes. Pode ser observada uma distorção considerável na geometria octaédrica dos íons metálicos de Mn^{III} , com estes conectados através de uma ponte tipo oxo e um grupo N–O do ligante tipo oxima. Como observado anteriormente, o ligante tpa coordenado ao átomo de Mn2 tem um átomo de nitrogênio amínico e dois átomos de nitrogênio piridínicos coordenados a ele, sendo que um nitrogênio piridínico não se encontra coordenado. O átomo de Mn1 está coordenado a um ligante tpa- $\kappa^4\text{N}$. No anel de cinco membros formado pelas pontes existentes entre os íons metálicos e os grupos oxo e oxima é possível observar uma distância Mn...Mn igual a 3,1215(5) Å. O ângulo O2–Mn1–O3, igual a 95,15(7)° apresenta o menor valor quando comparado aqueles correspondentes observados

nos sistemas dinucleares apresentados anteriormente. Já o ângulo N1–Mn2–O3, igual a 91,63(7)° apresenta um valor menor que o correspondente observado no sistema dinuclear [Mn₂O(Me-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ e maior que os observados nos outros sistemas dinucleares apresentados. A distância Mn1–N2, igual a 2,161(2) Å, é ligeiramente menor que a distância Mn2–N6, igual a 2,221(2) Å. A distância Mn1–N5, cujo nitrogênio se encontra localizado na posição *trans* ao grupo oxo, igual a 2,059(2) Å, é menor que a distância entre Mn1 e os outros átomos de nitrogênio piridínicos – Mn1–N3 [2,270(2) Å], Mn1–N4 [2,252(2) Å]. A distância do íon Mn^{III} ao nitrogênio do grupo oxima é também apreciavelmente menor [Mn2–N1 = 2,019(2) Å] que a distância entre o íon metálico e os outros átomos de nitrogênio piridínicos – Mn2–N7 [2,239(2) Å], Mn2–N8 [2,207(2) Å].

Os dados de raios X de policristais são apresentados na Figura IV.12. O resultado obtido experimentalmente foi comparado com o difratograma simulado a partir dos dados de difração de raios X de monocristal.

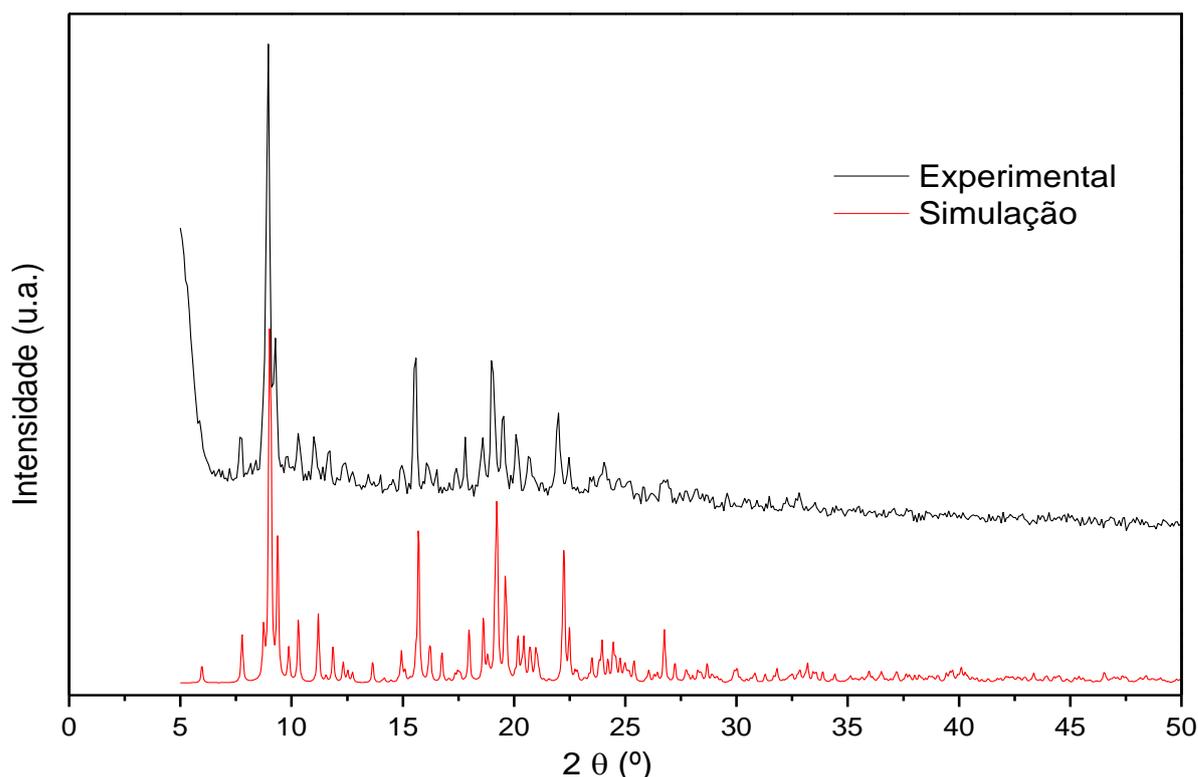


Figura IV.12 – Difratograma de raios X de policristais para o composto [Mn₂O(Ph-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂. A linha vermelha corresponde à simulação feita a partir dos dados de raios X de monocristal e a linha preta corresponde aos dados da amostra na forma de pó.

O difratograma não mostra alterações consideráveis nas intensidades relativas dos picos da amostra em forma de pó do composto [Mn₂O(Ph-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ quando

comparados com os picos do difratograma simulado a partir dos dados de raios X de monocristal. Neste caso não é possível observar este comportamento porque as intensidades não são intensas o suficiente para fazer este tipo de comparação. A concordância entre as posições dos picos em ambos os difratogramas mostram se tratar da mesma estrutura cristalina.

IV.5 – Caracterização magnética

Foram feitas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado e em função da temperatura. Com estes dados foi possível construir um gráfico para análise da saturação da magnetização e outro para análise da suscetibilidade magnética. Para a construção deste último, foi feita a correção diamagnética para os compostos $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, estimada de acordo com tabelas de Pascal²⁰ (Anexo VIII), onde os valores encontrados foram iguais a $-502,0 \times 10^{-6}$, $-508,2 \times 10^{-6}$, $-522,7 \times 10^{-6}$ e $-550,1 \times 10^{-6}$ emu K mol⁻¹, respectivamente.

As curvas de magnetização em função do campo obtidas a 2 K são mostradas na Figura IV.13. Para os compostos $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ verificou-se um aumento contínuo da magnetização até valores de 0,39, 0,32 e 0,21 N β , respectivamente, para um valor máximo de campo aplicado permitido pelo aparelho de 70 kOe. Estes valores são esperados uma vez que sistemas homodinucleares com interações antiferromagnéticas (estado fundamental $S = 0$) possuem valores da magnetização a baixas temperaturas próximos de zero. Com o aumento na intensidade do campo aplicado a magnetização passa a ter um aumento suave, como observado na Figura IV.13, o que também é esperado para sistemas dinucleares com interações antiferromagnéticas. Para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ observou-se um aumento maior da magnetização com o aumento do campo aplicado. O valor de magnetização encontrado a 70 kOe, igual a 6,94 N β , está um pouco abaixo do valor teórico (8 N β) correspondente à saturação para um sistema dinuclear contendo íons Mn^{III} , e considerando-se $g_{\text{Mn}} = 2$.

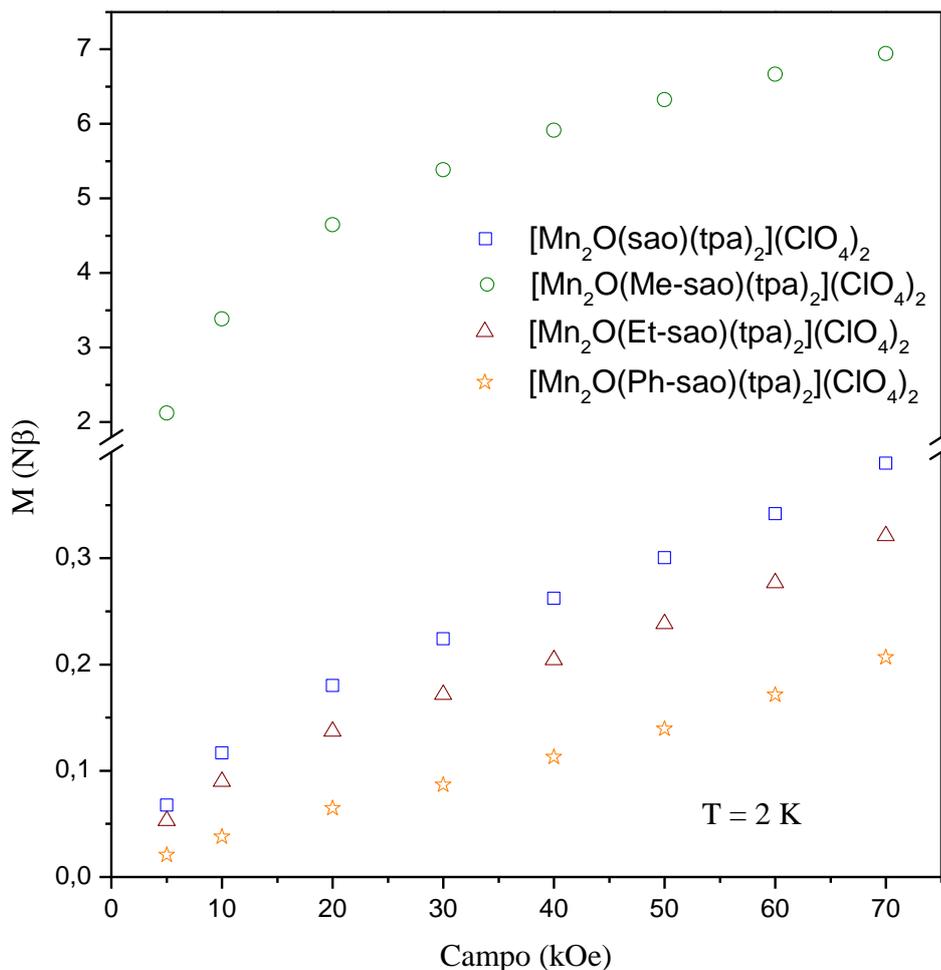


Figura IV.13 – Curva de primeira magnetização para os sistemas dinucleares $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{R-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, onde R = H, Me, Et e Ph.

As medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas com um campo aplicado de 1 kOe. À temperatura ambiente as interações magnéticas entre os íons metálicos podem ser consideradas desprezíveis devido ao alto valor de kT , ou seja, quando os *spins* dos íons Mn^{III} se encontram isolados magneticamente. De acordo com a equação para *spin-only*, considerando-se $g = 2$ e $S = 2$ para cada íon Mn^{III} obtém-se um valor de $\chi_{\text{M}}T = 6,0$ emu K mol⁻¹. Experimentalmente o valor encontrado à temperatura ambiente foi igual a 4,87, 5,55 e 4,90 emu K mol⁻¹ para os compostos $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ respectivamente. Para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ o valor encontrado à temperatura ambiente foi igual a 6,33 emu K mol⁻¹. As variações observadas em relação ao valor teórico podem estar associadas à presença de interações antiferromagnéticas ($J < 0$) mesmo à temperatura ambiente, entre os *spins* dos íons Mn^{III} no caso dos compostos $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-$

sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ e [Mn₂O(Ph-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂, o que contribui para a diminuição do valor esperado, ou à presença de interações ferromagnéticas (J>0) no caso do composto [Mn₂O(Me-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂, o que contribui para um aumento do valor esperado. Este comportamento pode ser visualizado na Figura IV.14.

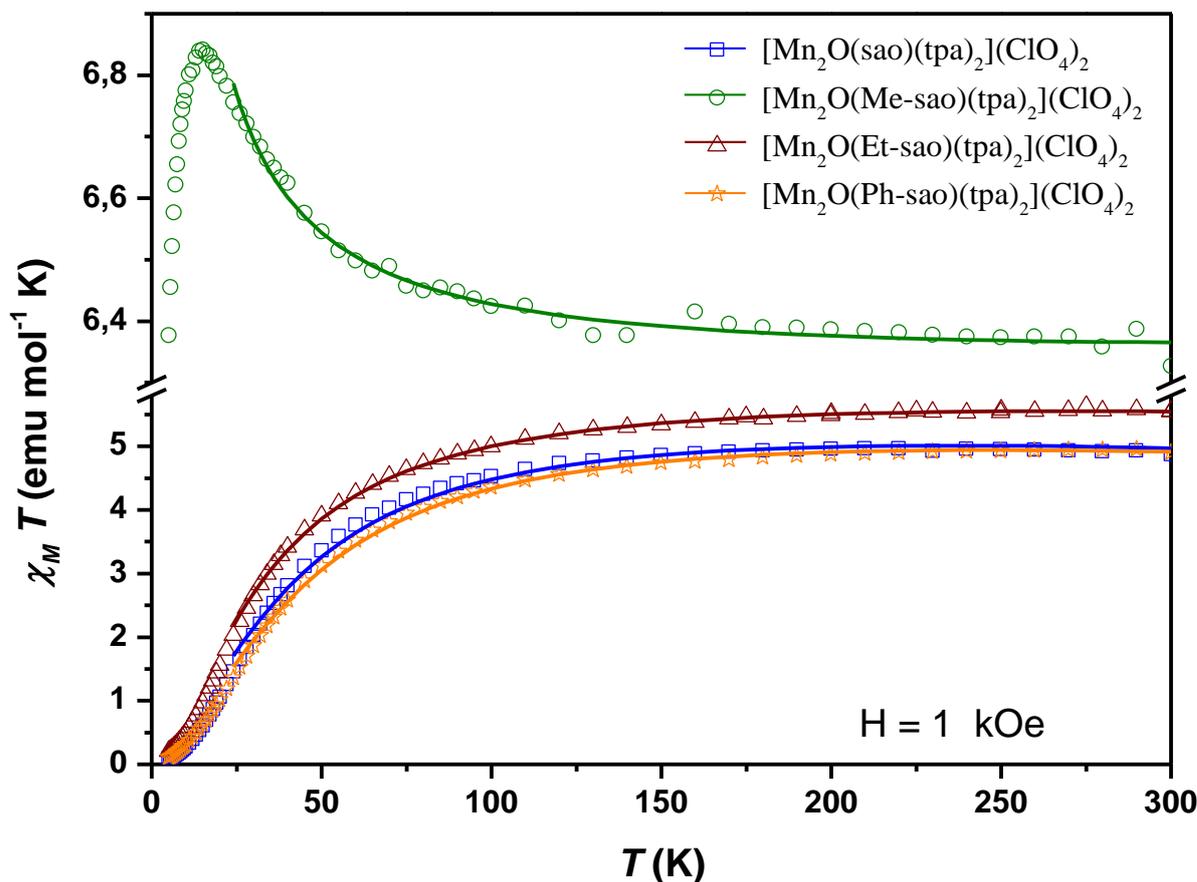


Figura IV.14 – Dependência da suscetibilidade molar com a temperatura para os sistemas dinucleares [Mn₂O(R-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂, onde R = H, Me, Et e Ph. Os pontos representam os dados experimentais e as linhas os melhores ajustes teóricos aos dados experimentais.

Com o abaixamento da temperatura, a tendência é que o acoplamento entre os *spins* se torne ainda mais evidente, provocando o alinhamento e o aumento da interação entre eles. Dessa forma, para um composto dinuclear com os *spins* de Mn^{III} acoplados antiferromagneticamente, o esperado na faixa de baixa temperatura é que o produto $\chi_M T$ se aproxime de zero, pois a *spin* resultante é nulo. Este comportamento pode ser observado para os compostos [Mn₂O(sao)(tpa)₂](ClO₄)₂, [Mn₂O(Et-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ e [Mn₂O(Ph-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂, que a 5 K atingem valores de $\chi_M T$ iguais a 0,09, 0,20 e 0,10 emu K mol⁻¹, respectivamente. Já para um composto dinuclear com os *spins* de Mn^{III} acoplados

ferromagneticamente, espera-se um aumento do produto $\chi_M T$ com o abaixamento da temperatura. Para valores pequenos de temperatura é esperado ainda que o produto $\chi_M T$ atinja um valor constante (*plateau*) correspondente a um *spin* efetivo $S = 4$, e de acordo com a equação para *spin-only* o valor teórico seria $\chi_M T = 10,0 \text{ emu K mol}^{-1}$. Foi observado para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ um aumento do produto $\chi_M T$ com o abaixamento da temperatura até atingir um valor máximo de $6,84 \text{ emu K mol}^{-1}$ a 15 K. Abaixo dessa temperatura ocorre um abaixamento do produto $\chi_M T$ em detrimento ao aparecimento de um *plateau*. Esse abaixamento do produto $\chi_M T$ foi registrado até a temperatura de 5 K, onde o valor foi igual a $6,38 \text{ emu K mol}^{-1}$, e pode estar associado ao aparecimento de interações antiferromagnéticas entre as unidades dinucleares.

Os dados magnéticos foram ajustados a partir de uma derivação do Hamiltoniano

$$\hat{H} = -J \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B,$$

onde J é o parâmetro de acoplamento magnético e \hat{S}_A e \hat{S}_B são os operadores de spin ($S_A = S_B = 2$). O produto $\chi_M T$ foi numericamente ajustado ao Hamiltoniano acima com o uso do algoritmo *simplex*.²¹ Os parâmetros obtidos, considerando-se $g = 2$, foram $J = -4,75, -3,87$ e $-5,02 \text{ cm}^{-1}$ para os compostos $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, respectivamente. Estes valores correspondem a interações antiferromagnéticas dentro da faixa daquelas observadas para outros sistemas dinucleares semelhantes, contendo Mn^{III} e pontes com espécies contendo oxigênio, que estão na faixa de $-15,5 \text{ cm}^{-1}$ a $+6,3 \text{ cm}^{-1}$.²²⁻²⁴ Para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, o valor para o parâmetro de acoplamento magnético foi $J = +2,832 \text{ cm}^{-1}$, indicando interações ferromagnéticas entre os íons de Mn^{III} . As curvas calculadas reproduzem bem os dados magnéticos obtidos experimentalmente na faixa de temperatura que são apresentadas.

Como apresentado anteriormente, as estruturas dos sistemas dinucleares obtidos são muito semelhantes entre si. Em estudos de compostos contendo Mn^{III} e ligantes do tipo oxima, foi observado que a natureza das interações magnéticas entre os íons metálicos está relacionada principalmente ao ângulo de torção do grupo Mn-N-O-Mn .^{1-5, 22-25} Foi verificado que para ângulos maiores que 31° aproximadamente, as interações entre os centros portadores de *spin* são ferromagnéticas e, para ângulos menores que esse valor, as interações são antiferromagnéticas. Para os compostos apresentados neste capítulo o grupo Mn-N-O-Mn não apresenta um desvio considerável da planaridade, com ângulos de torção variando de $8,4$ a $13,6^\circ$. Outro fator que poderia estar associado à natureza das interações magnéticas no caso dos sistemas dinucleares apresentados seria o ângulo Mn-O-Mn . Embora este ângulo não

apresente desvios consideráveis entre os compostos descritos, o sistema $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, que apresenta interações ferromagnéticas entre os íons Mn^{III} , foi o que apresentou o menor valor, igual a $119,45^\circ$. Para os compostos $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, os valores foram $120,73$, $119,98$ e $120,20^\circ$, respectivamente. Para identificar quais os fatores estruturais responsáveis pela natureza das interações magnéticas entre os íons Mn^{III} nesta série de compostos são necessários outros estudos teóricos.

IV.6 – Conclusão

Neste capítulo foram descritos os procedimentos de obtenção e caracterização dos sistemas dinucleares inéditos $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$. O ligante tpa foi utilizado para controlar a dimensionalidade destes sistemas devido ao impedimento direcional causado pelo mesmo, uma vez que os quatro sítios de coordenação são associados geralmente a um mesmo íon metálico. Mesmo que os compostos descritos tenham apresentado um dos grupos tpa com um nitrogênio piridínico não coordenado, não houve a formação de sistemas com nuclearidade maior. Já os ligantes do tipo oxima foram utilizados com uma derivatização do ligante salicilaldoxima, com a inserção dos grupos Me, Et e Ph, usados com o objetivo de causar mudanças estruturais nos sistemas magnéticos e estabelecer uma correlação magnetoestrutural entre eles.

Embora as estruturas dos sistemas dinucleares obtidos não apresentassem diferenças consideráveis entre si, foram observados comportamentos magnéticos diferentes. Os compostos $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ apresentaram interações antiferromagnéticas identificadas pelas medidas de suscetibilidade magnética em função da temperatura. Já o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ apresentou interações ferromagnéticas. Em estudos de sistemas contendo Mn^{III} e oximas como ligantes, a presença de interações antiferromagnéticas são atribuídas a um ângulo de torção Mn–N–O–Mn maior que 31° aproximadamente. Todos os compostos descritos neste capítulo apresentaram valores menores que 31° , na faixa de $8,4$ a $13,6^\circ$, o que indica que neste caso outro fator estrutural é responsável pela natureza dessas interações. Para identificar qual seria este fator são necessários outros estudos teóricos como cálculos utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT), por exemplo.

Os resultados apresentados mostram novas possibilidades em relação aos fatores estruturais responsáveis pela natureza das interações magnéticas entre centros portadores de momento magnético para sistemas dinucleares contendo íons Mn^{III} .

IV.7 – Referências

1. R. Inglis, C. J. Milios, L. F. Jones, S. Piligkos and E. K. Brechin, *Chemical Communications*, 2012, **48**, 181-190.
2. R. Inglis, A. D. Katsenis, A. Collins, F. White, C. J. Milios, G. S. Papaefstathiou and E. K. Brechin, *Crystengcomm*, 2010, **12**, 2064-2072.
3. R. Inglis, S. M. Taylor, L. F. Jones, G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes, S. Datta, S. Hill, W. Wernsdorfer and E. K. Brechin, *Dalton Transactions*, 2009, 9157-9168.
4. R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. P. Perlepes, S. Piligkos and E. K. Brechin, *Dalton Transactions*, 2009, 3403-3412.
5. C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12505-12511.
6. M. E. Helton, P. Chen, P. P. Paul, Z. Tyeklar, R. D. Sommer, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, E. I. Solomon and K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1160-1161.
7. A. Rodriguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, A. Sculler, C. Decroix, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Verdaguer, I. Rosenman and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5868-5877.
8. R. J. Parker, L. Spiccia, B. Moubaraki, K. S. Murray, B. W. Skelton and A. H. White, *Inorganica Chimica Acta*, 2000, **300**, 922-931.
9. J. Kim, E. Larka, E. C. Wilkinson and L. Que, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, 1995, **34**, 2048-2051.
10. R. A. Leising, J. H. Kim, M. A. Perez and L. Que, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9524-9530.
11. N. J. Robertson, M. J. Carney and J. A. Halfen, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6876-6885.
12. B. G. Gafford, R. E. Marsh, W. P. Schaefer, J. H. Zhang, C. J. Oconnor and R. A. Holwerda, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 4652-4657.
13. B. G. Gafford and R. A. Holwerda, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 60-66.
14. D. J. Hodgson, M. H. Zietlow, E. Pedersen and H. Toftlund, *Inorganica Chimica Acta*, 1988, **149**, 111-117.
15. L. Yang, Y. Peng, F. Bian, S. P. Yan, D. Z. Liao, P. Cheng and Z. H. Jiang, *Journal of Coordination Chemistry*, 2003, **56**, 961-966.
16. B. Tong, S. C. Chang, E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, J. O. Lay and R. E. Norman, *Inorganica Chimica Acta*, 2000, **300**, 855-861.
17. B. K. Shin, M. Kim and J. Han, *Polyhedron*, 2010, **29**, 2560-2568.
18. B.-K. Shin, Y. Kim, M. Kim and J. Han, *Polyhedron*, 2007, **26**, 4557-4566.
19. D. K. Towle, C. A. Botsford and D. J. Hodgson, *Inorganica Chimica Acta*, 1988, **141**, 167-168.
20. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, 1993.
21. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, 2nd Edition edn., Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
22. N. Berg, T. Rajeshkumar, S. M. Taylor, E. K. Brechin, G. Rajaraman and L. F. Jones, *Chemistry-a European Journal*, 2012, **18**, 5906-5918.
23. R. Inglis, E. Houton, J. Liu, A. Prescimone, J. Cano, S. Piligkos, S. Hill, L. F. Jones and E. K. Brechin, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 9999-10006.
24. E. Houton, S. M. Taylor, C. C. Beedle, J. Cano, S. Piligkos, S. Hill, A. G. Ryder, E. K. Brechin and L. F. Jones, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 8340-8347.

25. L. F. Jones, M. E. Cochrane, B. D. Koivisto, D. A. Leigh, S. P. Perlepes, W. Wernsdorfer and E. K. Brechin, *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**, 3420-3426.

Capítulo V

Síntese e Caracterização dos Sistemas Polinucleares

Neste capítulo estão descritos os procedimentos de obtenção e caracterização do sistema trinuclear homometálico $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2](\text{DMSO})_4$ e dos sistemas polinucleares heterobimetálicos contendo pontes do tipo oxamato, tpa como ligantes de terminação e cobre, cobalto e manganês como centros metálicos. Os compostos $\text{Co}(\text{tpa})\text{Cl}_2$ e $\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cl}_2$ foram preparados de acordo com procedimentos descritos na literatura.^{1,2}

V.1 – Obtenção e caracterização do composto trinuclear $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2](\text{DMSO})_4$

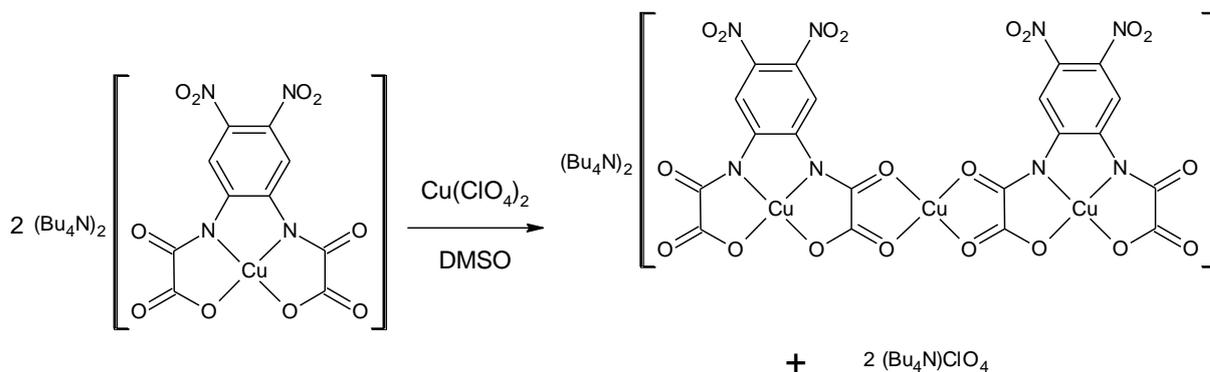


Figura V.1 – Representação da obtenção do composto trinuclear $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2](\text{DMSO})_4$

Em um balão contendo 1,00 g (1,13 mmol) do monômero $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba-dN})]$, foram adicionados 17 mL de DMSO. A suspensão resultante foi colocada sob agitação até completa solubilização. Em seguida foi adicionada, gota a gota e com agitação vigorosa, uma solução contendo 156,9 mg (0,42 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 17 mL de DMSO. O sistema ficou sob constante agitação por 25 min e em seguida a solução foi filtrada com funil de placa porosa e colocada em cristalizador de vidro. Após uma semana o sistema continha cristais marrom-esverdeados que foram separados, lavados com DMSO e secados sob pressão reduzida. Rendimento: 143 mg (20 %).

A Tabela V.1 mostra os resultados de análise elementar para o sistema $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2](\text{DMSO})_4$, na qual é possível observar que os valores calculados e os obtidos experimentalmente são coerentes com a estrutura proposta. Embora procedimentos semelhantes ao utilizado acima deem origem a compostos estendidos em uma dimensão, ou seja, cadeias do tipo $-\text{Cu}(\text{oxamato})-\text{M}-\text{Cu}(\text{oxamato})-$,³⁻⁵ onde M refere-se a um metal de transição, neste trabalho foi obtido um sistema trinuclear. Os fatores responsáveis

para impedir o crescimento deste sistema provavelmente são a menor concentração do sal de Cu^{II} utilizado, a presença dos grupos nitro atuando como retiradores de densidade eletrônica e a utilização de DMSO como solvente. Estudos preliminares⁶ indicaram que substituindo os grupos nitro por grupos cloro obtém-se um sistema trinuclear similar. O mesmo não ocorre substituindo os grupos nitro por grupos hidrogênio ou metila.

O espectro de absorção na região do IV foi obtido e é mostrado em comparação com o espectro do monômero (Bu₄N)₂[Cu(opba-dN)] na Figura V.2. As atribuições das principais bandas referentes aos grupos funcionais presentes no composto estão relacionadas na Tabela V.2. A banda larga na região de 3400 cm⁻¹ aproximadamente, foi atribuída a grupo hidroxila devido a presença de água no KBr utilizado, de acordo com a análise do branco. É possível observar o deslocamento das bandas na região entre 1683 e 1604 cm⁻¹, devido à modificação no ambiente de coordenação pela presença do átomo de cobre central. Além dessa modificação, observa-se também o surgimento da banda na região de 1023 cm⁻¹ devido ao $\nu_{S=O}$ causado pela presença de DMSO no composto.

Tabela V.1 – Análise elementar do composto (Bu₄N)₂[Cu{Cu(opba-dN)}₂](DMSO)₄

	% Experimental	% Calculado	Fórmula determinada	MM / g mol⁻¹
C	43,40	43,30		
H	5,70	6,06	C ₆₀ H ₁₀₀ Cu ₃ N ₁₀ O ₂₄ S ₄	1664,39
N	8,39	8,42		
Cu	11,50	11,45		

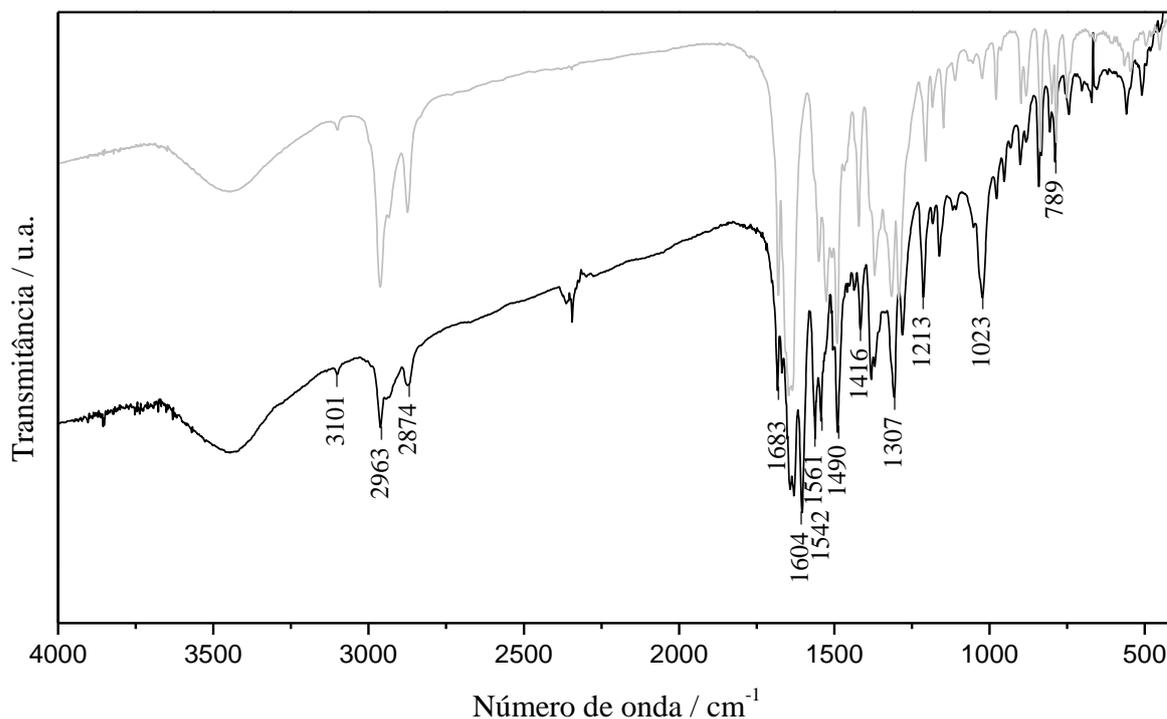


Figura V.2 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})_2(\text{DMSO})_4\}]$ (em pastilha de KBr como suporte).

Tabela V.2 – Atribuição das principais bandas do composto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})_2(\text{DMSO})_4\}]$ no espectro de IV

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3101	ν C–H aromático
2963-2874	ν C–H alifático
1683-1604	ν de C=O de éster e amida
1561-1490	ν assimétrico de ArNO_2 (N=O)
1416	ν simétrico de ArNO_2 (N=O)
1307	ν N–Ar– NO_2
1213	ν C–O
1023	ν de S=O de DMSO
789	δ fora do plano de C-H de aromático

O sistema trinuclear $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})_2\}]$ obtido cristaliza-se em um sistema triclinico de grupo espacial $P\bar{1}$. Na Tabela V.3 estão apresentados os dados cristalográficos e as condições de refinamento da estrutura cristalina. As informações estruturais

complementares se encontram no Anexo VII. A Figura V.3 mostra a representação da estrutura cristalina obtida.

Tabela V.3 – Dados cristalográficos e refinamento estrutural de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2(\text{DMSO})_4]$

Fórmula molar	$\text{C}_{60}\text{H}_{100}\text{Cu}_3\text{N}_{10}\text{O}_{24}\text{S}_4$
Massa molar, g mol^{-1}	1664,36
Temperatura, K	120(2)
Comprimento de onda, Å	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
a, Å	10,6674(4)
b, Å	13,1267(5)
c, Å	14,6733(6)
α , [°]	85,761(3)
β , [°]	77,173(3)
γ , [°]	68,322(4)
Volume, Å ³	1861,63(13)
Z	1
Densidade calculada, g cm^{-3}	1,485
Tamanho do cristal, mm	0,33 x 0,26 x 0,08
R1; wR2 ($I > 2\sigma I$)	0,0345; 0,0936

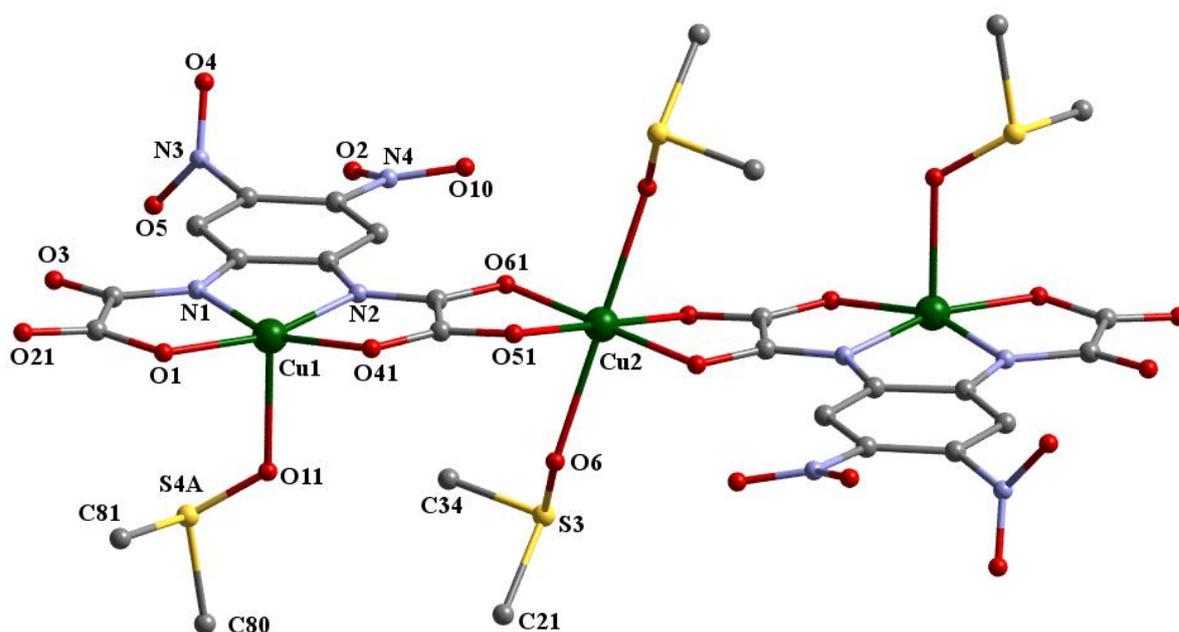


Figura V.3 – Representação da estrutura cristalina do composto trinuclear $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})_2(\text{DMSO})_4\}]$. Os átomos de hidrogênio e o cátion não são mostrados para maior clareza.

O átomo de Cu1, que se encontra na extremidade do complexo, está coordenado em geometria de pirâmide de base quadrada, levemente distorcida. As distâncias Cu1–N1 (1,914 Å) e Cu1–O1 (1,943 Å) são ligeiramente inferiores às correspondentes Cu1–N2 (1,940 Å) e Cu1–O41 (2,044 Å), o que pode ser explicado pela presença do átomo de cobre no centro do complexo. A distância Cu1–O11 (DMSO) é igual a 2,299 Å, demonstrando um alongamento na direção z. O átomo de Cu2 possui geometria octaédrica com átomos de oxigênio ligados a ele em um ambiente de coordenação que apresenta também uma pequena distorção. A estrutura ainda apresenta um centro de inversão sobre o átomo de Cu2. O plano médio formado pelos átomos Cu1, N1, N2, O1 e O41 possui uma pequena inclinação em relação ao plano médio formado pelos átomos Cu2, O51, O51', O61 e O61', igual a 14°. Essa inclinação pode ser causada pela distorção promovida pela molécula de DMSO da extremidade, pois uma está invertida em relação à outra e ainda existe uma ligação de hidrogênio[§] entre o oxigênio de uma molécula de DMSO da extremidade (O11) e o hidrogênio ligado ao átomo de carbono (C34) da molécula de DMSO coordenada ao átomo de

[§] Ligação de hidrogênio de acordo com recente definição da IUPAC: Ligação de hidrogênio é uma interação de atração entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou um fragmento de molécula X–H, na qual X é mais eletronegativo que H, e um átomo na mesma ou em uma molécula diferente, na qual existe evidência de formação de ligação.⁷

cobre central. O comprimento desta ligação de hidrogênio é igual a 2,438 Å. A distância Cu2–O61 é igual a 1,967 Å e a distância Cu2–O51 é igual a 1,997 Å. Os átomos de oxigênio das moléculas de solvente estão a 2,323 Å do átomo de cobre central. O impedimento espacial existente entre os grupos nitro devido à posição no anel aromático causa uma distorção, na qual um grupo apresenta um giro de 68° em relação ao outro. Cada unidade assimétrica está disposta de tal forma que os átomos de Cu centrais se encontram nos vértices da célula unitária, como mostra a Figura V.4. A menor distância entre as unidades trinucleares é aquela entre o átomo de oxigênio do grupo nitro, O5, e o átomo de enxofre da molécula de DMSO coordenada ao íon metálico de Cu^{II} central, S3, igual a 3,227(2) Å.

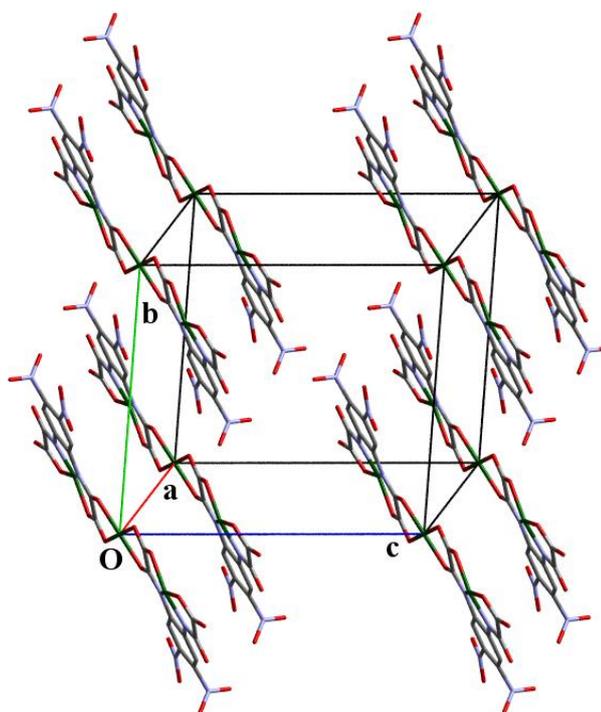


Figura V.4 – Representação da estrutura do composto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2(\text{DMSO})_4]$ mostrando a organização na célula unitária.

A Figura V.5 mostra o empacotamento cristalino, onde pode ser observado que cada unidade trinuclear está isolada por moléculas do cátion tetrabutilamônio, além das moléculas de solvente que estão coordenadas aos átomos de cobre.

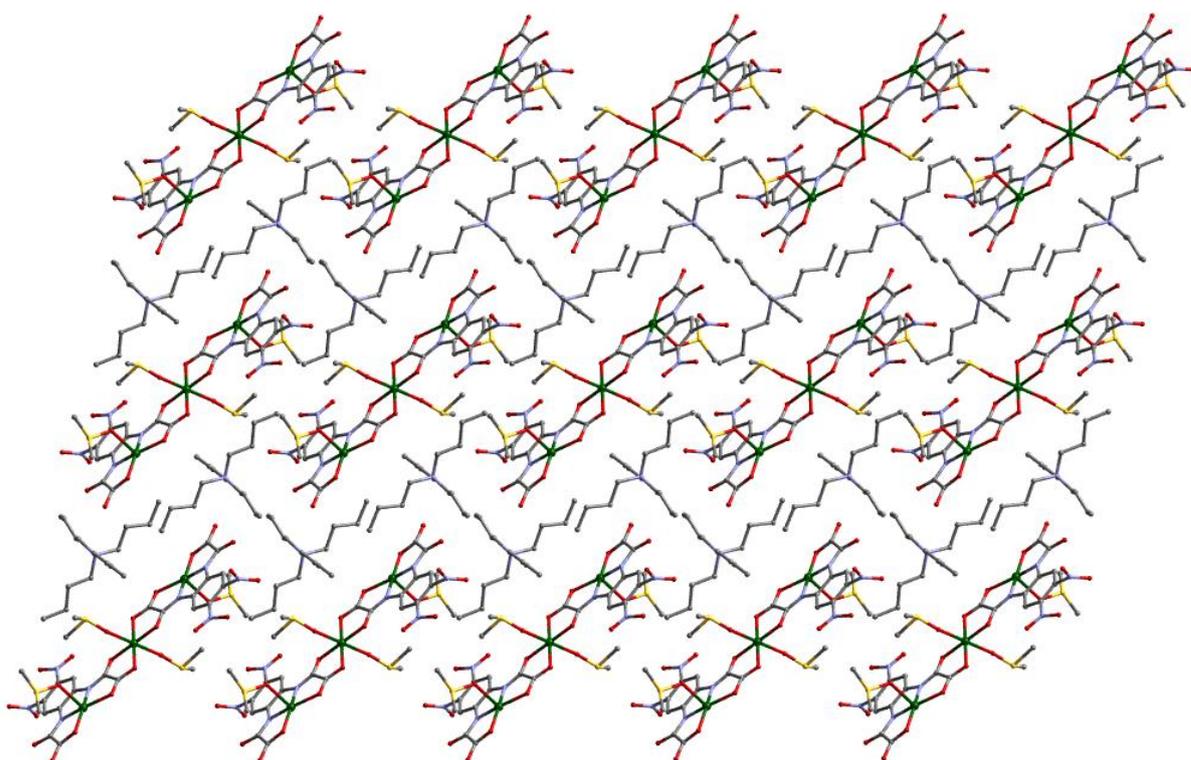


Figura V.5 – Representação do empacotamento cristalino do sistema trinuclear $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2(\text{DMSO})_4]$

V.1.1 – Caracterização magnética

Foram feitas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado e em função da temperatura. Com estes dados foi possível construir um gráfico para análise da saturação da magnetização e outro para análise da suscetibilidade magnética. Para a construção deste último, foi feita a correção diamagnética, estimada de acordo com tabelas de Pascal⁸ (Anexo VIII), onde o valor encontrado foi de $-811,2 \times 10^{-6} \text{ emu K mol}^{-1}$.

A curva de magnetização em função do campo para o composto $(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2].4\text{DMSO}$, obtida a 4 K é mostrada na Figura V.6. Verificou-se um aumento contínuo até atingir um valor igual a $0,76 \text{ N}\beta$ para um campo aplicado de 60 kOe (valor máximo que este equipamento pode atingir). Este valor está abaixo do teórico ($1\text{N}\beta$) correspondente à saturação para um sistema trinuclear de Cu(II) (estado fundamental $S = 1/2$) e considerando-se $g_{\text{Cu}} = 2$. O fato da magnetização não ter atingido a saturação evidencia um comportamento compatível com um *cluster* isolado magneticamente.

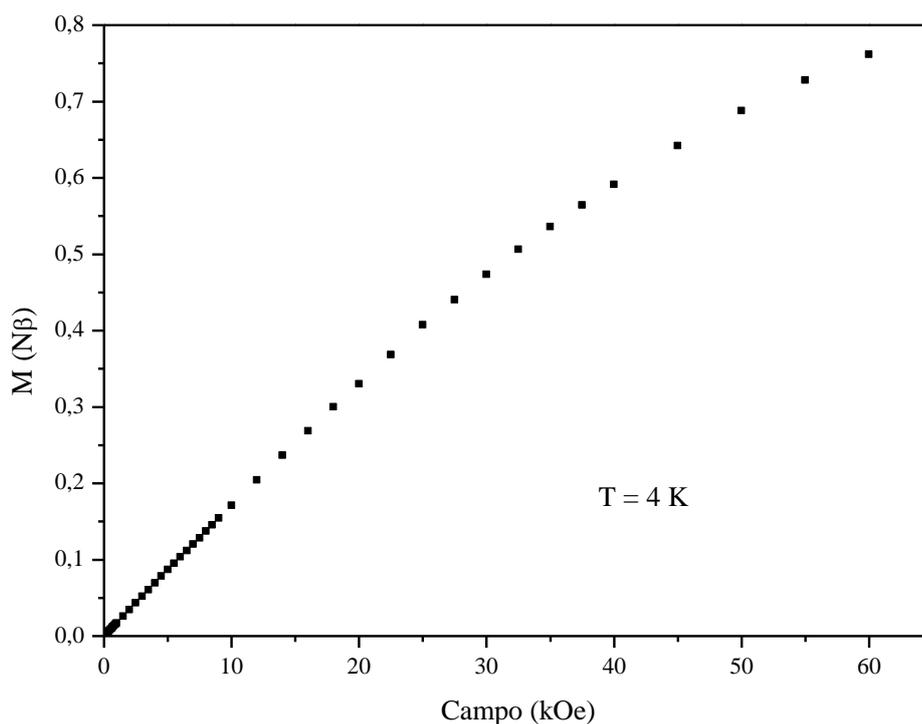


Figura V.6 – Curva de primeira magnetização para o sistema trinuclear $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2(\text{DMSO})_4]$.

As medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas com a amostra submetida a um campo de 3 kOe. À temperatura ambiente as interações magnéticas entre os íons metálicos podem ser consideradas desprezíveis devido ao alto valor de kT , ou seja, os *spins* dos três íons Cu^{II} se encontram isolados magneticamente. Usando-se a equação para *spin-only*, considerando-se $g = 2$ e $S = 1/2$ para cada íon Cu^{II} foi obtido um valor de $\chi_{\text{M}}T = 1,125 \text{ emu K mol}^{-1}$. Experimentalmente o valor encontrado foi igual a $0,84 \text{ emu K mol}^{-1}$. Esta variação deve estar associada à presença de interações antiferromagnéticas ($J < 0$) entre os *spins* dos íons Cu^{II} mesmo à temperatura ambiente.⁹ A presença dessas interações pode ser identificada devido à inclinação da curva, pois seria esperado uma aproximação da lei de Curie, e a curva atingiria um valor constante (*plateau*) em aproximadamente $\chi_{\text{M}}T = 1,125 \text{ emu K mol}^{-1}$ para temperatura ambiente. Este efeito já foi observado para compostos similares.¹⁰

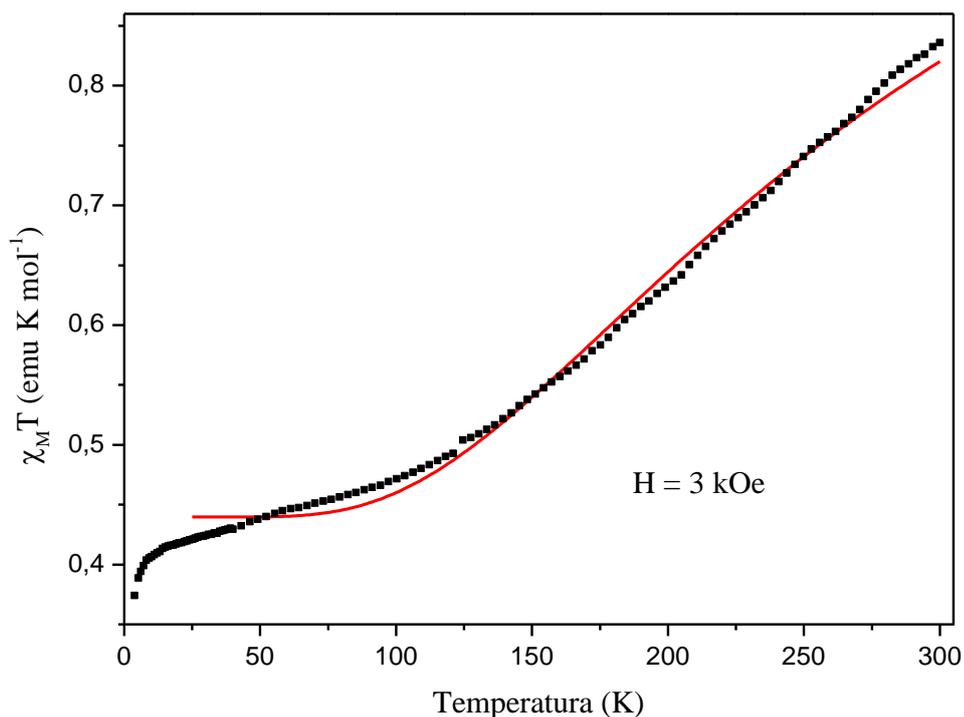


Figura V.7 – Dependência da suscetibilidade molar com a temperatura para o sistema trinuclear $(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2(\text{DMSO})_4]$. Os pontos representam os dados experimentais e a linha vermelha representa o ajuste teórico aos dados experimentais.

Com o abaixamento da temperatura, a tendência é que o acoplamento entre os *spins* se torne ainda mais evidente, até que os mesmos estejam todos alinhados e com interação maior entre eles. Dessa forma, para um composto trinuclear com os *spins* de Cu^{II} acoplados antiferromagneticamente, seria esperado que à baixa temperatura o produto $\chi_M T$ atinja um *plateau* correspondente a $S = 1/2$, e de acordo com a equação para *spin-only* o valor esperado seria $\chi_M T = 0,375 \text{ emu K mol}^{-1}$. A Figura V.7 mostra que a 14 K, quando a variação do produto $\chi_M T$ é menor, ou seja, próximo a um *plateau*, na região de baixa temperatura, o valor observado é de $\chi_M T = 0,41 \text{ emu K mol}^{-1}$. Esse valor é um pouco maior que o esperado para um sistema com *spin* efetivo $S = 1/2$, quando somente o estado fundamental está populado. Com a variação da temperatura para valores mais baixos, pode ser observada uma rápida diminuição do produto $\chi_M T$, o que pode estar associado ao aparecimento de interações antiferromagnéticas entre as unidades trinucleares.

Para o ajuste teórico, foi considerado um sistema linear com parâmetros de acordo com o esquema mostrado a seguir.

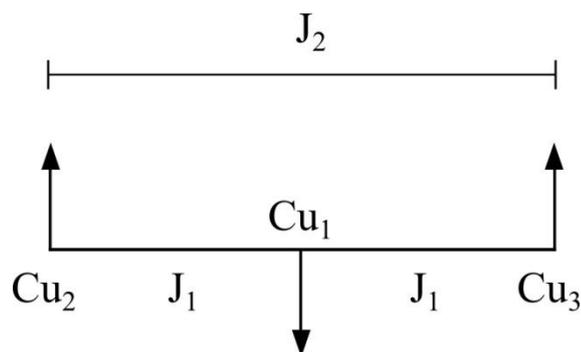


Figura V.7 – Representação esquemática com os parâmetros utilizados para o ajuste teórico da dependência da suscetibilidade molar com a temperatura.

Os dados magnéticos foram ajustados a partir de uma derivação do Hamiltoniano

$$\hat{H} = -J_1 \left(\hat{S}_{Cu1} \cdot \hat{S}_{Cu2} + \hat{S}_{Cu1} \cdot \hat{S}_{Cu3} \right) - J_2 \left(\hat{S}_{Cu2} \cdot \hat{S}_{Cu3} \right),$$

onde J_1 e J_2 são os parâmetros de acoplamento magnético e \hat{S}_{Cu1} , \hat{S}_{Cu2} e \hat{S}_{Cu3} são os operadores de spin ($S_{Cu1} = S_{Cu2} = S_{Cu3} = 1/2$). Neste caso J_2 foi considerado desprezível devido à maior distância entre os íons Cu^{II} laterais. O produto $\chi_M T$ foi numericamente ajustado por mínimos quadrados ao Hamiltoniano acima. Os parâmetros obtidos foram $g = 2,17$ e $J_1 = -236, 5$. O ajuste teórico reproduz os dados experimentais em uma grande faixa de temperatura, porém, a baixas temperaturas ocorre um desvio que deve ser atribuído ao aparecimento de interações intermoleculares.

V.2 – Obtenção e caracterização dos compostos polinucleares heterobimetálicos

V.2.1 – Obtenção e Caracterização do composto $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$

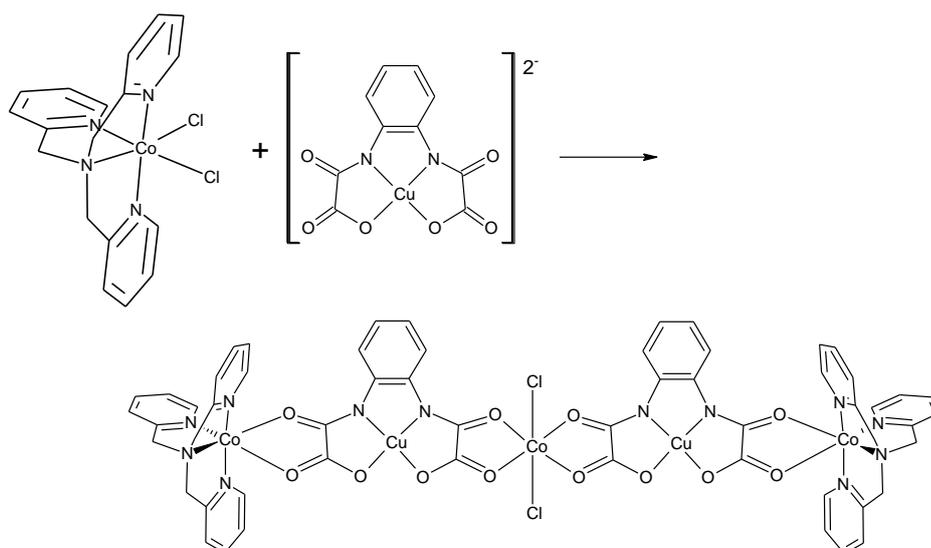


Figura V.9 – Representação do processo de obtenção do composto $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$

Em uma solução contendo 100,0 mg (0,24 mmol) de $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Cl}_2]$ em 30 mL de acetonitrila foi adicionada, gota a gota, uma solução contendo 96,0 mg (0,12 mmol) de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em 20 mL de acetonitrila. O sistema ficou sob constante agitação por 30 minutos. Após este período foram adicionados aproximadamente 50 mL de THF, formando-se assim um precipitado cinza levemente azulado. Em seguida, a suspensão foi filtrada em funil de placa porosa e o sólido lavado com THF. O sólido foi secado em linha de vácuo por 4 horas. Rendimento: 71,1 mg (79 %).

O espectro de absorção na região do infravermelho apresentou bandas características de opba e de tpa (Tabelas A.I.1, p.126 e III.16, p.55). Na Figura V.10 pode ser visualizado o espectro na região do infravermelho do sistema pentanuclear $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$ e a Tabela V.4 mostra as atribuições das principais bandas. A banda larga na região de 3400 cm^{-1}

aproximadamente, foi atribuída a grupo hidroxila devido a presença de água no KBr utilizado, de acordo com a análise do branco.

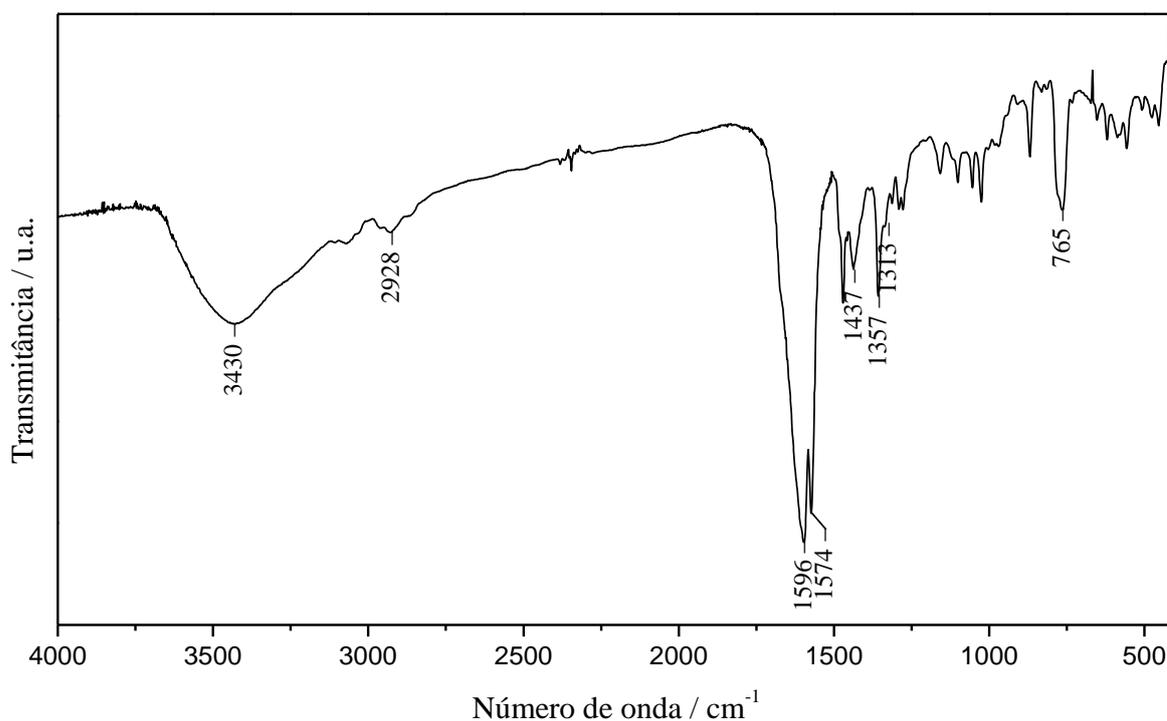


Figura V.10 – Espectro de absorção na região do infravermelho de [Co{Co(tpa)Cu(opba)}₂Cl₂] (em pastilha de KBr como suporte).

Tabela V.4 – Atribuição das principais bandas de [Co{Co(tpa)Cu(opba)}₂Cl₂] no espectro IV

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3430	v O-H
2928	v assimétrico e simétrico do CH ₂
1596-1437	v C=C e C=N do anel
1596	v C=O
1574	v C=O de amida
1357-1313	v C-N de amina terciária
765	δ fora do plano de C-H

O resultado da análise elementar se encontra na Tabela V.5.

Tabela V.5 – Análise elementar de $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Co	%Cu
$[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$ $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Calculado	44,67	3,35	11,16	11,74	8,44
MM = $1506 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Experimental	42,95	3,82	10,77	12,47	7,28

A análise da curva de TG (Figura V.11) mostra que na faixa entre 30 e 133 °C ocorre a perda de 3,2% em massa do composto, o que corresponde a uma perda de 3 moléculas de água (calculado 3,6%). A partir desse ponto ocorre a decomposição do composto.

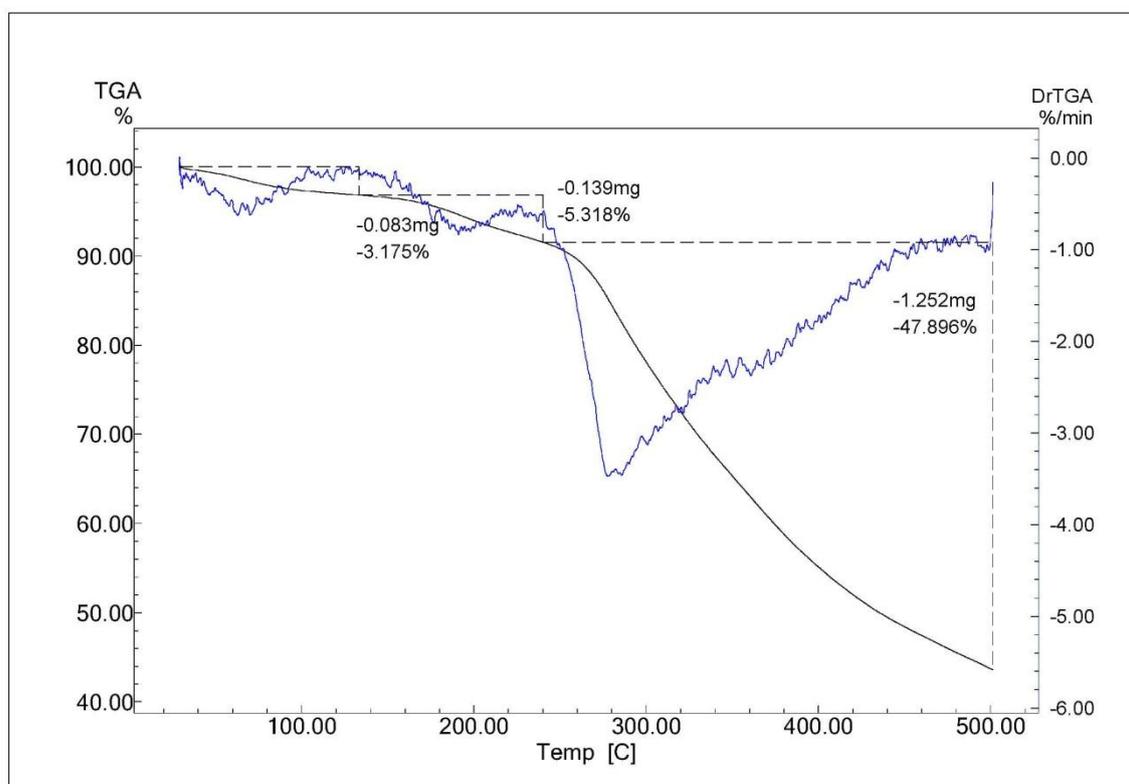


Figura V.11 – Curva TG para $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$

As análises indicaram a formação de um composto pentanuclear, de fórmula $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com um íon Co^{II} na posição central como elo entre duas unidades $(\text{tpa})\text{CoCu}(\text{opba})$. Embora os íons Co^{II} sejam provenientes do complexo $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Cl}_2]$, de acordo com a fórmula proposta os mesmos deveriam estar disponíveis durante a reação. Provavelmente, a disponibilidade dos íons Co^{II} para a formação do composto pentanuclear é devida a um equilíbrio menos favorável (mesmo que em uma

pequena extensão) à formação do complexo $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Cl}_2]$, se comparado à formação de outros complexos contendo ligantes nitrogenados tetradentados e metais de transição. Apesar de o efeito quelato ser um fator importante para a estabilização do complexo, alguns efeitos como a rigidez provocada pelo ligante tpa e a menor basicidade dos grupos piridínicos em comparação com aminas primárias e secundárias contribuem para a diminuição da estabilidade do complexo em solução, o que torna possível a presença de íons Co^{II} livres que possam coordenar a outros ligantes, como no caso do sistema em questão, o sítio de coordenação livre do $[\text{Cu}(\text{opba})]$.

V.2.2 – Obtenção e caracterização do composto $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_3](\text{ClO}_4)_2$

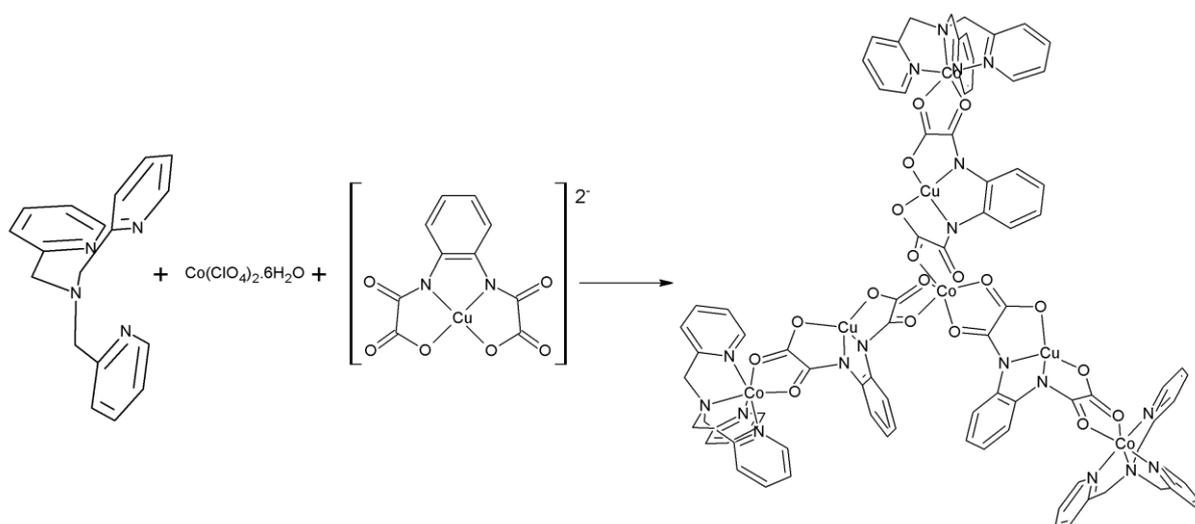


Figura V.12 – Representação do processo de obtenção do composto $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_3](\text{ClO}_4)_2$

Em uma solução contendo 254,0 mg (0,9 mmol) de tpa em 7,5 mL de acetonitrila foi adicionada, gota a gota e sob agitação, uma solução contendo 229,6 mg (0,6 mmol) de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 7,5 mL de acetonitrila, resultando em uma solução verde. Esta solução foi adicionada, gota a gota e com agitação, sobre uma solução contendo 344,0 mg (0,43 mmol) de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em 15 mL de acetonitrila. Verificou-se a formação de um sólido marrom-esverdeado. O sistema ficou sob constante agitação por 30 min. Em seguida a suspensão foi filtrada em funil de placa porosa e o sólido lavado com acetonitrila. O sólido foi secado sob pressão reduzida por 4 horas. Rendimento: 287,4 mg (85 %).

O espectro de absorção na região do infravermelho apresentou bandas características de opba e de tpa (Tabelas A.I.1, p.126 e III.16, p.55). A Figura V.13 mostra o espectro na região do infravermelho de $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_3](\text{ClO}_4)_2$ e a Tabela V.6 mostra a atribuição das principais bandas. A banda larga na região de 3400 cm^{-1} aproximadamente, foi atribuída a grupo hidroxila devido a presença de água no KBr utilizado, de acordo com a análise do branco.

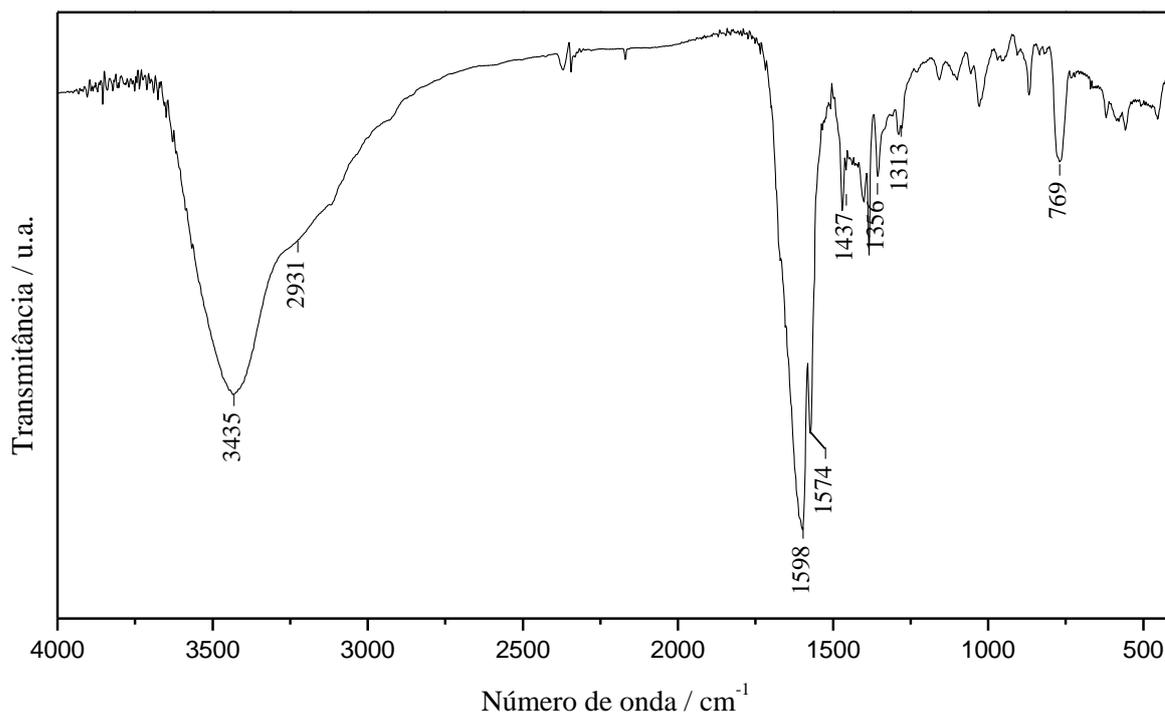


Figura V.13 – Espectro de absorção na região do infravermelho de $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_3](\text{ClO}_4)_2$ (em pastilha de KBr como suporte).

Tabela V.6 – Atribuição das principais bandas de $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_3](\text{ClO}_4)_2$ no espectro IV

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3435	ν O-H
2931	ν assimétrico e simétrico do CH_2
1598	ν C=O
1598-1437	ν C=C e C=N do anel
1574	ν C=O de amida
1356-1313	ν C-N de amina terciária
769	δ fora do plano de C-H

O resultado da análise elementar está apresentado na Tabela V.7.

Tabela V.7 – Análise elementar de $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_3](\text{ClO}_4)_2$

Fórmula proposta		%Co	%Cu
$[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_3](\text{ClO}_4)_2$	Calculado	9,80	7,93
$\cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$	Experimental	9,44	8,17
MM = 2364 g mol ⁻¹			

A análise da curva de TG (Figura V.14) mostra que na faixa entre 30 e 80,3 °C ocorre a perda de 6,8% em massa do composto, o que corresponde a uma perda de 4 moléculas de acetonitrila (calculado 7,0%). A partir desse ponto ocorre decomposição de outros grupos do composto.

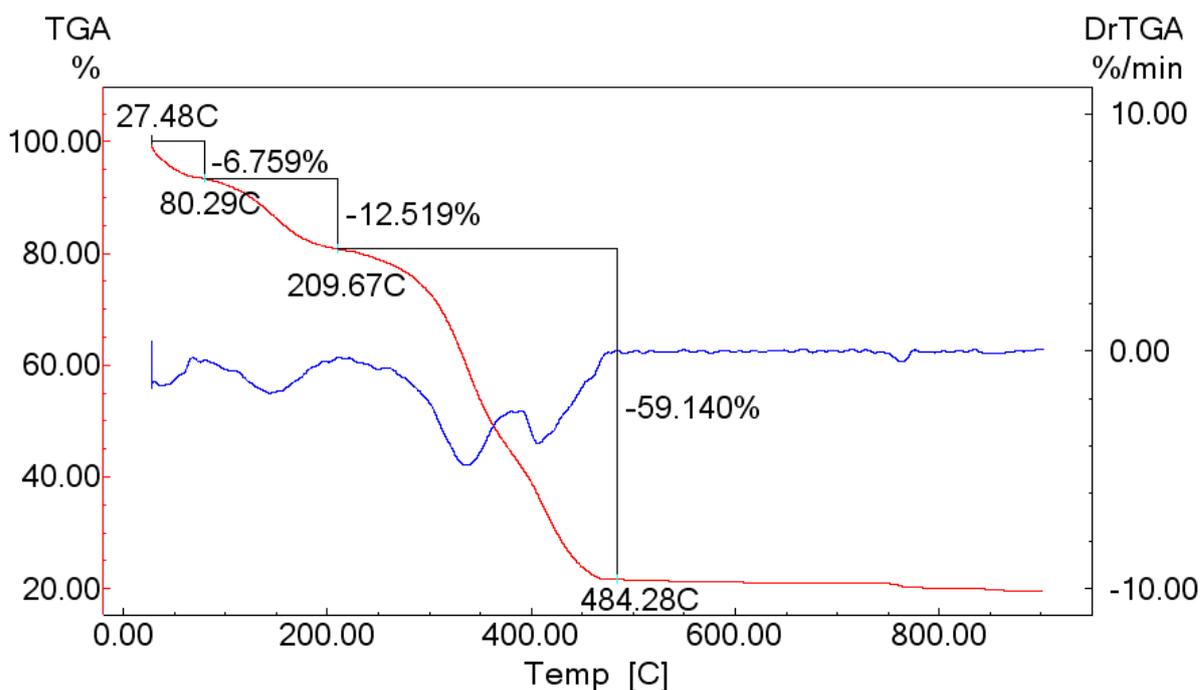


Figura V.14 – Curva TG para $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_3](\text{ClO}_4)_2$

As análises indicaram a formação de um composto heptanuclear, de fórmula $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$, com um íon Co^{II} na posição central como elo entre três unidades $(\text{tpa})\text{CoCu}(\text{opba})$. Nesse caso, modificações no processo de síntese, como utilização do ligante tpa e o sal de cobalto no lugar de utilizar diretamente o complexo $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Cl}_2]$, modificação do contra-íon (perclorato) e modificação na proporção dos

reagentes foram responsáveis pela formação de um sistema com nuclearidade diferente daquele descrito anteriormente.

V.2.3 – Obtenção e caracterização do composto $[\text{Mn}\{\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$

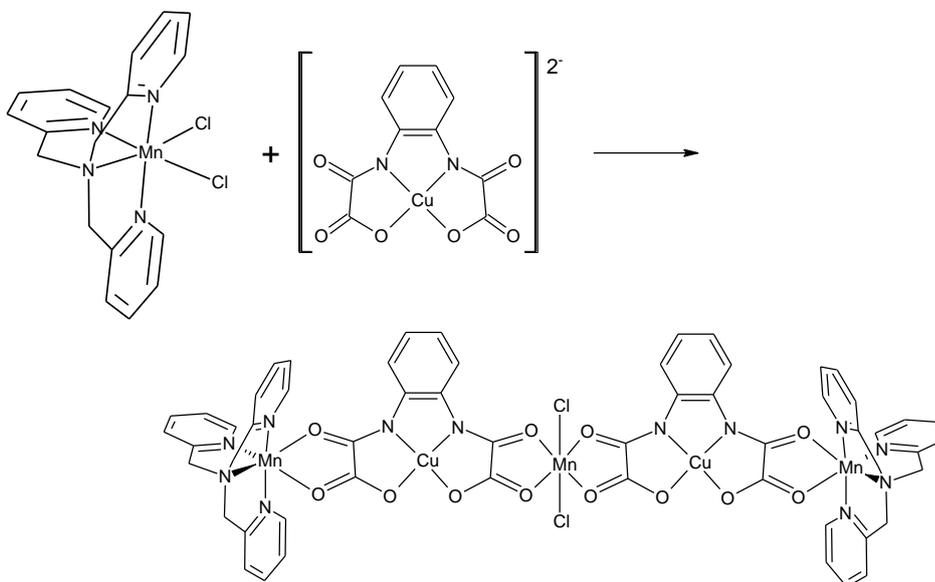


Figura V.15 – Representação da obtenção do composto $[\text{Mn}\{\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$

Em uma solução contendo 50,0 mg (0,12 mmol) de $\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cl}_2$ em 15 mL de acetonitrila foi adicionada, muito lentamente, uma solução contendo 48,0 mg (0,06 mmol) de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em 10 mL de acetonitrila. O sistema ficou sob constante agitação por 30 minutos. Adicionou-se então aproximadamente 50 mL de THF, formando assim um precipitado verde escuro. Em seguida a suspensão foi filtrada em funil de placa porosa e o sólido lavado com THF. O sólido foi secado em linha de vácuo por 4 horas. Rendimento: 32,7 mg (73 %).

O espectro de absorção na região do infravermelho apresentou bandas características de opba e tpa (Tabelas A.I.1, p.126 e III.16, p.55). Na Figura V.16 pode ser visualizado o espectro na região do infravermelho do sistema pentanuclear $[\text{Mn}\{\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$ e a Tabela V.8 mostra as atribuições das principais bandas. A banda larga na região de 3400 cm^{-1} aproximadamente, foi atribuída a grupo hidroxila devido a presença de água no KBr utilizado, de acordo com a análise do branco.

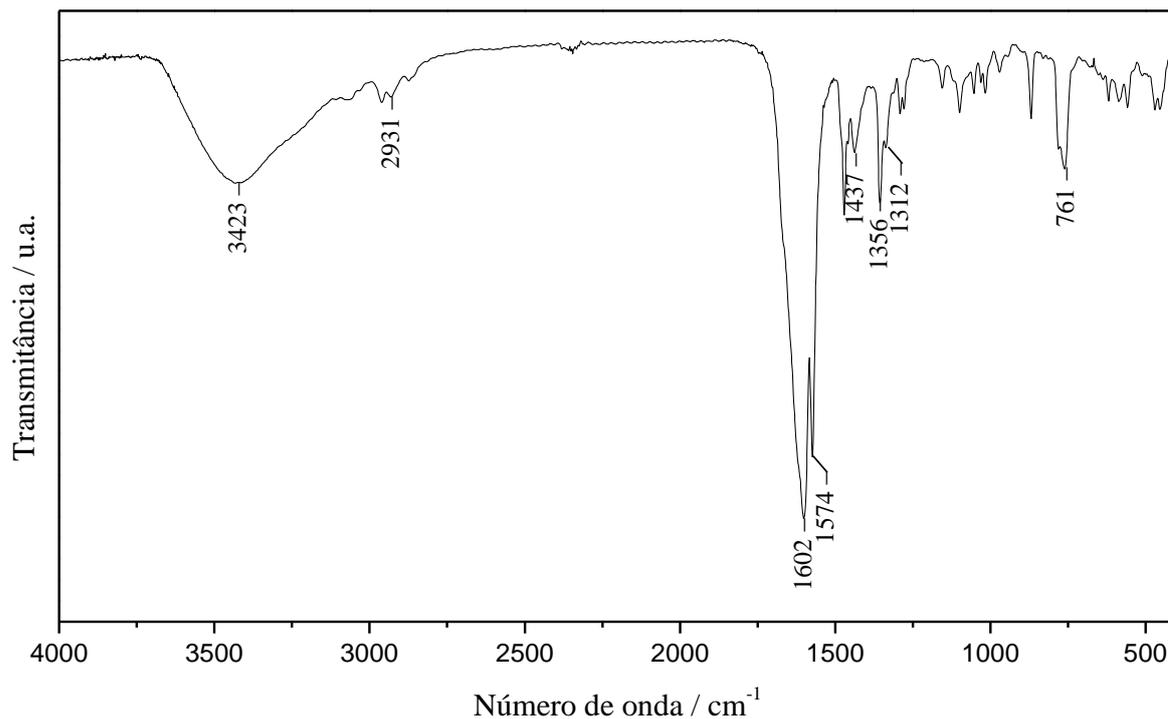


Figura V.16 – Espectro de absorção na região do infravermelho de $[\text{Mn}\{\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$ (em pastilha de KBr como suporte).

Tabela V.8 – Atribuição das principais bandas de $[\text{Mn}\{\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$ no espectro IV

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3423	ν O-H
2931	ν assimétrico e simétrico do CH ₂
1602-1437	ν C=C e C=N do anel
1602	ν C=O
1574	ν C=O de amida
1356-1312	ν C-N de amina terciária
761	δ fora do plano de C-H

O resultado da análise elementar está apresentado na Tabela V.9.

Tabela V.9 – Análise elementar de $[\text{Mn}\{\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Mn	%Cu
$[\text{Mn}\{\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$ $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ MM = 1494 g mol ⁻¹	Calculado	45,02	3,37	11,25	11,03	8,51
	Experimental	43,46	3,82	10,20	10,13	9,66

A análise da curva de TG (Figura V.17) mostra que na faixa entre 30 e 190 °C ocorre a perda de 3,8% em massa do composto, o que corresponde a uma perda de 3 moléculas de água (calculado 3,6%). A partir desse ponto ocorre provavelmente a decomposição do composto.

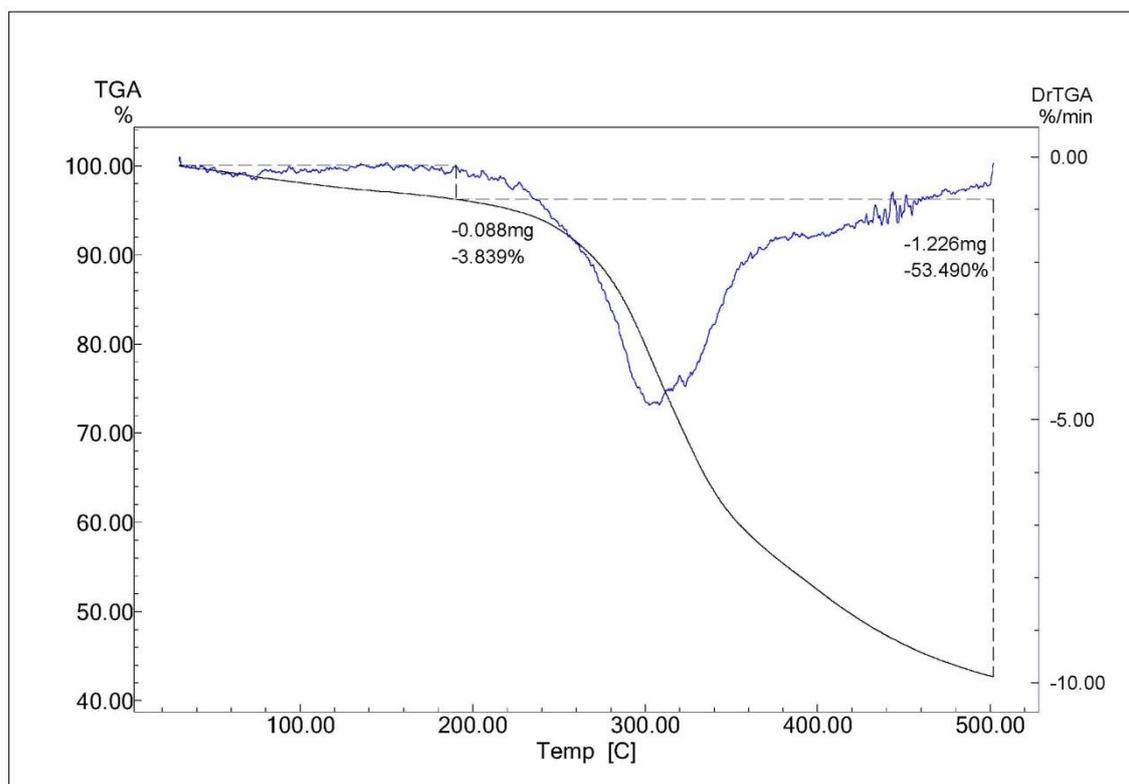


Figura V.17 – Curva TG para $[\text{Mn}\{\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2]$

As análises indicam a formação de um composto pentanuclear, de fórmula $[\text{Mn}\{\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com um íon Mn^{II} na posição central como elo entre duas unidades $(\text{tpa})\text{MnCu}(\text{opba})$. Da mesma forma que mostrado anteriormente para o sistema pentanuclear contendo Cu^{II} e Co^{II} , os íons Mn^{II} são provenientes do complexo $[\text{Mn}(\text{tpa})\text{Cl}_2]$. Analogamente, é provável que a disponibilidade dos íons Mn^{II} para a formação do composto

pentanuclear é devida a um equilíbrio menos favorável à formação do complexo [Mn(tpa)Cl₂], se comparado à formação de outros complexos contendo ligantes nitrogenados tetradentados e metais de transição, o que torna possível a presença de íons Mn^{II} livres que possam coordenar ao sítio de coordenação livre do [Cu(opba)].

V.3 – Conclusão

Neste capítulo foram descritos os procedimentos para a obtenção e caracterização de quatro compostos inéditos, entre eles o composto trinuclear homometálico (Bu₄N)₂[Cu{Cu(opba-dN)}₂](DMSO)₄, bem como os compostos heterobimetálicos [Co{Co(tpa)Cu(opba)}₂Cl₂], [Co{Co(tpa)Cu(opba)}₃(ClO₄)₂] e [Mn{Mn(tpa)Cu(opba)}₂Cl₂]. Foram utilizadas para caracterização dados de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, difração de raios X de monocristal e medidas magnéticas.

Para o sistema trinuclear alguns fatores foram importantes para controlar a dimensionalidade e impedir a formação de sistemas estendidos. Entre estes fatores podemos citar a presença de grupos nitro, que permitiu atuar na reatividade dos grupos oxamato impedindo a coordenação de outros íons metálicos nas extremidades das unidades trinucleares; controle na concentração dos reagentes, especialmente a do sal de Cu^{II} utilizado, diminuindo a disponibilidade deste íon para formação de pontes com os grupos oxamato; e uso de solvente apropriado de acordo com verificação experimental. Até o momento não foi observada a formação de sistemas trinucleares similares sem a presença de substituintes no anel aromático do opba. Quando os grupos nitro são substituídos por grupos cloro, há formação de sistema trinuclear similar. O mesmo não acontece quando os substituintes são grupos metila.⁶

A estrutura cristalina mostrou uma separação entre as unidades trinucleares, causada pelo cátion Bu₄N⁺ e as moléculas de DMSO coordenadas aos íons de Cu^{II}. Esse isolamento foi confirmado pelas medidas magnéticas, onde as curvas apresentaram comportamento de um sistema com *spin* efetivo $S = \frac{1}{2}$ a baixas temperaturas, enquanto que à temperatura ambiente observou-se o comportamento de três *spins* isolados. Estes sistemas trinucleares ainda podem ser de grande importância na construção de outros sistemas magnéticos, pois os mesmos podem atuar como blocos construtores devido à existência de sítios de coordenação disponíveis nas extremidades.

Para os sistemas polinucleares foi utilizado o ligante do tipo oxamato como bloco construtor e o ligante de terminação do tipo tpa juntamente com os metais de transição Cu^{II} , Co^{II} e Mn^{II} . Apesar de terem sido feitas variações nas condições de síntese, como variação do solvente (acetonitrila e THF) e do contra-íon (Cl^- e ClO_4^-) não foi possível a obtenção de cristais adequados para difração de raios X de monocristais para estes compostos. Entretanto, as análises apresentadas permitiram propor a formação de sistemas penta e heptanucleares. Estudos magnéticos devem ainda ser realizados para verificar se as estruturas propostas são válidas e se essa família de compostos apresentam propriedades de *SMM*.

V.4 – Referências

1. C. J. Davies, G. A. Solan and J. Fawcett, *Polyhedron*, 2004, **23**, 3105-3114.
2. W. P. Barros, UFMG, 2009.
3. H. O. Stumpf, Y. Pei, L. Ouahab, F. Leberre, E. Codjovi and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5687-5691.
4. E. F. Pedroso, C. L. M. Pereira, H. F. dos Santos, L. F. C. de Oliveira, W. C. Nunes, M. Knobel and H. O. Stumpf, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, **320**, E200-E203.
5. C. L. M. Pereira, A. C. Doriguetto, C. Konzen, L. C. Meira-Belo, U. A. Leitao, N. G. Fernandes, Y. P. Mascarenhas, J. Ellena, A. L. Brandl, M. Knobel and H. O. Stumpf, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 5018-5025.
6. Dados não publicados.
7. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci and D. J. Nesbitt, *Pure and Applied Chemistry*, 2011, **83**, 1637-1641.
8. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, 1993.
9. R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, New York, 1986.
10. T. Ruffer, B. Brauer, A. K. Powell, I. Hewitt and G. Salvan, *Inorganica Chimica Acta*, 2007, **360**, 3475-3483.

Capítulo VI

Sistemas Contendo Magnetos Moleculares e Nanotubos de Carbono

Neste capítulo são apresentados alguns estudos das interações entre nanotubos de carbono e sistemas moleculares contendo oxamatos e os metais de transição cobre e manganês.

A combinação de nanotubos de carbono com outras moléculas pode levar à formação de compósitos únicos que podem apresentar modificações importantes em suas propriedades químicas e físicas.¹⁻⁴ Em especial, moléculas que possuam propriedades magnéticas interessantes desempenham um papel importante no desenvolvimento de compósitos com nanotubos de carbono e, devido a essa associação entre materiais magnéticos e condutores, é possível abrir maior espaço para estudos na área de spintrônica e eletrônica molecular.

Neste trabalho foram utilizados nanotubos de carbono de parede única (SWNT) obtidos pelo processo HipCo (SWNT_{HipCo}), pelo processo de deposição química em fase vapor (chemical vapour deposition – CVD) (SWNT_{CVD}), e nanotubo da marca CheapTube (SWNT_{CT}). Os nanotubos SWNT_{HipCo} e SWNT_{CT} foram usados sem tratamento prévio. Porém os nanotubos SWNT_{CVD} foram submetidos a um tratamento com ácido clorídrico para diminuir a quantidade de catalisadores utilizados no processo de preparação do mesmo. O procedimento realizado para este tratamento está descrito no tópico seguinte. Todos os nanotubos utilizados nos procedimentos seguintes foram previamente dispersos com o auxílio de ultrassom de ponteira, com potência ajustada em 40% durante 30 minutos.

VI.1 – Sistema contendo SWNT_{HipCo} e Cu(opba)

Foi preparada uma dispersão de SWNT_{HipCo} em solução aquosa de dodecilsulfato de sódio (Na⁺-SDS, Merck) na proporção de 1:10. A solução resultante foi deixada por 2 h sob a ação de ultrassom de ponteira com potência ajustada em 40%. Em seguida o sistema foi centrifugado e o sobrenadante foi separado. Alíquotas de 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mL deste sobrenadante foram adicionadas em uma solução contendo 2,0 mg de (Bu₄N)₂[Cu(opba)] em 5,0 mL de água destilada. Cada sistema teve seu volume completado com água destilada até 10,0 mL, permanecendo sob repouso por 1 semana. Depois deste período cada sistema teve seu volume reduzido em evaporador rotatório e o sólido foi secado sob pressão reduzida.

Foi realizada espectroscopia Raman dos sistemas obtidos utilizando lasers com diferentes linhas de excitação (E_{laser}). A Figura VI.1 mostra espectros Raman para o sistema contendo SWNT_{HipCo} e (Bu₄N)₂[Cu(opba)].

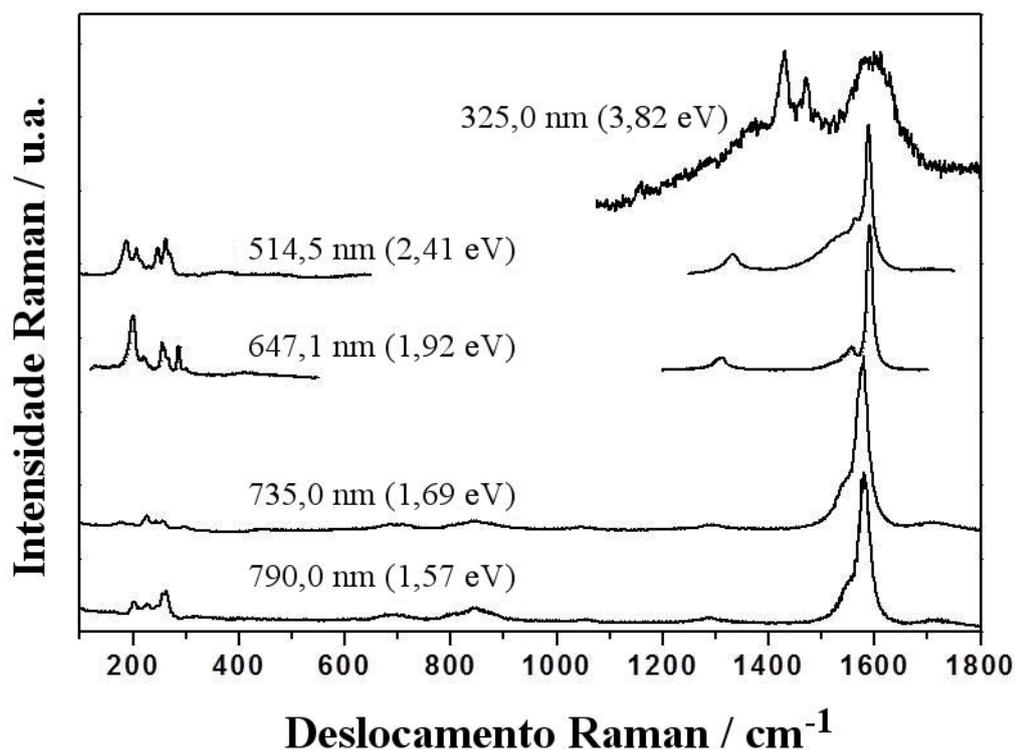


Figura VI.1 – Espectro de Raman ressonante obtido com lasers de diferentes linhas de excitação (790,0; 735,0; 647,1; 514,5 e 325,0 nm) para o sistema SWNT_{HipCO}-Cu(opba).

Os espectros de 790 até 514,5 nm (E_{laser} de 1,57 até 2,41 eV) apresentam principalmente características de SWNT devido ao forte efeito Raman ressonante com singularidades de van Hove dos tubos de parede única.^{5, 6} As bandas estreitas de 150 até 300 cm^{-1} são atribuídas ao modo de respiração radial (do inglês RBM) de nanotubos. A banda forte na faixa de frequência entre 1500 e 1650 cm^{-1} pode ser associada aos modos de estiramento C–C (banda G). O modo presente na região entre 1300 e 1350 cm^{-1} pode ser atribuído ao efeito de desordem-induzida característico de banda D. Para valores maiores de E_{laser} (3,82 eV), alguns eventos na região de 1430 e 1474 cm^{-1} podem ser associados aos modos vibracionais $\nu(\text{C-N}, \text{C-C}) + \beta(\text{N-Cu})$ e $\nu(\text{C-N}, \text{C-C}) + \beta(\text{C-H})$, respectivamente, do complexo $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$.

A Figura VI.2 mostra o espectro na região do ultravioleta-visível de uma solução aquosa de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$. Foram observadas duas bandas fortes em aproximadamente 280 e 325 nm e uma banda fraca em aproximadamente 590 nm, que pode ser atribuída a uma transição proibida por Laporte $\text{Cu}^{\text{II}} d \rightarrow d$.⁷ É provável que as bandas no espectro Raman associadas ao complexo $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ possam ser observadas para valores de E_{laser}

(3,82 eV) devido à ressonância Raman com a forte banda de absorção na região do ultravioleta do complexo $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em aproximadamente 325 nm.

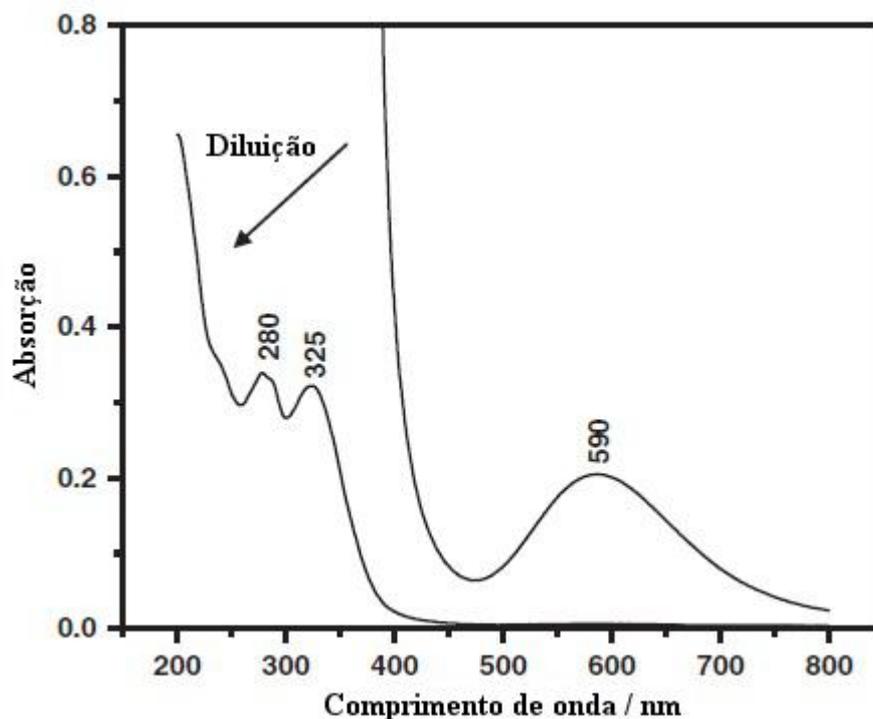


Figura VI.2 – Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível de uma solução aquosa do complexo $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ ($5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), antes e depois de diluição (aproximadamente 1:100)

A Figura VI.3 mostra os espectros Raman (apenas a região de RBM) de $\text{SWNT}_{\text{HiPco}}$ antes e depois da mistura com $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em diferentes concentrações. Pode ser observado um aumento relativo de intensidade das bandas (na região entre $186,7$ e $206,8 \text{ cm}^{-1}$) para SWNT com o aumento da quantidade de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$. O aumento é maior nos espectros Raman do sistema $\text{SWNT}_{\text{HiPco}}\text{-Cu}(\text{opba})$ com excitação em $514,5 \text{ nm}$ ($E_{\text{laser}} = 2,41 \text{ eV}$), onde os tubos metálicos estão em ressonância. Esse aumento sugere interação dos tubos com o complexo metálico $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$.

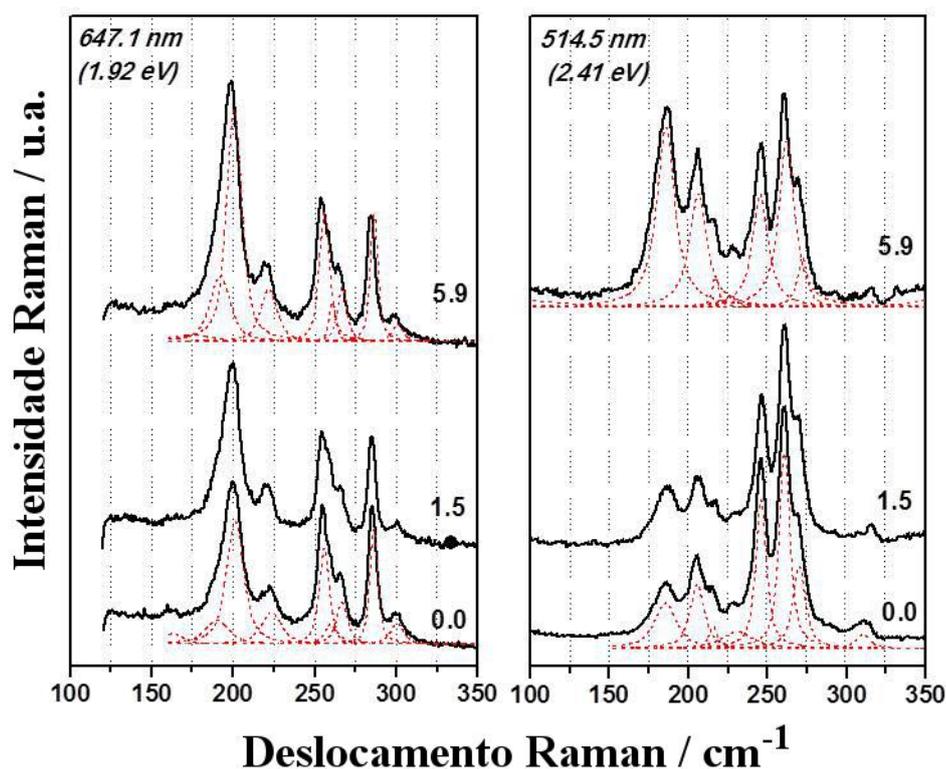


Figura VI.3 – Espectros Raman ressonante (região RBM) com linhas de excitação em 514,5 nm (2,41 eV) e 647,1 nm (1,92 eV) para o sistema SWNT_{HipCO}-Cu(opba) a diferentes concentrações de (Bu₄N)₂[Cu(opba)]. As bandas Lorentzianas (curvas pontilhadas) usadas na deconvolução das bandas RBM são mostradas nos espectros Raman para o SWNT primitivo e a amostra com maior teor do complexo metálico.

Na Figura VI.4 é possível visualizar o aumento da intensidade da banda D com o aumento da quantidade do complexo (Bu₄N)₂[Cu(opba)] no sistema, para as duas linhas de laser mostradas, o que indica a presença de moléculas do complexo sobre a superfície dos SWNT. Ocorrem também modificações na forma e posição da banda G. Em 514,5 nm ($E_{\text{laser}} = 2,41 \text{ eV}$), observa-se uma diminuição da banda G⁻, característica de tubos metálicos, com a presença de (Bu₄N)₂[Cu(opba)]. A redução da banda G⁻ é uma indicação de transferência de carga entre o tubo e o complexo metálico. Comportamento similar já foi observado para diversos casos onde dopagem por transferência de carga é um fator importante em amostras de carbono.⁸⁻¹⁰ Este resultado indica que as interações entre o complexo metálico e os nanotubos metálicos são maiores que aquelas com nanotubos semicondutores, provavelmente devido ao fato dos nanotubos metálicos possuírem mais portadores livres que os semicondutores.

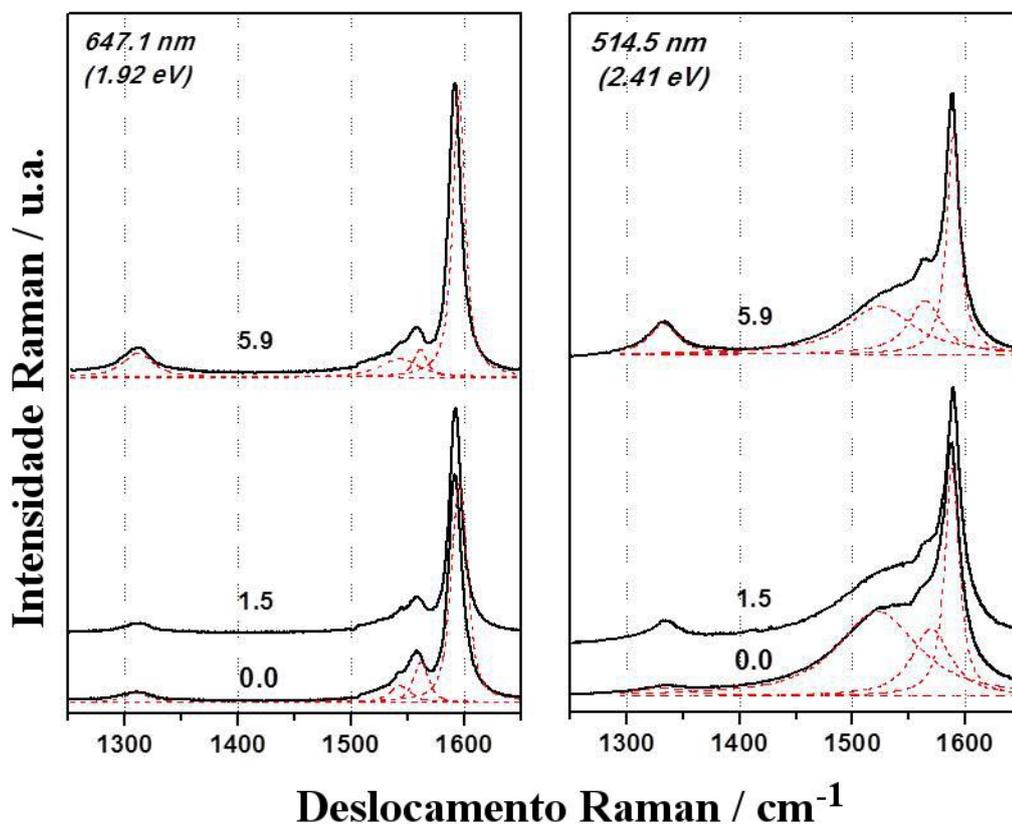
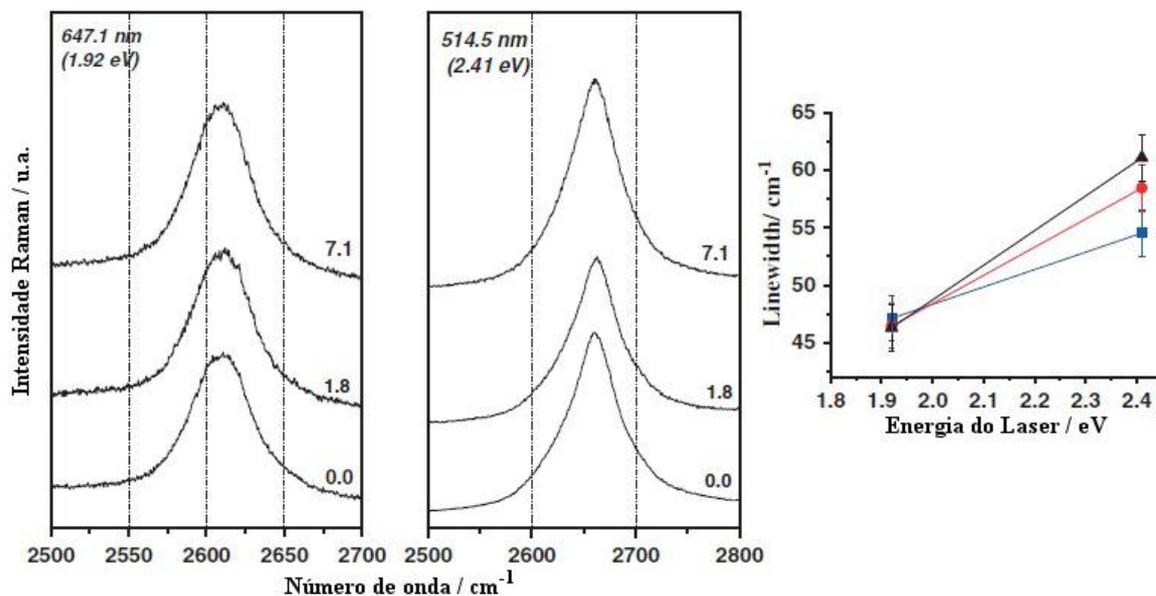


Figura VI.4 – Espectros Raman ressonante (regiões de bandas D e G) com linhas de excitação em 514,5 nm (2,41 eV) e 647,1 nm (1,92 eV) para o sistema SWNT_{HipCO}-Cu(opba) a diferentes concentrações de (Bu₄N)₂[Cu(opba)]. As bandas Lorentzianas (curvas pontilhadas) usadas na deconvolução das bandas RBM são mostradas nos espectros Raman para o SWNT primitivo e a amostra com maior teor do complexo metálico.

Os picos relativos à banda G' não sofreram uma mudança significativa como pode ser observado na Figura VI.5. Entretanto, a largura de banda aumenta levemente em $E_{\text{laser}} = 2,41$ eV, onde os nanotubos metálicos estão em ressonância. Comportamentos similares já foram observados para amostras de SWNTs dopados com moléculas contendo halogênios,⁸⁻¹⁰ e os resultados indicam que as unidades [Cu(opba)]²⁻ agem como receptores eletrônicos dos SWNTs.



647.1 nm ($E_{laser} = 1.92$ eV)		514.5 nm ($E_{laser} = 2.41$ eV)	
SWCNT (0.0)	SWCNT (7.1)	SWCNT (0.0)	SWCNT (7.1)
2610 ± 2	2609 ± 2	2659 ± 2	2660 ± 2

Figura VI.5 – Espectro Raman ressonante (banda G') utilizando laser com linhas de excitação em 514,5 nm (2,41 eV) e 647,1 nm (1,92 eV) para o sistema SWCNTs–(NBu₄)₂[Cu(opba)] em diferentes proporções (0,0, 1,8 e 7,1 mmol de Cu/mol of C). O gráfico à direita mostra a largura das bandas G' em função da energia do laser (-■-, -●-, e -▲- correspondem a SWCNTs–(NBu₄)₂[Cu(opba)] com uma razão de 0,0, 1,8, e 7,1 mmol de Cu/mol de C, respectivamente). Os valores observados para as bandas G' são mostrados abaixo do gráfico.

VI.2 – Sistemas contendo SWNT_{CVD} e compostos do tipo oxamato com cobre e manganês

VI.2.1 – Tratamento do SWNT_{CVD}

20 mg de SWNT_{CVD} foram adicionados a 20 mL de ácido clorídrico concentrado. Este sistema ficou sob agitação vigorosa durante 12 h e em seguida o sólido foi centrifugado e lavado com água destilada. A lavagem foi repetida por 2 vezes, e então o pH foi ajustado com solução 0,1 mol L⁻¹ de KOH até atingir a neutralidade. Esta dispersão foi centrifugada e lavada com água destilada mais duas vezes. O sólido resultante foi então lavado com acetona, centrifugado e secado sob pressão reduzida por 6 h.

VI.2.2 – SWNT_{CVD}-Cu(opba)

Uma solução contendo 12,0 mg de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em 10 mL de DMSO foi adicionada, gota a gota e sob constante agitação sobre uma dispersão de 0,50 mg de SWNT-CVD em 10 mL de DMSO. O sistema ficou sob constante agitação durante 12 h. Após este período, o sistema foi centrifugado e o sólido foi lavado uma vez com DMSO e duas vezes com acetona. O sólido resultante foi centrifugado, separado e secado sob pressão reduzida por 4 h.

A Figura VI.6 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (do inglês SEM) do sólido obtido nos modos elétrons secundários (SE) e elétrons transmitidos (TE).

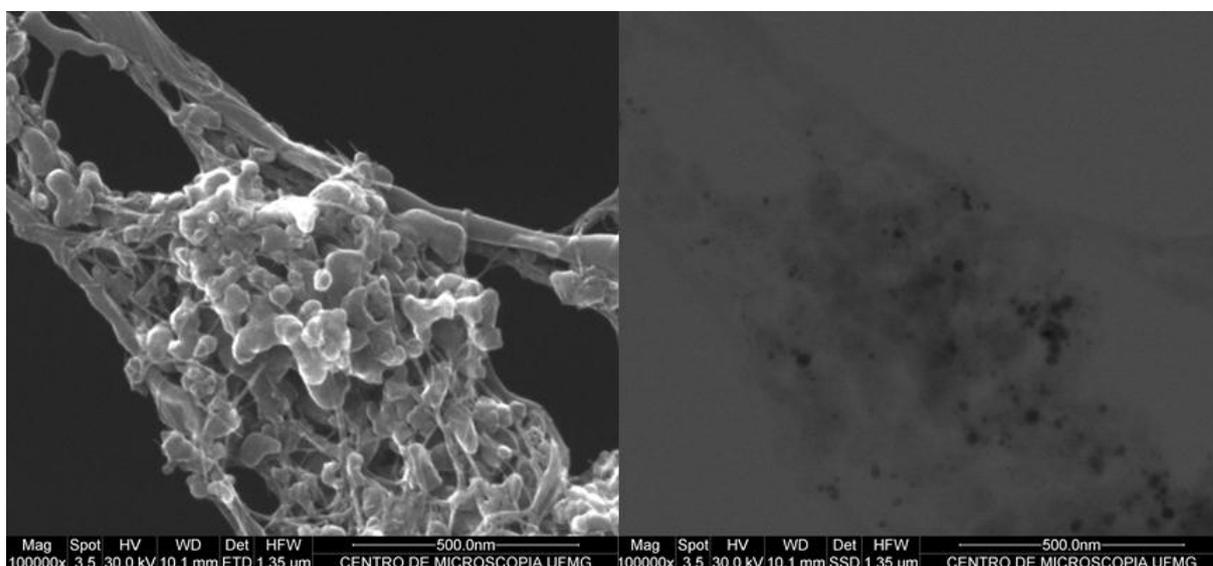


Figura VI.6 – SEM para o sistema $\text{SWNT}_{\text{CVD}}\text{-Cu}(\text{opba})$ nos modos SE (esquerda) e TE (direita).

Na imagem SEM no modo de elétrons secundários (SE) para o sistema $\text{SWNT}_{\text{CVD}}\text{-Cu}(\text{opba})$ é possível visualizar vários fios enovelados que correspondem a feixes de SWNT. Além deste tipo de material, existem formas arredondadas emaranhadas a estes feixes. É possível que estas formas sejam constituídas do complexo utilizado, o $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$. No modo de elétrons transmitidos (TE) não é possível coletar muitas informações, pois o aparelho utilizado não apresenta resolução suficiente para isso. Entretanto, é possível visualizar pequenas manchas mais escuras que podem ser atribuídas à presença de catalisador utilizado no processo de preparação dos nanotubos. Mesmo após o tratamento, o teor de catalisador é visualmente alto, o que pode prejudicar futuras medidas magnéticas.

Para melhor investigação desta amostra deve ser feita microscopia eletrônica de transmissão (do inglês TEM), onde será possível analisar propriedades dos nanotubos como o

diâmetro médio, e como o complexo metálico está distribuído nos mesmos. Juntamente com a TEM é necessário realizar microanálise, onde será possível investigar a constituição de diferentes regiões da amostra.

Como os outros sistemas contendo SWNT e complexos metálicos com oxamatos tiveram imagens muito semelhantes às apresentadas neste tópico, as discussões subseqüentes serão mais breves.

VI.2.3 – SWNT_{CVD}-MnCu

A uma solução contendo 11,46 mg de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em 5 mL de DMSO foram adicionados, gota a gota e sob constante agitação, uma solução contendo 0,84 mg de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ em 5 mL de DMSO. Em seguida, a solução resultante foi adicionada, gota a gota e sob constante agitação sobre uma dispersão de 0,50 mg de SWNT-CVD em 10 mL de DMSO. O sistema ficou sob constante agitação durante 12 h. Após este período, o sistema foi centrifugado e o sólido foi lavado uma vez com DMSO e duas vezes com acetona. O sólido resultante foi centrifugado, separado e secado sob pressão reduzida por 4 h.

A Figura VI.7 mostra uma imagem SEM do sólido obtido.

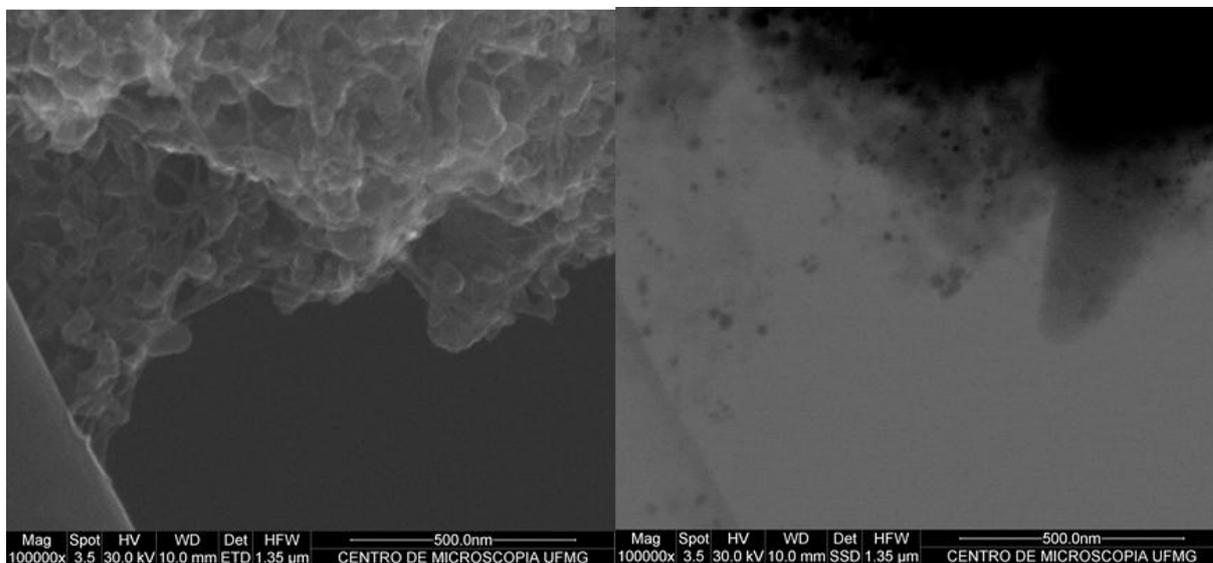


Figura VI.7 – SEM para o sistema SWNT_{CVD}-MnCu nos modos SE (esquerda) e TE (direita).

Como no sistema anterior, a imagem de SEM no modo SE para o sistema SWNT_{CVD}-MnCu mostra vários fios enovelados que podem ser atribuídos a feixes de SWNT. As formas arredondadas emaranhadas nestes feixes podem ser atribuídas ao complexo metálico utilizado.

A imagem no modo de TE mostra também um alto teor de catalisador, o que era esperado visto que o SWNT utilizado foi o mesmo.

VI.3 – Sistemas contendo SWNT_{CT} e compostos do tipo oxamato com cobre e manganês

VI.3.1 – SWNT_{CT}-Cu(opba)

Uma solução contendo 24,0 mg de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em 10 mL de DMSO foi adicionada, gota a gota e sob constante agitação sobre uma dispersão de 1,0 mg de SWNT-CT em 10 mL de DMSO. O sistema ficou sob constante agitação durante 12 h. Após este período, o sistema foi centrifugado, e o sólido foi lavado uma vez com DMSO e duas vezes com acetona. O sólido resultante foi centrifugado, separado e secado sob pressão reduzida por 4 h.

A seguir é mostrada na Figura VI.8 uma imagem SEM do sólido obtido.

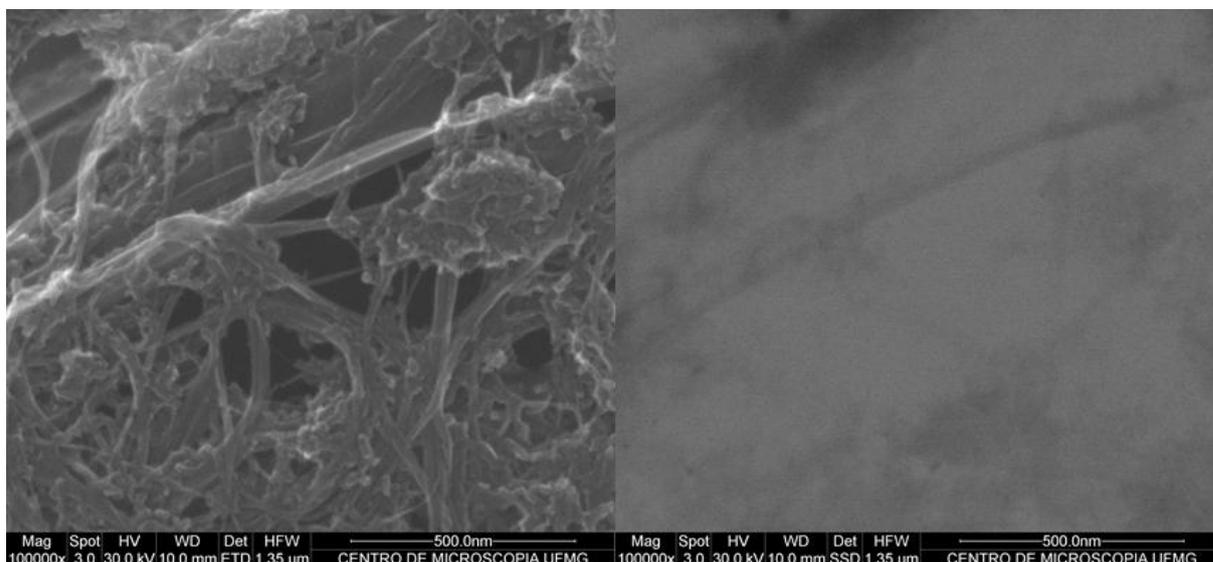


Figura VI.8 – SEM para o sistema SWNT_{CT}-Cu(opba) nos modos SE (esquerda) e TE (direita).

A imagem SEM para o sistema SWNT_{CT}-Cu(opba) no modo SE possui o mesmo padrão que o sistema com SWNT_{CVD}, ou seja, os fios enovelados são atribuídos à presença de feixes de SWNT e as formas arredondadas à presença do complexo metálico utilizado. Porém, no modo TE a quantidade de manchas atribuídas à presença de catalisador é muito menor.

Isso é um fator importante quanto à utilização de SWNT_{CT}, tornando-o mais promissor na preparação destes sistemas pois futuras caracterizações magnéticas terão menos interferentes.

VI.3.2 – SWNT_{CT}-MnCu

A uma solução contendo 23,0 mg de (Bu₄N)₂[Cu(opba)] em 5 mL de DMSO foram adicionados, gota a gota e sob constante agitação, uma solução contendo 1,7 mg de Mn(CH₃COO)₂ em 5 mL de DMSO. Em seguida, a solução resultante foi adicionada, gota a gota e sob constante agitação sobre uma dispersão de 1,0 mg de SWNT-CT em 10 mL de DMSO. O sistema ficou sob constante agitação durante 12 h. Após este período, o sistema foi centrifugado e o sólido foi lavado uma vez com DMSO e duas vezes com acetona. O sólido resultante foi centrifugado, separado e secado sob pressão reduzida por 4 h.

A Figura VI.9 mostra uma imagem SEM do sistema SWNT_{CT}-MnCu.

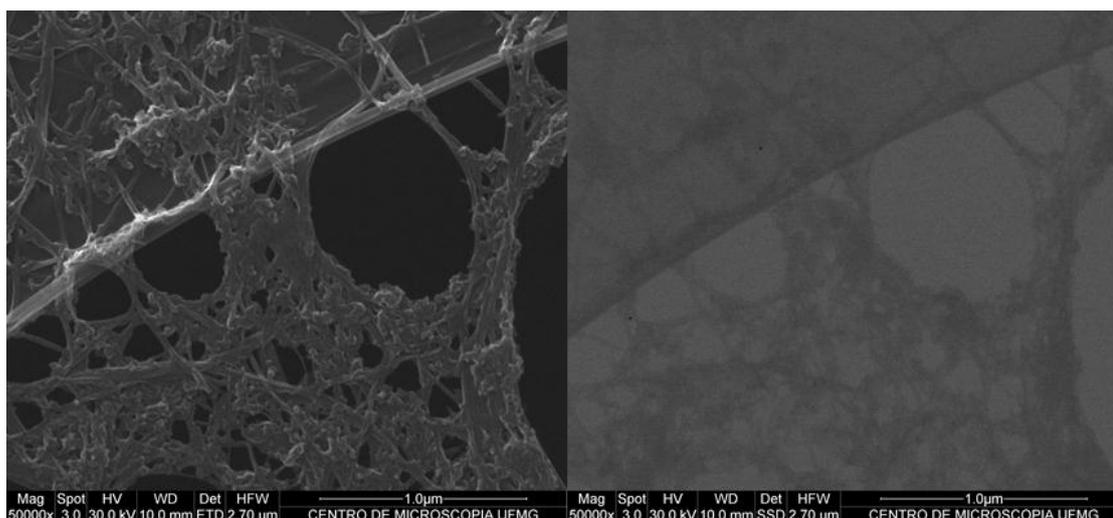


Figura VI.9 – SEM para o sistema SWNT_{CT}-MnCu nos modos SE (esquerda) e TE (direita).

A imagem SEM para o sistema SWNT_{CT}-MnCu mostra que as formas estão um pouco menos aglomeradas que no sistema SWNT_{CT}-Cu(opba), mas apresentando o mesmo padrão com feixes de SWNT e formas arredondadas atribuídas ao complexo metálico utilizado. No modo TE é possível confirmar a baixa concentração de catalisador para este tipo de SWNT.

VI.4 – Conclusão

Neste capítulo foram preparados sistemas contendo SWNTs e compostos moleculares contendo ligantes do tipo oxamato e íons metálicos de cobre e manganês. Foram utilizados para caracterização técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta-visível e imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Para o sistema SWNTs-(Bu₄N)₂[Cu(opba)] foram investigadas pela primeira vez as interações eletrônicas entre SWNT e um complexo com ligante do tipo oxamato. As análises mostraram bandas características no espectro Raman tanto de SWNTs quanto de (Bu₄N)₂[Cu(opba)], mas o que levou a associar uma interação entre essas unidades foram as modificações causadas no espectro de acordo com a variação da quantidade de (Bu₄N)₂[Cu(opba)] no sistema. O aumento relativo de intensidade das bandas na região entre 186,7 e 206,8 cm⁻¹, bem como o aumento de intensidade da banda D, com o aumento da quantidade de (Bu₄N)₂[Cu(opba)] são indícios dessa interação. Outros indícios observados foram a diminuição da banda G⁻, característica de tubos metálicos, e o alargamento da banda G['] (especialmente com $E_{\text{laser}} = 2,41$ eV, onde os nanotubos metálicos estão em ressonância) com o aumento da quantidade de (Bu₄N)₂[Cu(opba)], o que indica maior interação do complexo com os nanotubos metálicos em relação à interação com os nanotubos semicondutores.

Para os outros sistemas foram apresentados apenas dados de microscopia eletrônica de varredura. As imagens indicam a presença de aglomerados de formas arredondadas, emaranhadas nos feixes de SWNTs. Para confirmar a estrutura destes aglomerados e como elas se relacionam aos complexos utilizados são necessárias outras análises. Além disso, deve ser realizado também, para todos os compósitos preparados, o estudo do efeito dos complexos metálicos nas propriedades magnéticas e condutoras de tais sistemas.

VI.5 – Referências

1. R. Graupner, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, **38**, 673-683.
2. H. Kuzmany, A. Kukovecz, F. Simon, M. Holzweber, C. Kramberger and T. Pichler, *Synthetic Metals*, 2004, **141**, 113-122.
3. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco and M. Prato, *Chemical Reviews*, 2006, **106**, 1105-1136.
4. S. Banerjee, T. Hemraj-Benny and S. S. Wong, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 17-29.
5. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
6. R. Saito, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
7. M. C. Dias, H. O. Stumpf, R. V. Mambrini, T. Matencio, M. T. C. Sansiviero and M. Knobel, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2010, **21**, 1274-1282.
8. Y. P. Sun, K. F. Fu, Y. Lin and W. J. Huang, *Accounts of Chemical Research*, 2002, **35**, 1096-1104.
9. G. M. do Nascimento, T. Hou, Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, N. Akuzawa and M. S. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 3934-3938.
10. G. M. do Nascimento, T. Hou, Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, N. Akuzawa and M. S. Dresselhaus, *Carbon*, 2011, **49**, 3585-3596.

Capítulo VII

Conclusões finais e perspectivas

VII.1 – Conclusões

Neste trabalho foram apresentados sistemas onde a dimensionalidade pôde ser controlada por fatores como modificação de ligante, uso de ligante de terminação, uso de diferentes solventes e contra-íons e variação da concentração dos reagentes. Com isso foi possível obter sistemas di-, tri- e polinucleares homo- e heterometálicos.

A primeira etapa foi dedicada à obtenção dos pré-ligantes e precursores de magnetos moleculares. Foram apresentados os procedimentos de obtenção e caracterização do ligante de terminação tpa, além daqueles utilizados como ponte, entre eles os ligantes do tipo oxima (saoH₂, Me-saoH₂, Et-saoH₂ e Ph-saoH₂), opba e opba-dN (e seus precursores 1,2-bis(p-tosilamino)benzeno, 1,2-dinitro-4,5-bis(p-tosilamino)benzeno e o 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzeno). Também foram apresentados os procedimentos de preparação dos precursores de magnetos moleculares, os complexos (Bu₄N)₂[Cu(opba)] e (Bu₄N)₂[Cu(opba-dN)]. As análises corroboraram as fórmulas moleculares propostas e com isso foi possível utilizar estes compostos nas etapas subsequentes.

A segunda etapa consistiu na síntese e caracterização dos sistemas dinucleares contendo o íon metálico Mn^{III} e os ligantes do tipo oxima e tpa. Foram obtidos os compostos inéditos [Mn₂O(sao)(tpa)₂](ClO₄)₂, [Mn₂O(Me-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂, [Mn₂O(Et-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ e [Mn₂O(Ph-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂. Neste caso o ligante tpa foi o responsável pelo controle da dimensionalidade. Embora as estruturas dos sistemas dinucleares obtidos não tenham apresentado diferenças consideráveis entre si, foram observados comportamentos magnéticos diferentes. Os compostos [Mn₂O(sao)(tpa)₂](ClO₄)₂, [Mn₂O(Et-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ e [Mn₂O(Ph-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ apresentaram interações antiferromagnéticas identificadas pelas medidas de suscetibilidade magnética em função da temperatura. Já o composto [Mn₂O(Me-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂ apresentou interações ferromagnéticas. Em estudos de sistemas contendo Mn^{III} e oximas, a presença de interações antiferromagnéticas são atribuídas a um ângulo de torção Mn–N–O–Mn maior que 31° aproximadamente. Todos os compostos descritos neste capítulo apresentaram valores menores que 31°, na faixa de 8,4 a 13,6°, o que indica que neste caso outro fator estrutural é responsável pela natureza dessas interações. Os resultados apresentados mostram novas possibilidades em relação aos fatores estruturais responsáveis pela natureza das interações magnéticas entre centros portadores de momento magnético para sistemas dinucleares contendo íons Mn^{III}.

A terceira etapa consistiu na obtenção e caracterização dos sistemas polinucleares. Para o sistema contendo o ligante opba-dN e centros metálicos de Cu^{II}, foi possível a obtenção de um sistema trinuclear inédito com sítios de coordenação livre nas extremidades. A estrutura cristalina mostrou uma separação entre as unidades trinucleares, causada pelo cátion Bu₄N⁺ e as moléculas de DMSO coordenadas aos íons de Cu^{II}. Esse isolamento foi confirmado pelas medidas magnéticas, onde as curvas apresentaram comportamento de um sistema com *spin* efetivo $S = \frac{1}{2}$ a baixas temperaturas, enquanto que à temperatura ambiente observou-se o comportamento de três *spins* isolados.

Para os sistemas contendo o ligante opba, tpa e os íons metálicos Cu^{II}, Co^{II} e Mn^{II}, as análises realizadas levaram à proposição de sistemas penta e heptanucleares. Algumas variações nos procedimentos de síntese foram apresentadas, como a variação do solvente (acetonitrila e THF), do contra-íon (Cl⁻ e ClO₄⁻) e concentração dos reagentes, o que tornou possível obter o composto pentanuclear [Co{Co(tpa)Cu(opba)}₂Cl₂], o composto heptanuclear [Co{Co(tpa)Cu(opba)}₃(ClO₄)₂] e o composto pentanuclear [Mn{Mn(tpa)Cu(opba)}₂Cl₂].

Na etapa subsequente foram preparados sistemas contendo SWNTs e compostos moleculares contendo ligantes do tipo oxamato e íons metálicos de cobre e manganês.

Para o sistema SWNTs-(Bu₄N)₂[Cu(opba)] foram investigadas pela primeira vez as interações eletrônicas entre SWNT e um complexo com ligante do tipo oxamato. As análises mostraram bandas características no espectro Raman tanto de SWNTs quanto de (Bu₄N)₂[Cu(opba)], além de modificações no espectro causadas pela variação da quantidade de (Bu₄N)₂[Cu(opba)] no sistema, indicando interação entre as duas espécies. O aumento relativo de intensidade das bandas na região entre 186,7 e 206,8 cm⁻¹, bem como o aumento de intensidade da banda D, com o aumento da quantidade de (Bu₄N)₂[Cu(opba)] são indícios dessa interação. Outros indícios observados foram a diminuição da banda G⁻, característica de tubos metálicos, e o alargamento da banda G' (especialmente com $E_{\text{laser}} = 2,41$ eV, onde os nanotubos metálicos estão em ressonância) com o aumento da quantidade de (Bu₄N)₂[Cu(opba)], o que indica maior interação do complexo com os nanotubos metálicos em relação à interação com os nanotubos semicondutores.

Para os outros sistemas foram apresentados apenas dados de microscopia eletrônica de varredura. As imagens indicam a presença de aglomerados de formas arredondadas, emaranhadas nos feixes de SWNTs. Para confirmar a estrutura destes aglomerados e como elas se relacionam aos complexos utilizados são necessárias outras análises.

VII.2 – Perspectivas

De acordo com análise das estruturas da série de compostos dinucleares $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{R-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, o acoplamento ferro- ou antiferromagnético é devido a fatores diferentes dos já observados para sistemas semelhantes. Com isso, a realização de estudos teóricos se faz necessária para a determinação dos fatores responsáveis pela natureza das interações magnéticas desses sistemas.

O uso do composto trinuclear $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]^{2-}$ como bloco construtor de magnetos moleculares também abre novos caminhos para a obtenção de estruturas mais complexas, com maior número de núcleos portadores de *spin*. O fato de estarem isolados e com sítios de coordenação livres se torna uma característica importante no uso deste *cluster* como bloco construtor de outros sistemas magnéticos com estruturas homo ou heterometálicas, hepta ou decanucleares, como mostra a Figura VII.1.

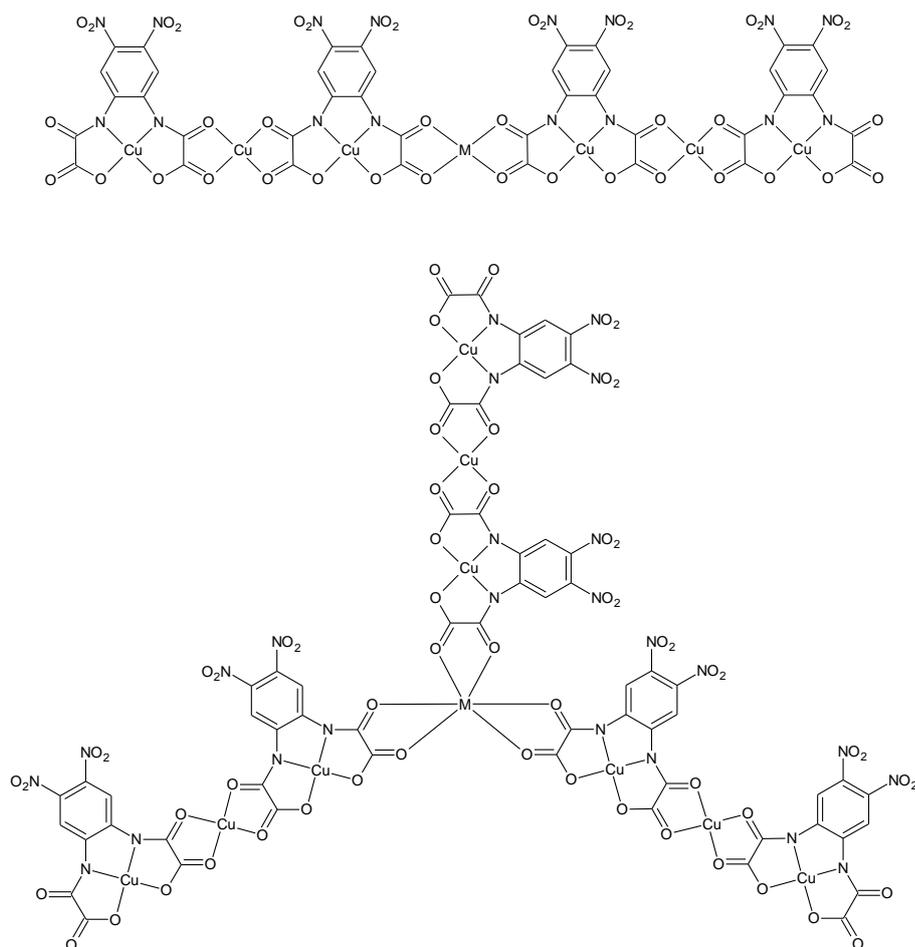


Figura VII.1 – Representação de possíveis sistemas com o composto $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]^{2-}$ como bloco construtor.

Para os outros sistemas polinucleares é preciso realizar mais variações nas condições de síntese a fim de obter monocristais para resolução da estrutura, além da realização de medidas magnéticas para estabelecer uma relação magnetoestrutural.

Para o sistema SWNTs-(Bu₄N)₂[Cu(opba)] devem ser feitos estudos do efeito dos complexos metálicos nas propriedades magnéticas e condutoras. Modificações do ligante opba também devem ser feitas a fim de modificar as interações com SWNTs. Tanto para este sistema quanto para os demais sistemas preparados utilizando diferentes tipos de nanotubos de carbono e complexos metálicos, são necessários estudos de microscopia eletrônica de transmissão para melhor análise da composição e distribuição destes complexos na superfície dos nanotubos.

Anexos

Anexo I – Caracterização do pré-ligante Et₂H₂(opba)

A caracterização de Et₂H₂(opba) foi realizada utilizando-se técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia por absorção na região do infravermelho (IV) e temperatura de fusão.

O composto apresentou temperatura de fusão em um intervalo de 108,5 a 110,8 °C. A pequena faixa de temperatura indica que o composto apresenta um bom grau de pureza.

Na Figura A.I.1 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de Et₂H₂(opba) e na Tabela A.I.1 é apresentada a atribuição das principais bandas.

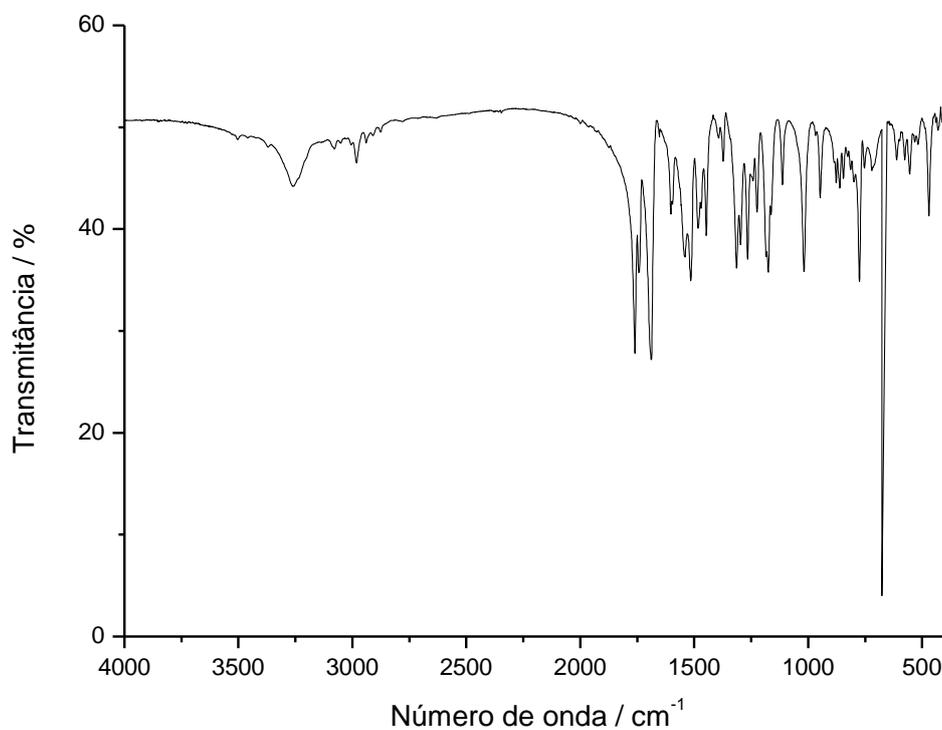


Figura A.I.1 – Espectro de absorção na região do infravermelho de Et₂H₂(opba)] (em pastilha de KBr como suporte).

Tabela A.I.1 – Atribuição das principais bandas de Et₂H₂(opba)] no espectro de IV

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3260	Amidas secundárias / ν N-H
3080-2900	ν C-H de aromático
1763	ν de C=O de éster
1687	ν de C=O de amida
1500-1550	ν C=C de anel aromático
1300-1000	ν C-O
1180	ν assimétrico de O-C=C
1262	δ N-H
750	δ fora do plano de C-H de aromático
673	δ assimétrica CH ₂

A Figura A.I.2 mostra o espectro de RMN de ¹H (200 MHz) de Et₂H₂(opba), empregando-se DMSO-d₆ como solvente. Na Tabela A.I.2 estão relacionados os hidrogênios do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.

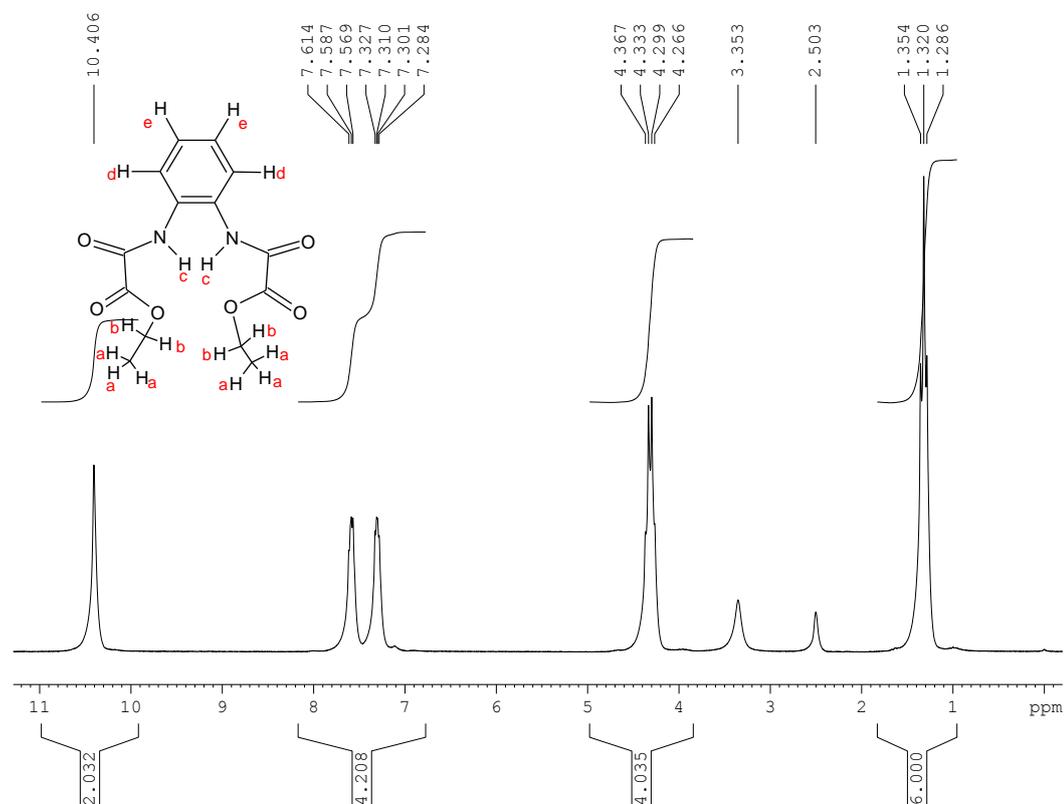


Figura A.I.2 – Espectro de RMN de ¹H de Et₂H₂(opba)].

Tabela A.I.2 – Deslocamentos químicos dos hidrogênios de Et₂H₂(opba)] no espectro de RMN de ¹H

Hidrogênios	Deslocamento Químico δ_H
Ha	1,32
Hb	4,31
Hc	10,41
Hd	7,59
He	7,31

A Figura A.I.3 mostra o espectro de RMN de ¹³C de Et₂H₂(opba)]. Na Tabela A.I.3 estão relacionados os carbonos do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.

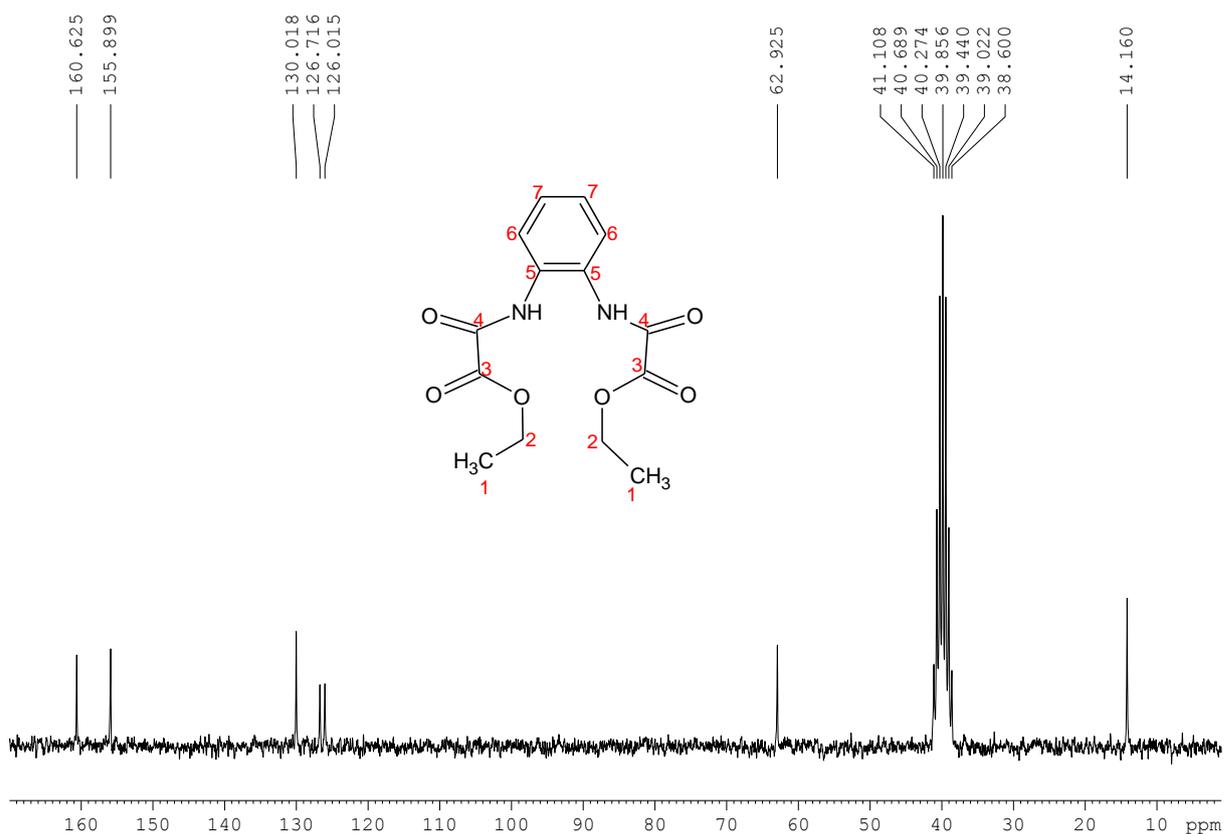


Fig. A.I.3 – Espectro de RMN de ¹³C de Et₂H₂(opba)].

Tabela A.I.3 – Deslocamentos químicos dos carbonos de Et₂H₂(opba)] no espectro de RMN de ¹³C

Carbonos	Deslocamento Químico δ_c
C1	14,16
C2	62,92
C6 e C7 (aromáticos)	126,02 e 126,72
C5	130,02
C4 (amida)	155,90
C3 (éster)	160,62

Ao analisar os deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ¹H e de ¹³C, bem como a integração referente aos picos do espectro de ¹H, é possível observar a coerência entre os resultados e a estrutura de Et₂H₂(opba).

Anexo II – Caracterização do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$

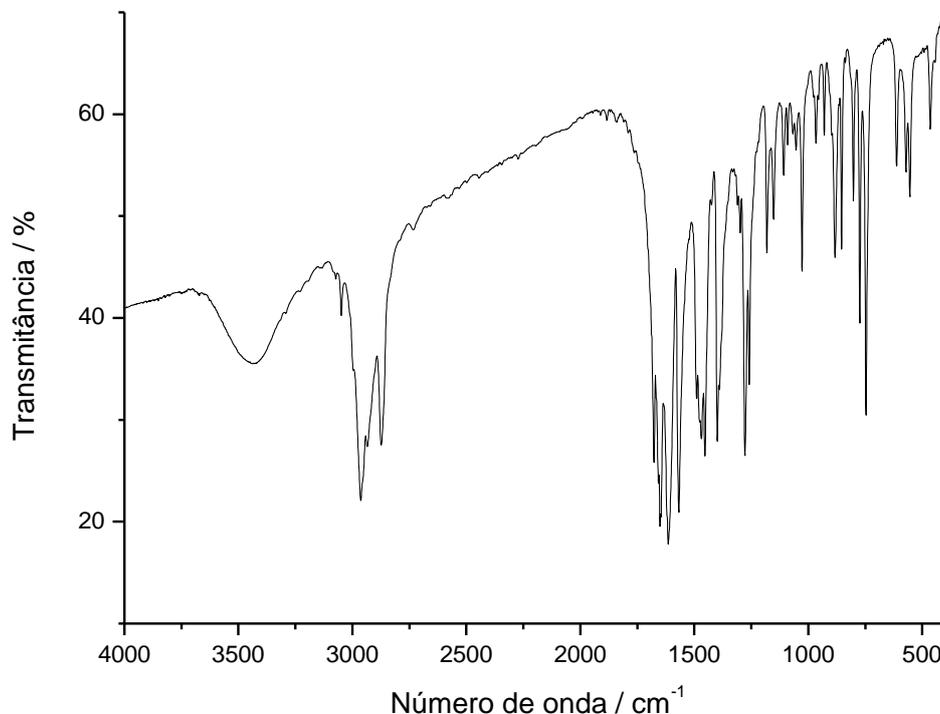


Figura A.II.1 – Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ (em pastilha de KBr como suporte).

Tabela A.II.1 – Atribuição das principais bandas do precursor $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ no espectro de IV

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3048-2875	ν C-H aromático
1650	ν de C=O de éster
1612	ν de C=O de amida
1400	ν de C=C de anel aromático
1300 a 1000	ν C-O
780	δ fora do plano de C-H de aromático
661	δ assimétrica de C-H ₂

**Anexo III – Dados cristalográficos complementares do sistema
[Mn₂O(sao)(tpa)₂](ClO₄)₂**

Tabela A.III.1 – Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes (Å²) para o composto [Mn₂O(sao)(tpa)₂](ClO₄)₂·H₂O.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Mn1	0,31485 (3)	0,92514 (3)	0,722905 (18)	0,02242 (8)
Mn2	0,25674 (3)	0,65121 (3)	0,789149 (17)	0,01977 (8)
O1	0,14912 (14)	0,51995 (13)	0,80193 (8)	0,0258 (3)
O2	0,17362 (14)	0,87081 (13)	0,69168 (9)	0,0285 (3)
O3	0,34941 (13)	0,78260 (13)	0,78163 (8)	0,0246 (3)
N1	0,15230 (16)	0,74966 (15)	0,71479 (10)	0,0229 (3)
N2	0,46058 (17)	1,01757 (16)	0,75295 (10)	0,0272 (4)
N3	0,21348 (18)	0,98942 (16)	0,81852 (10)	0,0279 (4)
N4	0,48703 (17)	0,91884 (15)	0,63963 (10)	0,0258 (4)
N5	0,27902 (17)	1,09578 (15)	0,66254 (10)	0,0259 (4)
N6	0,40509 (15)	0,53567 (15)	0,84202 (9)	0,0223 (3)
N7	0,39241 (16)	0,60643 (15)	0,69330 (9)	0,0229 (3)
N8	0,19688 (16)	0,62913 (15)	0,91002 (10)	0,0228 (3)
O8	0,7929 (2)	1,36538 (16)	0,51888 (11)	0,0482 (5)
N9	0,56187 (19)	0,30482 (18)	0,81760 (13)	0,0378 (5)
C1	0,07948 (19)	0,49750 (18)	0,75592 (12)	0,0234 (4)
C2	0,0404 (2)	0,3791 (2)	0,76635 (13)	0,0282 (4)
H2	0,0656	0,3175	0,8057	0,034*
C3	-0,0340 (2)	0,3513 (2)	0,72034 (14)	0,0320 (5)
H3	-0,0591	0,2707	0,7286	0,038*
C4	-0,0728 (2)	0,4392 (2)	0,66195 (14)	0,0337 (5)
H4	-0,1232	0,4192	0,6301	0,040*
C5	-0,0366 (2)	0,5562 (2)	0,65125 (14)	0,0320 (5)
H5	-0,0629	0,6168	0,6117	0,038*
C6	0,03823 (19)	0,58740 (19)	0,69765 (12)	0,0251 (4)
C7	0,0721 (2)	0,71200 (19)	0,68243 (12)	0,0262 (4)
H7	0,0331	0,7690	0,6467	0,031*
C8	0,4284 (2)	1,0076 (2)	0,83386 (13)	0,0326 (5)
H8A	0,4799	1,0659	0,8463	0,039*
H8B	0,4487	0,9268	0,8631	0,039*
C9	0,2912 (2)	1,03011 (19)	0,85515 (12)	0,0301 (5)

C10	0,2465 (3)	1,0824 (2)	0,91147 (13)	0,0364 (5)
H10	0,3029	1,1109	0,9368	0,044*
C11	0,1184 (3)	1,0920 (2)	0,92988 (15)	0,0440 (6)
H11	0,0854	1,1279	0,9679	0,053*
C12	0,0386 (3)	1,0490 (2)	0,89258 (15)	0,0437 (6)
H12	-0,0499	1,0540	0,9051	0,052*
C13	0,0893 (2)	0,9988 (2)	0,83669 (14)	0,0352 (5)
H13	0,0346	0,9701	0,8105	0,042*
C14	0,5811 (2)	0,9581 (2)	0,73851 (13)	0,0295 (5)
H14A	0,5852	0,8844	0,7795	0,035*
H14B	0,6517	1,0114	0,7373	0,035*
C15	0,5939 (2)	0,92770 (18)	0,66542 (12)	0,0272 (4)
C16	0,7103 (2)	0,9052 (2)	0,62924 (14)	0,0345 (5)
H16	0,7850	0,9131	0,6483	0,041*
C17	0,7149 (2)	0,8708 (2)	0,56467 (15)	0,0385 (6)
H17	0,7932	0,8548	0,5386	0,046*
C18	0,6046 (2)	0,8602 (2)	0,53844 (13)	0,0346 (5)
H18	0,6061	0,8356	0,4945	0,042*
C19	0,4925 (2)	0,88551 (18)	0,57666 (12)	0,0287 (5)
H19	0,4169	0,8793	0,5581	0,034*
C20	0,4674 (2)	1,1441 (2)	0,70556 (13)	0,0316 (5)
H20A	0,5424	1,1548	0,6664	0,038*
H20B	0,4785	1,1969	0,7369	0,038*
C21	0,3539 (2)	1,18183 (19)	0,66901 (12)	0,0282 (5)
C22	0,3296 (2)	1,3017 (2)	0,63967 (14)	0,0340 (5)
H22	0,3824	1,3614	0,6451	0,041*
C23	0,2282 (2)	1,3332 (2)	0,60260 (14)	0,0360 (5)
H23	0,2106	1,4147	0,5822	0,043*
C24	0,1522 (2)	1,2445 (2)	0,59542 (13)	0,0334 (5)
H24	0,0826	1,2643	0,5695	0,040*
C25	0,1798 (2)	1,1271 (2)	0,62664 (12)	0,0291 (5)
H25	0,1269	1,0662	0,6227	0,035*
C26	0,52298 (19)	0,57513 (19)	0,78891 (12)	0,0250 (4)
H26A	0,5919	0,5216	0,8052	0,030*
H26B	0,5463	0,6568	0,7882	0,030*
C27	0,50579 (19)	0,57347 (18)	0,71184 (12)	0,0238 (4)
C28	0,6019 (2)	0,5428 (2)	0,66292 (13)	0,0294 (5)
H28	0,6803	0,5176	0,6782	0,035*
C29	0,5816 (2)	0,5497 (2)	0,59133 (13)	0,0316 (5)
H29	0,6460	0,5295	0,5566	0,038*

C30	0,4663 (2)	0,58633 (19)	0,57125 (12)	0,0288 (5)
H30	0,4507	0,5931	0,5222	0,035*
C31	0,3740 (2)	0,61295 (18)	0,62356 (12)	0,0259 (4)
H31	0,2943	0,6368	0,6097	0,031*
C32	0,40987 (19)	0,5630 (2)	0,91316 (12)	0,0272 (4)
H32A	0,4578	0,6385	0,9031	0,033*
H32B	0,4543	0,4989	0,9453	0,033*
C33	0,27957 (19)	0,57454 (19)	0,95349 (12)	0,0247 (4)
C34	0,2493 (2)	0,5370 (2)	1,03046 (12)	0,0319 (5)
H34	0,3081	0,4947	1,0601	0,038*
C35	0,1317 (2)	0,5622 (2)	1,06350 (13)	0,0341 (5)
H35	0,1089	0,5380	1,1162	0,041*
C36	0,0483 (2)	0,6227 (2)	1,01897 (13)	0,0321 (5)
H36	-0,0317	0,6434	1,0406	0,038*
C37	0,0826 (2)	0,65294 (19)	0,94221 (12)	0,0271 (4)
H37	0,0237	0,6916	0,9114	0,033*
C38	0,3759 (2)	0,40619 (19)	0,85461 (13)	0,0269 (4)
H38A	0,3512	0,3953	0,8087	0,032*
H38B	0,3031	0,3822	0,8950	0,032*
C39	0,4836 (2)	0,3248 (2)	0,87503 (14)	0,0305 (5)
C40	0,5002 (3)	0,2752 (3)	0,94830 (16)	0,0481 (7)
H40	0,4423	0,2893	0,9882	0,058*
C41	0,6035 (4)	0,2044 (3)	0,9618 (2)	0,0708 (10)
H41	0,6180	0,1700	1,0115	0,085*
C42	0,6837 (3)	0,1843 (3)	0,9043 (3)	0,0716 (11)
H42	0,7549	0,1359	0,9129	0,086*
C43	0,6601 (3)	0,2352 (3)	0,8331 (2)	0,0557 (9)
H43	0,7164	0,2203	0,7928	0,067*
Cl1	-0,23305 (6)	0,80800 (5)	0,88745 (4)	0,03978 (14)
O4	-0,19657 (18)	0,7577 (2)	0,95976 (11)	0,0519 (5)
O5	-0,34492 (17)	0,74880 (18)	0,88269 (11)	0,0481 (5)
O6	-0,1347 (2)	0,7920 (3)	0,83176 (12)	0,0701 (7)
O7	-0,2570 (3)	0,9311 (2)	0,8781 (2)	0,1023 (12)
Cl2	0,78287 (5)	1,23861 (5)	0,54920 (3)	0,03484 (13)
O9	0,7936 (2)	1,2033 (2)	0,62529 (12)	0,0703 (7)
O10	0,6680 (2)	1,1950 (2)	0,53914 (12)	0,0636 (7)
O11	0,8844 (3)	1,1904 (3)	0,5095 (2)	0,1233 (15)
O12	1,0064 (5)	0,9793 (5)	0,5512 (3)	0,0643 (12)
H10	0,968 (7)	1,038 (6)	0,527 (5)	0,09 (3)*
H20	1,054 (11)	0,954 (10)	0,519 (4)	0,19 (8)*

Tabela A.III.2 – Comprimentos de ligação (Å) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Mn1—Mn2	3,1350 (4)	C15—C16	1,387 (3)
Mn1—O2	1,9026 (15)	C16—H16	0,950
Mn1—O3	1,7923 (15)	C16—C17	1,382 (4)
Mn1—N2	2,1632 (18)	C17—H17	0,950
Mn1—N3	2,2637 (18)	C17—C18	1,381 (4)
Mn1—N4	2,2499 (18)	C18—H18	0,950
Mn1—N5	2,0634 (18)	C18—C19	1,377 (3)
Mn2—O1	1,8860 (14)	C19—H19	0,950
Mn2—O3	1,8145 (14)	C20—H20A	0,990
Mn2—N1	2,0252 (18)	C20—H20B	0,990
Mn2—N6	2,2415 (17)	C20—C21	1,498 (3)
Mn2—N7	2,3136 (17)	C21—C22	1,390 (3)
Mn2—N8	2,2183 (17)	C22—H22	0,950
O1—C1	1,318 (2)	C22—C23	1,378 (4)
O2—N1	1,374 (2)	C23—H23	0,950
N1—C7	1,287 (3)	C23—C24	1,387 (4)
N2—C8	1,487 (3)	C24—H24	0,950
N2—C14	1,481 (3)	C24—C25	1,379 (3)
N2—C20	1,496 (3)	C25—H25	0,950
N3—C9	1,342 (3)	C26—H26A	0,990
N3—C13	1,338 (3)	C26—H26B	0,990
N4—C15	1,339 (3)	C26—C27	1,504 (3)
N4—C19	1,346 (3)	C27—C28	1,386 (3)
N5—C21	1,350 (3)	C28—H28	0,950
N5—C25	1,346 (3)	C28—C29	1,386 (3)
N6—C26	1,484 (3)	C29—H29	0,950
N6—C32	1,477 (3)	C29—C30	1,380 (3)
N6—C38	1,499 (3)	C30—H30	0,950
N7—C27	1,343 (3)	C30—C31	1,382 (3)
N7—C31	1,346 (3)	C31—H31	0,950
N8—C33	1,337 (3)	C32—H32A	0,990
N8—C37	1,343 (3)	C32—H32B	0,990
O8—Cl2	1,4319 (19)	C32—C33	1,510 (3)
N9—C39	1,337 (3)	C33—C34	1,385 (3)
N9—C43	1,338 (4)	C34—H34	0,950
C1—C2	1,409 (3)	C34—C35	1,385 (3)
C1—C6	1,414 (3)	C35—H35	0,950

C2—H2	0,950	C35—C36	1,376 (3)
C2—C3	1,379 (3)	C36—H36	0,950
C3—H3	0,950	C36—C37	1,385 (3)
C3—C4	1,393 (4)	C37—H37	0,950
C4—H4	0,950	C38—H38A	0,990
C4—C5	1,383 (3)	C38—H38B	0,990
C5—H5	0,950	C38—C39	1,510 (3)
C5—C6	1,406 (3)	C39—C40	1,383 (4)
C6—C7	1,449 (3)	C40—H40	0,950
C7—H7	0,950	C40—C41	1,385 (4)
C8—H8A	0,990	C41—H41	0,950
C8—H8B	0,990	C41—C42	1,349 (6)
C8—C9	1,507 (3)	C42—H42	0,950
C9—C10	1,389 (3)	C42—C43	1,373 (5)
C10—H10	0,950	C43—H43	0,950
C10—C11	1,379 (4)	C11—O4	1,442 (2)
C11—H11	0,950	C11—O5	1,4339 (18)
C11—C12	1,381 (4)	C11—O6	1,419 (2)
C12—H12	0,950	C11—O7	1,422 (2)
C12—C13	1,383 (4)	C12—O9	1,405 (2)
C13—H13	0,950	C12—O10	1,413 (2)
C14—H14A	0,990	C12—O11	1,424 (3)
C14—H14B	0,990	O12—H10	0,846 (10)
C14—C15	1,507 (3)	O12—H20	0,843 (10)

Tabela A.III.3 – Ângulos das ligações (°) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Mn2—Mn1—O2	65,75 (4)	N2—C14—H14A	109,5
Mn2—Mn1—O3	29,84 (4)	N2—C14—H14B	109,5
Mn2—Mn1—N2	123,66 (5)	N2—C14—C15	110,88 (18)
Mn2—Mn1—N3	99,24 (5)	H14A—C14—H14B	108,1
Mn2—Mn1—N4	99,27 (5)	H14A—C14—C15	109,5
Mn2—Mn1—N5	154,08 (5)	H14B—C14—C15	109,5
O2—Mn1—O3	95,57 (6)	N4—C15—C14	116,32 (19)
O2—Mn1—N2	169,86 (7)	N4—C15—C16	122,5 (2)
O2—Mn1—N3	99,04 (7)	C14—C15—C16	121,1 (2)
O2—Mn1—N4	108,76 (7)	C15—C16—H16	120,9
O2—Mn1—N5	88,42 (7)	C15—C16—C17	118,3 (2)
O3—Mn1—N2	93,84 (7)	H16—C16—C17	120,9

O3—Mn1—N3	94,16 (7)	C16—C17—H17	120,3
O3—Mn1—N4	90,96 (7)	C16—C17—C18	119,4 (2)
O3—Mn1—N5	174,85 (7)	H17—C17—C18	120,3
N2—Mn1—N3	76,46 (7)	C17—C18—H18	120,4
N2—Mn1—N4	74,81 (7)	C17—C18—C19	119,2 (2)
N2—Mn1—N5	81,98 (7)	H18—C18—C19	120,4
N3—Mn1—N4	151,08 (7)	N4—C19—C18	121,9 (2)
N3—Mn1—N5	81,97 (7)	N4—C19—H19	119,1
N4—Mn1—N5	90,84 (7)	C18—C19—H19	119,1
Mn1—Mn2—O1	148,79 (5)	N2—C20—H20A	108,8
Mn1—Mn2—O3	29,44 (5)	N2—C20—H20B	108,8
Mn1—Mn2—N1	60,92 (5)	N2—C20—C21	113,82 (18)
Mn1—Mn2—N6	118,14 (4)	H20A—C20—H20B	107,7
Mn1—Mn2—N7	92,33 (4)	H20A—C20—C21	108,8
Mn1—Mn2—N8	103,73 (5)	H20B—C20—C21	108,8
O1—Mn2—O3	175,03 (7)	N5—C21—C20	117,85 (19)
O1—Mn2—N1	88,34 (7)	N5—C21—C22	121,1 (2)
O1—Mn2—N6	92,84 (6)	C20—C21—C22	121,0 (2)
O1—Mn2—N7	93,12 (6)	C21—C22—H22	120,3
O1—Mn2—N8	86,15 (6)	C21—C22—C23	119,4 (2)
O3—Mn2—N1	90,35 (7)	H22—C22—C23	120,3
O3—Mn2—N6	89,76 (6)	C22—C23—H23	120,3
O3—Mn2—N7	91,68 (6)	C22—C23—C24	119,3 (2)
O3—Mn2—N8	90,34 (6)	H23—C23—C24	120,3
N1—Mn2—N6	163,77 (7)	C23—C24—H24	120,7
N1—Mn2—N7	90,27 (7)	C23—C24—C25	118,7 (2)
N1—Mn2—N8	119,67 (7)	H24—C24—C25	120,7
N6—Mn2—N7	73,50 (6)	N5—C25—C24	122,3 (2)
N6—Mn2—N8	76,56 (6)	N5—C25—H25	118,9
N7—Mn2—N8	149,98 (6)	C24—C25—H25	118,9
Mn2—O1—C1	129,81 (14)	N6—C26—H26A	109,6
Mn1—O2—N1	115,48 (12)	N6—C26—H26B	109,6
Mn1—O3—Mn2	120,73 (8)	N6—C26—C27	110,15 (16)
Mn2—N1—O2	117,35 (12)	H26A—C26—H26B	108,1
Mn2—N1—C7	127,72 (15)	H26A—C26—C27	109,6
O2—N1—C7	114,79 (17)	H26B—C26—C27	109,6
Mn1—N2—C8	107,78 (13)	N7—C27—C26	115,45 (18)
Mn1—N2—C14	108,17 (13)	N7—C27—C28	122,6 (2)
Mn1—N2—C20	108,27 (14)	C26—C27—C28	121,97 (19)
C8—N2—C14	109,73 (18)	C27—C28—H28	120,6

C8—N2—C20	112,52 (17)	C27—C28—C29	118,8 (2)
C14—N2—C20	110,23 (17)	H28—C28—C29	120,6
Mn1—N3—C9	113,43 (15)	C28—C29—H29	120,5
Mn1—N3—C13	126,96 (16)	C28—C29—C30	119,0 (2)
C9—N3—C13	119,4 (2)	H29—C29—C30	120,5
Mn1—N4—C15	112,78 (14)	C29—C30—H30	120,5
Mn1—N4—C19	127,10 (15)	C29—C30—C31	119,0 (2)
C15—N4—C19	118,77 (19)	H30—C30—C31	120,5
Mn1—N5—C21	115,07 (15)	N7—C31—C30	122,7 (2)
Mn1—N5—C25	125,15 (15)	N7—C31—H31	118,7
C21—N5—C25	119,19 (19)	C30—C31—H31	118,7
Mn2—N6—C26	104,57 (12)	N6—C32—H32A	109,4
Mn2—N6—C32	106,46 (12)	N6—C32—H32B	109,4
Mn2—N6—C38	111,36 (12)	N6—C32—C33	111,31 (16)
C26—N6—C32	110,84 (16)	H32A—C32—H32B	108,0
C26—N6—C38	112,06 (16)	H32A—C32—C33	109,4
C32—N6—C38	111,22 (17)	H32B—C32—C33	109,4
Mn2—N7—C27	112,65 (13)	N8—C33—C32	115,40 (18)
Mn2—N7—C31	129,32 (14)	N8—C33—C34	122,1 (2)
C27—N7—C31	117,99 (18)	C32—C33—C34	122,42 (19)
Mn2—N8—C33	114,82 (13)	C33—C34—H34	120,6
Mn2—N8—C37	125,80 (14)	C33—C34—C35	118,8 (2)
C33—N8—C37	118,91 (18)	H34—C34—C35	120,6
C39—N9—C43	117,5 (3)	C34—C35—H35	120,4
O1—C1—C2	118,9 (2)	C34—C35—C36	119,1 (2)
O1—C1—C6	123,10 (18)	H35—C35—C36	120,4
C2—C1—C6	117,98 (19)	C35—C36—H36	120,5
C1—C2—H2	119,4	C35—C36—C37	119,1 (2)
C1—C2—C3	121,1 (2)	H36—C36—C37	120,5
H2—C2—C3	119,4	N8—C37—C36	121,9 (2)
C2—C3—H3	119,4	N8—C37—H37	119,1
C2—C3—C4	121,1 (2)	C36—C37—H37	119,1
H3—C3—C4	119,4	N6—C38—H38A	108,7
C3—C4—H4	120,7	N6—C38—H38B	108,7
C3—C4—C5	118,7 (2)	N6—C38—C39	114,15 (17)
H4—C4—C5	120,7	H38A—C38—H38B	107,6
C4—C5—H5	119,3	H38A—C38—C39	108,7
C4—C5—C6	121,5 (2)	H38B—C38—C39	108,7
H5—C5—C6	119,3	N9—C39—C38	115,6 (2)
C1—C6—C5	119,6 (2)	N9—C39—C40	122,4 (2)

C1—C6—C7	122,49 (19)	C38—C39—C40	122,0 (2)
C5—C6—C7	117,9 (2)	C39—C40—H40	120,9
N1—C7—C6	123,5 (2)	C39—C40—C41	118,1 (3)
N1—C7—H7	118,2	H40—C40—C41	120,9
C6—C7—H7	118,2	C40—C41—H41	120,0
N2—C8—H8A	109,3	C40—C41—C42	120,0 (3)
N2—C8—H8B	109,3	H41—C41—C42	120,0
N2—C8—C9	111,43 (19)	C41—C42—H42	120,7
H8A—C8—H8B	108,0	C41—C42—C43	118,6 (3)
H8A—C8—C9	109,3	H42—C42—C43	120,7
H8B—C8—C9	109,3	N9—C43—C42	123,4 (3)
N3—C9—C8	114,93 (19)	N9—C43—H43	118,3
N3—C9—C10	121,8 (2)	C42—C43—H43	118,3
C8—C9—C10	123,1 (2)	O4—C11—O5	109,74 (12)
C9—C10—H10	120,7	O4—C11—O6	108,97 (13)
C9—C10—C11	118,5 (2)	O4—C11—O7	108,66 (16)
H10—C10—C11	120,7	O5—C11—O6	109,26 (14)
C10—C11—H11	120,2	O5—C11—O7	109,32 (15)
C10—C11—C12	119,5 (2)	O6—C11—O7	110,9 (2)
H11—C11—C12	120,2	O8—C12—O9	111,68 (13)
C11—C12—H12	120,5	O8—C12—O10	110,78 (13)
C11—C12—C13	119,0 (3)	O8—C12—O11	106,55 (16)
H12—C12—C13	120,5	O9—C12—O10	109,64 (13)
N3—C13—C12	121,7 (2)	O9—C12—O11	108,7 (2)
N3—C13—H13	119,1	O10—C12—O11	109,5 (2)
C12—C13—H13	119,1	H10—O12—H2O	106 (3)

Tabela A.III.4 – Parâmetros de deslocamentos anisotrópicos (\AA^2) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mn1	0,02470 (17)	0,01822 (16)	0,02440 (17)	-0,00279 (12)	-0,00255 (13)	-0,00651 (13)
Mn2	0,02086 (16)	0,01853 (16)	0,02030 (16)	-0,00144 (12)	-0,00419 (12)	-0,00539 (12)
O1	0,0268 (7)	0,0248 (7)	0,0260 (7)	-0,0045 (6)	-0,0060 (6)	-0,0059 (6)
O2	0,0324 (8)	0,0177 (7)	0,0352 (8)	-0,0018 (6)	-0,0121 (7)	-0,0030 (6)
O3	0,0246 (7)	0,0240 (7)	0,0263 (7)	-0,0026 (6)	-0,0060 (6)	-0,0074 (6)
N1	0,0238 (8)	0,0193 (8)	0,0259 (9)	-0,0009 (6)	-0,0051 (7)	-0,0060 (7)
N2	0,0294 (9)	0,0263 (9)	0,0258 (9)	-0,0048 (7)	0,0003 (7)	-0,0094 (7)
N3	0,0309 (9)	0,0240 (9)	0,0272 (9)	-0,0035 (7)	0,0028 (8)	-0,0081 (7)

N4	0,0292 (9)	0,0214 (9)	0,0251 (9)	-0,0025 (7)	-0,0002 (7)	-0,0059 (7)
N5	0,0283 (9)	0,0209 (9)	0,0267 (9)	-0,0018 (7)	0,0027 (7)	-0,0073 (7)
N6	0,0206 (8)	0,0247 (9)	0,0220 (8)	0,0001 (6)	-0,0037 (7)	-0,0072 (7)
N7	0,0259 (9)	0,0198 (8)	0,0227 (9)	-0,0010 (7)	-0,0010 (7)	-0,0067 (7)
N8	0,0221 (8)	0,0225 (8)	0,0241 (9)	-0,0001 (6)	-0,0033 (7)	-0,0069 (7)
O8	0,0630 (12)	0,0303 (9)	0,0505 (11)	-0,0086 (8)	-0,0170 (10)	-0,0049 (8)
N9	0,0301 (10)	0,0293 (10)	0,0543 (13)	0,0004 (8)	0,0012 (9)	-0,0164 (9)
C1	0,0201 (9)	0,0253 (10)	0,0256 (10)	-0,0016 (8)	0,0014 (8)	-0,0109 (8)
C2	0,0266 (10)	0,0246 (11)	0,0324 (12)	-0,0038 (8)	0,0021 (9)	-0,0096 (9)
C3	0,0262 (11)	0,0309 (12)	0,0422 (13)	-0,0065 (9)	0,0042 (10)	-0,0201 (10)
C4	0,0250 (11)	0,0407 (13)	0,0448 (14)	-0,0015 (9)	-0,0080 (10)	-0,0256 (11)
C5	0,0265 (11)	0,0373 (13)	0,0363 (12)	0,0013 (9)	-0,0089 (9)	-0,0151 (10)
C6	0,0211 (10)	0,0270 (11)	0,0294 (11)	-0,0013 (8)	-0,0035 (8)	-0,0114 (9)
C7	0,0254 (10)	0,0256 (11)	0,0281 (11)	0,0015 (8)	-0,0070 (8)	-0,0067 (8)
C8	0,0346 (12)	0,0375 (13)	0,0281 (11)	-0,0094 (10)	-0,0005 (9)	-0,0145 (10)
C9	0,0391 (12)	0,0223 (10)	0,0256 (11)	-0,0076 (9)	0,0037 (9)	-0,0052 (8)
C10	0,0510 (15)	0,0280 (12)	0,0282 (12)	-0,0074 (10)	0,0047 (11)	-0,0101 (9)
C11	0,0577 (17)	0,0332 (13)	0,0357 (14)	0,0039 (12)	0,0115 (12)	-0,0115 (11)
C12	0,0411 (14)	0,0433 (15)	0,0393 (14)	0,0062 (11)	0,0072 (11)	-0,0076 (11)
C13	0,0338 (12)	0,0315 (12)	0,0348 (13)	0,0006 (9)	0,0012 (10)	-0,0042 (10)
C14	0,0268 (11)	0,0323 (12)	0,0306 (11)	-0,0032 (9)	-0,0047 (9)	-0,0102 (9)
C15	0,0299 (11)	0,0202 (10)	0,0292 (11)	-0,0037 (8)	-0,0004 (9)	-0,0053 (8)
C16	0,0301 (12)	0,0315 (12)	0,0406 (13)	0,0004 (9)	-0,0001 (10)	-0,0109 (10)
C17	0,0375 (13)	0,0327 (12)	0,0416 (14)	-0,0012 (10)	0,0089 (11)	-0,0128 (11)
C18	0,0483 (14)	0,0260 (11)	0,0261 (11)	-0,0019 (10)	0,0052 (10)	-0,0075 (9)
C19	0,0398 (12)	0,0193 (10)	0,0243 (11)	-0,0033 (9)	-0,0031 (9)	-0,0027 (8)
C20	0,0339 (12)	0,0242 (11)	0,0357 (12)	-0,0070 (9)	0,0014 (10)	-0,0099 (9)
C21	0,0322 (11)	0,0242 (11)	0,0259 (11)	-0,0034 (9)	0,0073 (9)	-0,0097 (9)
C22	0,0379 (13)	0,0230 (11)	0,0367 (13)	-0,0059 (9)	0,0070 (10)	-0,0076 (9)
C23	0,0412 (13)	0,0233 (11)	0,0364 (13)	0,0022 (9)	0,0079 (10)	-0,0047 (9)
C24	0,0358 (12)	0,0297 (12)	0,0297 (12)	0,0039 (9)	0,0051 (10)	-0,0058 (9)
C25	0,0315 (11)	0,0255 (11)	0,0273 (11)	0,0000 (9)	0,0018 (9)	-0,0062 (9)
C26	0,0210 (10)	0,0275 (11)	0,0268 (11)	-0,0002 (8)	-0,0026 (8)	-0,0086 (9)
C27	0,0244 (10)	0,0202 (10)	0,0250 (10)	-0,0026 (8)	0,0005 (8)	-0,0058 (8)
C28	0,0263 (10)	0,0301 (11)	0,0303 (11)	-0,0009 (8)	0,0014 (9)	-0,0090 (9)
C29	0,0364 (12)	0,0289 (11)	0,0285 (11)	-0,0038 (9)	0,0044 (9)	-0,0111 (9)
C30	0,0398 (12)	0,0222 (10)	0,0243 (11)	-0,0040 (9)	-0,0007 (9)	-0,0084 (8)
C31	0,0329 (11)	0,0196 (10)	0,0259 (11)	-0,0024 (8)	-0,0043 (9)	-0,0076 (8)
C32	0,0229 (10)	0,0365 (12)	0,0251 (11)	0,0044 (9)	-0,0073 (8)	-0,0117 (9)
C33	0,0241 (10)	0,0267 (10)	0,0248 (10)	0,0014 (8)	-0,0052 (8)	-0,0088 (8)

C34	0,0301 (11)	0,0405 (13)	0,0245 (11)	0,0043 (9)	-0,0073 (9)	-0,0068 (10)
C35	0,0326 (12)	0,0447 (14)	0,0232 (11)	-0,0013 (10)	0,0007 (9)	-0,0091 (10)
C36	0,0257 (11)	0,0381 (13)	0,0336 (12)	0,0015 (9)	0,0013 (9)	-0,0154 (10)
C37	0,0242 (10)	0,0264 (11)	0,0301 (11)	0,0015 (8)	-0,0038 (9)	-0,0070 (9)
C38	0,0250 (10)	0,0246 (10)	0,0292 (11)	-0,0007 (8)	-0,0026 (9)	-0,0056 (9)
C39	0,0262 (11)	0,0253 (11)	0,0382 (13)	-0,0008 (8)	-0,0050 (9)	-0,0060 (9)
C40	0,0536 (17)	0,0403 (15)	0,0434 (15)	0,0063 (12)	-0,0130 (13)	0,0022 (12)
C41	0,077 (2)	0,0488 (19)	0,083 (3)	0,0154 (17)	-0,044 (2)	0,0030 (18)
C42	0,0462 (18)	0,0452 (18)	0,132 (4)	0,0206 (14)	-0,041 (2)	-0,026 (2)
C43	0,0293 (13)	0,0357 (14)	0,105 (3)	0,0025 (11)	-0,0008 (15)	-0,0302 (16)
Cl1	0,0364 (3)	0,0355 (3)	0,0536 (4)	0,0041 (2)	-0,0228 (3)	-0,0141 (3)
O4	0,0391 (10)	0,0789 (15)	0,0467 (11)	0,0175 (10)	-0,0216 (9)	-0,0256 (10)
O5	0,0371 (10)	0,0564 (12)	0,0510 (11)	-0,0082 (8)	-0,0189 (9)	-0,0078 (9)
O6	0,0465 (12)	0,115 (2)	0,0450 (12)	-0,0114 (13)	-0,0040 (10)	-0,0163 (13)
O7	0,129 (2)	0,0427 (13)	0,173 (3)	0,0289 (14)	-0,111 (2)	-0,0448 (17)
Cl2	0,0388 (3)	0,0282 (3)	0,0368 (3)	-0,0038 (2)	-0,0030 (2)	-0,0091 (2)
O9	0,0952 (18)	0,0612 (14)	0,0516 (13)	-0,0322 (13)	-0,0387 (13)	0,0070 (11)
O10	0,0768 (15)	0,0546 (13)	0,0560 (13)	-0,0305 (11)	-0,0349 (12)	0,0063 (10)
O11	0,129 (3)	0,0625 (18)	0,146 (3)	0,0180 (18)	0,068 (2)	-0,0283 (19)
O12	0,047 (3)	0,081 (4)	0,066 (3)	0,013 (2)	-0,012 (2)	-0,022 (3)

Anexo IV – Dados cristalográficos complementares do sistema [Mn₂O(Me-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂

Tabela A.IV.1 – Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes (Å²) para o composto [Mn₂O(Me-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂·0,32H₂O.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
Mn1	0,31501 (4)	0,40714 (4)	0,22848 (2)	0,03165 (13)
Mn2	0,26067 (4)	0,13431 (4)	0,29512 (2)	0,02948 (12)
O1	0,15099 (19)	0,00011 (18)	0,31516 (11)	0,0369 (4)
O2	0,16586 (19)	0,34538 (17)	0,20757 (11)	0,0367 (4)
O3	0,35747 (18)	0,26863 (18)	0,28277 (10)	0,0342 (4)
N1	0,1475 (2)	0,2233 (2)	0,22716 (13)	0,0325 (5)
N2	0,4654 (2)	0,5062 (2)	0,25217 (13)	0,0377 (6)
N3	0,2204 (2)	0,4734 (2)	0,32344 (13)	0,0379 (6)
N4	0,4807 (2)	0,4067 (2)	0,14016 (13)	0,0343 (5)
N5	0,2776 (2)	0,5752 (2)	0,17123 (13)	0,0372 (5)
N6	0,4098 (2)	0,0239 (2)	0,34558 (12)	0,0314 (5)
N7	0,3943 (2)	0,0861 (2)	0,20260 (13)	0,0334 (5)
N8	0,2018 (2)	0,1248 (2)	0,41135 (13)	0,0326 (5)
N9	0,5665 (2)	-0,2106 (2)	0,32681 (15)	0,0449 (6)
C1	0,0823 (3)	-0,0305 (3)	0,27156 (16)	0,0341 (6)
C2	0,0544 (3)	-0,1529 (3)	0,28277 (18)	0,0403 (7)
H2	0,0868	-0,2095	0,3193	0,048*
C3	-0,0195 (3)	-0,1917 (3)	0,2412 (2)	0,0479 (8)
H3	-0,0384	-0,2746	0,2498	0,057*
C4	-0,0659 (3)	-0,1109 (3)	0,1873 (2)	0,0508 (9)
H4	-0,1152	-0,1379	0,1581	0,061*
C5	-0,0404 (3)	0,0098 (3)	0,17610 (19)	0,0445 (7)
H5	-0,0729	0,0650	0,1390	0,053*
C6	0,0325 (3)	0,0531 (3)	0,21817 (16)	0,0347 (6)
C7	0,0544 (3)	0,1831 (3)	0,20408 (15)	0,0342 (6)
C8	-0,0273 (3)	0,2682 (3)	0,16348 (18)	0,0445 (7)
H8A	0,0161	0,2988	0,1132	0,067*
H8B	-0,0441	0,3347	0,1857	0,067*
H8C	-0,1078	0,2274	0,1647	0,067*
C9	0,5870 (3)	0,4531 (3)	0,22962 (17)	0,0414 (7)
H9A	0,5957	0,3775	0,2659	0,050*

H9B	0,6586	0,5082	0,2273	0,050*
C10	0,5927 (3)	0,4290 (3)	0,15712 (16)	0,0368 (6)
C11	0,7066 (3)	0,4256 (3)	0,11169 (18)	0,0438 (7)
H11	0,7843	0,4462	0,1236	0,053*
C12	0,7063 (3)	0,3920 (3)	0,04869 (18)	0,0485 (8)
H12	0,7839	0,3864	0,0175	0,058*
C13	0,5911 (3)	0,3666 (3)	0,03171 (17)	0,0436 (7)
H13	0,5883	0,3425	-0,0110	0,052*
C14	0,4803 (3)	0,3769 (3)	0,07803 (16)	0,0374 (6)
H14	0,4011	0,3624	0,0655	0,045*
C15	0,4405 (3)	0,4909 (3)	0,33119 (16)	0,0431 (7)
H15A	0,4967	0,5472	0,3433	0,052*
H15B	0,4597	0,4088	0,3560	0,052*
C16	0,3033 (3)	0,5138 (3)	0,35714 (16)	0,0399 (7)
C17	0,2644 (4)	0,5678 (3)	0,41222 (17)	0,0466 (8)
H17	0,3245	0,5955	0,4353	0,056*
C18	0,1347 (4)	0,5807 (3)	0,43311 (18)	0,0514 (9)
H18	0,1052	0,6180	0,4706	0,062*
C19	0,0495 (3)	0,5389 (3)	0,39877 (18)	0,0482 (8)
H19	-0,0393	0,5466	0,4124	0,058*
C20	0,0957 (3)	0,4854 (3)	0,34410 (17)	0,0417 (7)
H20	0,0373	0,4563	0,3205	0,050*
C21	0,4663 (3)	0,6340 (3)	0,21078 (17)	0,0427 (7)
H21A	0,5450	0,6527	0,1738	0,051*
H21B	0,4686	0,6847	0,2443	0,051*
C22	0,3541 (3)	0,6653 (3)	0,17406 (16)	0,0390 (7)
C23	0,3323 (4)	0,7824 (3)	0,1422 (2)	0,0518 (9)
H23	0,3870	0,8447	0,1446	0,062*
C24	0,2315 (4)	0,8087 (3)	0,1070 (2)	0,0545 (9)
H24	0,2160	0,8891	0,0847	0,065*
C25	0,1522 (3)	0,7162 (3)	0,10434 (19)	0,0489 (8)
H25	0,0815	0,7322	0,0805	0,059*
C26	0,1783 (3)	0,6015 (3)	0,13679 (17)	0,0416 (7)
H26	0,1243	0,5381	0,1350	0,050*
C27	0,4153 (3)	0,0575 (3)	0,41283 (16)	0,0376 (6)
H27A	0,4651	0,1338	0,4012	0,045*
H27B	0,4593	-0,0042	0,4442	0,045*
C28	0,2835 (3)	0,0708 (3)	0,45326 (15)	0,0344 (6)
C29	0,2508 (3)	0,0368 (3)	0,52761 (17)	0,0435 (7)
H29	0,3081	-0,0057	0,5560	0,052*

C30	0,1331 (3)	0,0655 (3)	0,56030 (17)	0,0465 (8)
H30	0,1091	0,0442	0,6115	0,056*
C31	0,0517 (3)	0,1252 (3)	0,51744 (17)	0,0420 (7)
H31	-0,0284	0,1480	0,5386	0,050*
C32	0,0879 (3)	0,1517 (3)	0,44324 (17)	0,0377 (6)
H32	0,0301	0,1903	0,4138	0,045*
C33	0,5287 (3)	0,0617 (3)	0,29169 (16)	0,0359 (6)
H33A	0,5971	0,0081	0,3061	0,043*
H33B	0,5552	0,1436	0,2907	0,043*
C34	0,5099 (3)	0,0583 (3)	0,21775 (16)	0,0355 (6)
C35	0,6071 (3)	0,0328 (3)	0,16724 (18)	0,0432 (7)
H35	0,6872	0,0103	0,1798	0,052*
C36	0,5857 (3)	0,0408 (3)	0,09818 (18)	0,0465 (8)
H36	0,6510	0,0243	0,0625	0,056*
C37	0,4688 (3)	0,0727 (3)	0,08201 (17)	0,0419 (7)
H37	0,4524	0,0806	0,0347	0,050*
C38	0,3752 (3)	0,0933 (3)	0,13551 (16)	0,0371 (6)
H38	0,2937	0,1134	0,1243	0,045*
C39	0,3794 (3)	-0,1066 (3)	0,35962 (16)	0,0371 (6)
H39A	0,3576	-0,1216	0,3153	0,045*
H39B	0,3033	-0,1287	0,3982	0,045*
C40	0,4849 (3)	-0,1864 (3)	0,38169 (17)	0,0390 (7)
C41	0,4968 (4)	-0,2304 (3)	0,45295 (19)	0,0523 (8)
H41	0,4373	-0,2118	0,4905	0,063*
C42	0,5965 (4)	-0,3020 (4)	0,4689 (3)	0,0712 (12)
H42	0,6065	-0,3330	0,5177	0,085*
C43	0,6795 (4)	-0,3274 (4)	0,4150 (3)	0,0695 (12)
H43	0,7485	-0,3768	0,4251	0,083*
C44	0,6629 (3)	-0,2806 (3)	0,3445 (2)	0,0569 (10)
H44	0,7223	-0,2987	0,3067	0,068*
Cl1	0,77475 (7)	0,30956 (7)	0,38022 (4)	0,04509 (19)
O4	0,8697 (3)	0,2653 (3)	0,33462 (15)	0,0726 (8)
O5	0,8037 (2)	0,2753 (3)	0,45193 (15)	0,0735 (9)
O6	0,7727 (4)	0,4346 (3)	0,3567 (3)	0,1126 (16)
O7	0,6531 (2)	0,2585 (3)	0,38028 (14)	0,0595 (7)
Cl2	0,7663 (3)	0,7527 (3)	0,0371 (2)	0,0367 (10)
O8	0,6310 (6)	0,7455 (10)	0,0532 (5)	0,066 (3)
O9	0,7957 (7)	0,6929 (8)	-0,0177 (4)	0,064 (2)
O10	0,821 (2)	0,8690 (12)	0,0034 (9)	0,220 (11)
O11	0,8170 (12)	0,7037 (8)	0,0985 (5)	0,071 (3)

Cl2'	0,7785 (8)	0,7485 (6)	0,0394 (4)	0,097 (2)
O8'	0,6526 (17)	0,7160 (17)	0,0345 (11)	0,185 (10)
O9'	0,860 (2)	0,6823 (12)	0,0060 (14)	0,229 (12)
O10'	0,7994 (6)	0,8771 (5)	0,0097 (5)	0,051 (2)
O11'	0,7770 (19)	0,7146 (17)	0,1140 (7)	0,152 (9)
O12	0,9162 (8)	0,0673 (7)	0,0157 (5)	0,058 (3)
H1O	0,996 (2)	0,075 (10)	0,011 (8)	0,070*
H2O	0,899 (10)	-0,004 (4)	0,017 (8)	0,070*

Tabela A.IV.2 – Comprimentos de ligação (Å) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$.

Mn1—Mn2	3,1136 (6)	C17—C18	1,393 (5)
Mn1—O2	1,905 (2)	C18—H18	0,950
Mn1—O3	1,788 (2)	C18—C19	1,382 (5)
Mn1—N2	2,166 (2)	C19—H19	0,950
Mn1—N3	2,260 (2)	C19—C20	1,385 (4)
Mn1—N4	2,242 (2)	C20—H20	0,950
Mn1—N5	2,058 (3)	C21—H21A	0,990
Mn2—O1	1,8726 (19)	C21—H21B	0,990
Mn2—O3	1,8179 (19)	C21—C22	1,501 (5)
Mn2—N1	2,034 (3)	C22—C23	1,380 (5)
Mn2—N6	2,245 (2)	C23—H23	0,950
Mn2—N7	2,282 (2)	C23—C24	1,371 (6)
Mn2—N8	2,214 (2)	C24—H24	0,950
O1—C1	1,331 (3)	C24—C25	1,391 (5)
O2—N1	1,376 (3)	C25—H25	0,950
N1—C7	1,299 (4)	C25—C26	1,369 (5)
N2—C9	1,482 (4)	C26—H26	0,950
N2—C15	1,478 (4)	C27—H27A	0,990
N2—C21	1,494 (4)	C27—H27B	0,990
N3—C16	1,346 (4)	C27—C28	1,517 (4)
N3—C20	1,341 (4)	C28—C29	1,379 (4)
N4—C10	1,342 (4)	C29—H29	0,950
N4—C14	1,344 (4)	C29—C30	1,388 (4)
N5—C22	1,351 (4)	C30—H30	0,950
N5—C26	1,349 (4)	C30—C31	1,374 (5)
N6—C27	1,472 (4)	C31—H31	0,950
N6—C33	1,486 (3)	C31—C32	1,381 (4)
N6—C39	1,495 (4)	C32—H32	0,950

N7—C34	1,341 (4)	C33—H33A	0,990
N7—C38	1,340 (4)	C33—H33B	0,990
N8—C28	1,344 (4)	C33—C34	1,500 (4)
N8—C32	1,341 (4)	C34—C35	1,386 (4)
N9—C40	1,344 (4)	C35—H35	0,950
N9—C44	1,348 (5)	C35—C36	1,385 (5)
C1—C2	1,408 (4)	C36—H36	0,950
C1—C6	1,406 (4)	C36—C37	1,370 (5)
C2—H2	0,950	C37—H37	0,950
C2—C3	1,380 (5)	C37—C38	1,379 (4)
C3—H3	0,950	C38—H38	0,950
C3—C4	1,379 (5)	C39—H39A	0,990
C4—H4	0,950	C39—H39B	0,990
C4—C5	1,383 (5)	C39—C40	1,507 (4)
C5—H5	0,950	C40—C41	1,378 (5)
C5—C6	1,407 (4)	C41—H41	0,950
C6—C7	1,476 (4)	C41—C42	1,378 (5)
C7—C8	1,483 (4)	C42—H42	0,950
C8—H8A	0,980	C42—C43	1,344 (6)
C8—H8B	0,980	C43—H43	0,950
C8—H8C	0,980	C43—C44	1,382 (6)
C9—H9A	0,990	C44—H44	0,950
C9—H9B	0,990	Cl1—O4	1,413 (3)
C9—C10	1,500 (4)	Cl1—O5	1,439 (3)
C10—C11	1,381 (4)	Cl1—O6	1,407 (3)
C11—H11	0,950	Cl1—O7	1,434 (2)
C11—C12	1,382 (5)	Cl2—O8	1,424 (6)
C12—H12	0,950	Cl2—O9	1,409 (7)
C12—C13	1,385 (5)	Cl2—O10	1,420 (10)
C13—H13	0,950	Cl2—O11	1,387 (6)
C13—C14	1,382 (4)	Cl2'—O8'	1,427 (11)
C14—H14	0,950	Cl2'—O9'	1,353 (10)
C15—H15A	0,990	Cl2'—O10'	1,459 (8)
C15—H15B	0,990	Cl2'—O11'	1,402 (11)
C15—C16	1,512 (5)	O12—H1O	0,840 (10)
C16—C17	1,381 (4)	O12—H2O	0,840 (10)
C17—H17	0,950		

Tabela A.IV.3 – Ângulos das ligações (°) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$.

Mn2—Mn1—O2	65,32 (6)	N2—C15—H15A	109,6
Mn2—Mn1—O3	30,56 (6)	N2—C15—H15B	109,6
Mn2—Mn1—N2	123,18 (7)	N2—C15—C16	110,4 (3)
Mn2—Mn1—N3	99,17 (6)	H15A—C15—H15B	108,1
Mn2—Mn1—N4	100,60 (6)	H15A—C15—C16	109,6
Mn2—Mn1—N5	154,99 (7)	H15B—C15—C16	109,6
O2—Mn1—O3	95,87 (9)	N3—C20—C19	122,1 (3)
O2—Mn1—N2	169,60 (10)	N3—C20—H20	119,0
O2—Mn1—N3	97,62 (9)	C15—C16—C17	123,5 (3)
O2—Mn1—N4	109,92 (9)	C16—C17—H17	120,8
O2—Mn1—N5	89,69 (9)	C16—C17—C18	118,4 (3)
O3—Mn1—N2	92,70 (9)	H17—C17—C18	120,8
O3—Mn1—N3	94,72 (9)	C17—C18—H18	120,3
O3—Mn1—N4	91,60 (9)	C17—C18—C19	119,4 (3)
O3—Mn1—N5	174,05 (10)	H18—C18—C19	120,3
N2—Mn1—N3	75,77 (9)	C18—C19—H19	120,6
N2—Mn1—N4	75,62 (9)	C18—C19—C20	118,8 (3)
N2—Mn1—N5	81,55 (10)	H19—C19—C20	120,6
N3—Mn1—N5	82,40 (9)	N4—C14—C13	122,2 (3)
N4—Mn1—N3	150,94 (9)	N4—C14—H14	118,9
N4—Mn1—N5	88,49 (9)	C19—C20—H20	119,0
Mn1—Mn2—O1	149,14 (7)	N2—C21—H21A	108,8
Mn1—Mn2—O3	30,00 (7)	N2—C21—H21B	108,8
Mn1—Mn2—N1	61,93 (7)	N2—C21—C22	114,0 (2)
Mn1—Mn2—N6	119,26 (6)	H21A—C21—H21B	107,6
Mn1—Mn2—N7	93,14 (6)	H21A—C21—C22	108,8
Mn1—Mn2—N8	101,65 (6)	H21B—C21—C22	108,8
O1—Mn2—O3	174,51 (9)	N5—C22—C21	118,1 (3)
O1—Mn2—N1	88,06 (9)	N5—C22—C23	121,1 (3)
O1—Mn2—N6	91,58 (9)	C21—C22—C23	120,8 (3)
O1—Mn2—N7	94,98 (9)	C22—C23—H23	120,1
O1—Mn2—N8	85,02 (9)	C22—C23—C24	119,8 (3)
O3—Mn2—N1	91,87 (9)	H23—C23—C24	120,1
O3—Mn2—N6	89,83 (9)	C23—C24—H24	120,4
O3—Mn2—N7	90,52 (8)	C23—C24—C25	119,1 (3)
O3—Mn2—N8	90,13 (9)	H24—C24—C25	120,4

N1—Mn2—N6	165,83 (9)	C24—C25—H25	120,7
N1—Mn2—N7	91,88 (9)	C24—C25—C26	118,6 (4)
N1—Mn2—N8	117,05 (9)	H25—C25—C26	120,7
N6—Mn2—N8	77,00 (9)	N5—C26—C25	122,4 (3)
N6—Mn2—N7	74,04 (9)	N5—C26—H26	118,8
N8—Mn2—N7	151,03 (9)	C25—C26—H26	118,8
Mn2—O1—C1	127,85 (19)	N6—C27—H27A	109,3
Mn1—O2—N1	116,68 (16)	N6—C27—H27B	109,3
Mn1—O3—Mn2	119,44 (11)	N6—C27—C28	111,5 (2)
Mn2—N1—O2	114,75 (16)	H27A—C27—H27B	108,0
Mn2—N1—C7	129,7 (2)	H27A—C27—C28	109,3
O2—N1—C7	115,3 (2)	H27B—C27—C28	109,3
Mn1—N2—C9	107,40 (17)	N8—C28—C27	114,9 (2)
Mn1—N2—C15	106,93 (17)	N8—C28—C29	121,9 (3)
Mn1—N2—C21	109,43 (19)	C27—C28—C29	123,1 (3)
C9—N2—C15	110,4 (3)	C28—C29—H29	120,5
C9—N2—C21	110,2 (2)	C28—C29—C30	119,1 (3)
C15—N2—C21	112,3 (2)	H29—C29—C30	120,5
Mn1—N3—C16	113,42 (19)	C29—C30—H30	120,6
Mn1—N3—C20	127,2 (2)	C29—C30—C31	118,9 (3)
C16—N3—C20	119,1 (3)	H30—C30—C31	120,6
Mn1—N4—C10	113,08 (19)	C30—C31—H31	120,4
Mn1—N4—C14	127,8 (2)	C30—C31—C32	119,1 (3)
C10—N4—C14	118,8 (3)	H31—C31—C32	120,4
Mn1—N5—C22	116,1 (2)	N8—C32—C31	122,2 (3)
Mn1—N5—C26	124,9 (2)	N8—C32—H32	118,9
C22—N5—C26	118,8 (3)	C31—C32—H32	118,9
Mn2—N6—C27	106,36 (17)	N6—C33—H33A	109,5
Mn2—N6—C33	104,16 (17)	N6—C33—H33B	109,5
Mn2—N6—C39	111,42 (16)	N6—C33—C34	110,9 (2)
C27—N6—C33	111,4 (2)	H33A—C33—H33B	108,0
C27—N6—C39	111,7 (2)	H33A—C33—C34	109,5
C33—N6—C39	111,5 (2)	H33B—C33—C34	109,5
Mn2—N8—C28	114,61 (18)	N7—C34—C33	115,7 (2)
Mn2—N8—C32	126,0 (2)	N7—C34—C35	122,0 (3)
C28—N8—C32	118,7 (3)	C33—C34—C35	122,2 (3)
Mn2—N7—C34	113,05 (19)	C34—C35—H35	120,5
Mn2—N7—C38	128,5 (2)	C34—C35—C36	119,0 (3)
C34—N7—C38	118,1 (3)	H35—C35—C36	120,5
C40—N9—C44	116,7 (3)	C35—C36—H36	120,5

O1—C1—C2	117,2 (3)	C35—C36—C37	119,0 (3)
O1—C1—C6	123,3 (3)	H36—C36—C37	120,5
C2—C1—C6	119,5 (3)	C36—C37—H37	120,5
C1—C2—H2	119,6	C36—C37—C38	119,0 (3)
C1—C2—C3	120,8 (3)	H37—C37—C38	120,5
H2—C2—C3	119,6	N7—C38—C37	122,8 (3)
C2—C3—H3	119,8	N7—C38—H38	118,6
C2—C3—C4	120,4 (3)	C37—C38—H38	118,6
H3—C3—C4	119,8	N6—C39—H39A	108,6
C3—C4—H4	120,2	N6—C39—H39B	108,6
C3—C4—C5	119,6 (3)	N6—C39—C40	114,7 (2)
H4—C4—C5	120,2	H39A—C39—H39B	107,6
C4—C5—H5	119,1	H39A—C39—C40	108,6
C4—C5—C6	121,9 (3)	H39B—C39—C40	108,6
H5—C5—C6	119,1	N9—C40—C39	115,1 (3)
C1—C6—C5	118,0 (3)	N9—C40—C41	122,6 (3)
C1—C6—C7	123,0 (3)	C39—C40—C41	122,3 (3)
C5—C6—C7	119,0 (3)	C40—C41—H41	120,5
N1—C7—C6	119,3 (3)	C40—C41—C42	119,0 (4)
N1—C7—C8	119,6 (3)	H41—C41—C42	120,5
C6—C7—C8	121,0 (3)	C41—C42—H42	120,2
C7—C8—H8A	109,5	C41—C42—C43	119,5 (4)
C7—C8—H8B	109,5	H42—C42—C43	120,2
C7—C8—H8C	109,5	C42—C43—H43	120,5
H8A—C8—H8B	109,5	C42—C43—C44	119,0 (4)
H8A—C8—H8C	109,5	H43—C43—C44	120,5
H8B—C8—H8C	109,5	N9—C44—C43	123,1 (4)
N2—C9—H9A	109,4	N9—C44—H44	118,4
N2—C9—H9B	109,4	C43—C44—H44	118,4
N2—C9—C10	111,0 (3)	O4—C11—O5	107,62 (17)
H9A—C9—H9B	108,0	O4—C11—O6	110,8 (3)
H9A—C9—C10	109,4	O4—C11—O7	109,48 (18)
H9B—C9—C10	109,4	O5—C11—O6	109,6 (2)
N4—C10—C9	116,1 (2)	O5—C11—O7	109,90 (17)
N4—C10—C11	121,9 (3)	O6—C11—O7	109,40 (19)
C9—C10—C11	121,9 (3)	O8—C12—O9	103,4 (5)
C10—C11—H11	120,4	O8—C12—O10	115,1 (10)
C10—C11—C12	119,2 (3)	O8—C12—O11	111,1 (7)
H11—C11—C12	120,4	O9—C12—O10	103,2 (8)
C11—C12—H12	120,5	O9—C12—O11	114,4 (6)

C11—C12—C13	118,9 (3)	O10—C12—O11	109,4 (9)
H12—C12—C13	120,5	O8'—C12'—O9'	108,1 (11)
C12—C13—H13	120,6	O8'—C12'—O10'	108,8 (8)
C12—C13—C14	118,8 (3)	O8'—C12'—O11'	102,9 (10)
H13—C13—C14	120,6	O9'—C12'—O10'	114,6 (8)
N3—C16—C15	114,2 (3)	O9'—C12'—O11'	110,2 (12)
N3—C16—C17	122,2 (3)	O10'—C12'—O11'	111,5 (9)
C13—C14—H14	118,9	H1O—O12—H2O	107 (3)

Tabela A.IV.4 – Parâmetros de deslocamentos anisotrópicos (\AA^2) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Me-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mn1	0,0347 (2)	0,0253 (2)	0,0341 (2)	-0,00579 (17)	0,00137 (17)	-0,01127 (18)
Mn2	0,0292 (2)	0,0259 (2)	0,0333 (2)	-0,00481 (16)	-0,00103 (16)	-0,01081 (17)
O1	0,0372 (10)	0,0312 (11)	0,0417 (11)	-0,0078 (8)	-0,0042 (8)	-0,0100 (9)
O2	0,0387 (10)	0,0259 (10)	0,0453 (11)	-0,0039 (8)	-0,0053 (9)	-0,0107 (9)
O3	0,0343 (10)	0,0324 (11)	0,0363 (10)	-0,0051 (8)	-0,0026 (8)	-0,0125 (8)
N1	0,0337 (11)	0,0284 (12)	0,0363 (12)	-0,0030 (9)	0,0000 (9)	-0,0144 (10)
N2	0,0419 (13)	0,0338 (13)	0,0356 (12)	-0,0105 (10)	0,0035 (10)	-0,0131 (10)
N3	0,0446 (13)	0,0293 (13)	0,0371 (13)	-0,0072 (10)	0,0059 (10)	-0,0125 (10)
N4	0,0371 (12)	0,0292 (12)	0,0348 (12)	-0,0027 (10)	0,0007 (9)	-0,0101 (10)
N5	0,0431 (13)	0,0290 (13)	0,0362 (12)	-0,0047 (10)	0,0067 (10)	-0,0119 (10)
N6	0,0264 (11)	0,0323 (13)	0,0357 (12)	-0,0013 (9)	-0,0013 (9)	-0,0123 (10)
N7	0,0360 (12)	0,0283 (12)	0,0362 (12)	-0,0026 (9)	0,0003 (9)	-0,0132 (10)
N8	0,0293 (11)	0,0300 (12)	0,0380 (12)	-0,0033 (9)	-0,0014 (9)	-0,0110 (10)
N9	0,0408 (14)	0,0364 (15)	0,0542 (16)	-0,0019 (11)	0,0043 (12)	-0,0147 (12)
C1	0,0287 (13)	0,0329 (15)	0,0419 (15)	-0,0074 (11)	0,0023 (11)	-0,0174 (12)
C2	0,0349 (14)	0,0344 (16)	0,0510 (17)	-0,0055 (12)	0,0043 (13)	-0,0182 (14)
C3	0,0413 (16)	0,0384 (18)	0,068 (2)	-0,0080 (14)	0,0039 (15)	-0,0305 (17)
C4	0,0387 (16)	0,053 (2)	0,071 (2)	-0,0057 (15)	-0,0071 (15)	-0,0373 (19)
C5	0,0339 (15)	0,051 (2)	0,0576 (19)	-0,0017 (13)	-0,0078 (13)	-0,0296 (16)
C6	0,0280 (13)	0,0362 (16)	0,0432 (15)	-0,0015 (11)	-0,0017 (11)	-0,0193 (13)
C7	0,0280 (13)	0,0394 (16)	0,0371 (14)	-0,0021 (11)	-0,0017 (11)	-0,0164 (12)
C8	0,0406 (16)	0,0451 (19)	0,0520 (18)	0,0014 (13)	-0,0122 (14)	-0,0175 (15)
C9	0,0366 (15)	0,0455 (18)	0,0415 (16)	-0,0101 (13)	-0,0007 (12)	-0,0145 (14)
C10	0,0392 (15)	0,0288 (15)	0,0394 (15)	-0,0047 (12)	0,0019 (12)	-0,0097 (12)
C11	0,0398 (16)	0,0450 (19)	0,0442 (17)	-0,0006 (13)	-0,0004 (13)	-0,0123 (14)
C12	0,0472 (18)	0,049 (2)	0,0453 (18)	0,0044 (15)	0,0066 (14)	-0,0146 (15)
C13	0,0579 (19)	0,0353 (17)	0,0360 (15)	0,0043 (14)	0,0019 (13)	-0,0138 (13)

C14	0,0476 (16)	0,0260 (14)	0,0373 (15)	-0,0012 (12)	-0,0024 (12)	-0,0095 (12)
C15	0,0504 (18)	0,0431 (18)	0,0360 (15)	-0,0161 (14)	0,0003 (13)	-0,0159 (13)
C16	0,0526 (18)	0,0283 (15)	0,0341 (14)	-0,0107 (13)	0,0056 (13)	-0,0089 (12)
C17	0,069 (2)	0,0323 (16)	0,0352 (15)	-0,0122 (15)	0,0041 (14)	-0,0129 (13)
C18	0,073 (2)	0,0342 (17)	0,0396 (17)	0,0027 (16)	0,0128 (16)	-0,0126 (14)
C19	0,0561 (19)	0,0365 (18)	0,0441 (17)	0,0051 (14)	0,0077 (15)	-0,0083 (14)
C20	0,0466 (17)	0,0316 (16)	0,0407 (16)	-0,0033 (13)	0,0068 (13)	-0,0082 (13)
C21	0,0517 (18)	0,0320 (16)	0,0414 (16)	-0,0148 (13)	0,0055 (13)	-0,0134 (13)
C22	0,0463 (16)	0,0286 (15)	0,0375 (15)	-0,0047 (12)	0,0118 (12)	-0,0134 (12)
C23	0,060 (2)	0,0306 (17)	0,057 (2)	-0,0060 (15)	0,0142 (16)	-0,0135 (15)
C24	0,066 (2)	0,0306 (17)	0,056 (2)	0,0035 (16)	0,0108 (17)	-0,0070 (15)
C25	0,0549 (19)	0,0363 (18)	0,0481 (18)	0,0078 (14)	0,0073 (15)	-0,0096 (14)
C26	0,0456 (16)	0,0360 (17)	0,0409 (16)	0,0006 (13)	0,0050 (13)	-0,0147 (13)
C27	0,0316 (14)	0,0465 (18)	0,0383 (15)	-0,0003 (12)	-0,0041 (11)	-0,0186 (13)
C28	0,0311 (13)	0,0364 (16)	0,0371 (14)	-0,0020 (11)	-0,0049 (11)	-0,0128 (12)
C29	0,0387 (16)	0,051 (2)	0,0397 (16)	0,0002 (14)	-0,0035 (12)	-0,0135 (14)
C30	0,0386 (16)	0,061 (2)	0,0377 (16)	-0,0054 (15)	0,0036 (12)	-0,0153 (15)
C31	0,0340 (14)	0,0441 (18)	0,0467 (17)	-0,0010 (13)	0,0041 (12)	-0,0177 (14)
C32	0,0321 (14)	0,0337 (16)	0,0465 (16)	-0,0010 (11)	0,0009 (12)	-0,0148 (13)
C33	0,0288 (13)	0,0355 (16)	0,0422 (15)	-0,0038 (11)	0,0023 (11)	-0,0138 (13)
C34	0,0349 (14)	0,0278 (14)	0,0413 (15)	-0,0033 (11)	0,0019 (11)	-0,0107 (12)
C35	0,0379 (15)	0,0407 (18)	0,0480 (17)	-0,0015 (13)	0,0044 (13)	-0,0146 (14)
C36	0,0510 (18)	0,0411 (18)	0,0425 (17)	-0,0007 (14)	0,0109 (14)	-0,0156 (14)
C37	0,0588 (19)	0,0284 (15)	0,0365 (15)	-0,0047 (13)	0,0034 (13)	-0,0130 (12)
C38	0,0483 (16)	0,0265 (14)	0,0362 (14)	-0,0028 (12)	-0,0024 (12)	-0,0112 (12)
C39	0,0338 (14)	0,0344 (16)	0,0401 (15)	-0,0043 (12)	-0,0007 (11)	-0,0084 (12)
C40	0,0349 (14)	0,0342 (16)	0,0442 (16)	-0,0051 (12)	0,0004 (12)	-0,0087 (13)
C41	0,055 (2)	0,053 (2)	0,0450 (18)	0,0052 (16)	-0,0072 (15)	-0,0071 (16)
C42	0,073 (3)	0,068 (3)	0,070 (3)	0,018 (2)	-0,024 (2)	-0,005 (2)
C43	0,053 (2)	0,054 (2)	0,104 (4)	0,0135 (18)	-0,028 (2)	-0,017 (2)
C44	0,0369 (17)	0,043 (2)	0,088 (3)	0,0000 (14)	0,0037 (17)	-0,0218 (19)
C11	0,0375 (4)	0,0457 (4)	0,0578 (5)	0,0011 (3)	-0,0101 (3)	-0,0227 (4)
O4	0,0575 (16)	0,109 (3)	0,0575 (16)	0,0137 (16)	-0,0012 (13)	-0,0389 (17)
O5	0,0479 (14)	0,134 (3)	0,0547 (15)	0,0107 (16)	-0,0182 (12)	-0,0480 (18)
O6	0,104 (3)	0,0475 (18)	0,212 (5)	0,0063 (18)	-0,094 (3)	-0,036 (2)
O7	0,0408 (12)	0,0820 (19)	0,0554 (14)	-0,0131 (12)	-0,0111 (11)	-0,0154 (13)
C12	0,0359 (15)	0,0342 (17)	0,0402 (18)	-0,0032 (11)	0,0043 (10)	-0,0175 (13)
O8	0,037 (4)	0,089 (6)	0,052 (4)	-0,003 (3)	0,013 (3)	0,005 (3)
O9	0,058 (4)	0,083 (5)	0,060 (4)	-0,006 (3)	-0,003 (3)	-0,043 (3)
O10	0,34 (2)	0,160 (14)	0,120 (11)	-0,183 (16)	0,001 (12)	0,000 (10)

O11	0,096 (6)	0,056 (4)	0,075 (6)	-0,009 (4)	-0,061 (6)	-0,010 (4)
Cl2'	0,130 (5)	0,082 (4)	0,074 (4)	-0,051 (3)	-0,010 (3)	-0,017 (3)
O8'	0,239 (18)	0,137 (13)	0,174 (14)	-0,106 (13)	-0,160 (14)	0,054 (10)
O9'	0,209 (18)	0,104 (9)	0,30 (2)	-0,011 (11)	0,185 (17)	-0,077 (13)
O10'	0,038 (3)	0,030 (4)	0,079 (5)	0,007 (3)	-0,003 (3)	-0,008 (3)
O11'	0,165 (15)	0,200 (17)	0,078 (7)	-0,122 (12)	-0,009 (8)	-0,020 (8)
O12	0,063 (5)	0,048 (5)	0,057 (5)	0,001 (4)	-0,014 (4)	-0,002 (4)

Anexo V – Dados cristalográficos complementares do sistema $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$

Tabela A.V.1 – Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes (\AA^2) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mn1	0,22763 (4)	0,57034 (4)	0,26860 (2)	0,03163 (15)
N1	0,3828 (2)	0,7495 (2)	0,26955 (13)	0,0305 (6)
O1	0,35576 (19)	0,97925 (18)	0,18871 (11)	0,0395 (6)
O2	0,37178 (18)	0,62663 (17)	0,28844 (11)	0,0384 (6)
Mn2	0,26107 (4)	0,84600 (4)	0,20396 (2)	0,02909 (14)
N2	0,0807 (2)	0,4752 (2)	0,24903 (13)	0,0353 (7)
O3	0,17846 (17)	0,71202 (17)	0,21301 (10)	0,0325 (5)
N3	0,0742 (2)	0,5844 (2)	0,35820 (13)	0,0347 (7)
N4	0,3101 (3)	0,4937 (2)	0,17436 (14)	0,0381 (7)
N5	0,2715 (2)	0,4007 (2)	0,33250 (13)	0,0321 (6)
C1	0,4282 (3)	1,0034 (3)	0,23126 (16)	0,0306 (8)
C2	0,4472 (3)	1,1258 (3)	0,22378 (17)	0,0375 (8)
H2	0,4056	1,1865	0,1905	0,045*
C3	0,5244 (3)	1,1584 (3)	0,26348 (19)	0,0482 (10)
H3	0,5370	1,2413	0,2570	0,058*
C4	0,5845 (3)	1,0716 (3)	0,3132 (2)	0,0586 (11)
H4	0,6365	1,0946	0,3417	0,070*
C5	0,5680 (3)	0,9524 (3)	0,32066 (19)	0,0493 (10)
H5	0,6106	0,8933	0,3542	0,059*
C6	0,4904 (3)	0,9142 (3)	0,28055 (16)	0,0319 (8)
N6	0,1044 (2)	0,9608 (2)	0,15424 (12)	0,0300 (6)
C7	0,4752 (3)	0,7847 (3)	0,29205 (15)	0,0306 (8)
N7	0,3106 (2)	0,8655 (2)	0,08585 (13)	0,0317 (6)
C8	0,5608 (3)	0,6920 (3)	0,33328 (16)	0,0393 (9)
H8A	0,6414	0,7267	0,3283	0,047*
H8B	0,5733	0,6219	0,3119	0,047*
N8	0,1342 (2)	0,8981 (2)	0,29689 (13)	0,0334 (6)
C9	0,5118 (3)	0,6492 (3)	0,41360 (17)	0,0584 (11)
H9A	0,4297	0,6194	0,4188	0,088*
H9B	0,5074	0,7165	0,4361	0,088*
H9C	0,5668	0,5842	0,4375	0,088*

N9	-0,0545 (3)	1,2032 (3)	0,17883 (16)	0,0528 (8)
C10	-0,0055 (3)	0,9256 (3)	0,20807 (15)	0,0337 (8)
H10A	-0,0256	0,8429	0,2097	0,040*
H10B	-0,0765	0,9809	0,1935	0,040*
C11	0,0186 (3)	0,9308 (3)	0,28206 (16)	0,0322 (8)
C12	-0,0716 (3)	0,9633 (3)	0,33174 (18)	0,0454 (9)
H12	-0,1519	0,9879	0,3194	0,054*
C13	-0,0439 (4)	0,9597 (3)	0,39999 (19)	0,0502 (10)
H13	-0,1052	0,9807	0,4354	0,060*
C14	0,0730 (4)	0,9255 (3)	0,41568 (17)	0,0441 (9)
H14	0,0939	0,9215	0,4623	0,053*
C15	0,1596 (3)	0,8969 (3)	0,36294 (17)	0,0373 (8)
H15	0,2412	0,8754	0,3737	0,045*
C16	0,1280 (3)	1,0920 (3)	0,14056 (17)	0,0372 (8)
H16A	0,1958	1,1121	0,1003	0,045*
H16B	0,1561	1,1043	0,1843	0,045*
C17	0,0195 (3)	1,1793 (3)	0,12200 (18)	0,0404 (9)
C18	0,0020 (4)	1,2340 (3)	0,0517 (2)	0,0607 (11)
H18	0,0555	1,2149	0,0125	0,073*
C19	-0,0951 (5)	1,3170 (4)	0,0393 (3)	0,0900 (16)
H19	-0,1088	1,3564	-0,0090	0,108*
C20	-0,1702 (4)	1,3427 (4)	0,0951 (3)	0,0876 (16)
H20	-0,2372	1,4003	0,0870	0,105*
C21	-0,1484 (4)	1,2841 (4)	0,1641 (3)	0,0666 (12)
H21	-0,2027	1,3016	0,2036	0,080*
C22	0,0962 (3)	0,9274 (3)	0,08655 (15)	0,0354 (8)
H22A	0,0451	0,9896	0,0561	0,043*
H22B	0,0562	0,8498	0,0981	0,043*
C23	0,2220 (3)	0,9158 (3)	0,04499 (16)	0,0327 (8)
C24	0,2455 (3)	0,9514 (3)	-0,02983 (17)	0,0469 (9)
H24	0,1819	0,9890	-0,0577	0,056*
C25	0,3612 (3)	0,9320 (3)	-0,06356 (19)	0,0515 (10)
H25	0,3784	0,9550	-0,1150	0,062*
C26	0,4513 (3)	0,8791 (3)	-0,02219 (19)	0,0459 (9)
H26	0,5320	0,8642	-0,0443	0,055*
C27	0,4232 (3)	0,8478 (3)	0,05207 (18)	0,0393 (8)
H27	0,4864	0,8121	0,0806	0,047*
C28	-0,0372 (3)	0,5331 (3)	0,27270 (17)	0,0423 (9)
H28A	-0,1037	0,4779	0,2782	0,051*
H28B	-0,0547	0,6073	0,2350	0,051*

C29	-0,0362 (3)	0,5647 (3)	0,34361 (17)	0,0349 (8)
C30	-0,1425 (3)	0,5795 (3)	0,38778 (19)	0,0441 (9)
H30	-0,2188	0,5606	0,3775	0,053*
C31	-0,1370 (4)	0,6224 (3)	0,44744 (19)	0,0514 (10)
H31	-0,2100	0,6365	0,4777	0,062*
C32	-0,0249 (4)	0,6447 (3)	0,46268 (18)	0,0477 (10)
H32	-0,0189	0,6747	0,5033	0,057*
C33	0,0782 (3)	0,6223 (3)	0,41768 (17)	0,0395 (9)
H33	0,1560	0,6342	0,4293	0,047*
C34	0,0924 (3)	0,3454 (3)	0,29019 (19)	0,0485 (10)
H34A	0,0140	0,3237	0,3217	0,058*
H34B	0,1054	0,2950	0,2551	0,058*
C35	0,1942 (3)	0,3154 (3)	0,33622 (17)	0,0359 (8)
C36	0,2090 (4)	0,2011 (3)	0,3808 (2)	0,0523 (10)
H36	0,1519	0,1422	0,3842	0,063*
C37	0,3062 (4)	0,1722 (3)	0,4203 (2)	0,0588 (11)
H37	0,3172	0,0936	0,4510	0,071*
C38	0,3874 (3)	0,2590 (3)	0,41461 (18)	0,0475 (9)
H38	0,4563	0,2407	0,4406	0,057*
C39	0,3676 (3)	0,3724 (3)	0,37096 (16)	0,0378 (8)
H39	0,4229	0,4327	0,3677	0,045*
C40	0,0950 (3)	0,4887 (3)	0,16937 (16)	0,0427 (9)
H40A	0,0692	0,5721	0,1446	0,051*
H40B	0,0411	0,4332	0,1587	0,051*
C41	0,2255 (3)	0,4616 (3)	0,14070 (17)	0,0388 (9)
C42	0,2579 (4)	0,4110 (3)	0,08264 (18)	0,0478 (10)
H42	0,1966	0,3882	0,0599	0,057*
C43	0,3796 (4)	0,3944 (3)	0,0584 (2)	0,0574 (11)
H43	0,4038	0,3604	0,0183	0,069*
C44	0,4669 (4)	0,4272 (3)	0,0927 (2)	0,0598 (11)
H44	0,5518	0,4158	0,0768	0,072*
C45	0,4291 (3)	0,4767 (3)	0,15023 (19)	0,0495 (10)
H45	0,4892	0,4997	0,1737	0,059*
Cl1	0,7512 (5)	0,2593 (3)	0,4223 (3)	0,0293 (13)
O4	0,6999 (18)	0,1478 (17)	0,4595 (10)	0,097 (7)
O6	0,7127 (9)	0,3104 (7)	0,3583 (5)	0,096 (4)
O5	0,7224 (8)	0,3290 (6)	0,4741 (4)	0,095 (4)
O7	0,8826 (8)	0,2397 (9)	0,4166 (5)	0,081 (3)
Cl1'	0,7468 (12)	0,2571 (11)	0,4241 (7)	0,094 (4)
O4'	0,697 (2)	0,142 (2)	0,4597 (12)	0,058 (8)

O5'	0,8503 (14)	0,2898 (11)	0,4441 (8)	0,091 (7)
O6'	0,6552 (8)	0,3584 (8)	0,4137 (8)	0,090 (6)
O7'	0,7871 (14)	0,2481 (14)	0,3486 (7)	0,101 (5)
Cl2	0,7488 (7)	0,6989 (7)	0,1218 (3)	0,0848 (19)
O8	0,7135 (11)	0,7165 (12)	0,0569 (6)	0,112 (4)
O9	0,8666 (5)	0,7278 (8)	0,1224 (3)	0,070 (3)
O10	0,6642 (6)	0,7674 (6)	0,1608 (3)	0,093 (3)
O11	0,7185 (13)	0,5988 (11)	0,1486 (8)	0,232 (8)
Cl2'	0,7481 (9)	0,7002 (8)	0,1234 (4)	0,021 (2)
O8'	0,720 (2)	0,7751 (14)	0,0407 (14)	0,057 (4)
O9'	0,860 (2)	0,636 (3)	0,1023 (11)	0,192 (14)
O10'	0,777 (4)	0,7755 (14)	0,1571 (13)	0,210 (18)
O11'	0,7219 (10)	0,5664 (10)	0,1811 (7)	0,051 (4)

Tabela A.V.2 – Comprimentos de ligação (Å) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Mn1—O2	1,8976 (19)	C18—H18	0,950
Mn1—Mn2	3,1230 (6)	C18—C19	1,374 (5)
Mn1—N2	2,168 (2)	C19—H19	0,950
Mn1—O3	1,7868 (19)	C19—C20	1,338 (6)
Mn1—N3	2,259 (3)	C20—H20	0,950
Mn1—N4	2,264 (3)	C20—C21	1,369 (6)
Mn1—N5	2,074 (2)	C21—H21	0,950
N1—O2	1,378 (3)	C22—H22A	0,990
N1—Mn2	2,032 (2)	C22—H22B	0,990
N1—C7	1,302 (3)	C22—C23	1,509 (4)
O1—Mn2	1,8700 (19)	C23—C24	1,382 (4)
O1—C1	1,323 (3)	C24—H24	0,950
Mn2—O3	1,8196 (18)	C24—C25	1,371 (4)
Mn2—N6	2,250 (2)	C25—H25	0,950
Mn2—N7	2,218 (2)	C25—C26	1,366 (4)
Mn2—N8	2,281 (3)	C26—H26	0,950
N2—C28	1,474 (4)	C26—C27	1,375 (4)
N2—C34	1,500 (4)	C27—H27	0,950
N2—C40	1,488 (4)	C28—H28A	0,990
N3—C29	1,342 (4)	C28—H28B	0,990
N3—C33	1,340 (4)	C28—C29	1,509 (4)
N4—C41	1,343 (4)	C29—C30	1,369 (4)
N4—C45	1,341 (4)	C30—H30	0,950

N5—C35	1,340 (4)	C30—C31	1,379 (5)
N5—C39	1,351 (4)	C31—H31	0,950
C1—C2	1,411 (4)	C31—C32	1,374 (5)
C1—C6	1,408 (4)	C32—H32	0,950
C2—H2	0,950	C32—C33	1,373 (4)
C2—C3	1,364 (4)	C33—H33	0,950
C3—H3	0,950	C34—H34A	0,990
C3—C4	1,386 (5)	C34—H34B	0,990
C4—H4	0,950	C34—C35	1,496 (4)
C4—C5	1,369 (4)	C35—C36	1,379 (4)
C5—H5	0,950	C36—H36	0,950
C5—C6	1,405 (4)	C36—C37	1,374 (5)
C6—C7	1,470 (4)	C37—H37	0,950
N6—C10	1,484 (3)	C37—C38	1,375 (5)
N6—C16	1,505 (4)	C38—H38	0,950
N6—C22	1,473 (3)	C38—C39	1,373 (4)
C7—C8	1,502 (4)	C39—H39	0,950
N7—C23	1,341 (4)	C40—H40A	0,990
N7—C27	1,338 (4)	C40—H40B	0,990
C8—H8A	0,990	C40—C41	1,500 (4)
C8—H8B	0,990	C41—C42	1,383 (4)
C8—C9	1,526 (4)	C42—H42	0,950
N8—C11	1,348 (4)	C42—C43	1,369 (5)
N8—C15	1,342 (4)	C43—H43	0,950
C9—H9A	0,980	C43—C44	1,378 (5)
C9—H9B	0,980	C44—H44	0,950
C9—H9C	0,980	C44—C45	1,374 (5)
N9—C17	1,341 (4)	C45—H45	0,950
N9—C21	1,340 (4)	Cl1—O4	1,416 (19)
C10—H10A	0,990	Cl1—O6	1,332 (9)
C10—H10B	0,990	Cl1—O5	1,426 (9)
C10—C11	1,508 (4)	Cl1—O7	1,440 (11)
C11—C12	1,374 (4)	Cl1'—O4'	1,44 (3)
C12—H12	0,950	Cl1'—O5'	1,373 (17)
C12—C13	1,385 (4)	Cl1'—O6'	1,465 (12)
C13—H13	0,950	Cl1'—O7'	1,485 (14)
C13—C14	1,369 (5)	Cl2—O8	1,324 (12)
C14—H14	0,950	Cl2—O9	1,374 (9)
C14—C15	1,374 (4)	Cl2—O10	1,427 (8)
C15—H15	0,950	Cl2—O11	1,188 (11)

C16—H16A	0,990	Cl2'—O8'	1,66 (2)
C16—H16B	0,990	Cl2'—O9'	1,44 (2)
C16—C17	1,514 (4)	Cl2'—O10'	1,30 (2)
C17—C18	1,369 (4)	Cl2'—O11'	1,665 (12)

Tabela A.V.3 – Ângulos das ligações (°) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$.

O2—Mn1—Mn2	65,21 (6)	N6—C16—H16A	108,4
O2—Mn1—N2	169,82 (9)	N6—C16—H16B	108,4
O2—Mn1—O3	95,34 (8)	N6—C16—C17	115,6 (2)
O2—Mn1—N3	108,68 (9)	H16A—C16—H16B	107,4
O2—Mn1—N4	99,11 (10)	H16A—C16—C17	108,4
O2—Mn1—N5	89,21 (9)	H16B—C16—C17	108,4
Mn2—Mn1—N2	124,04 (7)	N9—C17—C16	115,5 (3)
Mn2—Mn1—O3	30,31 (6)	N9—C17—C18	122,6 (3)
Mn2—Mn1—N3	97,56 (6)	C16—C17—C18	121,9 (3)
Mn2—Mn1—N4	102,13 (6)	C17—C18—H18	120,8
Mn2—Mn1—N5	154,14 (7)	C17—C18—C19	118,4 (4)
N2—Mn1—O3	93,75 (9)	H18—C18—C19	120,8
N2—Mn1—N3	75,65 (9)	C18—C19—H19	119,9
N2—Mn1—N4	75,50 (10)	C18—C19—C20	120,2 (5)
N2—Mn1—N5	81,76 (10)	H19—C19—C20	119,9
O3—Mn1—N3	91,31 (9)	C19—C20—H20	120,7
O3—Mn1—N4	94,89 (9)	C19—C20—C21	118,6 (5)
O3—Mn1—N5	175,42 (9)	H20—C20—C21	120,7
N3—Mn1—N4	150,81 (9)	N9—C21—C20	123,3 (4)
N3—Mn1—N5	86,72 (9)	N9—C21—H21	118,3
N4—Mn1—N5	84,88 (9)	C20—C21—H21	118,3
O2—N1—Mn2	114,88 (16)	N6—C22—H22A	109,5
O2—N1—C7	114,8 (2)	N6—C22—H22B	109,5
Mn2—N1—C7	130,1 (2)	N6—C22—C23	110,9 (2)
Mn2—O1—C1	129,32 (18)	H22A—C22—H22B	108,0
Mn1—O2—N1	116,99 (15)	H22A—C22—C23	109,5
Mn1—Mn2—N1	61,73 (7)	H22B—C22—C23	109,5
Mn1—Mn2—O1	149,19 (6)	N7—C23—C22	115,2 (3)
Mn1—Mn2—O3	29,71 (6)	N7—C23—C24	121,6 (3)
Mn1—Mn2—N6	118,25 (6)	C22—C23—C24	123,2 (3)
Mn1—Mn2—N7	104,13 (6)	C23—C24—H24	120,2
Mn1—Mn2—N8	93,64 (6)	C23—C24—C25	119,5 (3)
N1—Mn2—O1	87,75 (9)	H24—C24—C25	120,2

N1—Mn2—O3	91,43 (9)	C24—C25—H25	120,5
N1—Mn2—N6	167,31 (10)	C24—C25—C26	119,1 (3)
N1—Mn2—N7	116,77 (10)	H25—C25—C26	120,5
N1—Mn2—N8	93,69 (10)	C25—C26—H26	120,6
O1—Mn2—O3	175,07 (10)	C25—C26—C27	118,8 (3)
O1—Mn2—N6	92,43 (9)	H26—C26—C27	120,6
O1—Mn2—N7	85,11 (9)	N7—C27—C26	122,9 (3)
O1—Mn2—N8	92,38 (9)	N7—C27—H27	118,6
O3—Mn2—N6	89,44 (8)	C26—C27—H27	118,6
O3—Mn2—N7	90,92 (9)	N2—C28—H28A	109,2
O3—Mn2—N8	92,53 (9)	N2—C28—H28B	109,2
N6—Mn2—N7	75,87 (9)	N2—C28—C29	112,0 (2)
N6—Mn2—N8	73,62 (9)	H28A—C28—H28B	107,9
N7—Mn2—N8	149,25 (9)	H28A—C28—C29	109,2
Mn1—N2—C28	108,20 (18)	H28B—C28—C29	109,2
Mn1—N2—C34	109,00 (18)	N3—C29—C28	115,8 (3)
Mn1—N2—C40	106,44 (18)	N3—C29—C30	122,5 (3)
C28—N2—C34	111,4 (2)	C28—C29—C30	121,6 (3)
C28—N2—C40	110,1 (2)	C29—C30—H30	120,6
C34—N2—C40	111,5 (3)	C29—C30—C31	118,9 (3)
Mn1—O3—Mn2	119,98 (10)	H30—C30—C31	120,6
Mn1—N3—C29	113,2 (2)	C30—C31—H31	120,3
Mn1—N3—C33	128,5 (2)	C30—C31—C32	119,4 (4)
C29—N3—C33	117,8 (3)	H31—C31—C32	120,3
Mn1—N4—C41	113,3 (2)	C31—C32—H32	120,9
Mn1—N4—C45	128,2 (2)	C31—C32—C33	118,3 (3)
C41—N4—C45	118,6 (3)	H32—C32—C33	120,9
Mn1—N5—C35	115,5 (2)	N3—C33—C32	123,1 (3)
Mn1—N5—C39	125,3 (2)	N3—C33—H33	118,4
C35—N5—C39	119,2 (3)	C32—C33—H33	118,4
O1—C1—C2	117,3 (3)	N2—C34—H34A	108,6
O1—C1—C6	123,6 (3)	N2—C34—H34B	108,6
C2—C1—C6	119,0 (3)	N2—C34—C35	114,6 (3)
C1—C2—H2	119,5	H34A—C34—H34B	107,6
C1—C2—C3	121,1 (3)	H34A—C34—C35	108,6
H2—C2—C3	119,5	H34B—C34—C35	108,6
C2—C3—H3	119,7	N5—C35—C34	118,9 (3)
C2—C3—C4	120,5 (3)	N5—C35—C36	120,9 (3)
H3—C3—C4	119,7	C34—C35—C36	120,2 (3)
C3—C4—H4	120,4	C35—C36—H36	120,0

C3—C4—C5	119,2 (3)	C35—C36—C37	120,0 (3)
H4—C4—C5	120,4	H36—C36—C37	120,0
C4—C5—H5	118,8	C36—C37—H37	120,5
C4—C5—C6	122,5 (3)	C36—C37—C38	118,9 (3)
H5—C5—C6	118,8	H37—C37—C38	120,5
C1—C6—C5	117,7 (3)	C37—C38—H38	120,4
C1—C6—C7	122,6 (3)	C37—C38—C39	119,1 (3)
C5—C6—C7	119,7 (3)	H38—C38—C39	120,4
Mn2—N6—C10	104,87 (16)	N5—C39—C38	121,8 (3)
Mn2—N6—C16	109,86 (17)	N5—C39—H39	119,1
Mn2—N6—C22	106,46 (18)	C38—C39—H39	119,1
C10—N6—C16	112,2 (2)	N2—C40—H40A	109,4
C10—N6—C22	111,1 (2)	N2—C40—H40B	109,4
C16—N6—C22	111,9 (2)	N2—C40—C41	111,1 (3)
N1—C7—C6	119,7 (3)	H40A—C40—H40B	108,0
N1—C7—C8	119,3 (3)	H40A—C40—C41	109,4
C6—C7—C8	120,9 (3)	H40B—C40—C41	109,4
Mn2—N7—C23	115,3 (2)	N4—C41—C40	114,8 (3)
Mn2—N7—C27	125,9 (2)	N4—C41—C42	121,8 (3)
C23—N7—C27	118,1 (3)	C40—C41—C42	123,3 (3)
C7—C8—H8A	109,2	C41—C42—H42	120,5
C7—C8—H8B	109,2	C41—C42—C43	119,1 (4)
C7—C8—C9	112,3 (3)	H42—C42—C43	120,5
H8A—C8—H8B	107,9	C42—C43—H43	120,3
H8A—C8—C9	109,2	C42—C43—C44	119,4 (4)
H8B—C8—C9	109,2	H43—C43—C44	120,3
Mn2—N8—C11	113,6 (2)	C43—C44—H44	120,5
Mn2—N8—C15	128,5 (2)	C43—C44—C45	118,9 (4)
C11—N8—C15	117,8 (3)	H44—C44—C45	120,5
C8—C9—H9A	109,5	N4—C45—C44	122,2 (4)
C8—C9—H9B	109,5	N4—C45—H45	118,9
C8—C9—H9C	109,5	C44—C45—H45	118,9
H9A—C9—H9B	109,5	O4—C11—O6	114,7 (10)
H9A—C9—H9C	109,5	O4—C11—O5	102,8 (8)
H9B—C9—H9C	109,5	O4—C11—O7	107,3 (10)
C17—N9—C21	116,9 (3)	O6—C11—O5	114,4 (5)
N6—C10—H10A	109,7	O6—C11—O7	112,4 (6)
N6—C10—H10B	109,7	O5—C11—O7	104,1 (5)
N6—C10—C11	110,0 (2)	O4'—C11'—O5'	120,5 (15)
H10A—C10—H10B	108,2	O4'—C11'—O6'	114,4 (13)

H10A—C10—C11	109,7	O4'—C11'—O7'	103,4 (12)
H10B—C10—C11	109,7	O5'—C11'—O6'	110,3 (12)
N8—C11—C10	115,3 (3)	O5'—C11'—O7'	103,3 (12)
N8—C11—C12	122,2 (3)	O6'—C11'—O7'	102,2 (13)
C10—C11—C12	122,5 (3)	O8—C12—O9	115,9 (8)
C11—C12—H12	120,5	O8—C12—O10	107,1 (8)
C11—C12—C13	119,1 (3)	O8—C12—O11	99,9 (12)
H12—C12—C13	120,5	O9—C12—O10	109,8 (7)
C12—C13—H13	120,5	O9—C12—O11	120,1 (10)
C12—C13—C14	119,0 (3)	O10—C12—O11	102,5 (10)
H13—C13—C14	120,5	O8'—C12'—O9'	97,3 (12)
C13—C14—H14	120,5	O8'—C12'—O10'	109,2 (11)
C13—C14—C15	118,9 (3)	O8'—C12'—O11'	138,5 (11)
H14—C14—C15	120,5	O9'—C12'—O10'	107,2 (16)
N8—C15—C14	122,9 (3)	O9'—C12'—O11'	81,8 (12)
N8—C15—H15	118,5	O10'—C12'—O11'	110,5 (10)
C14—C15—H15	118,5		

Tabela A.V.4 – Parâmetros de deslocamentos anisotrópicos (Å^2) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Et-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mn1	0,0324 (3)	0,0260 (3)	0,0371 (3)	-0,0061 (2)	-0,0080 (2)	-0,0057 (2)
N1	0,0320 (16)	0,0241 (15)	0,0354 (15)	-0,0053 (13)	-0,0095 (12)	-0,0036 (12)
O1	0,0444 (14)	0,0330 (13)	0,0427 (14)	-0,0120 (11)	-0,0186 (11)	-0,0020 (10)
O2	0,0381 (14)	0,0232 (13)	0,0537 (14)	-0,0070 (11)	-0,0180 (11)	-0,0012 (11)
Mn2	0,0297 (3)	0,0263 (3)	0,0322 (3)	-0,0039 (2)	-0,0104 (2)	-0,0049 (2)
N2	0,0334 (17)	0,0360 (17)	0,0391 (17)	-0,0091 (14)	-0,0047 (13)	-0,0119 (13)
O3	0,0312 (13)	0,0291 (12)	0,0382 (12)	-0,0062 (10)	-0,0111 (10)	-0,0055 (10)
N3	0,0336 (17)	0,0327 (16)	0,0368 (17)	-0,0059 (13)	-0,0054 (13)	-0,0055 (13)
N4	0,0366 (18)	0,0342 (17)	0,0411 (17)	-0,0069 (14)	-0,0012 (14)	-0,0059 (13)
N5	0,0348 (17)	0,0275 (15)	0,0342 (16)	-0,0044 (13)	0,0005 (13)	-0,0099 (12)
C1	0,0239 (19)	0,035 (2)	0,0326 (19)	-0,0080 (16)	0,0015 (15)	-0,0088 (16)
C2	0,039 (2)	0,033 (2)	0,040 (2)	-0,0090 (17)	-0,0010 (16)	-0,0097 (16)
C3	0,049 (2)	0,039 (2)	0,062 (3)	-0,0089 (19)	-0,001 (2)	-0,022 (2)
C4	0,063 (3)	0,051 (3)	0,077 (3)	-0,010 (2)	-0,032 (2)	-0,028 (2)
C5	0,050 (2)	0,044 (2)	0,062 (2)	-0,0027 (19)	-0,0273 (19)	-0,0168 (19)
C6	0,0298 (19)	0,033 (2)	0,0356 (19)	-0,0052 (16)	-0,0074 (15)	-0,0114 (16)
N6	0,0291 (16)	0,0328 (16)	0,0287 (15)	-0,0033 (13)	-0,0028 (12)	-0,0088 (12)
C7	0,0300 (19)	0,032 (2)	0,0315 (18)	-0,0055 (16)	-0,0079 (15)	-0,0083 (15)

N7	0,0276 (16)	0,0285 (15)	0,0391 (16)	-0,0006 (13)	-0,0054 (13)	-0,0085 (13)
C8	0,032 (2)	0,039 (2)	0,048 (2)	-0,0019 (17)	-0,0155 (17)	-0,0071 (17)
N8	0,0399 (18)	0,0282 (15)	0,0314 (16)	-0,0014 (13)	-0,0068 (13)	-0,0057 (12)
C9	0,063 (3)	0,069 (3)	0,041 (2)	-0,002 (2)	-0,021 (2)	-0,003 (2)
N9	0,051 (2)	0,047 (2)	0,059 (2)	0,0030 (17)	-0,0005 (17)	-0,0178 (16)
C10	0,030 (2)	0,035 (2)	0,0348 (19)	-0,0007 (16)	-0,0045 (15)	-0,0072 (15)
C11	0,038 (2)	0,0236 (18)	0,0327 (19)	-0,0044 (16)	-0,0002 (16)	-0,0052 (15)
C12	0,045 (2)	0,042 (2)	0,045 (2)	-0,0031 (18)	0,0045 (18)	-0,0111 (18)
C13	0,069 (3)	0,040 (2)	0,039 (2)	-0,007 (2)	0,013 (2)	-0,0154 (18)
C14	0,076 (3)	0,031 (2)	0,027 (2)	-0,010 (2)	-0,006 (2)	-0,0086 (16)
C15	0,054 (2)	0,0242 (19)	0,035 (2)	-0,0069 (17)	-0,0113 (18)	-0,0055 (16)
C16	0,037 (2)	0,037 (2)	0,0355 (19)	-0,0032 (17)	-0,0046 (16)	-0,0052 (16)
C17	0,037 (2)	0,039 (2)	0,044 (2)	-0,0042 (18)	-0,0086 (18)	-0,0057 (18)
C18	0,067 (3)	0,058 (3)	0,050 (3)	0,014 (2)	-0,017 (2)	-0,003 (2)
C19	0,099 (4)	0,082 (4)	0,084 (4)	0,029 (3)	-0,041 (3)	-0,008 (3)
C20	0,065 (4)	0,072 (3)	0,131 (5)	0,026 (3)	-0,052 (4)	-0,023 (4)
C21	0,040 (3)	0,054 (3)	0,105 (4)	0,006 (2)	0,005 (2)	-0,030 (3)
C22	0,029 (2)	0,049 (2)	0,0294 (18)	0,0027 (17)	-0,0074 (15)	-0,0118 (16)
C23	0,031 (2)	0,034 (2)	0,033 (2)	-0,0017 (16)	-0,0051 (16)	-0,0095 (16)
C24	0,044 (2)	0,063 (3)	0,031 (2)	0,002 (2)	-0,0075 (17)	-0,0088 (18)
C25	0,050 (3)	0,064 (3)	0,037 (2)	-0,001 (2)	0,0071 (19)	-0,0149 (19)
C26	0,038 (2)	0,045 (2)	0,054 (3)	-0,0015 (19)	0,0090 (19)	-0,0202 (19)
C27	0,031 (2)	0,035 (2)	0,052 (2)	0,0034 (17)	-0,0081 (17)	-0,0122 (17)
C28	0,030 (2)	0,050 (2)	0,048 (2)	-0,0097 (18)	-0,0064 (16)	-0,0115 (18)
C29	0,035 (2)	0,0298 (19)	0,037 (2)	-0,0026 (17)	-0,0041 (17)	-0,0034 (16)
C30	0,036 (2)	0,037 (2)	0,054 (2)	0,0003 (18)	-0,0033 (18)	-0,0048 (18)
C31	0,056 (3)	0,040 (2)	0,049 (2)	0,007 (2)	0,011 (2)	-0,0091 (19)
C32	0,071 (3)	0,031 (2)	0,039 (2)	0,000 (2)	-0,005 (2)	-0,0066 (17)
C33	0,053 (2)	0,027 (2)	0,037 (2)	-0,0058 (18)	-0,0118 (18)	-0,0029 (17)
C34	0,054 (3)	0,036 (2)	0,057 (2)	-0,0184 (19)	-0,0085 (19)	-0,0087 (18)
C35	0,038 (2)	0,029 (2)	0,039 (2)	-0,0063 (17)	0,0029 (16)	-0,0084 (16)
C36	0,059 (3)	0,025 (2)	0,065 (3)	-0,0099 (19)	-0,001 (2)	0,0004 (19)
C37	0,067 (3)	0,032 (2)	0,063 (3)	0,004 (2)	-0,001 (2)	0,0075 (19)
C38	0,044 (2)	0,044 (2)	0,048 (2)	0,006 (2)	-0,0036 (18)	-0,0048 (19)
C39	0,039 (2)	0,034 (2)	0,038 (2)	-0,0023 (17)	-0,0062 (17)	-0,0052 (17)
C40	0,047 (2)	0,046 (2)	0,041 (2)	-0,0118 (18)	-0,0086 (17)	-0,0168 (17)
C41	0,049 (2)	0,0278 (19)	0,036 (2)	-0,0096 (18)	-0,0022 (18)	-0,0030 (16)
C42	0,070 (3)	0,033 (2)	0,040 (2)	-0,009 (2)	-0,005 (2)	-0,0083 (17)
C43	0,084 (3)	0,040 (2)	0,040 (2)	0,005 (2)	0,009 (2)	-0,0078 (18)
C44	0,056 (3)	0,055 (3)	0,053 (3)	0,008 (2)	0,012 (2)	-0,003 (2)

C45	0,047 (3)	0,043 (2)	0,051 (2)	-0,003 (2)	-0,0016 (19)	-0,0006 (19)
CI1	0,032 (3)	0,021 (2)	0,032 (2)	-0,0103 (18)	0,0083 (19)	-0,0071 (17)
O4	0,103 (13)	0,055 (9)	0,115 (12)	-0,055 (9)	-0,029 (9)	0,034 (8)
O6	0,126 (10)	0,091 (6)	0,069 (6)	-0,034 (6)	-0,061 (6)	0,017 (5)
O5	0,109 (7)	0,094 (5)	0,094 (6)	-0,024 (5)	0,028 (5)	-0,062 (4)
O7	0,064 (5)	0,080 (6)	0,085 (5)	-0,014 (4)	0,014 (4)	-0,004 (4)
CI1'	0,079 (8)	0,126 (9)	0,092 (9)	-0,029 (7)	-0,032 (6)	-0,033 (7)
O4'	0,056 (14)	0,063 (15)	0,058 (12)	-0,013 (11)	-0,010 (10)	-0,018 (12)
O5'	0,101 (13)	0,068 (8)	0,117 (12)	-0,037 (8)	-0,080 (11)	0,000 (6)
O6'	0,047 (6)	0,051 (5)	0,143 (14)	0,010 (4)	0,015 (6)	0,008 (6)
O7'	0,119 (11)	0,113 (10)	0,078 (7)	-0,055 (8)	0,049 (7)	-0,058 (7)
CI2	0,061 (2)	0,093 (3)	0,117 (3)	0,0131 (16)	-0,0358 (19)	-0,047 (2)
O8	0,066 (5)	0,213 (12)	0,076 (7)	0,034 (8)	-0,046 (5)	-0,065 (8)
O9	0,034 (3)	0,122 (7)	0,057 (3)	-0,023 (3)	-0,017 (2)	-0,016 (3)
O10	0,086 (5)	0,133 (5)	0,048 (3)	0,055 (4)	0,004 (3)	-0,030 (3)
O11	0,343 (16)	0,134 (9)	0,215 (14)	-0,147 (10)	-0,095 (11)	0,037 (8)
CI2'	0,020 (2)	0,022 (2)	0,022 (2)	0,0000 (10)	-0,0028 (10)	-0,0062 (11)
O8'	0,057 (8)	0,059 (8)	0,054 (9)	0,013 (7)	-0,025 (6)	-0,007 (7)
O9'	0,165 (18)	0,21 (2)	0,104 (13)	0,138 (18)	0,044 (12)	0,046 (14)
O10'	0,46 (5)	0,052 (10)	0,17 (2)	-0,06 (2)	-0,21 (3)	0,003 (10)
O11'	0,045 (7)	0,012 (5)	0,080 (8)	0,002 (5)	-0,013 (5)	0,014 (5)

Anexo VI – Dados cristalográficos complementares do sistema [Mn₂O(Ph-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂

Tabela A.VI.1 – Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes (Å²) para o composto [Mn₂O(Ph-sao)(tpa)₂](ClO₄)₂·0,5MeOH.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
Mn1	0,08718 (3)	0,649441 (15)	0,255162 (17)	0,02226 (9)
N1	0,26899 (15)	0,56841 (8)	0,23869 (9)	0,0226 (4)
O1	0,49484 (14)	0,58462 (7)	0,29788 (8)	0,0300 (4)
O2	0,15262 (13)	0,58358 (7)	0,21511 (8)	0,0283 (4)
Mn2	0,35615 (3)	0,627924 (15)	0,302766 (17)	0,02191 (9)
N2	−0,01648 (16)	0,71902 (8)	0,29297 (10)	0,0260 (4)
O3	0,22069 (13)	0,66927 (7)	0,30779 (8)	0,0259 (4)
N3	0,00818 (17)	0,60771 (9)	0,34392 (10)	0,0301 (5)
N4	0,09587 (17)	0,72444 (9)	0,18104 (10)	0,0306 (5)
N5	−0,07490 (16)	0,62657 (8)	0,20289 (9)	0,0240 (4)
C1	0,5137 (2)	0,53235 (10)	0,27167 (11)	0,0228 (5)
C2	0,6286 (2)	0,50880 (11)	0,28566 (12)	0,0283 (5)
H2	0,6869	0,5296	0,3153	0,034*
C3	0,6581 (2)	0,45650 (11)	0,25745 (13)	0,0325 (6)
H3	0,7366	0,4417	0,2673	0,039*
C4	0,5744 (2)	0,42512 (11)	0,21474 (14)	0,0373 (6)
H4	0,5953	0,3892	0,1947	0,045*
C5	0,4609 (2)	0,44637 (11)	0,20167 (13)	0,0313 (6)
H5	0,4032	0,4242	0,1732	0,038*
C6	0,4275 (2)	0,50006 (10)	0,22926 (11)	0,0231 (5)
N6	0,45294 (16)	0,69854 (8)	0,36493 (9)	0,0222 (4)
C7	0,3050 (2)	0,52024 (10)	0,21206 (11)	0,0220 (5)
N7	0,41067 (16)	0,68961 (9)	0,22369 (9)	0,0251 (4)
C8	0,2174 (2)	0,48776 (10)	0,16251 (11)	0,0227 (5)
N8	0,36028 (17)	0,59737 (9)	0,40970 (10)	0,0277 (4)
C9	0,1278 (2)	0,45453 (10)	0,18571 (12)	0,0264 (5)
H9	0,1269	0,4486	0,2335	0,032*
N9	0,68840 (17)	0,77868 (9)	0,38099 (10)	0,0289 (5)
C10	0,1306 (2)	0,47084 (11)	0,04623 (12)	0,0341 (6)
H10	0,1316	0,4762	−0,0016	0,041*
C11	0,0410 (2)	0,43830 (11)	0,06931 (13)	0,0349 (6)

H11	-0,0196	0,4216	0,0374	0,042*
C12	0,0400 (2)	0,43013 (11)	0,13885 (13)	0,0318 (6)
H12	-0,0214	0,4076	0,1547	0,038*
C13	0,2192 (2)	0,49577 (11)	0,09283 (12)	0,0293 (5)
H13	0,2807	0,5182	0,0769	0,035*
C14	0,3952 (2)	0,70138 (11)	0,42859 (11)	0,0275 (5)
H14A	0,3162	0,7199	0,4184	0,033*
H14B	0,4437	0,7257	0,4634	0,033*
C15	0,3822 (2)	0,64021 (11)	0,45649 (12)	0,0276 (5)
C16	0,3905 (2)	0,62842 (13)	0,52604 (13)	0,0398 (7)
H16	0,4046	0,6594	0,5586	0,048*
C17	0,3779 (3)	0,57132 (14)	0,54763 (15)	0,0497 (8)
H17	0,3845	0,5624	0,5952	0,060*
C18	0,3559 (3)	0,52742 (13)	0,49940 (15)	0,0452 (7)
H18	0,3462	0,4878	0,5131	0,054*
C19	0,3481 (2)	0,54196 (12)	0,43086 (14)	0,0368 (6)
H19	0,3335	0,5117	0,3975	0,044*
C20	0,58271 (19)	0,68599 (10)	0,38061 (11)	0,0232 (5)
H20A	0,6150	0,6789	0,3369	0,028*
H20B	0,5932	0,6493	0,4079	0,028*
C21	0,6539 (2)	0,73420 (10)	0,41926 (11)	0,0239 (5)
C22	0,6824 (2)	0,73210 (11)	0,48968 (12)	0,0302 (5)
H22	0,6582	0,6996	0,5150	0,036*
C23	0,7461 (3)	0,77764 (12)	0,52305 (13)	0,0398 (7)
H23	0,7670	0,7769	0,5714	0,048*
C24	0,7789 (3)	0,82422 (12)	0,48487 (14)	0,0421 (7)
H24	0,8213	0,8566	0,5065	0,050*
C25	0,7489 (2)	0,82281 (12)	0,41463 (13)	0,0357 (6)
H25	0,7723	0,8549	0,3886	0,043*
C26	0,4301 (2)	0,75248 (10)	0,32263 (11)	0,0251 (5)
H26A	0,4815	0,7848	0,3429	0,030*
H26B	0,3465	0,7647	0,3220	0,030*
C27	0,4551 (2)	0,74067 (10)	0,25036 (11)	0,0244 (5)
C28	0,5157 (2)	0,77921 (11)	0,21329 (12)	0,0303 (5)
H28	0,5483	0,8146	0,2334	0,036*
C29	0,5279 (2)	0,76503 (12)	0,14566 (12)	0,0341 (6)
H29	0,5707	0,7904	0,1193	0,041*
C30	0,4777 (2)	0,71406 (12)	0,11703 (12)	0,0323 (6)
H30	0,4821	0,7046	0,0703	0,039*
C31	0,4208 (2)	0,67709 (11)	0,15800 (12)	0,0284 (5)

H31	0,3876	0,6414	0,1389	0,034*
C32	-0,0154 (2)	0,71016 (12)	0,36795 (12)	0,0339 (6)
H32A	-0,0783	0,7345	0,3842	0,041*
H32B	0,0618	0,7234	0,3922	0,041*
C33	-0,0348 (2)	0,64667 (12)	0,38527 (12)	0,0330 (6)
C34	-0,0884 (2)	0,62874 (15)	0,44140 (14)	0,0475 (8)
H34	-0,1197	0,6569	0,4700	0,057*
C35	-0,0954 (3)	0,56916 (17)	0,45507 (16)	0,0582 (9)
H35	-0,1307	0,5560	0,4936	0,070*
C36	-0,0513 (3)	0,52934 (15)	0,41286 (16)	0,0530 (8)
H36	-0,0558	0,4883	0,4214	0,064*
C37	-0,0001 (2)	0,54992 (12)	0,35764 (14)	0,0390 (6)
H37	0,0304	0,5223	0,3281	0,047*
C38	-0,1397 (2)	0,71606 (11)	0,25533 (12)	0,0267 (5)
H38A	-0,1503	0,7484	0,2214	0,032*
H38B	-0,1971	0,7222	0,2885	0,032*
C39	-0,1670 (2)	0,65874 (10)	0,21881 (11)	0,0249 (5)
C40	-0,2825 (2)	0,64063 (11)	0,19879 (12)	0,0295 (5)
H40	-0,3468	0,6630	0,2113	0,035*
C41	-0,3036 (2)	0,58989 (12)	0,16064 (12)	0,0328 (6)
H41	-0,3825	0,5773	0,1463	0,039*
C42	-0,2088 (2)	0,55758 (11)	0,14344 (12)	0,0303 (5)
H42	-0,2215	0,5228	0,1167	0,036*
C43	-0,0953 (2)	0,57692 (11)	0,16599 (12)	0,0286 (5)
H43	-0,0298	0,5545	0,1551	0,034*
C44	0,0394 (2)	0,77592 (11)	0,27924 (14)	0,0353 (6)
H44A	0,1100	0,7822	0,3135	0,042*
H44B	-0,0172	0,8083	0,2839	0,042*
C45	0,0753 (2)	0,77698 (11)	0,20855 (14)	0,0355 (6)
C46	0,0892 (3)	0,82924 (14)	0,17427 (19)	0,0564 (9)
H46	0,0735	0,8659	0,1945	0,068*
C47	0,1261 (3)	0,82701 (17)	0,1103 (2)	0,0713 (11)
H47	0,1371	0,8623	0,0860	0,086*
C48	0,1471 (3)	0,77318 (16)	0,08171 (17)	0,0584 (9)
H48	0,1725	0,7709	0,0376	0,070*
C49	0,1307 (2)	0,72281 (14)	0,11819 (13)	0,0397 (6)
H49	0,1444	0,6857	0,0984	0,048*
Cl1	0,2320 (4)	0,38934 (19)	0,37325 (19)	0,0315 (6)
O4	0,2902 (4)	0,39642 (17)	0,44288 (19)	0,0448 (10)
O5	0,1265 (11)	0,4253 (5)	0,3642 (7)	0,045 (3)

O6	0,2027 (4)	0,3287 (2)	0,3616 (2)	0,0438 (11)
O7	0,3128 (3)	0,40859 (18)	0,32734 (18)	0,0606 (15)
Cl1'	0,2219 (9)	0,3768 (4)	0,3615 (4)	0,046 (2)
O4'	0,3257 (8)	0,3902 (4)	0,4076 (7)	0,062 (3)
O5'	0,144 (2)	0,4274 (11)	0,3593 (14)	0,041 (5)
O6'	0,1635 (10)	0,3269 (5)	0,3881 (7)	0,062 (3)
O7'	0,2445 (10)	0,3631 (4)	0,2945 (4)	0,081 (4)
Cl2	0,7311 (6)	0,1402 (3)	0,5621 (4)	0,0490 (17)
O8	0,7685 (4)	0,1485 (3)	0,6334 (3)	0,061 (2)
O9	0,6055 (9)	0,1527 (8)	0,5471 (9)	0,050 (5)
O10	0,7583 (5)	0,0829 (3)	0,5441 (4)	0,068 (3)
O11	0,7962 (11)	0,1803 (5)	0,5272 (7)	0,164 (7)
Cl2'	0,7268 (6)	0,1416 (3)	0,5506 (3)	0,0426 (12)
O8'	0,7548 (5)	0,0941 (4)	0,5954 (4)	0,122 (4)
O9'	0,6022 (7)	0,1557 (6)	0,5502 (8)	0,051 (4)
O10'	0,7452 (4)	0,1233 (2)	0,4831 (2)	0,0656 (17)
O11'	0,7971 (4)	0,1911 (3)	0,5658 (4)	0,086 (3)
O12	-0,5207 (4)	0,5589 (2)	0,0491 (2)	0,0728 (15)
H12O	-0,5684	0,5754	0,0189	0,087*
C50	-0,4724 (6)	0,5164 (3)	0,0232 (3)	0,0529 (17)
H50A	-0,4032	0,5304	0,0029	0,079*
H50B	-0,5289	0,4983	-0,0125	0,079*
H50C	-0,4471	0,4873	0,0589	0,079*

Tabela A.VI.2 – Comprimentos de ligação (Å) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5\text{MeOH}$.

Mn1—O3	1,7819 (15)	C14—C15	1,509 (3)
Mn1—O2	1,8883 (16)	C15—C16	1,384 (3)
Mn1—N5	2,0586 (19)	C16—C17	1,378 (4)
Mn1—N2	2,1612 (19)	C17—C18	1,377 (4)
Mn1—N4	2,252 (2)	C18—C19	1,378 (4)
Mn1—N3	2,270 (2)	C20—C21	1,508 (3)
Mn1—Mn2	3,1215 (5)	C21—C22	1,380 (3)
N1—C7	1,302 (3)	C22—C23	1,380 (4)
N1—O2	1,389 (2)	C23—C24	1,376 (4)
N1—Mn2	2,0188 (18)	C24—C25	1,378 (4)
O1—C1	1,323 (3)	C26—C27	1,508 (3)
O1—Mn2	1,8729 (16)	C27—C28	1,380 (3)
Mn2—O3	1,8190 (15)	C28—C29	1,392 (3)

Mn2—N8	2,2074 (19)	C29—C30	1,379 (4)
Mn2—N6	2,2211 (19)	C30—C31	1,381 (3)
Mn2—N7	2,239 (2)	C32—C33	1,505 (4)
N2—C44	1,481 (3)	C33—C34	1,388 (4)
N2—C32	1,485 (3)	C34—C35	1,385 (5)
N2—C38	1,500 (3)	C35—C36	1,366 (5)
N3—C33	1,336 (3)	C36—C37	1,377 (4)
N3—C37	1,347 (3)	C38—C39	1,500 (3)
N4—C45	1,343 (3)	C39—C40	1,385 (3)
N4—C49	1,345 (3)	C40—C41	1,380 (4)
N5—C43	1,345 (3)	C41—C42	1,382 (4)
N5—C39	1,347 (3)	C42—C43	1,382 (3)
C1—C2	1,406 (3)	C44—C45	1,498 (4)
C1—C6	1,408 (3)	C45—C46	1,384 (4)
C2—C3	1,372 (3)	C46—C47	1,377 (5)
C3—C4	1,383 (4)	C47—C48	1,380 (5)
C4—C5	1,373 (4)	C48—C49	1,376 (4)
C5—C6	1,407 (3)	Cl1—O6	1,430 (5)
C6—C7	1,465 (3)	Cl1—O7	1,437 (4)
N6—C26	1,485 (3)	Cl1—O5	1,444 (7)
N6—C14	1,488 (3)	Cl1—O4	1,450 (5)
N6—C20	1,497 (3)	Cl1'—O7'	1,408 (9)
C7—C8	1,496 (3)	Cl1'—O4'	1,427 (10)
N7—C31	1,341 (3)	Cl1'—O6'	1,444 (10)
N7—C27	1,345 (3)	Cl1'—O5'	1,453 (12)
C8—C13	1,384 (3)	Cl2—O10	1,395 (8)
C8—C9	1,392 (3)	Cl2—O11	1,407 (9)
N8—C19	1,339 (3)	Cl2—O8	1,422 (8)
N8—C15	1,340 (3)	Cl2—O9	1,449 (9)
C9—C12	1,384 (3)	Cl2'—O11'	1,391 (7)
N9—C25	1,341 (3)	Cl2'—O8'	1,404 (7)
N9—C21	1,348 (3)	Cl2'—O10'	1,430 (7)
C10—C11	1,382 (4)	Cl2'—O9'	1,453 (8)
C10—C13	1,392 (3)	O12—C50	1,252 (8)
C11—C12	1,380 (4)		

Tabela A.VI.3 – Ângulos das ligações (°) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5\text{MeOH}$.

O3—Mn1—O2	95,15 (7)	C13—C8—C9	120,0 (2)
-----------	-----------	-----------	-----------

O3—Mn1—N5	174,44 (7)	C13—C8—C7	119,0 (2)
O2—Mn1—N5	88,17 (7)	C9—C8—C7	120,7 (2)
O3—Mn1—N2	94,46 (7)	C19—N8—C15	119,2 (2)
O2—Mn1—N2	170,21 (7)	C19—N8—Mn2	126,94 (17)
N5—Mn1—N2	82,10 (7)	C15—N8—Mn2	113,79 (15)
O3—Mn1—N4	94,50 (7)	C12—C9—C8	119,7 (2)
O2—Mn1—N4	106,14 (8)	C25—N9—C21	117,0 (2)
N5—Mn1—N4	88,85 (7)	C11—C10—C13	120,3 (2)
N2—Mn1—N4	74,92 (7)	C12—C11—C10	119,9 (2)
O3—Mn1—N3	93,01 (7)	C11—C12—C9	120,4 (2)
O2—Mn1—N3	101,85 (7)	C8—C13—C10	119,6 (2)
N5—Mn1—N3	81,92 (7)	N6—C14—C15	109,88 (18)
N2—Mn1—N3	75,75 (7)	N8—C15—C16	121,3 (2)
N4—Mn1—N3	150,18 (7)	N8—C15—C14	116,0 (2)
O3—Mn1—Mn2	30,24 (5)	C16—C15—C14	122,7 (2)
O2—Mn1—Mn2	64,94 (5)	C17—C16—C15	119,3 (3)
N5—Mn1—Mn2	152,96 (5)	C18—C17—C16	119,2 (3)
N2—Mn1—Mn2	124,70 (5)	C17—C18—C19	118,8 (3)
N4—Mn1—Mn2	100,90 (5)	N8—C19—C18	122,2 (3)
N3—Mn1—Mn2	100,06 (5)	N6—C20—C21	114,64 (18)
C7—N1—O2	114,26 (17)	N9—C21—C22	122,5 (2)
C7—N1—Mn2	131,22 (15)	N9—C21—C20	116,11 (19)
O2—N1—Mn2	114,35 (13)	C22—C21—C20	121,4 (2)
C1—O1—Mn2	132,21 (14)	C23—C22—C21	119,4 (2)
N1—O2—Mn1	117,91 (12)	C24—C23—C22	118,7 (2)
O3—Mn2—O1	179,39 (8)	C23—C24—C25	118,6 (2)
O3—Mn2—N1	91,63 (7)	N9—C25—C24	123,8 (2)
O1—Mn2—N1	88,02 (7)	N6—C26—C27	109,84 (18)
O3—Mn2—N8	91,43 (7)	N7—C27—C28	122,1 (2)
O1—Mn2—N8	88,22 (7)	N7—C27—C26	114,4 (2)
N1—Mn2—N8	109,33 (8)	C28—C27—C26	123,5 (2)
O3—Mn2—N6	87,73 (7)	C27—C28—C29	118,4 (2)
O1—Mn2—N6	92,67 (7)	C30—C29—C28	119,8 (2)
N1—Mn2—N6	174,77 (7)	C29—C30—C31	118,3 (2)
N8—Mn2—N6	75,87 (7)	N7—C31—C30	122,5 (2)
O3—Mn2—N7	91,54 (7)	N2—C32—C33	111,8 (2)
O1—Mn2—N7	89,01 (7)	N3—C33—C34	121,4 (3)
N1—Mn2—N7	98,32 (7)	N3—C33—C32	114,9 (2)
N8—Mn2—N7	152,08 (7)	C34—C33—C32	123,6 (2)
N6—Mn2—N7	76,52 (7)	C35—C34—C33	118,9 (3)

O3—Mn2—Mn1	29,56 (5)	C36—C35—C34	119,7 (3)
O1—Mn2—Mn1	150,13 (5)	C35—C36—C37	118,6 (3)
N1—Mn2—Mn1	62,24 (5)	N3—C37—C36	122,4 (3)
N8—Mn2—Mn1	103,53 (5)	N2—C38—C39	113,40 (18)
N6—Mn2—Mn1	116,68 (5)	N5—C39—C40	120,7 (2)
N7—Mn2—Mn1	92,46 (5)	N5—C39—C38	117,6 (2)
C44—N2—C32	110,50 (19)	C40—C39—C38	121,6 (2)
C44—N2—C38	110,20 (18)	C41—C40—C39	119,7 (2)
C32—N2—C38	111,75 (18)	C40—C41—C42	119,3 (2)
C44—N2—Mn1	108,06 (14)	C43—C42—C41	118,6 (2)
C32—N2—Mn1	107,85 (14)	N5—C43—C42	121,9 (2)
C38—N2—Mn1	108,35 (13)	N2—C44—C45	111,0 (2)
Mn1—O3—Mn2	120,19 (9)	N4—C45—C46	122,0 (3)
C33—N3—C37	118,9 (2)	N4—C45—C44	116,2 (2)
C33—N3—Mn1	113,74 (17)	C46—C45—C44	121,8 (3)
C37—N3—Mn1	127,32 (18)	C47—C46—C45	118,7 (3)
C45—N4—C49	118,7 (2)	C46—C47—C48	119,5 (3)
C45—N4—Mn1	112,84 (16)	C49—C48—C47	118,9 (3)
C49—N4—Mn1	127,97 (18)	N4—C49—C48	122,1 (3)
C43—N5—C39	119,7 (2)	O6—C11—O7	110,4 (4)
C43—N5—Mn1	124,20 (16)	O6—C11—O5	110,7 (6)
C39—N5—Mn1	114,89 (15)	O7—C11—O5	109,9 (7)
O1—C1—C2	117,3 (2)	O6—C11—O4	109,1 (3)
O1—C1—C6	124,2 (2)	O7—C11—O4	107,9 (3)
C2—C1—C6	118,4 (2)	O5—C11—O4	108,9 (6)
C3—C2—C1	121,4 (2)	O7'—C11'—O4'	113,8 (10)
C2—C3—C4	120,4 (2)	O7'—C11'—O6'	108,2 (9)
C5—C4—C3	119,3 (2)	O4'—C11'—O6'	108,7 (8)
C4—C5—C6	121,8 (2)	O7'—C11'—O5'	109,4 (13)
C5—C6—C1	118,6 (2)	O4'—C11'—O5'	107,7 (12)
C5—C6—C7	118,6 (2)	O6'—C11'—O5'	108,9 (15)
C1—C6—C7	122,9 (2)	O10—C12—O11	109,4 (8)
C26—N6—C14	111,74 (17)	O10—C12—O8	108,9 (6)
C26—N6—C20	111,66 (17)	O11—C12—O8	106,5 (7)
C14—N6—C20	111,50 (17)	O10—C12—O9	112,2 (9)
C26—N6—Mn2	104,50 (13)	O11—C12—O9	110,0 (9)
C14—N6—Mn2	104,60 (13)	O8—C12—O9	109,6 (9)
C20—N6—Mn2	112,43 (13)	O11'—C12'—O8'	114,1 (7)
N1—C7—C6	120,7 (2)	O11'—C12'—O10'	106,7 (5)
N1—C7—C8	117,27 (19)	O8'—C12'—O10'	108,0 (6)

C6—C7—C8	122,04 (19)	O11'—C12'—O9'	110,9 (7)
C31—N7—C27	118,9 (2)	O8'—C12'—O9'	108,3 (7)
C31—N7—Mn2	126,93 (16)	O10'—C12'—O9'	108,6 (7)
C27—N7—Mn2	113,21 (14)		

Tabela A.VI.4 – Parâmetros de deslocamentos anisotrópicos (\AA^2) para o composto $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{Ph-sao})(\text{tpa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5\text{MeOH}$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mn1	0,01926 (17)	0,02109 (19)	0,02701 (19)	0,00246 (14)	0,00519 (13)	-0,00270 (14)
N1	0,0186 (9)	0,0235 (10)	0,0259 (10)	0,0031 (8)	0,0034 (7)	-0,0020 (8)
O1	0,0232 (8)	0,0295 (9)	0,0369 (9)	0,0046 (7)	0,0024 (7)	-0,0099 (7)
O2	0,0198 (8)	0,0282 (9)	0,0363 (9)	0,0042 (7)	0,0013 (7)	-0,0084 (7)
Mn2	0,01958 (18)	0,02212 (19)	0,02451 (18)	0,00156 (14)	0,00467 (13)	-0,00399 (14)
N2	0,0229 (10)	0,0249 (11)	0,0305 (10)	0,0029 (8)	0,0054 (8)	-0,0021 (8)
O3	0,0219 (8)	0,0255 (9)	0,0308 (9)	0,0018 (7)	0,0053 (7)	-0,0055 (7)
N3	0,0249 (10)	0,0335 (12)	0,0322 (11)	0,0026 (9)	0,0050 (8)	0,0053 (9)
N4	0,0237 (10)	0,0330 (12)	0,0361 (12)	0,0033 (9)	0,0071 (9)	0,0050 (9)
N5	0,0234 (10)	0,0225 (10)	0,0265 (10)	0,0027 (8)	0,0046 (8)	0,0015 (8)
C1	0,0256 (12)	0,0228 (12)	0,0215 (11)	0,0031 (10)	0,0090 (9)	0,0026 (9)
C2	0,0260 (12)	0,0302 (14)	0,0293 (12)	0,0039 (11)	0,0055 (10)	0,0041 (10)
C3	0,0273 (13)	0,0310 (14)	0,0408 (14)	0,0106 (11)	0,0101 (11)	0,0073 (11)
C4	0,0369 (15)	0,0245 (14)	0,0524 (16)	0,0076 (12)	0,0134 (12)	-0,0019 (12)
C5	0,0318 (13)	0,0256 (13)	0,0375 (14)	0,0012 (11)	0,0079 (11)	-0,0041 (10)
C6	0,0256 (12)	0,0217 (12)	0,0238 (11)	0,0021 (10)	0,0101 (9)	0,0036 (9)
N6	0,0223 (9)	0,0223 (10)	0,0233 (9)	0,0021 (8)	0,0075 (7)	-0,0012 (8)
C7	0,0254 (12)	0,0197 (12)	0,0222 (11)	0,0005 (10)	0,0076 (9)	0,0016 (9)
N7	0,0209 (10)	0,0287 (11)	0,0259 (10)	0,0020 (8)	0,0041 (8)	-0,0011 (8)
C8	0,0269 (12)	0,0165 (11)	0,0251 (11)	0,0038 (10)	0,0047 (9)	-0,0024 (9)
N8	0,0258 (10)	0,0278 (11)	0,0301 (11)	-0,0018 (9)	0,0066 (8)	0,0015 (8)
C9	0,0308 (13)	0,0212 (12)	0,0282 (12)	0,0018 (10)	0,0070 (10)	0,0033 (9)
N9	0,0272 (11)	0,0315 (12)	0,0282 (10)	-0,0038 (9)	0,0048 (8)	0,0038 (9)
C10	0,0423 (15)	0,0347 (15)	0,0241 (12)	0,0073 (12)	0,0001 (11)	-0,0016 (10)
C11	0,0339 (14)	0,0290 (14)	0,0385 (14)	0,0034 (12)	-0,0078 (11)	-0,0050 (11)
C12	0,0294 (13)	0,0233 (13)	0,0424 (15)	-0,0019 (11)	0,0039 (11)	0,0022 (11)
C13	0,0344 (13)	0,0263 (13)	0,0286 (13)	0,0030 (11)	0,0091 (10)	0,0023 (10)
C14	0,0288 (12)	0,0310 (13)	0,0243 (12)	-0,0028 (11)	0,0097 (10)	-0,0060 (10)
C15	0,0242 (12)	0,0332 (14)	0,0268 (12)	-0,0038 (10)	0,0081 (9)	-0,0015 (10)
C16	0,0462 (16)	0,0472 (17)	0,0281 (13)	-0,0098 (14)	0,0129 (12)	-0,0023 (12)
C17	0,0554 (19)	0,062 (2)	0,0331 (15)	-0,0057 (16)	0,0109 (13)	0,0146 (14)

C18	0,0465 (17)	0,0417 (17)	0,0488 (17)	-0,0050 (14)	0,0116 (13)	0,0174 (14)
C19	0,0361 (15)	0,0320 (15)	0,0434 (15)	-0,0036 (12)	0,0089 (12)	0,0054 (12)
C20	0,0223 (11)	0,0226 (12)	0,0255 (11)	0,0032 (10)	0,0061 (9)	-0,0006 (9)
C21	0,0248 (12)	0,0246 (12)	0,0229 (11)	0,0045 (10)	0,0060 (9)	0,0003 (9)
C22	0,0378 (14)	0,0273 (13)	0,0258 (12)	0,0008 (11)	0,0059 (10)	0,0023 (10)
C23	0,0583 (18)	0,0354 (15)	0,0245 (13)	-0,0051 (13)	0,0006 (12)	-0,0023 (11)
C24	0,0538 (18)	0,0320 (15)	0,0385 (15)	-0,0100 (13)	-0,0013 (13)	-0,0046 (12)
C25	0,0393 (15)	0,0310 (14)	0,0367 (14)	-0,0073 (12)	0,0044 (11)	0,0049 (11)
C26	0,0233 (11)	0,0218 (12)	0,0305 (12)	0,0017 (10)	0,0050 (9)	-0,0012 (10)
C27	0,0207 (11)	0,0250 (12)	0,0271 (12)	0,0044 (10)	0,0017 (9)	0,0015 (9)
C28	0,0291 (13)	0,0278 (13)	0,0338 (13)	0,0014 (11)	0,0031 (10)	0,0059 (10)
C29	0,0309 (13)	0,0401 (16)	0,0313 (13)	-0,0023 (12)	0,0048 (11)	0,0123 (11)
C30	0,0278 (13)	0,0473 (16)	0,0218 (12)	0,0023 (12)	0,0030 (10)	0,0045 (11)
C31	0,0230 (12)	0,0362 (14)	0,0258 (12)	0,0025 (11)	0,0023 (9)	-0,0025 (10)
C32	0,0328 (14)	0,0425 (16)	0,0267 (12)	0,0136 (12)	0,0048 (10)	-0,0073 (11)
C33	0,0215 (12)	0,0489 (17)	0,0289 (13)	0,0096 (12)	0,0042 (10)	0,0049 (11)
C34	0,0326 (15)	0,078 (2)	0,0337 (15)	0,0191 (15)	0,0103 (12)	0,0112 (14)
C35	0,0395 (17)	0,086 (3)	0,0508 (19)	0,0094 (17)	0,0135 (14)	0,0358 (18)
C36	0,0450 (17)	0,056 (2)	0,058 (2)	0,0015 (16)	0,0082 (15)	0,0269 (16)
C37	0,0345 (14)	0,0390 (16)	0,0430 (15)	0,0016 (12)	0,0028 (12)	0,0117 (12)
C38	0,0215 (11)	0,0288 (13)	0,0307 (12)	0,0061 (10)	0,0058 (9)	0,0015 (10)
C39	0,0239 (12)	0,0306 (13)	0,0214 (11)	0,0038 (10)	0,0071 (9)	0,0080 (9)
C40	0,0229 (12)	0,0397 (15)	0,0262 (12)	0,0046 (11)	0,0048 (10)	0,0037 (11)
C41	0,0256 (12)	0,0448 (16)	0,0280 (13)	-0,0055 (12)	0,0035 (10)	0,0017 (11)
C42	0,0313 (13)	0,0324 (14)	0,0272 (12)	-0,0046 (11)	0,0030 (10)	-0,0006 (10)
C43	0,0271 (12)	0,0285 (13)	0,0307 (13)	0,0037 (11)	0,0050 (10)	0,0012 (10)
C44	0,0307 (14)	0,0221 (13)	0,0541 (17)	0,0016 (11)	0,0090 (12)	-0,0075 (11)
C45	0,0228 (12)	0,0281 (14)	0,0567 (17)	0,0034 (11)	0,0092 (12)	0,0061 (12)
C46	0,0464 (18)	0,0341 (17)	0,095 (3)	0,0071 (14)	0,0323 (18)	0,0179 (17)
C47	0,066 (2)	0,056 (2)	0,100 (3)	0,0161 (19)	0,038 (2)	0,043 (2)
C48	0,0489 (19)	0,075 (3)	0,056 (2)	0,0116 (17)	0,0243 (15)	0,0321 (18)
C49	0,0295 (14)	0,0534 (18)	0,0372 (15)	0,0037 (13)	0,0081 (11)	0,0078 (13)
CI1	0,0352 (9)	0,0310 (11)	0,0302 (11)	0,0034 (7)	0,0118 (9)	0,0085 (9)
O4	0,057 (2)	0,0369 (19)	0,037 (2)	-0,0033 (16)	-0,0031 (16)	-0,0003 (15)
O5	0,041 (3)	0,032 (4)	0,062 (5)	0,010 (2)	0,010 (3)	0,006 (3)
O6	0,051 (3)	0,019 (2)	0,058 (3)	0,0043 (18)	-0,0044 (18)	-0,0081 (18)
O7	0,050 (2)	0,083 (3)	0,053 (2)	0,0045 (19)	0,0276 (16)	0,028 (2)
CI1'	0,049 (3)	0,053 (5)	0,036 (3)	0,024 (3)	0,005 (2)	0,009 (3)
O4'	0,038 (5)	0,033 (4)	0,102 (9)	-0,007 (4)	-0,035 (5)	0,010 (5)
O5'	0,043 (9)	0,047 (10)	0,031 (7)	0,017 (7)	0,004 (6)	0,002 (6)

O6'	0,046 (6)	0,055 (6)	0,078 (8)	-0,011 (5)	-0,013 (5)	0,026 (6)
O7'	0,119 (9)	0,088 (8)	0,038 (4)	0,065 (7)	0,015 (5)	0,011 (4)
Cl2	0,048 (3)	0,032 (2)	0,075 (4)	0,004 (2)	0,038 (3)	-0,004 (2)
O8	0,033 (3)	0,082 (4)	0,068 (4)	-0,007 (3)	0,006 (2)	-0,045 (3)
O9	0,046 (8)	0,063 (9)	0,039 (7)	0,041 (6)	-0,004 (5)	-0,001 (6)
O10	0,068 (4)	0,042 (4)	0,090 (5)	0,021 (3)	-0,009 (4)	-0,039 (4)
O11	0,185 (11)	0,121 (11)	0,220 (14)	0,026 (8)	0,153 (11)	0,093 (10)
Cl2'	0,053 (2)	0,0436 (19)	0,0305 (10)	0,0202 (14)	0,0031 (10)	-0,0005 (9)
O8'	0,062 (3)	0,167 (9)	0,144 (7)	0,061 (4)	0,044 (4)	0,133 (7)
O9'	0,046 (7)	0,045 (6)	0,061 (8)	-0,003 (5)	0,005 (5)	-0,012 (5)
O10'	0,076 (3)	0,077 (4)	0,048 (3)	-0,007 (2)	0,027 (2)	-0,023 (2)
O11'	0,031 (2)	0,081 (4)	0,140 (6)	-0,003 (3)	-0,011 (3)	-0,067 (5)
O12	0,054 (3)	0,094 (4)	0,062 (3)	-0,027 (3)	-0,024 (2)	0,017 (3)
C50	0,043 (4)	0,066 (5)	0,054 (4)	0,033 (3)	0,026 (3)	-0,001 (3)

**Anexo VII – Dados cristalográficos complementares do sistema
(Bu₄N)₂[Cu{Cu(opba-dN)}₂]**

Tabela A.VII.1 – Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes (Å²) para o composto (Bu₄N)₂[Cu{Cu(opba-dN)}₂].

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
C9	0,2894 (3)	0,1024 (2)	0,5195 (2)	0,0384 (7)
H9A	0,3651	0,0646	0,5517	0,058*
H9B	0,2440	0,0521	0,5112	0,058*
H9C	0,2224	0,1659	0,5569	0,058*
C12	0,9135 (2)	0,08822 (18)	0,37080 (17)	0,0200 (5)
H12A	0,9685	0,1360	0,3596	0,024*
H12B	0,8825	0,0830	0,4392	0,024*
C13	0,1462 (2)	0,6632 (2)	0,4149 (2)	0,0307 (6)
H13A	0,1682	0,7011	0,3570	0,046*
H13B	0,0983	0,7169	0,4659	0,046*
H13C	0,0866	0,6244	0,4067	0,046*
C14	0,3637 (2)	0,49788 (18)	0,36029 (16)	0,0183 (5)
H14A	0,3878	0,5363	0,3023	0,022*
H14B	0,3088	0,4560	0,3478	0,022*
C15	0,7982 (3)	0,5142 (2)	0,07279 (18)	0,0284 (6)
H15A	0,7368	0,5877	0,0963	0,043*
H15B	0,8267	0,5161	0,0046	0,043*
H15C	0,8800	0,4902	0,1005	0,043*
C16	0,2788 (2)	0,58132 (18)	0,43830 (17)	0,0208 (5)
H16A	0,2556	0,5420	0,4959	0,025*
H16B	0,3354	0,6216	0,4511	0,025*
C18	0,6095 (2)	0,34159 (18)	0,22721 (15)	0,0154 (5)
H18A	0,5233	0,3765	0,2037	0,018*
H18B	0,6627	0,2717	0,1924	0,018*
C19	0,4821 (2)	0,24667 (17)	0,33451 (16)	0,0152 (5)
H19A	0,4029	0,2884	0,3055	0,018*
H19B	0,5370	0,1793	0,2966	0,018*
C20	0,7225 (3)	0,4346 (2)	0,09914 (17)	0,0239 (5)
H20A	0,7791	0,3636	0,0668	0,029*
H20B	0,6344	0,4639	0,0775	0,029*
C21	1,2530 (3)	1,1219 (2)	0,1857 (2)	0,0309 (6)

H21A	1,2577	1,0657	0,2340	0,046*
H21B	1,2524	1,1883	0,2126	0,046*
H21C	1,3334	1,0947	0,1342	0,046*
C22	1,0034 (2)	-0,0253 (2)	0,33075 (18)	0,0272 (6)
H22A	0,9500	-0,0734	0,3435	0,041*
H22B	1,0837	-0,0554	0,3599	0,041*
H22C	1,0345	-0,0203	0,2631	0,041*
C23	0,9949 (2)	0,51089 (17)	0,27668 (16)	0,0155 (5)
C24	0,3461 (2)	0,14050 (19)	0,42471 (18)	0,0234 (5)
H24A	0,2687	0,1816	0,3938	0,028*
H24B	0,4073	0,0756	0,3853	0,028*
C25	1,0318 (2)	0,65696 (17)	0,17661 (15)	0,0136 (4)
H25	1,0915	0,6852	0,1336	0,016*
C26	0,4953 (2)	0,41949 (16)	0,38854 (15)	0,0138 (4)
H26A	0,5590	0,4592	0,3854	0,017*
H26B	0,4714	0,3983	0,4544	0,017*
C27	0,7872 (2)	0,13967 (18)	0,32651 (17)	0,0185 (5)
H27A	0,8174	0,1461	0,2582	0,022*
H27B	0,7317	0,0922	0,3373	0,022*
C28	1,0822 (2)	0,55132 (17)	0,21234 (16)	0,0157 (5)
C29	0,4291 (2)	0,83588 (18)	0,35395 (16)	0,0178 (5)
C30	0,8031 (2)	0,67684 (17)	0,26922 (15)	0,0156 (5)
C31	0,6997 (2)	0,25245 (17)	0,36899 (15)	0,0151 (5)
H31A	0,7583	0,2973	0,3602	0,018*
H31B	0,6700	0,2441	0,4371	0,018*
C32	0,5612 (2)	0,72954 (18)	0,34624 (16)	0,0164 (5)
C33	0,8563 (2)	0,57176 (17)	0,30533 (16)	0,0162 (5)
H33	0,7980	0,5428	0,3489	0,019*
C34	1,1220 (3)	1,25515 (19)	0,06061 (18)	0,0253 (5)
H34A	1,2115	1,2247	0,0174	0,038*
H34B	1,1191	1,3183	0,0939	0,038*
H34C	1,0482	1,2786	0,0254	0,038*
C35	0,6928 (2)	0,41567 (19)	0,20440 (16)	0,0186 (5)
H35A	0,7807	0,3814	0,2258	0,022*
H35B	0,6406	0,4868	0,2375	0,022*
C36	0,8772 (2)	0,89171 (18)	0,12523 (16)	0,0160 (5)
C38	0,8933 (2)	0,71951 (17)	0,20525 (15)	0,0149 (5)
C40	0,7678 (2)	1,00696 (17)	0,12118 (16)	0,0170 (5)
O1	0,44233 (15)	0,91498 (12)	0,29971 (11)	0,0186 (3)
O10	1,30374 (16)	0,52948 (13)	0,13583 (12)	0,0242 (4)

O2	1,26109 (16)	0,38489 (12)	0,19000 (12)	0,0224 (4)
O21	0,32528 (16)	0,83718 (14)	0,40933 (12)	0,0247 (4)
O3	0,56012 (15)	0,64504 (12)	0,38771 (11)	0,0209 (4)
O4	1,11393 (18)	0,39504 (14)	0,38003 (13)	0,0311 (4)
O41	0,64554 (15)	1,02393 (12)	0,16430 (11)	0,0202 (4)
O5	1,00071 (17)	0,33458 (13)	0,30624 (14)	0,0311 (4)
O51	0,81141 (15)	1,07664 (12)	0,07643 (11)	0,0192 (3)
O6	1,12223 (18)	1,05393 (13)	0,08725 (13)	0,0274 (4)
O61	0,99866 (15)	0,87361 (12)	0,08054 (11)	0,0170 (3)
O11	0,57613 (12)	0,81703 (13)	0,10139 (11)	0,02416 (16)
S3	1,09886 (6)	1,15301 (5)	0,14283 (4)	0,02252 (14)
Cu1	0,62681 (3)	0,88316 (2)	0,22392 (2)	0,01636 (9)
Cu2	1,0000	1,0000	0,0000	0,01622 (10)
N1	0,66874 (18)	0,74746 (14)	0,29011 (13)	0,0167 (4)
N2	0,82531 (18)	0,82689 (14)	0,17839 (13)	0,0159 (4)
N3	1,04227 (18)	0,40485 (15)	0,32329 (14)	0,0196 (4)
N4	1,22479 (18)	0,48492 (15)	0,17706 (13)	0,0171 (4)
N5	0,57124 (17)	0,31539 (14)	0,32935 (12)	0,0131 (4)
S4A	0,4856 (6)	0,7508 (5)	0,1136 (5)	0,02416 (16)
C80	0,457 (4)	0,716 (3)	0,0050 (15)	0,0286 (5)
H80A	0,3997	0,7820	-0,0225	0,043*
H80B	0,4107	0,6628	0,0170	0,043*
H80C	0,5462	0,6834	-0,0385	0,043*
C81	0,3093 (16)	0,834 (3)	0,165 (3)	0,0286 (5)
H81A	0,3086	0,8914	0,2043	0,043*
H81B	0,2636	0,7882	0,2024	0,043*
H81C	0,2602	0,8686	0,1147	0,043*
S4B	0,44561 (6)	0,85137 (5)	0,06561 (5)	0,02416 (16)
C113	0,4768 (3)	0,7505 (2)	-0,02217 (18)	0,0286 (5)
H90A	0,5449	0,7584	-0,0765	0,043*
H90B	0,3904	0,7616	-0,0414	0,043*
H90C	0,5119	0,6769	0,0037	0,043*
C112	0,3224 (3)	0,8103 (2)	0,15045 (18)	0,0286 (5)
H90D	0,3635	0,7319	0,1633	0,043*
H90E	0,2396	0,8242	0,1257	0,043*
H90F	0,2975	0,8524	0,2084	0,043*
C11	0,4269 (2)	0,21345 (18)	0,43150 (16)	0,0177 (5)
H11A	0,3659	0,2796	0,4694	0,021*
H11B	0,5044	0,1732	0,4626	0,021*

Tabela A.VII.2 – Comprimentos de ligação (Å) para o composto (Bu₄N)₂[Cu{Cu(opba-dN)}₂].

C9—C24	1,516 (4)	C29—C32	1,564 (3)
C9—H9A	0,9800	C30—N1	1,369 (3)
C9—H9B	0,9800	C30—C33	1,397 (3)
C9—H9C	0,9800	C30—C38	1,428 (3)
C12—C22	1,520 (3)	C31—N5	1,531 (3)
C12—C27	1,532 (3)	C31—H31A	0,9900
C12—H12A	0,9900	C31—H31B	0,9900
C12—H12B	0,9900	C32—O3	1,228 (3)
C13—C16	1,521 (3)	C32—N1	1,342 (3)
C13—H13A	0,9800	C33—H33	0,9500
C13—H13B	0,9800	C34—S3	1,785 (3)
C13—H13C	0,9800	C34—H34A	0,9800
C14—C16	1,524 (3)	C34—H34B	0,9800
C14—C26	1,526 (3)	C34—H34C	0,9800
C14—H14A	0,9900	C35—H35A	0,9900
C14—H14B	0,9900	C35—H35B	0,9900
C15—C20	1,523 (3)	C36—O61	1,259 (3)
C15—H15A	0,9800	C36—N2	1,303 (3)
C15—H15B	0,9800	C36—C40	1,539 (3)
C15—H15C	0,9800	C38—N2	1,399 (3)
C16—H16A	0,9900	C40—O51	1,255 (3)
C16—H16B	0,9900	C40—O41	1,261 (3)
C18—N5	1,512 (3)	O1—Cu1	1,9426 (15)
C18—C35	1,519 (3)	O10—N4	1,226 (2)
C18—H18A	0,9900	O2—N4	1,237 (2)
C18—H18B	0,9900	O4—N3	1,220 (2)
C19—C11	1,513 (3)	O41—Cu1	2,0435 (16)
C19—N5	1,522 (3)	O5—N3	1,223 (2)
C19—H19A	0,9900	O51—Cu2	1,9967 (15)
C19—H19B	0,9900	O6—S3	1,4986 (17)
C20—C35	1,527 (3)	O6—Cu2	2,3232 (16)
C20—H20A	0,9900	O61—Cu2	1,9671 (15)
C20—H20B	0,9900	O11—S4A	1,4961 (10)
C21—S3	1,787 (2)	O11—S4B	1,4976 (9)
C21—H21A	0,9800	O11—Cu1	2,2994 (14)
C21—H21B	0,9800	Cu1—N1	1,9144 (18)
C21—H21C	0,9800	Cu1—N2	1,9403 (18)

C22—H22A	0,9800	Cu2—O61i	1,9671 (15)
C22—H22B	0,9800	Cu2—O51i	1,9968 (15)
C22—H22C	0,9800	Cu2—O6i	2,3232 (16)
C23—C33	1,379 (3)	S4A—C81	1,8088 (10)
C23—C28	1,393 (3)	S4A—C80	1,8089 (10)
C23—N3	1,468 (3)	C80—H80A	0,9800
C24—C11	1,527 (3)	C80—H80B	0,9800
C24—H24A	0,9900	C80—H80C	0,9800
C24—H24B	0,9900	C81—H81A	0,9800
C25—C38	1,383 (3)	C81—H81B	0,9800
C25—C28	1,398 (3)	C81—H81C	0,9800
C25—H25	0,9500	S4B—C113	1,8052 (10)
C26—N5	1,524 (3)	S4B—C112	1,8070 (10)
C26—H26A	0,9900	C113—H90A	0,9800
C26—H26B	0,9900	C113—H90B	0,9800
C27—C31	1,519 (3)	C113—H90C	0,9800
C27—H27A	0,9900	C112—H90D	0,9800
C27—H27B	0,9900	C112—H90E	0,9800
C28—N4	1,442 (3)	C112—H90F	0,9800
C29—O21	1,215 (3)	C11—H11A	0,9900
C29—O1	1,291 (3)	C11—H11B	0,9900

Tabela A.VII.3 – Ângulos das ligações (°) para o composto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$.

C24—C9—H9A	109,5	O3—C32—N1	127,8 (2)
C24—C9—H9B	109,5	O3—C32—C29	122,4 (2)
H9A—C9—H9B	109,5	N1—C32—C29	109,73 (19)
C24—C9—H9C	109,5	C23—C33—C30	118,9 (2)
H9A—C9—H9C	109,5	C23—C33—H33	120,6
H9B—C9—H9C	109,5	C30—C33—H33	120,6
C22—C12—C27	111,6 (2)	S3—C34—H34A	109,5
C22—C12—H12A	109,3	S3—C34—H34B	109,5
C27—C12—H12A	109,3	H34A—C34—H34B	109,5
C22—C12—H12B	109,3	S3—C34—H34C	109,5
C27—C12—H12B	109,3	H34A—C34—H34C	109,5
H12A—C12—H12B	108,0	H34B—C34—H34C	109,5
C16—C13—H13A	109,5	C18—C35—C20	109,95 (19)
C16—C13—H13B	109,5	C18—C35—H35A	109,7

H13A—C13—H13B	109,5	C20—C35—H35A	109,7
C16—C13—H13C	109,5	C18—C35—H35B	109,7
H13A—C13—H13C	109,5	C20—C35—H35B	109,7
H13B—C13—H13C	109,5	H35A—C35—H35B	108,2
C16—C14—C26	109,89 (18)	O61—C36—N2	130,0 (2)
C16—C14—H14A	109,7	O61—C36—C40	118,56 (19)
C26—C14—H14A	109,7	N2—C36—C40	111,48 (19)
C16—C14—H14B	109,7	C25—C38—N2	126,7 (2)
C26—C14—H14B	109,7	C25—C38—C30	120,8 (2)
H14A—C14—H14B	108,2	N2—C38—C30	112,51 (18)
C20—C15—H15A	109,5	O51—C40—O41	126,16 (19)
C20—C15—H15B	109,5	O51—C40—C36	115,52 (19)
H15A—C15—H15B	109,5	O41—C40—C36	118,30 (19)
C20—C15—H15C	109,5	C29—O1—Cu1	113,95 (13)
H15A—C15—H15C	109,5	C40—O41—Cu1	110,98 (13)
H15B—C15—H15C	109,5	C40—O51—Cu2	109,19 (13)
C13—C16—C14	113,0 (2)	S3—O6—Cu2	136,66 (10)
C13—C16—H16A	109,0	C36—O61—Cu2	108,62 (13)
C14—C16—H16A	109,0	S4A—O11—S4B	56,4 (3)
C13—C16—H16B	109,0	S4A—O11—Cu1	123,6 (3)
C14—C16—H16B	109,0	S4B—O11—Cu1	130,88 (9)
H16A—C16—H16B	107,8	O6—S3—C34	106,72 (11)
N5—C18—C35	116,25 (17)	O6—S3—C21	105,14 (11)
N5—C18—H18A	108,2	C34—S3—C21	97,75 (13)
C35—C18—H18A	108,2	N1—Cu1—N2	81,89 (8)
N5—C18—H18B	108,2	N1—Cu1—O1	83,99 (7)
C35—C18—H18B	108,2	N2—Cu1—O1	163,90 (7)
H18A—C18—H18B	107,4	N1—Cu1—O41	159,90 (7)
C11—C19—N5	115,83 (17)	N2—Cu1—O41	82,04 (7)
C11—C19—H19A	108,3	O1—Cu1—O41	109,89 (6)
N5—C19—H19A	108,3	N1—Cu1—O11	94,56 (7)
C11—C19—H19B	108,3	N2—Cu1—O11	95,89 (6)
N5—C19—H19B	108,3	O1—Cu1—O11	92,89 (6)
H19A—C19—H19B	107,4	O41—Cu1—O11	99,02 (6)
C15—C20—C35	112,2 (2)	O61—Cu2—O61i	180,0
C15—C20—H20A	109,2	O61—Cu2—O51	85,16 (6)
C35—C20—H20A	109,2	O61i—Cu2—O51	94,84 (6)
C15—C20—H20B	109,2	O61—Cu2—O51i	94,84 (6)
C35—C20—H20B	109,2	O61i—Cu2—O51i	85,16 (6)
H20A—C20—H20B	107,9	O51—Cu2—O51i	179,999 (2)

S3—C21—H21A	109,5	O61—Cu2—O6i	86,99 (6)
S3—C21—H21B	109,5	O61i—Cu2—O6i	93,01 (6)
H21A—C21—H21B	109,5	O51—Cu2—O6i	82,44 (6)
S3—C21—H21C	109,5	O51i—Cu2—O6i	97,56 (6)
H21A—C21—H21C	109,5	O61—Cu2—O6	93,01 (6)
H21B—C21—H21C	109,5	O61i—Cu2—O6	86,99 (6)
C12—C22—H22A	109,5	O51—Cu2—O6	97,56 (6)
C12—C22—H22B	109,5	O51i—Cu2—O6	82,44 (6)
H22A—C22—H22B	109,5	O6i—Cu2—O6	180,00 (5)
C12—C22—H22C	109,5	C32—N1—C30	127,63 (19)
H22A—C22—H22C	109,5	C32—N1—Cu1	116,11 (14)
H22B—C22—H22C	109,5	C30—N1—Cu1	116,06 (15)
C33—C23—C28	121,6 (2)	C36—N2—C38	128,58 (19)
C33—C23—N3	114,6 (2)	C36—N2—Cu1	116,58 (14)
C28—C23—N3	123,68 (19)	C38—N2—Cu1	114,81 (15)
C9—C24—C11	112,5 (2)	O4—N3—O5	124,6 (2)
C9—C24—H24A	109,1	O4—N3—C23	117,82 (18)
C11—C24—H24A	109,1	O5—N3—C23	117,48 (19)
C9—C24—H24B	109,1	O10—N4—O2	123,24 (18)
C11—C24—H24B	109,1	O10—N4—C28	119,02 (18)
H24A—C24—H24B	107,8	O2—N4—C28	117,75 (19)
C38—C25—C28	118,6 (2)	C18—N5—C19	106,22 (16)
C38—C25—H25	120,7	C18—N5—C26	111,38 (16)
C28—C25—H25	120,7	C19—N5—C26	111,60 (16)
N5—C26—C14	115,32 (17)	C18—N5—C31	111,39 (16)
N5—C26—H26A	108,4	C19—N5—C31	110,68 (16)
C14—C26—H26A	108,4	C26—N5—C31	105,66 (15)
N5—C26—H26B	108,4	O11—S4A—C81	110,4 (14)
C14—C26—H26B	108,4	O11—S4A—C80	113,8 (13)
H26A—C26—H26B	107,5	C81—S4A—C80	98,3 (18)
C31—C27—C12	109,86 (18)	O11—S4B—C113	105,46 (11)
C31—C27—H27A	109,7	O11—S4B—C112	107,68 (14)
C12—C27—H27A	109,7	C113—S4B—C112	96,20 (14)
C31—C27—H27B	109,7	S4B—C113—H90A	109,5
C12—C27—H27B	109,7	S4B—C113—H90B	109,5
H27A—C27—H27B	108,2	H90A—C113—H90B	109,5
C23—C28—C25	120,5 (2)	S4B—C113—H90C	109,5
C23—C28—N4	121,7 (2)	H90A—C113—H90C	109,5
C25—C28—N4	117,7 (2)	H90B—C113—H90C	109,5
O21—C29—O1	126,2 (2)	S4B—C112—H90D	109,5

O21—C29—C32	118,2 (2)	S4B—C112—H90E	109,5
O1—C29—C32	115,59 (19)	H90D—C112—H90E	109,5
N1—C30—C33	126,2 (2)	S4B—C112—H90F	109,5
N1—C30—C38	114,22 (19)	H90D—C112—H90F	109,5
C33—C30—C38	119,55 (19)	H90E—C112—H90F	109,5
C27—C31—N5	115,75 (17)	C19—C11—C24	109,58 (19)
C27—C31—H31A	108,3	C19—C11—H11A	109,8
N5—C31—H31A	108,3	C24—C11—H11A	109,8
C27—C31—H31B	108,3	C19—C11—H11B	109,8
N5—C31—H31B	108,3	C24—C11—H11B	109,8
H31A—C31—H31B	107,4	H11A—C11—H11B	108,2

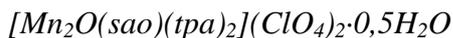
Tabela A.VII.4 – Parâmetros de deslocamentos anisotrópicos (\AA^2) para o composto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba-dN})\}_2]$.

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C9	0,0495 (17)	0,0425 (16)	0,0347 (17)	-0,0334 (14)	-0,0039 (14)	0,0032 (13)
C12	0,0183 (11)	0,0212 (12)	0,0180 (12)	-0,0043 (9)	-0,0049 (9)	0,0028 (10)
C13	0,0245 (13)	0,0245 (13)	0,0390 (16)	-0,0003 (11)	-0,0101 (12)	-0,0102 (12)
C14	0,0201 (11)	0,0161 (11)	0,0179 (12)	-0,0035 (9)	-0,0072 (9)	-0,0017 (9)
C15	0,0391 (14)	0,0367 (14)	0,0167 (13)	-0,0231 (12)	-0,0057 (11)	0,0059 (11)
C16	0,0207 (12)	0,0203 (12)	0,0200 (13)	-0,0048 (10)	-0,0050 (10)	-0,0032 (10)
C18	0,0189 (11)	0,0173 (11)	0,0100 (11)	-0,0054 (9)	-0,0053 (9)	0,0004 (9)
C19	0,0161 (10)	0,0138 (10)	0,0176 (12)	-0,0057 (9)	-0,0065 (9)	-0,0018 (9)
C20	0,0294 (13)	0,0308 (13)	0,0153 (13)	-0,0151 (11)	-0,0053 (10)	0,0023 (10)
C21	0,0416 (15)	0,0204 (12)	0,0380 (16)	-0,0091 (11)	-0,0280 (13)	0,0045 (11)
C22	0,0220 (12)	0,0243 (13)	0,0269 (14)	-0,0015 (10)	-0,0015 (11)	0,0046 (11)
C23	0,0206 (11)	0,0129 (10)	0,0150 (12)	-0,0066 (9)	-0,0075 (9)	0,0017 (9)
C24	0,0294 (13)	0,0199 (12)	0,0253 (14)	-0,0132 (10)	-0,0074 (11)	0,0022 (10)
C25	0,0164 (10)	0,0144 (10)	0,0125 (11)	-0,0080 (9)	-0,0045 (9)	0,0021 (9)
C26	0,0174 (10)	0,0126 (10)	0,0116 (11)	-0,0046 (9)	-0,0042 (9)	-0,0020 (8)
C27	0,0196 (11)	0,0197 (11)	0,0155 (12)	-0,0057 (9)	-0,0047 (9)	-0,0002 (9)
C28	0,0139 (10)	0,0161 (11)	0,0167 (12)	-0,0034 (9)	-0,0060 (9)	-0,0002 (9)
C29	0,0189 (11)	0,0211 (12)	0,0137 (12)	-0,0064 (9)	-0,0053 (9)	-0,0011 (9)
C30	0,0176 (11)	0,0144 (10)	0,0147 (12)	-0,0053 (9)	-0,0037 (9)	-0,0006 (9)
C31	0,0162 (10)	0,0177 (11)	0,0128 (11)	-0,0049 (9)	-0,0082 (9)	0,0015 (9)
C32	0,0193 (11)	0,0174 (11)	0,0135 (12)	-0,0067 (9)	-0,0043 (9)	-0,0032 (9)
C33	0,0181 (11)	0,0162 (11)	0,0157 (12)	-0,0082 (9)	-0,0039 (9)	0,0026 (9)

C34	0,0335 (13)	0,0216 (12)	0,0238 (14)	-0,0113 (11)	-0,0113 (11)	0,0049 (10)
C35	0,0227 (11)	0,0216 (12)	0,0142 (12)	-0,0107 (10)	-0,0048 (9)	0,0021 (9)
C36	0,0203 (11)	0,0173 (11)	0,0134 (11)	-0,0079 (9)	-0,0077 (9)	0,0005 (9)
C38	0,0171 (11)	0,0151 (11)	0,0136 (11)	-0,0058 (9)	-0,0055 (9)	0,0005 (9)
C40	0,0242 (12)	0,0165 (11)	0,0133 (12)	-0,0097 (10)	-0,0065 (10)	0,0020 (9)
O1	0,0167 (8)	0,0165 (8)	0,0186 (9)	-0,0025 (6)	-0,0022 (6)	0,0007 (7)
O10	0,0186 (8)	0,0267 (9)	0,0260 (10)	-0,0083 (7)	-0,0036 (7)	0,0054 (7)
O2	0,0214 (8)	0,0162 (8)	0,0264 (10)	-0,0024 (7)	-0,0060 (7)	-0,0010 (7)
O21	0,0189 (8)	0,0282 (9)	0,0222 (9)	-0,0055 (7)	-0,0013 (7)	0,0040 (7)
O3	0,0225 (8)	0,0189 (8)	0,0207 (9)	-0,0087 (7)	-0,0021 (7)	0,0032 (7)
O4	0,0328 (10)	0,0304 (10)	0,0341 (11)	-0,0096 (8)	-0,0219 (9)	0,0125 (8)
O41	0,0210 (8)	0,0159 (8)	0,0205 (9)	-0,0049 (7)	-0,0022 (7)	0,0030 (7)
O5	0,0335 (10)	0,0162 (8)	0,0495 (13)	-0,0127 (8)	-0,0156 (9)	0,0055 (8)
O51	0,0221 (8)	0,0148 (8)	0,0196 (9)	-0,0067 (6)	-0,0032 (7)	0,0027 (7)
O6	0,0387 (10)	0,0205 (8)	0,0320 (11)	-0,0151 (8)	-0,0187 (8)	0,0029 (7)
O61	0,0198 (8)	0,0149 (7)	0,0176 (8)	-0,0081 (6)	-0,0052 (7)	0,0053 (6)
O11	0,0204 (3)	0,0270 (3)	0,0238 (3)	-0,0060 (3)	-0,0048 (2)	-0,0054 (3)
S3	0,0279 (3)	0,0219 (3)	0,0197 (3)	-0,0106 (3)	-0,0068 (3)	0,0017 (2)
Cu1	0,01572 (14)	0,01340 (14)	0,01756 (16)	-0,00334 (11)	-0,00289 (11)	0,00250 (11)
Cu2	0,0191 (2)	0,01262 (19)	0,0174 (2)	-0,00670 (15)	-0,00494 (16)	0,00535 (15)
N1	0,0165 (9)	0,0138 (9)	0,0173 (10)	-0,0031 (8)	-0,0036 (8)	0,0023 (8)
N2	0,0178 (9)	0,0130 (9)	0,0174 (10)	-0,0053 (8)	-0,0062 (8)	0,0029 (8)
N3	0,0183 (10)	0,0155 (9)	0,0228 (11)	-0,0044 (8)	-0,0039 (8)	0,0032 (8)
N4	0,0173 (9)	0,0200 (10)	0,0142 (10)	-0,0050 (8)	-0,0069 (8)	0,0008 (8)
N5	0,0158 (9)	0,0145 (9)	0,0105 (9)	-0,0063 (7)	-0,0046 (7)	0,0005 (7)
S4A	0,0204 (3)	0,0270 (3)	0,0238 (3)	-0,0060 (3)	-0,0048 (2)	-0,0054 (3)
C80	0,0242 (10)	0,0358 (13)	0,0256 (12)	-0,0091 (9)	-0,0052 (8)	-0,0079 (9)
C81	0,0242 (10)	0,0358 (13)	0,0256 (12)	-0,0091 (9)	-0,0052 (8)	-0,0079 (9)
S4B	0,0204 (3)	0,0270 (3)	0,0238 (3)	-0,0060 (3)	-0,0048 (2)	-0,0054 (3)
C113	0,0242 (10)	0,0358 (13)	0,0256 (12)	-0,0091 (9)	-0,0052 (8)	-0,0079 (9)
C112	0,0242 (10)	0,0358 (13)	0,0256 (12)	-0,0091 (9)	-0,0052 (8)	-0,0079 (9)
C11	0,0203 (11)	0,0177 (11)	0,0177 (12)	-0,0088 (9)	-0,0059 (9)	0,0001 (9)

Anexo VIII – Cálculo da suscetibilidade diamagnética

As correções diamagnéticas foram feitas de acordo com as Tabelas de Pascal. Cada elemento apresenta um valor de diamagnetismo, assim toma-se este valor, acrescentando-se ao mesmo um valor associado à presença de ligações C=C, N=O, dentre outras.



$$43 C = 43 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -258 \cdot 10^{-6}$$

$$42 H = 42 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -122 \cdot 10^{-6}$$

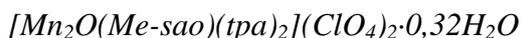
$$6 N (\text{anel}) = 6 \times (-4,60 \cdot 10^{-6}) = -27,6 \cdot 10^{-6}$$

$$3 N = 3 \times (-5,60 \cdot 10^{-6}) = -55,7 \cdot 10^{-6}$$

$$3 O (\text{éter}) = 3 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -13,8 \cdot 10^{-6}$$

$$2 ClO_4 = 2 \times (-32,0 \cdot 10^{-6}) = -64,0 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Total} = -502,0 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$



$$44 C = 44 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -264 \cdot 10^{-6}$$

$$43,64 H = 43,64 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -126 \cdot 10^{-6}$$

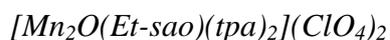
$$6 N (\text{anel}) = 6 \times (-4,60 \cdot 10^{-6}) = -27,6 \cdot 10^{-6}$$

$$3 N = 3 \times (-5,60 \cdot 10^{-6}) = -55,7 \cdot 10^{-6}$$

$$3,32 O (\text{éter}) = 3,32 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -15,3 \cdot 10^{-6}$$

$$2 ClO_4 = 2 \times (-32,0 \cdot 10^{-6}) = -64,0 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Total} = -514,2 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$



$$45 \text{ C} = 45 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -270 \cdot 10^{-6}$$

$$45 \text{ H} = 45 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -130 \cdot 10^{-6}$$

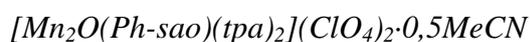
$$6 \text{ N (anel)} = 6 \times (-4,60 \cdot 10^{-6}) = -27,6 \cdot 10^{-6}$$

$$3 \text{ N} = 3 \times (-5,60 \cdot 10^{-6}) = -55,7 \cdot 10^{-6}$$

$$3 \text{ O (éter)} = 3 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -13,8 \cdot 10^{-6}$$

$$2 \text{ ClO}_4 = 2 \times (-32,0 \cdot 10^{-6}) = -64,0 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Total} = -522,7 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$



$$49,5 \text{ C} = 49,5 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -297 \cdot 10^{-6}$$

$$47 \text{ H} = 47 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -136 \cdot 10^{-6}$$

$$6 \text{ N (anel)} = 6 \times (-4,60 \cdot 10^{-6}) = -27,6 \cdot 10^{-6}$$

$$3 \text{ N} = 3 \times (-5,60 \cdot 10^{-6}) = -55,7 \cdot 10^{-6}$$

$$3,5 \text{ O (éter)} = 3,5 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -16,1 \cdot 10^{-6}$$

$$2 \text{ ClO}_4 = 2 \times (-32,0 \cdot 10^{-6}) = -64,0 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Total} = -557,8 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$



$$60 C = 60 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -360 \cdot 10^{-6}$$

$$100 H = 100 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -293 \cdot 10^{-6}$$

$$3Cu^{2+} = 3 \times (-11 \cdot 10^{-6}) = -33,0 \cdot 10^{-6}$$

$$10 N = 10 \times (-5,57 \cdot 10^{-6}) = -55,7 \cdot 10^{-6}$$

$$20 O (\text{carbonila}) = 20 \times (-1,70 \cdot 10^{-6}) = -34,0 \cdot 10^{-6}$$

$$4 O (\text{éter}) = 4 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -18,4 \cdot 10^{-6}$$

$$12 C (\text{aromático}) = 12 \times (-0,24 \cdot 10^{-6}) = -2,88 \cdot 10^{-6}$$

$$4 S = 4 \times (-15,0 \cdot 10^{-6}) = -60,0 \cdot 10^{-6}$$

$$8 (N=O) = 8 \times (-1,7 \cdot 10^{-6}) = -13,6 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Total} = -811,2 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$

Anexo IX – Produção Científica

Anexo IX.1 – Trabalhos publicados em anais de congressos

1. SÁFAR, G. A. M. ; BARROS, W. P. ; do PIM, W. D. ; SIMÕES, T. R. G. ; RIBEIRO, M. A. ; de PAULA, A. M. ; STUMPF, H. O. . Arranjos Supramoleculares de Nanotubos de Carbono. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Anais da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.
2. da CUNHA, T. T. ; BARROS, W. P. ; PEREIRA, C. L. M. ; STUMPF, H. O. . Síntese e Caracterização de um Precursor de Magnetos Moleculares Contendo um Ligante Bifuncional. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Anais da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.
3. BARROS, W. P. ; SILVA, I. F. ; RIBEIRO, M. A. ; PINHEIRO, C. B. ; PEREIRA, C. L. M. ; PEDROSO, E. F. ; STUMPF, H. O. . Síntese e Caracterização de Sistema Magnético Trinuclear Contendo Ponte do Tipo Oxamato e Cobre (II). In: VIII Escola Brasileira de Magnetismo, 2011, Ouro Preto. Anais da VIII Escola Brasileira de Magnetismo, 2011.
4. BARROS, W. P. ; REIS, N. V. ; SOUZA, G. P. ; STUMPF, H. O. . Síntese e Caracterização de um Novo Magneto Molecular Contendo Oxamato e Ligante de Terminação. In: VIII Escola Brasileira de Magnetismo, 2011, Ouro Preto. Anais da VIII Escola Brasileira de Magnetismo, 2011.
5. Gustavo M. do Nascimento, Wdeson P. Barros, Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, N. Akuzawa, Marcos Pimenta, Humberto O. Stumpf. Resonance Raman study of carbon nanotubes interactions with molecule-based magnets derived from $\text{Cu}(\text{opba})^{2-}$ anions. In: XXII International Conference on Raman Spectroscopy, 2010, Boston. AIP Conference Proceedings. Melville : American Institute Of Physics, 2010. v. 1267. p. 452-453.

6. Wdeson P. Barros, Rangel C. Q. Dutra, Humberto O. Stumpf. Reversible Metamagnetic Behavior in a Bidimensional Molecule-based Magnet. In: XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis. Proceedings of the XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010.
7. Tatiana R. G. Simões, Raquel V. Mambrini, Wdeson P. Barros, Wallace D. do Pim, Gilmar P. Souza, Danielle C. G. Cangussu, Miguel Julve, Humberto O. Stumpf. Nanomagnets Containing Oxamato and Bis(2-Pyridylcarbonyl)-amidete. In: XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis. Proceedings of the XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010.
8. Wdeson P. Barros, Gilmar P. Souza, Luciana A. Parreira, Humberto O. Stumpf. Estudo da Reação entre Compostos com Ligantes do Tipo Oxamato e de Terminação para a Preparação de Sistemas Magnéticos Moleculares. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Anais da 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.
9. Willian X. C. Oliveira, Wallace D. do Pim, Wdeson P. Barros, Leandro P. Ribeiro, Marinez M. da Costa, Ana P. S. Fontes, Cynthia L. M. Pereira. Síntese e Caracterização de Precursores de Paládio Contendo Pontes do tipo Oxamato. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Anais da 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.
10. Wallace D. do Pim, Marinez M. da Costa, Willian X. C. Oliveira, Wdeson P. Barros, Humberto O. Stumpf, Ana P. S. Fontes, Cynthia L. M. Pereira. Síntese e Caracterização de Precursores [Pt(opba)].H₂O, onde opba – orto-fenilenobis(oxamato). In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Anais da 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.
11. Tatiana R. G. Simões, Gilmar P. Souza, Wallace D. do Pim, Carlos B. Pinheiro, Wdeson P. Barros, Humberto O. Stumpf. Síntese e Propriedades Físicas de um Nanomagneto Molecular e um Sistema Estendido Contendo 2,2'-Bipiridina e Cu(II). In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. Anais da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009. v. 1.

Reapresentado no 23º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Juiz de Fora. Anais do 23º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2009. v. 1.

Anexo IX.2 – Artigos publicados em periódicos de circulação internacional

1 - *Single-wall carbon nanotube interactions with copper-oxamate building block of molecule-based magnets probed by resonance Raman spectroscopy*. Barros, W. P.; do Nascimento, G. M.; Kim, Y. A.; Muramatsu, H ; Pradie, N. A.; Endo, M.; Fantini, C.; Stumpf, H. O.; Hayashi, T.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, M. S. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 43, p. 1951-1956, **2012**.

2 – Magnetostructural correlations of a new series of salicylaldehyde and tpa based Mn(III) dimers. Barros, W. P.; Inglis, R.; Stumpf, H. O.; Brechin, E. K. Artigo em fase de preparação.