

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Tamyris Teixeira da Cunha

**Novos Ligantes e Compostos de Coordenação Supramoleculares
Derivados dos Ligantes Fenilenobis(oxamato): Síntese, Análise
Estrutural e Estudos Magnéticos**

Belo Horizonte

2015

UFMG/ICEx/DQ. 1057^a

D. 577^a

Tamyris Teixeira da Cunha

**Novos Ligantes e Compostos de Coordenação Supramoleculares
Derivados dos Ligantes Fenilenobis(oxamato): Síntese, Análise
Estrutural e Estudos Magnéticos**

Orientadora: Prof^a Cynthia Lopes Martins Pereira

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do Instituto de
Ciências Exatas da Universidade Federal de
Minas Gerais como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química -
Química Inorgânica

Belo Horizonte

2015

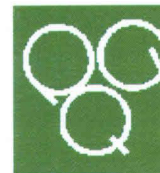
Cunha, Tamyris Teixeira da
C972n Novos ligantes e compostos de coordenação
2015 supramoleculares derivados dos ligantes fenilenobis
D (oxamato) [manuscrito] : síntese, análise estrutural e
estudos magnéticos / Tamyris Teixeira da Cunha. 2015.
[xiv], 97 f. : il.

Orientadora: Cynthia Lopes Martins Pereira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Magnetismo - Teses
3. Ligantes (bioquímica)- Teses 4. Raios X - Difração
- Teses 5. Compostos de coordenação - Teses 6.
Metátese (Química) - Teses I. Pereira, Cynthia Lopes
Martins, Orientadora II. Título.

CDU 043



**"Novos Ligantes e Compostos de Coordenação Supramoleculares Derivados dos
Ligantes Fenilenobis (oxamato): Síntese, Análise Estrutural e Estudos
Magnéticos"**

Tamyris Teixeira da Cunha

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Cynthia Lopes Martins Pereira

Profa. Cynthia Lopes Martins Pereira - Orientadora
UFMG

Bernardo Lages Rodrigues

Prof. Bernardo Lages Rodrigues
UFMG

Gilson de Freitas Silva

Prof. Gilson de Freitas Silva
UFMG

Belo Horizonte, 24 de fevereiro de 2015.

Agradecimentos

Dedico este trabalho à minha Família: minha mãe Angela, meu pai Ismar, minha irmã Carolina e ao Cão Duque. Sem o total apoio de vocês nada que realizei na minha vida, inclusive esse trabalho, seria possível!

Gostaria de agradecer a minha orientadora, amiga e muitas vezes mãe, Cynthia Lopes, por ter me dado à oportunidade de trabalhar ainda como aluna de IC e por sempre ter confiado, acreditado e me apoiado nesses cinco anos de convivência.

Agradeço de maneira muito especial à dupla dinâmica Wallace e Willian, que foram de conhecidos do cursinho ou colegas de CEQ a amigos de verdade! Sem a colaboração, incentivo, conselhos e ensinamentos de vocês esse trabalho não seria possível!

À minha segunda família, o LQMMol, quero agradecer a cada um por tornar o meu dia-a-dia tão leve e prazeroso. Meu muitíssimo obrigada aos atuais membros, Ana Luísa, Natália, Ana Luiza, Érica, Ingridzinha, Capruni, Wdeson e também aqueles que ainda fazem ou fizeram parte desta grande família, Tati, Ítalo, Isabela, Jéssica, Marcos, Sáfar, Dani e Vandinha. E não poderia me esquecer de agradecer ao nosso patriarca Humberto por ter criado e por continuar mantendo um grupo de trabalho e de amigos tão especial.

Aos amigos e sempre companheiros da Química, Pão com Bola, Natália Pinheiro, Ivo, Fernandita, Poly, Samara e Alexandre muito obrigada por todos os momentos!

E por fim não poderia deixar de agradecer aos que colaboraram para as análises realizadas nesse trabalho: Prof. Carlos Basílio Pinheiro e Alexandre do LabCri, Prof. Wallace Nunes da UFF e aos Profs. Miguel Julve e Francesc Lloret da Universitat de València. Aos órgãos de fomento, Fapemig, CNPq e Capes, agradeço pelo suporte financeiro.

We haven't the money, so we've got to think.

Ernest Rutherford

Resumo

Neste trabalho estão descritas as sínteses e caracterizações estruturais de seis novos compostos, sendo três ligantes contendo pontes do tipo tiooxamato e três compostos de coordenação supramoleculares derivados do bloco construtor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ (opba = 1,2-fenilenobis(oxamato)). Os ligantes foram sintetizados através da reação de tionação utilizando como agente tionante o reagente de Lawesson, a fim de transformar as pontes oxamato em tiooxamato. Entretanto, a reação de tionação se deu apenas no grupo amida da ponte oxamato de partida, e tal fato foi evidenciado por meio da difração de raios X em monocristal. Já os compostos de coordenação supramoleculares tiveram a reação de metátese como estratégia de síntese, em que o bloco construtor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ com diferentes contracátions de partida foi submetido a reação de metátese com o sal orgânico $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p-edap = 1,1'-etilenobis(4-aminopiridínio)). A influência do contraíon de partida foi verificada por meio da elucidação estrutural das três diferentes arquiteturas moleculares do tipo $(\text{p-edap})_x[\text{Cu}(\text{opba})]_y$ através da difração de raios X em monocristal. Os compostos $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apresentaram a dimerização do complexo aniônico, levando a formação do dinuclear $[\text{Cu}(\text{opba})]_2^{4-}$ em que os átomos de cobre estão conectados por pontes do tipo carboxilato. O terceiro composto de coordenação, $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, não apresenta dimerização em sua estrutura, levando a crer que o íon potássio age além de contracátion como um espaçador na estrutura impedindo a dimerização. Os compostos de coordenação tiveram suas propriedades magnéticas estudadas sendo que todos apresentaram comportamento antiferromagnético em baixas temperaturas. Os valores das constantes de acoplamento (J) para esse compostos também foram determinadas através do ajuste dos dados magnéticos experimentais, sendo iguais a $-1,634(9) \text{ cm}^{-1}$ para $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $-2,291(2) \text{ cm}^{-1}$ para $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $-1,652(3) \text{ cm}^{-1}$ para $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A saturação da magnetização a 2 K não foi alcançada para o campo máximo aplicado de 50 kOe em todos os três compostos.

Palavras-chave: ligante tiooxamato, reação de tionação, reação de metátese, magnetismo molecular, difração de raios X.

Abstract

In this work were described the synthesis and structural characterization of six new compounds, being three of them ligands with thiooxamate bridges and three supramolecular coordination compounds derived from supramolecular building block $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ (opba = 1,2-phenylenebis(oxamate)). The ligands were synthesized by using thionation reaction and Lawesson reagent as the thionation agent, to transform oxamate bridges into thiooxamate. However, the thionation reaction occurred only in the amide group of the starting oxamate group, and this fact was evidenced by means of single crystal X-ray diffraction. The supramolecular coordination compounds had the metathesis reaction as a synthesis strategy, wherein the building block $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ with different starting counteranions was submitted to metathesis reaction with the organic salt $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p-edap = 1,1'-ethylenebis(4-aminopyridinium)). The influence of the starting counterion was verified by means of structural elucidation of three different molecular architectures of the type $(\text{p-edap})_x[\text{Cu}(\text{opba})]_y$, through single crystal X-ray diffraction analysis. The compounds $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presented dimerization of anionic complex, leading to the formation of dinuclear $[\text{Cu}(\text{opba})]_2^{4-}$ in which copper atoms are connected by carboxylate bridges. The third coordination compound $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ do not present dimerization in its structure, leading to believe that potassium atom acts as a counterion and as a spacer in the structure as well, preventing the dimerization. Coordination compounds had their magnetic properties studied and all exhibited antiferromagnetic behavior at lower temperatures. The values of coupling constants (J) for these compounds were determined by least-square fits of the magnetic data, being equal to $-1.634(9) \text{ cm}^{-1}$ for $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $-2.291(2) \text{ cm}^{-1}$ for $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $-1.652(3) \text{ cm}^{-1}$ for $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The saturation of magnetization at 2 K was not reached to the maximum applied field of 50 kOe in all three compounds.

Keywords: thiooxamate ligand, thionation reaction, metathesis reaction, molecular magnetism, X-ray diffraction.

Lista de Abreviaturas

α	Ângulo entre eixos cristalográficos b e c
β	Ângulo entre eixos cristalográficos a e c
β	Magnéton de Bohr
γ	Ângulo entre eixos cristalográficos a e b
δ	Deformação angular
λ	Comprimento de onda
ν	Estiramento
θ	Constante de Curie-Weiss
χ_M	Suscetibilidade magnética molar
a	Eixo cristalográfico
B	Indução Magnética
b	Eixo cristalográfico
C	Constante de Curie
c	Eixo cristalográfico
$\text{CDCl}_3\text{-d}_1$	Clorofórmio deuterado
CH_2Cl_2	Diclorometano
CHN	Experimento de dosagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CHNS	Experimento de dosagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
dmf	Dimetilformamida
dmsO	Dimetilsulfóxido
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise térmica diferencial)
EtOH	Etanol
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)
g	Fator giromagnético
H	Campo magnético
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento magnético
k	Constante de Boltzmann
K	Kelvin
KBr	Brometo de potássio

LabCri	Laboratório de Cristalografia
LBT	Laboratório de Baixas Temperaturas
LQMMol	Laboratório de Química de Materiais Moleculares
M	Magnetização
MM	Massa molar
M_s	Magnetização de saturação
opba	1,2-fenilenobis(oxamato)
P.A.	Para Análise
p-edap	1,1'-etilenobis(4-aminopiridínio)
R	Parâmetro de ajuste
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	<i>Spin</i>
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
T	Temperatura
T_C	Temperatura de Curie (transição ferromagnética)
TG	Termogravimetria
thf	Tetrahidrofurano
T_N	Temperatura de Néel (transição antiferromagnética)
UFF	Universidade Federal Fluminense
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
USP	Universidade de São Paulo
V	Volume da célula unitária
Z	Número de unidades assimétricas por célula unitária

Lista de Figuras

Figura I.1 – Representação das bases nitrogenadas do ADN, ligações de hidrogênio representadas pelo tracejado horizontal e interações do tipo $\pi\cdots\pi$ <i>stacking</i> em vertical ²	2
Figura I.2 – Estrutura molecular de alguns ligantes em sua forma aniônica que funcionam como “pontes” utilizadas para transferir as propriedades magnéticas entre dois centros metálicos...	3
Figura I.3 – Representação esquemática dos modos de coordenação do grupo oxamato. Bolinhas azuis representam o centro metálico e os retângulos cor-de-rosa, as ligações químicas.....	4
Figura I.4 – Representação de estruturas multidimensionais preparadas com ligantes do tipo oxamato ¹⁰ . a) Estrutura 1D contendo dois ligantes pma (pma = feniloxamato) coordenados a um único centro metálico de forma <i>trans</i> . b) Estrutura 2D contendo três ligantes pma coordenados à um único centro metálico de forma <i>cis</i> . c) Estrutura 2D contendo dois ligantes mpba (mpba = 1,3-fenilenobis(oxamato)) e dois centros metálicos M coordenados. d) Estrutura 3D contendo três ligantes mpba coordenados a dois centros metálicos. Em todos os casos, um segundo centro metálico M' promove o crescimento nas respectivas direções.....	5
Figura I.5 – Representação da estrutura (a) do ligante pba (b) estrutura cristalina do composto MnCu(pba)(H ₂ O) ₃ ·2H ₂ O . As distâncias mais curtas entre as cadeias estão representadas pelas linhas tracejadas.....	6
Figura I.6 – Representação esquemática das unidades portadoras de spin, representadas pelas setas, levando em conta a sua disposição espacial ao longo das cadeias representadas pelas linhas tracejadas.....	7
Figura I.7 – Esquema de reação para o bloco construtor [Cu(opba)] ²⁻ em que compostos com diferentes dimensionalidades podem ser obtidos, 1D (cadeia) MnCu(opba)(dmsO) ₃ e 2D (plano) (Bu ₄ N) ₂ [Mn ₂ {Cu(opba)} ₃]·6dmsO·H ₂ O ¹⁶	8
Figura I.8 – Representação da estrutura cristalina do composto entrelaçado (MeRad) ₂ [Mn ₂ {Cu(opba)} ₃].(dmsO) ₂ ·2H ₂ O ¹⁷	9
Figura II.1 – Exemplos de cristalizadores utilizados neste trabalho (a) frasco de penicilina (b) e (c) cristalizadores usados em técnica de evaporação lenta.....	13
Figura II.2 – Comportamentos possíveis da curva de $\chi_M T$ versus <i>T</i>	19
Figura II.3 – Esquema das curvas de curvas do produto $\chi_M T$ em função da temperatura, para materiais com comportamentos ferro-, ferri- e antiferromagnéticos.....	20

Figura III.1 – Representação das estruturas dos reagentes utilizados na reação de tionação (a) P_4S_{10} e (b) reagente de Lawesson.....	24
Figura III.2 – Representação do equilíbrio em solução do reagente de Lawesson e do mecanismo proposto para a formação do intermediário cíclico.....	24
Figura III.3 – Representação da última etapa de reação com a clivagem do intermediário cíclico e formação do produto tionado.....	24
Figura III.4 – Espectro de RMN de 1H do ligante H_2Et_2sopba , em clorofórmio deuterado.....	28
Figura III.5 – Espectros de RMN de ^{13}C e DEPT-135 para o ligante Et_2H_2sopba , em dmso deuterado.....	29
Figura III.6 – Espectro de RMN de 1H do ligante Et_2H_2smpba , em clorofórmio deuterado.....	30
Figura III.7 – Espectros de RMN de ^{13}C e DEPT-135 para o ligante Et_2H_2smpba , em clorofórmio deuterado.....	31
Figura III.8 – Espectro de RMN de 1H do ligante Et_2H_2sppba , em uma mistura 1:1 de clorofórmio e dmso deuterados.....	32
Figura III.9 – Espectros de RMN de ^{13}C e DEPT-135 para o ligante Et_2H_2sppba , em uma mistura 1:1 de clorofórmio e dmso deuterados.....	33
Figura III.10 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os ligantes Et_2H_2sopba , Et_2H_2smpba e Et_2H_2sppba . Amostras preparadas em KBr.....	34
Figura III.11 – Representação da estrutura cristalina do ligante Et_2H_2sopba obtida através do experimento de difração de raios X em monocristal. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Elipsoide com 50% de probabilidade.....	36
Figura III.12 – Representação da estrutura cristalina do ligante Et_2H_2sopba , evidenciando-se a torção das pontes tiooxamato em relação ao anel aromático. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	37
Figura III.13 – Empacotamento cristalino do ligante Et_2H_2sopba . Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	37
Figura III.14 – Representação das interações intermoleculares no empacotamento cristalino do ligante Et_2H_2sopba . As linhas pontilhadas em roxo representam as interações do tipo $S \cdots S$, e as em verde as ligações de hidrogênio do tipo $N-H \cdots O$	38
Figura III.15 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o ligante Et_2H_2sopba	39
Figura III.16 – Representação da estrutura cristalina do ligante Et_2H_2smpba obtida através do experimento de difração de raios X em monocristal. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Elipsoides com 50% de probabilidade.....	39

Figura III.17 – Representação da estrutura cristalina do ligante Et ₂ H ₂ sopba, vista evidenciando a torção das pontes tiooxamato em relação ao anel aromático. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	40
Figura III.18 – Empacotamento cristalino do ligante Et ₂ H ₂ smpba ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> . As linhas pontilhadas representam as interações do tipo S···H-N. Átomos de hidrogênio do anel aromático e do grupo etila foram omitidos para melhor visualização.....	40
Figura III.19 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o ligante Et ₂ H ₂ smpba.....	41
Figura III.20 – Representação da estrutura cristalina do ligante Et ₂ H ₂ sppba. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Elipsoides com 50% de probabilidade.....	42
Figura III.21 – Representação da estrutura cristalina do ligante Et ₂ H ₂ sppba (a) empacotamento cristalino ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> (b) interações intermoleculares no empacotamento cristalino em que as linhas pontilhadas em verde representam as interações do tipo N—H···O.....	42
Figura III.22 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o ligante Et ₂ H ₂ sppba.....	43
Figura IV.1 – Representação da estrutura do bloco construtor [Cu(opba)] ²⁻	48
Figura IV.2 – Representação da estrutura cristalina do cátion (p-edap) ²⁺ , proveniente da estrutura elucidada do sal p-edap(IO ₃) ₂ ·4H ₂ O. Elipsoides em 50% de probabilidade de encontrar os átomos, omitindo-se os átomos de hidrogênio para facilitar a visualização.....	53
Figura IV.3 – Representação do empacotamento cristalino do composto p-edap(IO ₃) ₂ ·4H ₂ O. Vista ao longo do eixo <i>b</i> , omitindo-se os átomos de hidrogênio para melhor visualização.....	54
Figura IV.4 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o sal p-edap(IO ₃) ₂ ·4H ₂ O.....	55
Figura IV.5 – Espectro de RMN de ¹ H do sal (p-edap)Cl ₂ ·2H ₂ O, em óxido de deutério.....	55
Figura IV.6 – Espectros de RMN de ¹³ C e DEPT-135 para o sal (p-edap)Cl ₂ ·2H ₂ O, em óxido de deutério.....	56
Figura IV.7 – Representação da estrutura cristalina do composto K ₂ (p-edap)[Cu(opba)] ₂ ·5H ₂ O, omitindo os átomos de hidrogênio para melhor visualização.....	57
Figura IV.8 – Representação da esfera de coordenação do íon potássio: (a) geometria prismática trigonal distorcida; (b) planos formados pelas bases trigonais do poliedro de coordenação, triângulo rosa O7 ⁱⁱⁱ – O2 ⁱ – O5 ⁱⁱⁱ e triângulo amarelo O7 – O2 ⁱⁱ – O5. Elipsoides com 50% de probabilidade.....	58

Figura IV.9 – Representação do empacotamento cristalino do composto $K_2(p\text{-edap})[Cu(\text{opba})]_2 \cdot 5H_2O$ omitindo os átomos de hidrogênio e o cátion $(p\text{-edap})^{2+}$ (a) vista do eixo a e (b) vista do eixo b . Em verde as unidades de $[Cu(\text{opba})]^{2-}$, em cinza os átomos de potássio e em vermelho os átomos de oxigênio das moléculas de água.....	59
Figura IV.10 – Representação do empacotamento cristalino do composto $K_2(p\text{-edap})[Cu(\text{opba})]_2 \cdot 5H_2O$ visto do eixo a . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização. Em verde as unidades de $[Cu(\text{opba})]^{2-}$, em cinza os átomos de potássio, em vermelho os átomos de oxigênio das moléculas de água, as bolas roxas átomos de carbono e as amarelas átomos de nitrogênio do cátion em <i>spacefill</i>	60
Figura IV.11 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o composto $K_2(p\text{-edap})[Cu(\text{opba})]_2 \cdot 5H_2O$	62
Figura IV.12 – Representação da estrutura do composto $(p\text{-edap})_2[Cu(\text{opba})]_2 \cdot 4H_2O$, omitindo-se os átomos de hidrogênio para melhor visualização.....	63
Figura IV.13 – Representação da estrutura cristalina do dímero de $[Cu(\text{opba})]_2^{4-}$ formado no composto $(p\text{-edap})_2[Cu(\text{opba})]_2 \cdot 4H_2O$. Elipsoides com 50% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.....	63
Figura IV.14 – Representação do empacotamento cristalino do composto $(p\text{-edap})_2[Cu(\text{opba})]_2 \cdot 4H_2O$, omitindo os solventes de hidratação e átomos de hidrogênio para melhor visualização, (a) vista ao longo do eixo b e (b) vista ao longo do eixo a . Em verde as unidades de $[Cu(\text{opba})]^{2-}$, as bolas roxas átomos de carbono e as amarelas átomos de nitrogênio do cátion em <i>spacefill</i>	64
Figura IV.15 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o composto $(p\text{-edap})_2[Cu(\text{opba})]_2 \cdot 4H_2O$	65
Figura IV.16 – Representação da estrutura do composto $Na_2(p\text{-edap})[Cu(\text{opba})]_2 \cdot 6H_2O$, omitindo-se os átomos de hidrogênio para melhor visualização.....	66
Figura IV.17 – Representação da esfera de coordenação do átomo de sódio (a) octaédrica distorcida (b) planos triangulares formados pelas faces do poliedro de coordenação, triângulo amarelo $O3^{ii} - O7 - O6$ e triângulo roxo $O2^{ii} - O8 - O5$. Elipsoides com 50% de propabilidade.....	67
Figura IV.18 – Representação do empacotamento cristalino do composto $Na_2(p\text{-edap})[Cu(\text{opba})]_2 \cdot 6H_2O$ ao longo do eixo a (a) omitindo o cátion $(p\text{-edap})^{2+}$ (b) mostrando a posição ocupada pelo cátion (<i>spacefill</i>) na estrutura. Em verde as unidades de $[Cu(\text{opba})]^{2-}$, em rosa os íons de sódio, em vermelho os átomos de oxigênio das moléculas de	

água, as bolas roxas átomos de carbono e as amarelas átomos de nitrogênio do cátion em <i>spacefill</i>	68
Figura IV.19 – Representação das interações do tipo $\pi\cdots\pi$ entre cátion e complexo aniônico, sendo a linha tracejada a distância entre os centroides do anel piridínico e do anel aromático. Em verde as unidades de $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, em rosa os átomos de sódio, as bolas roxas átomos de carbono e as amarelas átomos de nitrogênio do cátion em <i>spacefill</i>	68
Figura IV.20 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	69
Figura IV.21 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	70
Figura IV.22 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em um campo de 500 Oe	73
Figura IV.23 – Curva de magnetização em função do campo aplicado para o composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a temperatura de 2 K.....	74
Figura IV.24 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em um campo de 500 Oe.....	75
Figura IV.25 – Curva de magnetização em função do campo aplicado para o composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a temperatura de 2 K.....	75
Figura IV.26 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em um campo de 5 kOe.....	76
Figura IV.27 – Curva de magnetização em função do campo aplicado para o composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a temperatura de 2 K.....	77
Figura IV.28 – Representação da ponte equatorial-axial através dos orbitais magnéticos paralelos do tipo $d_x^2-y^2$	78
Figura A.1 – Curva TG e DTA composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	89
Figura A.2 – Curva TG e DTA do composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	89
Figura A.3 – Curva TG e DTA composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	90

Lista de Tabelas

Tabela III.1 – Análise elementar do ligante Et ₂ H ₂ sopba.....	26
Tabela III.2 – Análise elementar do ligante Et ₂ H ₂ smpba.....	27
Tabela III.3 – Análise elementar do ligante Et ₂ H ₂ sppba.....	27
Tabela III.4 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de ¹ H do ligante Et ₂ H ₂ sopba e suas atribuições.....	28
Tabela III.5 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de ¹ H do ligante Et ₂ H ₂ smpba e suas atribuições.....	30
Tabela III.6 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de ¹ H do ligante Et ₂ H ₂ sppba e suas atribuições.....	32
Tabela III.7 – Principais bandas dos espectros de absorção na região do infravermelho para os ligantes Et ₂ H ₂ sopba, Et ₂ H ₂ smpba e Et ₂ H ₂ sppba e a tentativa de atribuição das mesmas.....	35
Tabela III.8 – Principais dados cristalográficos para Et ₂ H ₂ sopba, Et ₂ H ₂ smpba e Et ₂ H ₂ sppba.....	36
Tabela III.9 – Geometria das ligações de hidrogênio e interação do tipo S...S presentes no empacotamento cristalino do ligante Et ₂ H ₂ sopba.....	38
Tabela IV.1 – Análise elementar do sal (p-edap)Cl ₂ ·2H ₂ O.....	50
Tabela IV.2 – Análise elementar do sal p-edap(IO ₃) ₂ ·4H ₂ O.....	50
Tabela IV.3 – Análise elementar do composto K ₂ (p-edap)[Cu(opba)] ₂ ·5H ₂ O.....	51
Tabela IV.4 – Análise elementar do composto (p-edap) ₂ [Cu(opba)] ₂ ·4H ₂ O.....	52
Tabela IV.5 – Análise elementar do composto Na ₂ (p-edap)[Cu(opba)] ₂ ·6H ₂ O.....	52
Tabela IV.6 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de ¹ H do sal (p-edap)Cl ₂ ·2H ₂ O e suas atribuições.....	56
Tabela IV.7 – Ângulos de torção entre os centroides das bases triangulares e vértices coincidentes para o poliedro de coordenação do íon potássio.....	59
Tabela IV.8 – Geometria das ligações de hidrogênio presentes no empacotamento cristalino do composto K ₂ (p-edap)[Cu(opba)] ₂ ·5H ₂ O.....	61
Tabela IV.9 – Alguns dados cristalográficos para o composto K ₂ (p-edap)[Cu(opba)] ₂ ·5H ₂ O	61
Tabela IV.10 – Alguns dados cristalográficos para o composto (p-edap) ₂ [Cu(opba)] ₂ ·4H ₂ O.....	65
Tabela IV.11 – Ângulos de torção entre os centroides das faces triangulares e vértices coincidentes para o poliedro de coordenação do íon sódio.....	67

Tabela IV.12 – Alguns dados cristalográficos para o composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	69
Tabela IV.13 – Principais bandas dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	71
Tabela A.1 – Análise elementar do complexo $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{opba})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	87
Tabela A.2 – Análise elementar do complexo $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{opba})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	88

Sumário

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Lista de Abreviaturas.....	iii
Lista de Figuras.....	v
Lista de Tabelas.....	x
Sumário.....	xii
Capítulo I <i>Introdução</i>	1
I.1 Introdução.....	2
I.2 Objetivos.....	9
I.3 Referências Bibliográficas.....	10
Capítulo II <i>Técnicas Experimentais</i>	12
II.1 Introdução.....	13
II.2 Técnicas de Cristalização.....	13
II.3 Técnicas de Caracterização.....	14
II.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	14
II.3.2 Análise Térmica.....	14
II.3.3 Temperatura de Fusão.....	14
II.3.4 Ressonâncias Magnética Nuclear ^1H e ^{13}C	14
II.3.5 Análise Elementar.....	15
II.3.6 Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	15
II.3.7 Difração de Raios X por Policristais.....	15
II.3.8 Difração de Raios X em Monocristais.....	15
II.3.9 Medidas Magnéticas.....	15
II.4 Referências Bibliográficas.....	20
Capítulo III <i>Síntese e Caracterização de Ligantes Tiooxamatos Por Meio da Reação de Tionação</i>	22
III.1 Introdução.....	23
III.2 Parte Experimental.....	25
III.2.1 Síntese do ligante 1,2-fenilenobis(tiooxamato) de etila: $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sopba}$	25
III.2.2 Síntese do ligante 1,3-fenilenobis(tiooxamato) de etila: $\text{Et}_2\text{H}_2\text{smpba}$	26
III.2.3 Síntese do ligante 1,4-fenilenobis(tiooxamato) de etila: $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$...	27

III.3 Resultados e Discussão.....	28
III.3.1 Interpretação dos Espectros de RMN.....	28
III.3.2 Análise dos Espectros de Absorção na Região do Infravermelho.....	34
III.3.3 Análise Estrutural dos Ligantes.....	35
III.4 Conclusões.....	43
III.5 Referências Bibliográficas.....	44
Capítulo IV <i>Síntese, Caracterização, Análise Estrutural e Magnética de Complexos Derivados do [Cu(opba)]²⁺ Por Meio da Reação de Metátese</i>	46
IV.1 Introdução.....	47
IV.2 Parte Experimental.....	49
IV.2.1 Síntese do cloreto de 1,1'-etilenobis(4-aminopiridínio): (p-edap)Cl ₂ ·2H ₂ O.....	49
IV.2.2 Síntese do iodato de 1,1'-etilenobis(4-aminopiridínio): p-edap(IO ₃) ₂ ·4H ₂ O.....	50
IV.2.3 Síntese do complexo K ₂ (p-edap)[Cu(opba)] ₂ ·5H ₂ O.....	51
IV.2.4 Síntese do complexo (p-edap) ₂ [Cu(opba)] ₂ ·4 H ₂ O.....	51
IV.2.5 Síntese do complexo Na ₂ (p-edap)[Cu(opba)] ₂ ·6H ₂ O.....	52
IV.3 Resultados e Discussão.....	52
IV.3.1 Análise Estrutural do Cátion (p-edap) ²⁺	53
IV.3.2 Interpretação dos Espectros de RMN do Cátion (p-edap) ²⁺	55
IV.3.3 Análise Estrutural dos Complexos.....	57
IV.3.4 Análise dos Espectros de Absorção na Região do Infravermelho.....	70
IV.3.5 Interpretação das Análises Térmicas.....	71
IV.3.6 Estudo Magnético dos Complexos.....	72
IV.4 Conclusões.....	79
IV.5 Referências Bibliográficas.....	80
Anexos.....	82
Anexo A – Sínteses dos proligantes Et ₂ H ₂ opba, Et ₂ H ₂ mpba e Et ₂ H ₂ ppba e dos compostos (Bu ₄ N) ₂ [Cu(opba)], Na ₂ [Cu(opba)]·3H ₂ O e K ₂ [Cu(opba)]·3H ₂ O.....	83
A.1 Síntese do Dietiléster Et ₂ H ₂ opba ¹	83
A.2 Síntese do Dietiléster Et ₂ H ₂ mpba ²	84
A.3 Síntese do Dietiléster Et ₂ H ₂ ppba ³	85
A.4 Síntese do Complexo (n-Bu ₄ N) ₂ [Cu(opba)] ⁴	86
A.5 Síntese do Complexo Na ₂ [Cu(opba)]·3H ₂ O ⁴	87
A.6 Síntese do Complexo K ₂ [Cu(opba)]·3H ₂ O ⁴	88

Anexo B – Análises Térmicas: Curvas TG e DTA.....	89
Anexo C – Dados Cristalográficos do Ligante Et ₂ H ₂ sopba.....	91
Anexo D – Dados Cristalográficos do Ligante Et ₂ H ₂ smpba.....	92
Anexo E – Dados Cristalográficos do Ligante Et ₂ H ₂ sppba.....	93
Anexo F – Dados Cristalográficos do Sal p-edap(IO ₃) ₂ ·4H ₂ O.....	94
Anexo G – Dados Cristalográficos do complexo K ₂ (p-edap)[Cu(opba)] ₂ ·5H ₂ O.....	95
Anexo H – Dados Cristalográficos do complexo (p-edap) ₂ [Cu(opba)] ₂ ·4H ₂ O.....	96
Anexo I – Dados Cristalográficos do complexo Na ₂ (p-edap)[Cu(opba)] ₂ ·6H ₂ O.....	97

Capítulo I

Introdução

I.1 INTRODUÇÃO

Química além da molécula é, sem dúvida, a expressão mais utilizada e conhecida para definir a Química Supramolecular. Definida assim por Jean-Marie Lehn, ganhador do prêmio Nobel de química em 1987 por seus trabalhos nessa área, a Química Supramolecular pode também ser conceituada como química das ligações não-covalentes, ou de forma mais abrangente, a química da auto-organização molecular e interações intermoleculares¹.

A natureza oferece incontáveis exemplos de processos de auto-organização que servem de inspiração para os químicos sintéticos, como a estrutura do ADN (ácido desoxirribonucleico), onde a formação da estrutura de dupla hélice se dá por meio de ligações de hidrogênio e interações do tipo $\pi\cdots\pi$ *stacking*², como mostrado na Figura I.1. Além do processo de auto-organização, outros como reconhecimento molecular e química do hóspede-hospedeiro também são regidos por interações do tipo não-covalentes que englobam uma gama de forças atrativas e repulsivas. Dentre elas destacam-se as ligações de hidrogênio³, as interações do tipo $\pi\cdots\pi$ *stacking*⁴ e as forças de van der Waals, cada qual com sua intensidade e direcionalidade, tornando-se responsável pela construção de supermoléculas.

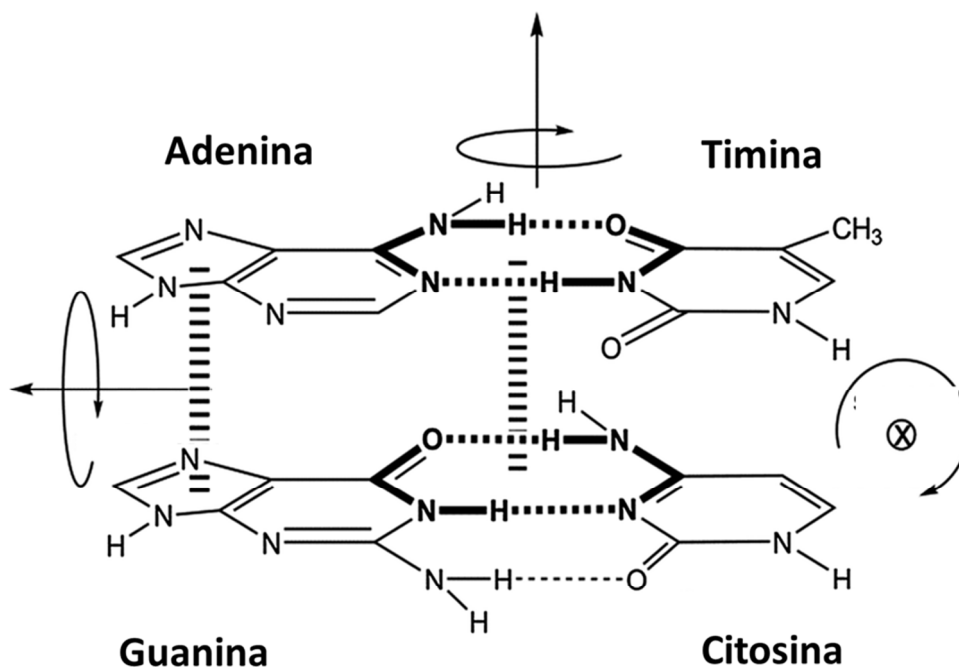


Figura I.1 – Representação das bases nitrogenadas do ADN, ligações de hidrogênio representadas pelo tracejado horizontal e interações do tipo $\pi\cdots\pi$ *stacking* em vertical².

Apesar de possuir forte caráter covalente, a ligação metal-ligante foi posteriormente incluída no conceito da química supramolecular, assim diversificando e interligando esta nova área da química à tradicional química de coordenação. Denominada Química

Metalosupramolecular ou Química de Coordenação Supramolecular desde os anos 1980, esta sub-área da Química de Coordenação vem se baseando na construção de compostos de coordenação de arquiteturas moleculares definidas e complexas por meio da simples interação metal-ligante. Esta sub-área já vem sendo explorada juntamente com diversas outras, em destaque à área de Magnetismo Molecular, em que a auto-organização estrutural aliada as interações intermoleculares em sistemas heterometálicos podem ser determinantes nas propriedades magnéticas oriundas das interações de troca cooperativa entre os íons metálicos paramagnéticos e os ligantes orgânicos⁵. Sendo assim, além da escolha de um íon metálico paramagnético, o design do ligante é fundamental tanto para organizar os íons metálicos portadores de spin como para transmitir de forma eficiente às interações magnéticas.

Uma das estratégias mais empregadas na obtenção de compostos de coordenação com metais paramagnéticos baseia-se na utilização de ligantes contendo estruturas como mostradas na Figura I.2. Esses ligantes que funcionam como “pontes”, além de entropicamente favoráveis para o composto, são capazes de promover forte acoplamento magnético entre os centros metálicos coordenados por essas estruturas⁶.

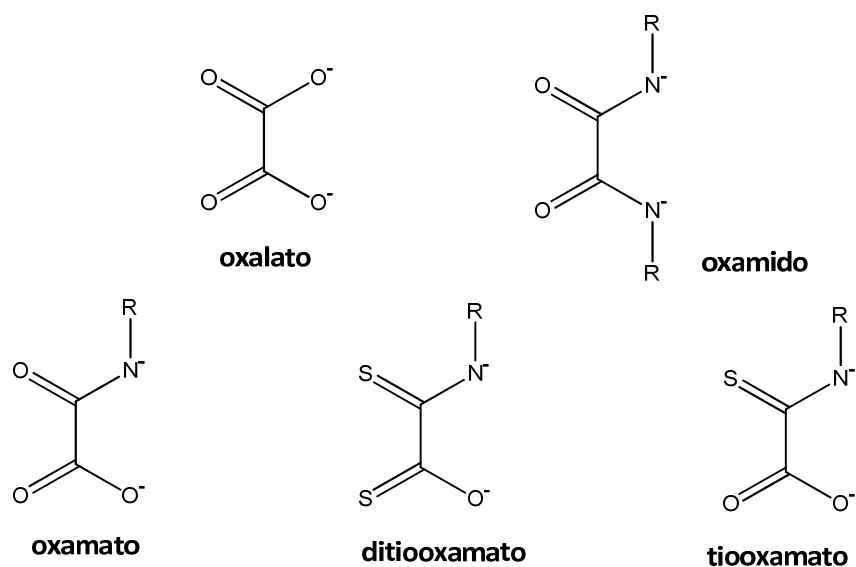


Figura I.2 – Estrutura molecular de alguns ligantes em sua forma aniônica que funcionam como “pontes” utilizadas para transferir as propriedades magnéticas entre dois centros metálicos.

Outra importante propriedade é a versatilidade nos modos de coordenação dos ligantes que funcionam como “pontes”. Em destaque na Figura I.3 o ligante oxamato, que pode apresentar os modos de coordenação monodentado, bidentado, tetrakismonodentado, bimonodentado e bisbidentado, de acordo com os seus respectivos sítios de coordenação.

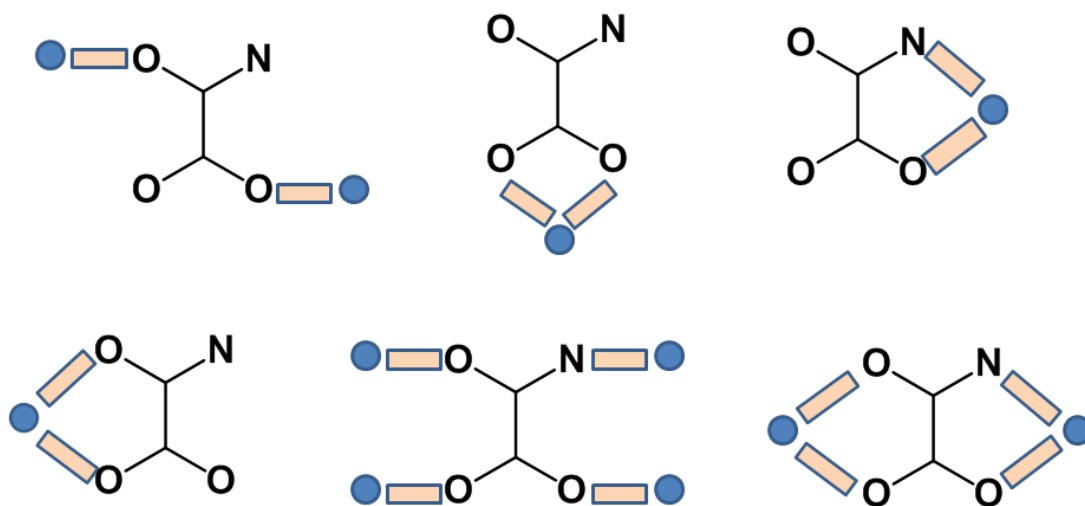


Figura 1.3 – Representação esquemática dos modos de coordenação do grupo oxamato. Bolinhas azuis representam o centro metálico e os retângulos cor-de-rosa, as ligações químicas.

Por meio desses ligantes que agem como “pontes”, unidades homometálicas (monômeros ou dímeros) denominadas precursores ou blocos construtores podem ser obtidos, ressaltando-se que a variação do grupo R das amidas em um mesmo tipo de ponte leva a uma série de ligantes. Um exemplo é a série de ligantes do tipo oxamato $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}^7$ (1,2-fenileno-bis(oxamato) de etila), $\text{Et}_2\text{H}_2\text{mpba}^8$ (1,3-fenileno-bis(oxamato) de etila), e $\text{Et}_2\text{H}_2\text{ppba}^9$ (1,4-fenileno-bis(oxamato) de etila), em que o grupo R corresponde ao grupo fenilendiamino em três posições possíveis, sendo esses vastamente explorados ao longo deste trabalho. A partir dos blocos construtores visa-se obter sistemas estendidos preferencialmente heterobimetálicos, já que o acoplamento entre os centros metálicos paramagnéticos poderá ser ferromagnético ou antiferromagnético, dependendo do ligante empregado na síntese. Se os centros metálicos possuírem estados de spins diferentes, uma resultante não nula poderá ser obtida, levando ao ferrimagnetismo.

O termo “sistema estendido” pode ser entendido juntamente com o conceito dimensionalidade de rede¹⁰, que na Química de Coordenação Supramolecular diz respeito à direção de crescimento ou de extensão do sistema, como representado na Figura 1.4. Um sistema que se estende infinitamente em apenas uma direção (o que acontece com as cadeias) é denominado um sistema unidimensional (1D). Quando o sistema se estende em duas ou três direções são chamados de bidimensional (2D ou plano) e tridimensional (3D), respectivamente. Os sistemas discretos, ou seja, que não apresentam extensão nem possibilidade de crescimento ao longo de uma ou mais direções, são chamados de *clusters* ou

sistemas zerodimensionais (0D). Sistemas 0D, 1D e 2D são considerados sistemas de baixa dimensionalidade.

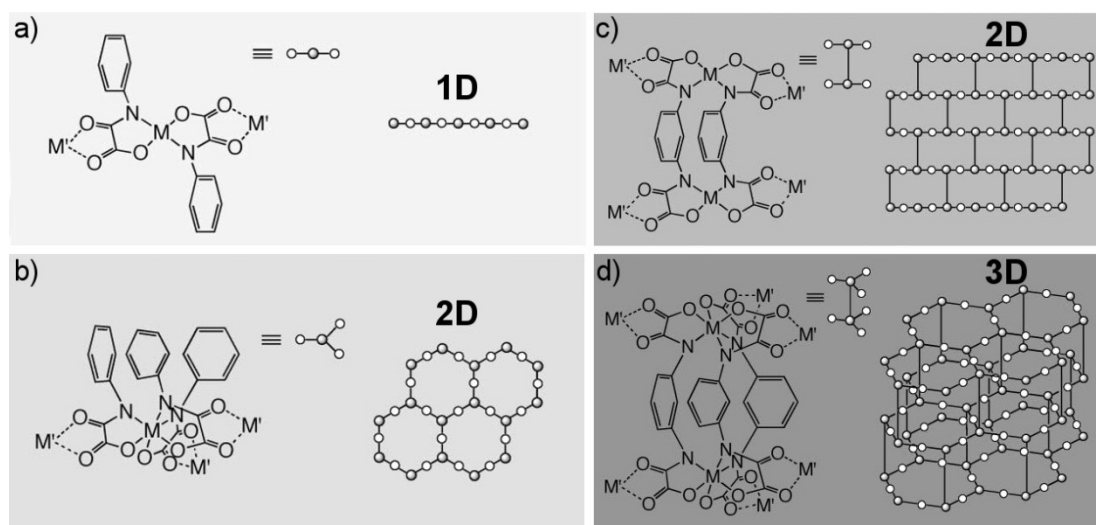


Figura I.4 – Representação de estruturas multidimensionais preparadas com ligantes do tipo oxamato¹⁰. a) Estrutura 1D contendo dois ligantes pma (pma = feniloxamato) coordenados a um único centro metálico de forma *trans*. b) Estrutura 2D contendo três ligantes pma coordenados à um único centro metálico de forma *cis*. c) Estrutura 2D contendo dois ligantes mpba (mpba = 1,3-fenilenobis(oxamato)) e dois centros metálicos M coordenados. d) Estrutura 3D contendo três ligantes mpba coordenados a dois centros metálicos. Em todos os casos, um segundo centro metálico M' promove o crescimento nas respectivas direções.

A estrutura e dimensionalidade são fatores determinantes no comportamento magnético dos sistemas supramoleculares, porém existem outros fatores a serem considerados quando se busca um magneto. O primeiro fator é a presença de elétrons desemparelhados em que os spins dos mesmos possam se acoplar pela aplicação de um campo magnético. Para tal, é necessário que os ligantes entre os centros metálicos sejam capazes de transportar este momento magnético fazendo com que haja acoplamento entre os spins. Este acoplamento pode permitir que os spins se alinhem em paralelo (ferromagnético) ou em antiparalelo (antiferromagnético). Quando o acoplamento antiferromagnético leva a uma resultante de spin diferente de zero, tem-se um comportamento ferrimagnético. O segundo fator diz respeito a resultante de spin após o acoplamento, que precisa ser diferente de zero, ou seja, precisa ter momento magnético resultante não nulo. E finalmente, para que um composto seja considerado um magneto, é necessário que ele possua remanência. A remanência é a capacidade do sistema de continuar magnetizado, ou seja, manter seus spins alinhados, mesmo depois que o campo magnético deixa de ser aplicado. Esta propriedade faz

com que seja possível a utilização de magnetos como dispositivos de memória e pode ser constatada pela presença de histerese na medida de magnetização em função do campo aplicado.

Em sistemas supramoleculares de alta dimensionalidade a propriedade de remanência tem sido largamente observada já que esses apresentam ordenamento magnético de longo alcance abaixo de uma temperatura crítica. O ordenamento magnético é um fenômeno cooperativo em que o sistema passa de uma fase paramagnética (em que os momentos magnéticos estão isolados) para uma fase ferro- ou antiferromagnética. Assim, os momentos magnéticos do sistema se alinham em um nível tridimensional de maneira paralela (fase ferromagnética) ou antiparalela (fase antiferromagnética), abaixo de uma temperatura crítica. Esta temperatura é denominada temperatura de Curie (T_c), no caso de um ordenamento ferromagnético, ou temperatura de Néel (T_N), quando antiferromagnético.

O primeiro exemplo de magneto molecular obtido a partir da estratégia de ligantes que funcionam como “pontes” capazes de transmitir o momento magnético entre as unidades portadoras de spin foi o sistema unidimensional (cadeia) $MnCu(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$ ¹¹, onde pba = 1,3-propilenobis(oxamato) (Figura I.5). Esta cadeia foi sintetizada a partir da reação entre o composto $Na_2[Cu(pba)] \cdot 3H_2O$ e o sal $Mn(ClO_4)_2$, em meio aquoso. O precursor $Na_2[Cu(pba)] \cdot 3H_2O$ ¹² já havia sido publicado uma década antes deste sistema bimetálico.

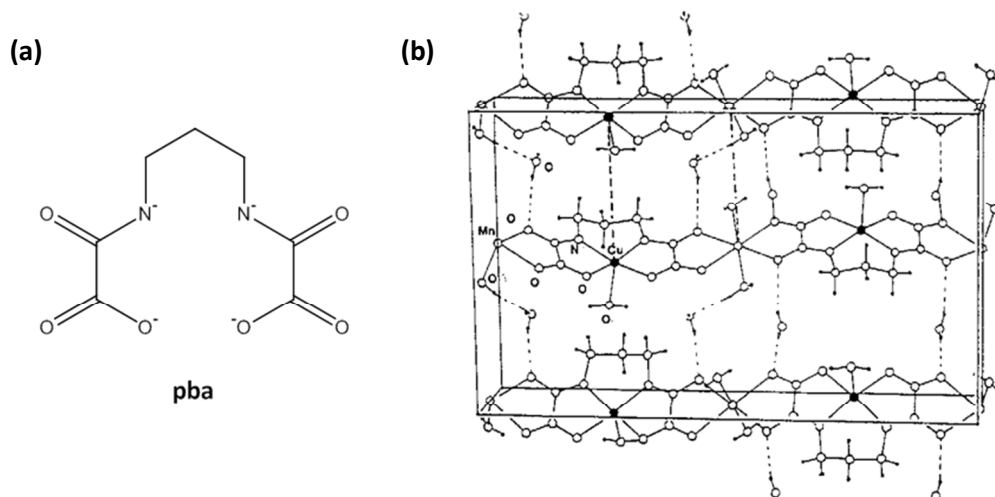


Figura I.5 – Representação da estrutura (a) do ligante pba (b) estrutura cristalina do composto $MnCu(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$. As distâncias mais curtas entre as cadeias estão representadas pelas linhas tracejadas.

As medidas magnéticas para este composto mostraram que o mesmo apresenta ordenamento antiferromagnético com $T_N = 1,7$ K. A estrutura de spins para este composto mostrou um forte acoplamento antiferromagnético entre os spins dos átomos de Mn(II) e

Cu(II) através da ponte oxamato. Vários estudos comprovam que as interações magnéticas entre centros metálicos através das pontes do tipo oxamato são sempre antiferromagnéticas¹³. No caso do par Mn(II)Cu(II), a diferença de energia entre os estados de spin, também chamada de constante de acoplamento, foi de -30 cm^{-1} , sendo que por convenção, os valores de energia negativos são atribuídos às interações antiferromagnéticas, e os positivos às ferromagnéticas¹⁴. Como os spins dos dois metais são diferentes, a resultante no estado de menor energia foi não nula (ferrimagnética). Porém, a baixas temperaturas, os spins resultantes de cada cadeia foram anulados através de interações fracas entre as cadeias adjacentes, assim gerando um ordenamento magnético tridimensional com resultante nula (antiferromagnético).

Uma modificação estrutural foi proposta visando aproximar as cadeias formadas no intuito de aumentar o acoplamento entre os centros metálicos das cadeias adjacentes. Para tal, foi sintetizado um derivado hidroxilado do ligante pba. Como resultado obteve-se uma cadeia de fórmula $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3$, onde pbaOH = 2-hidroxi-1,3-propilenobis(oxamato). Este composto apresentou as mesmas interações antiferromagnéticas através das pontes oxamato, todavia a estrutura cristalina revelou que as cadeias interagem entre si de forma a somar os spins resultantes, o que culminou num ordenamento ferromagnético com $T_c = 4,6 \text{ K}^{15}$. Uma possível explicação para esse fenômeno reside no fato das cadeias apresentarem-se deslocadas umas das outras com relação à cadeia adjacente (Figura I.6).

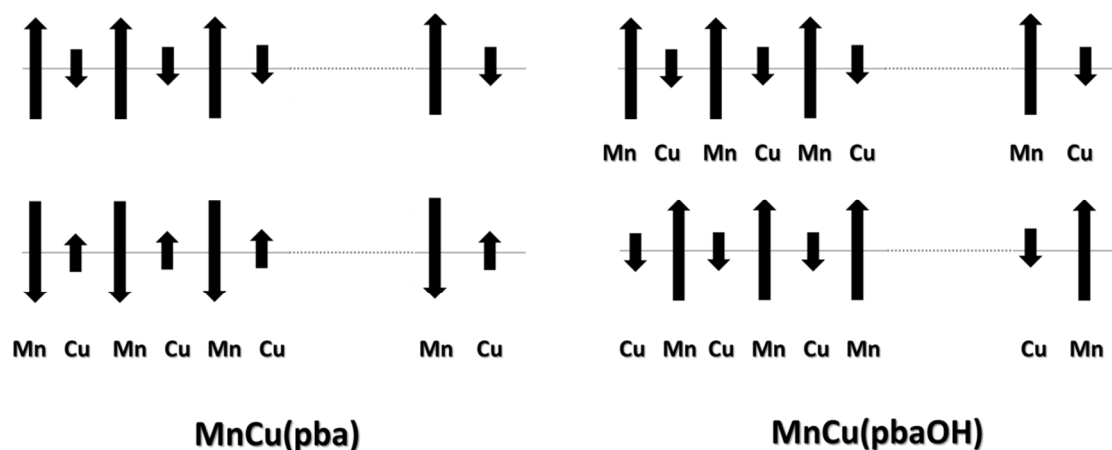


Figura I.6 – Representação esquemática das unidades portadoras de spin, representadas pelas setas, levando-se em conta a sua disposição espacial ao longo das cadeias representadas pelas linhas tracejadas.

Para esses dois exemplos pôde-se observar o controle das interações magnéticas em uma direção (cadeia) através de forças supramoleculares. Com o intuito de se controlar as

interações magnéticas em mais de uma direção, foi necessário obter sistemas supramoleculares onde as pontes oxamato estivessem presentes em no mínimo duas direções (plano). O composto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3] \cdot 6\text{dmsO} \cdot \text{H}_2\text{O}^{16}$ é um exemplo de um composto de coordenação supramolecular bidimensional obtido a partir de pequenas alterações no processo de síntese. Neste caso, o aumento da concentração de um dos reagentes levou a formação de plano ao invés de cadeias. A sua provável estrutura cristalina consiste de planos formados por hexágonos com seis íons $\text{Mn}(\text{II})$ nos vértices e unidades do bloco construtor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ nas arestas (Figura I.7).

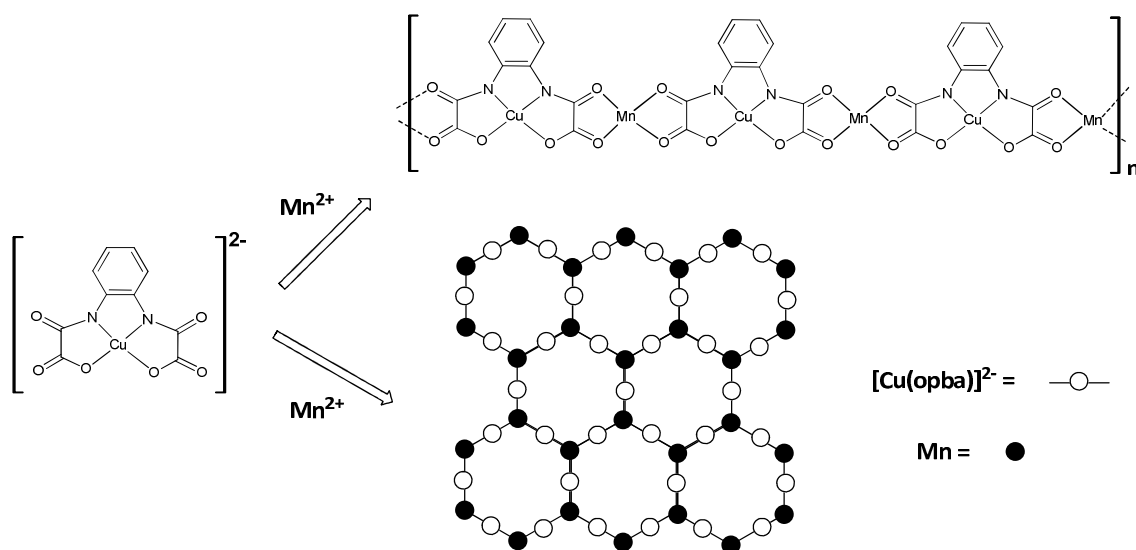


Figura I.7 – Esquema de reação para o bloco construtor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ em que compostos com diferentes dimensionalidades podem ser obtidos, 1D (cadeia) $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{dmsO})_3$ e 2D (plano) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3] \cdot 6\text{dmsO} \cdot \text{H}_2\text{O}^{16}$.

Este composto bidimensional apresentou temperatura de transição ferromagnética à aproximadamente 15 K. Como as interações magnéticas fortes ocorreram em duas direções foi possível observar que a temperatura de ordenamento magnético neste composto foi mais elevada que no respectivo sistema unidimensional ($T_c = 6,5$ K). Uma transição magnética clássica deve ocorrer a partir de interações magnéticas nas três direções, o que justifica a busca pelo controle da intensidade do acoplamento em todas as direções.

Ainda utilizando o bloco construtor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, tentou-se aumentar as interações magnéticas entre os planos utilizando cátions radiculares do tipo nitronil-nitróxido. A utilização destes radicais no lugar dos cátions alifáticos do tipo $(\text{R}_4\text{N})^+$ resultou na obtenção do primeiro composto com estrutura 3D entrelaçada, $(\text{Me-Rad})_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3] \cdot (\text{dmsO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{Me-Rad} = 2-(4\text{-N-metilpiridino})-4,4,5,5\text{-tetrametilimidazolio-1-oxil-3-óxido}^{17}$. Sua estrutura,

assim como no sistema bidimensional, consiste em planos formados por hexágonos sendo que os planos estão perpendiculares e interligados pelo grupo nitronil-nitróxido de Me-Rad⁺ (Figura 1.8). Este composto entrelaçado apresentou ordenamento magnético abaixo de $T_c = 22,5$ K.

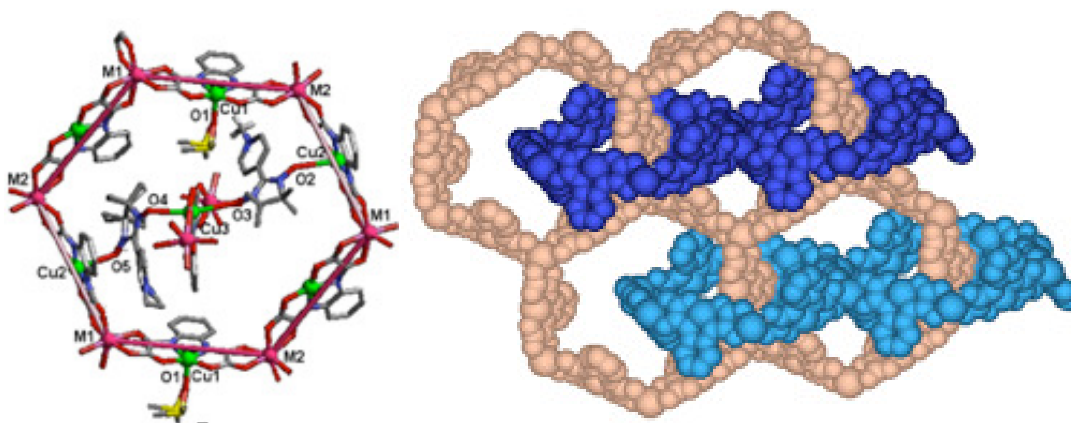


Figura 1.8 – Representação da estrutura cristalina do composto entrelaçado $(\text{Me-Rad})_2[\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3] \cdot (\text{dmsO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{17}$.

Um dos resultados mais importantes em magnetismo molecular dos últimos anos constitui na observação de relaxação lenta da magnetização, inicialmente em sistemas 0D (“clusters”), e posteriormente em sistemas unidimensionais isolados e também bidimensionais. A utilização destes materiais em discos rígidos de computadores pode diminuir drasticamente a superfície necessária para o registro de um bit de informação que passaria a ser armazenado em escala molecular.

Estudos para aplicação de precursores de magnetos moleculares em diversas áreas estão sendo executados, se destacando os estudos catalíticos de complexos de oxamato contendo Pd(II)¹⁸, e a utilização de um complexo de cobre(II) metalacíclico biestável em relação ao pH como *switch* para formação reversível de emulsões e oxidação de contaminantes nitrogenados¹⁹. Essas e outras aplicações como dispositivos fotomagnéticos²⁰, sensores para adsorção de gases²¹ e solventes²² ilustram a multifuncionalidade destes compostos.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho possui dois objetivos distintos. O primeiro consiste em sintetizar novos ligantes contendo pontes do tipo tioxamato através da reação de tionação, visando obter compostos de coordenação supramoleculares de diferentes dimensionalidades mesclando íons

metálicos paramagnéticos duros e macios. Já o segundo, refere-se à utilização da reação de metátese partindo-se de blocos construtores de estrutura genérica do tipo $(cat)_2[Cu(opba)]$ ($cat = Me_4N^+$, Et_4N^+ , $n-Bu_4N^+$, Li^+ , Na^+ e K^+ ; $opba = 1,2$ -fenilenobis(oxamato)) e do sal com um cátion orgânico $(p-edap)Cl_2 \cdot 2H_2O$ ($p-edap = 1,1'$ -etilenobis(4-aminopiridínio)) para obter novos compostos de coordenação magnéticos supramoleculares, focando-se nos reflexos da escolha do contracátion de partida na estrutura cristalina e nas propriedades magnéticas.

I.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Steed, J. W.; Atwood, J. L., Concepts. In *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd **2009**; 1-48.
2. Karabyk, H.; Sevincek, R.; Karabyk, H., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (29), 15527-15538.
3. Martin, T. W.; Derewenda, Z. S., *Nat Struct Mol Biol* **1999**, *6* (5), 403-406.
4. Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (14), 5525-5534.
5. Kahn, O., *Molecular Magnetism*. VCH Publishers: New York, **1993**.
6. Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelde, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M., *Dalton Transactions* **2008**, (21), 2780-2805.
7. Martin, S.; Beitia, J. I.; Ugalde, M.; Vitoria, P.; Cortes, R., *Acta Crystallographica Section E* **2002**, *58* (8), o913-o915.
8. Padilla-Martinez, I. I.; Chaparro-Huerta, M.; Martinez-Martinez, F. J.; Hopfl, H.; Garcia-Baez, E. V., *Acta Crystallographica Section E* **2003**, *59* (6), o825-o827.
9. Yang, W.; Liu, X., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2008**, *64* (Pt 9), o1852-o1852.
10. Dul, M.-C.; Pardo, E.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Ferrando-Soria, J.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C., *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254* (19–20), 2281-2296.
11. Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J., *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108* (11), 3143-3145.
12. Nonoyama, K.; Ojima, H.; Nonoyama, M., *Inorganica Chimica Acta* **1976**, *20* (0), 127-132.
13. Coronado, E.; Delhaès, P.; Gatteschi, D.; Miller, J. S., *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*. Dordrecht: Kluwer Ac. **1996**.

14. Price, J. L. a. Y. L. a. S. V. M. a. Y. M. a. O. K. a. B. M. a. D., *Journal of Physics: Condensed Matter* **1996**, *8* (17), L271.
15. Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108* (23), 7428-7430.
16. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (15), 6738-6745.
17. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Ouahab, L.; Grandjean, D., *Science* **1993**, *261* (5120), 447-449.
18. Fortea-Pérez, F. R.; Schlegel, I.; Julve, M.; Armentano, D.; De Munno, G.; Stiriba, S.-E., *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *743* (0), 102-108.
19. do Pim, W. D.; Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; de Faria, E. N.; Teixeira, I. F.; Stumpf, H. O.; Lago, R. M.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Figueiredo-Junior, J. C. D.; Nunes, W. C.; de Souza, P. P.; Pedroso, E. F.; Castellano, M.; Cano, J.; Julve, M., *Chemical Communications* **2013**, *49* (92), 10778-10780.
20. Castellano, M.; Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Julve, M.; Lloret, F.; Mathoniere, C.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Canadillas-Delgado, L.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J., *Chemical Communications* **2011**, *47* (39), 11035-11037.
21. Ferrando-Soria, J.; Khajavi, H.; Serra-Crespo, P.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Julve, M.; Lloret, F.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Journaux, Y.; Pardo, E., *Advanced Materials* **2012**, *24* (41), 5625-5629.
22. Ferrando-Soria, J.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Stiriba, S.-E.; Vallejo, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Amorós, P.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Journaux, Y.; Pardo, E., *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18* (6), 1608-1617.

Capítulo II

Técnicas Experimentais

II.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão descritas as técnicas utilizadas na obtenção de monocristais, caracterização e estudo das propriedades magnéticas dos compostos sintetizados.

II.2 TÉCNICAS DE CRISTALIZAÇÃO

A obtenção de monocristais adequados para o experimento de difração de raios X consiste em um grande desafio para os pesquisadores que utilizam desta técnica para caracterizarem seus compostos. Para tal, buscam-se cristais bem formados que tenham tamanho adequado (entre 0,2 e 0,4 mm nas três dimensões) e que não possuam geminações e/ou defeitos. Através deles torna-se possível a determinação da estrutura cristalina de compostos, além da investigação das interações intermoleculares que governam o empacotamento cristalino¹.

Neste trabalho utilizou-se da técnica de evaporação lenta na tentativa de obtenção de monocristais. A técnica de evaporação lenta consiste em dissolver os reagentes em um solvente suficientemente volátil de modo que a evaporação ocorra lentamente, e assim obtêm-se os primeiros germes de cristalização. Vários fatores podem influenciar na formação e na qualidade dos cristais. Por isso, muitas vezes é necessário fazer testes variando-se a forma e as dimensões dos cristalizadores, as concentrações dos reagentes, temperatura e o solvente utilizado (Figura II.1). Também pode-se utilizar solventes pouco voláteis como dimetilsulfóxido (dmso) ou dimetilformamida (dmf), já que a absorção de água da atmosfera pode levar a formação de cristais nos casos em que os produtos sejam pouco solúveis ou insolúveis em água.

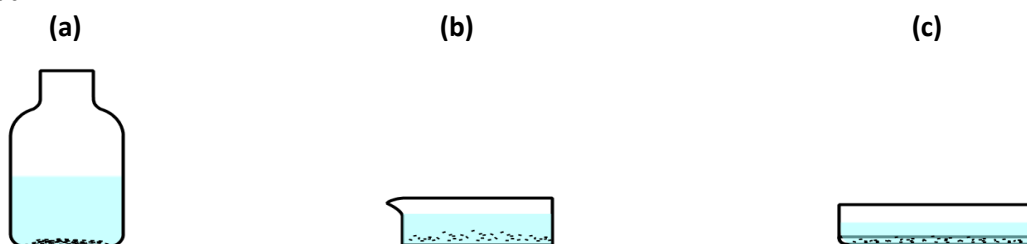


Figura II.1 – Exemplos de cristalizadores utilizados neste trabalho (a) frasco de penicilina (b) e (c) cristalizadores usados em técnica de evaporação lenta.

Dependendo da velocidade de precipitação dos germes de cristalização, obtém-se um monocristal que mesmo depois de precipitado pode continuar crescendo pela deposição organizada de soluto sobre sua superfície.

Todos os experimentos para a obtenção de monocristais foram realizados no laboratório 285 do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

II.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise térmica, temperatura de fusão, ressonância magnética nuclear de próton e de carbono, análise elementar CHN e espectrofotometria de absorção atômica foram realizadas no Departamento de Química da UFMG. A análise elementar de enxofre foi realizada pela Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP). As análises de raios X por policristais e em monocristal foram realizadas no Departamento de Física no Laboratório Multiusuário da UFMG (LabCri - Laboratório de Cristalografia). As medidas magnéticas foram realizadas pelo Prof. Wallace C. Nunes do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF) no Laboratório de Baixas Temperaturas (LBT) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), e também pelos Profs. Miguel Julve e Francesc Lloret na Universitat de València.

II.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Todos os espectros de infravermelho apresentados foram obtidos em pastilha de KBr na região de 400 a 4000 cm^{-1} (resolução espectral de 4 cm^{-1}) no aparelho Perkin-Elmer FT-IR spectrum GX.

II.3.2 Análise Térmica

As análises térmicas (curvas TG, DTG e DTA) foram realizadas usando-se uma Termobalança Shimadzu DTG60. Todas as análises foram realizadas utilizando-se um fluxo de 100 mL min^{-1} de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em cadinho de alumina.

II.3.3 Temperatura de Fusão

As medidas de temperatura de fusão foram feitas em um aparelho digital da marca MQAPF-302 modelo 12038DV.

II.3.4 Ressonância Magnética Nuclear ^1H e ^{13}C

As análises de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C desacoplados foram

realizadas em um espectrômetro da marca Bruker, modelo AVANCE DPX 200 com frequência de 200 MHz, em solventes como dmsO-d_6 , $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$, $\text{D}_2\text{O-d}_2$ todos da marca Sigma Aldrich®.

II.3.5 Análise Elementar

Os experimentos de dosagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram feitos no equipamento CHN Perkin Elmer 2400 do Departamento de Química da UFMG, enquanto a dosagem de enxofre foi realizada em equipamento semelhante na Central Analítica da USP.

II.3.6 Espectrofotometria de Absorção Atômica

Os experimentos foram realizados utilizando um equipamento da marca Hitachi modelo Z2800, sendo a chama obtida pela mistura de óxido nítrico e acetileno. As amostras foram abertas utilizando bloco digestor e ácido nítrico P.A..

II.3.7 Difração de Raios X por Policristais

As medidas de difração de raios X por policristais foram realizadas utilizando-se o aparelho multiusuário Rigaku /Geigerflex situado no Laboratório de Cristalografia (LabCri) da UFMG no Departamento de Física. As amostras foram montadas em porta amostras de vidro, a varredura se deu por (2θ) de 4° a 90° , com tempo de amostragem de 1 s, velocidade do goniômetro (2θ) de 4 graus/minuto e tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

II.3.8 Difração de Raios X em Monocristais

A análise de difração de raios X em monocristal foi realizada no Difratorômetro multiusuário Oxford Diffraction GEMINI também localizado no Laboratório de Cristalografia (LabCri). Os dados coletados foram reduzidos por meio do programa CrysAllisPro². As estruturas foram resolvidas utilizando-se os programas *SIR92*³ e *SHELX-97*⁴ sendo estes utilizados através do gerenciador WINGX⁵. As figuras foram feitas utilizando os programas Mercury 2.2⁶ e Ortep 3⁷. Mais detalhes sobre a coleta de dados podem ser visualizados nos próprios capítulos e anexos.

II.3.9 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas em magnetômetros equipados com um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Os equipamentos utilizados foram o magnetômetro Cryogenic S600 da UFRJ e o magnetômetro *Quantum Design*®, modelo MPMS-XL7 da Universitat de València.

As amostras (~20 mg) 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 correções diamagnéticas para os átomos foram estimadas utilizando-se as Tabelas de Pascal⁸, e as contribuições diamagnéticas da amostra e do porta-amostra também foram estimadas.

Curva do produto $\chi_M T$ versus T

A melhor maneira para determinar o comportamento magnético de um material é submetê-lo a influência de um campo magnético (H). O material pode apresentar dois tipos de comportamentos, ou ele é atraído pelo campo magnético ou repelido pelo mesmo. Quando o material é colocado em um campo magnético (H), a densidade de linhas de força no material, ou a indução magnética (B) é dada pelo valor do campo mais a contribuição devido ao próprio material⁹ como mostra a equação abaixo.

$$B = H + \Delta H \quad \text{(Equação II.1)}$$

O material torna-se então magnetizado e ΔH é definido como intensidade da magnetização M do material, onde M na Equação II.2 é a magnetização por unidade de volume no material.

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

Normalmente, a resposta do material frente ao campo magnético aplicado é medida em termos da suscetibilidade magnética (χ), ao invés da magnetização (M). A suscetibilidade χ pode ser definida por⁸⁻¹⁰:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad \text{(Equação II.3)}$$

Porém quando H é pequeno, M varia linearmente em função de H , sendo assim a equação pode ser reescrita por^{9,10}:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{(Equação II.4)}$$

Como a magnetização, a suscetibilidade também é expressa por unidade de volume. Porém, na prática, ela é normalmente expressa por mol (χ_M).

O diamagnetismo é uma propriedade que existe em todos os materiais e surge da interação dos elétrons emparelhados com o campo magnético. Até mesmo as substâncias que possuem elétrons desemparelhados, possuem camadas preenchidas que participam com uma contribuição diamagnética na suscetibilidade. A suscetibilidade magnética diamagnética é uma propriedade aditiva, ou seja, é igual à soma algébrica da suscetibilidade dos átomos, íons e moléculas que constituem o material. Para se estimar a suscetibilidade magnética diamagnética total de um composto utilizam-se as Tabelas de Pascal que contem os valores empíricos para átomos, íons e moléculas⁸.

Já o paramagnetismo é uma propriedade resultante dos elétrons desemparelhados em um material quando submetidos a um campo magnético. Experimentalmente, nos materiais paramagnéticos, os valores de χ são muito mais altos que nos materiais diamagnéticos (1 a 100×10^{-6}) e embora seja independente do campo, neste caso χ é fortemente dependente da temperatura⁸.

A suscetibilidade magnética total (χ) pode ser escrita como a soma algébrica das contribuições diamagnética (χ_{dia}) e paramagnética (χ_{para}):

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad (\text{Equação II.5})$$

A Lei de Curie ($\chi_{para} = C/T$) indica que a suscetibilidade paramagnética é inversamente proporcional à temperatura sendo C a constante de Curie. Esta lei é válida quando as interações entre os momentos magnéticos de diferentes átomos não são levadas em conta. Por meio de cálculos teóricos mostrou-se que a constante de Curie (C) para íons sem contribuição orbitalar (*spin-only*) depende do número de elétrons desemparelhados e do valor de fator giromagnético (g) do composto⁸. Sendo assim, uma primeira aproximação da Lei de Curie pode ser escrita por:

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT} \quad (\text{Equação II.6})$$

em que C = constante de Curie; N = constante de Avogadro; β = magnétons de Bohr; g = fator giromagnético; S = momento angular de *spin* da espécie considerada e k = constante de Boltzmann.

Esta lei pode ser visualizada traçando-se a curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura, onde $\chi_M T = C$. Para um material paramagnético que obedece esta lei, observa-se uma reta horizontal em relação ao eixo da temperatura (Figura II.2).

Já a Lei de Curie-Weiss (Equação II.7) leva em conta uma pequena interação entre os *spins* vizinhos em um material cristalino. A mesma pode ser aproximada como uma perturbação na equação original da Lei de Curie.

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad (\text{Equação II.7})$$

Sendo θ a constante de Curie- Weiss, definida por:

$$\theta = zJ \frac{(S+1)}{3kT} \quad (\text{Equação II.8})$$

onde J = parâmetro de interação magnética (constante de acoplamento) e z = número de espécies portadoras de spin.

Duas situações podem acontecer quando dois centros paramagnéticos interagem. A primeira ocorre quando os *spins* se alinham paralelamente e seus momentos se adicionam; já a segunda acontece quando os *spins* se alinham antiparalelamente e seus momentos magnéticos se subtraem. O hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck¹⁰ (Equação II.9) é considerado a melhor descrição fenomenológica para esta interação.

$$\hat{H} = -J \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \quad (\text{Equação II.9})$$

em que S_A e S_B se referem aos spins respectivos de cada centro paramagnético. Segundo o valor de J , pode-se ter três situações:

$J = 0$, lei de Curie, ausência de interação magnética;

$J > 0$, acoplamento ferromagnético (alinhamento paralelo entre os *spins*);

$J < 0$, acoplamento antiferromagnético (alinhamento antiparalelo entre os *spins*).

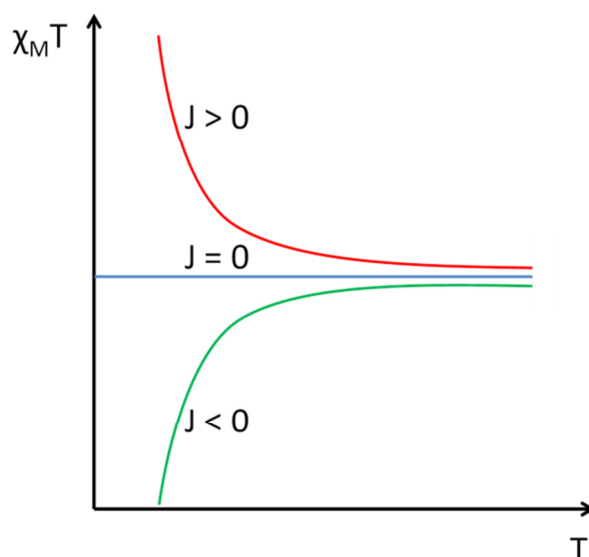


Figura II.2 – Comportamentos possíveis da curva de $\chi_M T$ versus T .

Todos os materiais magnéticos podem ser considerados como paramagnetos em temperaturas suficientemente elevadas, uma vez que o efeito de kT faz com que as interações entre os *spins* sejam mínimas. Assim é possível utilizar a Lei de Curie original para calcular o valor teórico de $\chi_M T$, já que a mesma considera todas as espécies encontram-se isoladas. Substituindo-se os valores das constantes obtém-se a equação *spin-only* simplificada:

$$\chi_M T = \sum \frac{g^2 S(S+1)}{8} \text{ emu K mol}^{-1} \quad (\text{Equação II.10})$$

onde g é o fator giromagnético e S é o valor do *spin* da espécie. Ao fazer-se a aproximação de $g = 2$, a equação acima pode ser simplificada por $\chi_M T = \sum \frac{n(n+2)}{8} \text{ emu K mol}^{-1}$, em que n é o número de elétrons desemparelhados.

Para alguns materiais, à medida que a temperatura decresce, os *spins* tendem a se alinhar gradualmente até atingirem uma temperatura abaixo da qual ocorre o ordenamento magnético, sendo essa temperatura denominada temperatura de Néel (T_N), no caso de ordenamento antiferromagnético. Já no caso de um ordenamento ferromagnético esta temperatura é chamada de temperatura crítica ou de Curie (T_C).

O comportamento ferrimagnético acontece quando há acoplamento antiferromagnético entre *spins* e a resultante não é nula ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$), o que pode levar a visualização de uma ordem ferromagnética através da interação entre os *spins* resultantes.

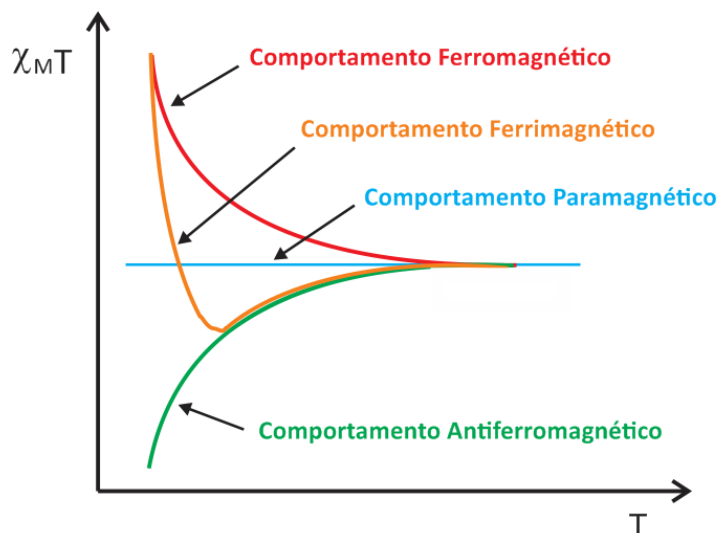


Figura II.3 – Esquema das curvas de curvas do produto $\chi_M T$ em função da temperatura, para materiais com comportamentos ferro-, ferri- e antiferromagnéticos.

Curva de magnetização em função do campo aplicado

A curva de primeira magnetização pode ser obtida a partir da dependência da magnetização com o campo aplicado a uma temperatura fixa. A amostra deve estar inicialmente desmagnetizada, ou seja, ter sido resfriada sem a aplicação de campo magnético¹¹. Esta medida é feita na menor temperatura possível para evitar a desordem dos *spins* devido à agitação térmica; assim o campo aplicado age apenas sobre os *spins* já orientados.

O aumento gradual do campo aplicado faz com que os *spins* da amostra vão se alinhando com o campo aplicado (H) até a saturação completa, que ocorre em campos mais elevados. O valor da magnetização de saturação (M_s) é utilizado para verificar se os *spins* na amostra estão totalmente alinhados até o ponto medido. A Equação II.11 pode ser utilizada para prever o valor da magnetização saturação para várias espécies portadoras de *spin*¹⁰.

$$M_s = g S N \beta \quad (\text{Equação II.11})$$

onde g = fator giromagnético; S = momento angular de *spin* da espécie considerada; N = constante de Avogadro e β = magnétons de Bohr.

A saturação da magnetização com o campo aplicado pode vir a não ocorrer, e geralmente isto está relacionado a um forte acoplamento antiferromagnético dos *spins*, já que o campo aplicado não foi suficientemente grande para conseguir desacoplá-los¹¹.

III.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G. Jonas, P., *Chemistry in Britain* **1981**, 17 (5), 222-225.
2. *CrysAlis CCD*, Oxford Diffraction Ltd: Abingdon, England, **2006**.
3. Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M., *Journal of Applied Crystallography* **1994**, 27 (3), 435.
4. Sheldrick, G., *Acta Crystallographica Section A* **2008**, 64 (1), 112-122.
5. Farrugia, L., *Journal of Applied Crystallography* **1999**, 32 (4), 837-838.
6. Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J., *Journal of Applied Crystallography* **2006**, 39 (3), 453-457.
7. Farrugia, L., *Journal of Applied Crystallography* **2012**, 45 (4), 849-854.
8. Earnshaw, A., VI - EXPERIMENTAL. In *Introduction to Magnetochemistry*, Earnshaw, A., Ed. Academic Press: **1968**; 84-106.
9. O'Connor, C. J., Magnetochemistry—Advances in Theory and Experimentation. In *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: **2007**; 203-283.
10. Kahn, O., *Molecular Magnetism*. VCH Publishers: New York, **1993**.
11. Rezende, S. M., *A Física dos Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Recife, **1996**.

Capítulo III

Síntese e Caracterização de Ligantes
Tiooxamatos Por Meio da Reação de
Tionação

III.1 INTRODUÇÃO

O design e síntese de ligantes orgânicos que sejam capazes de se auto-organizarem espontaneamente com íons metálicos paramagnéticos através de interações do tipo metal-ligante levam à formação de compostos polinucleares com diferentes arquiteturas supramoleculares. Essas arquiteturas envolvem diferentes dimensionalidades e topologias, sendo essas as principais metas no campo de materiais magnéticos supramoleculares¹.

Os ligantes do tipo oxamato vêm sendo estudados nas últimas duas décadas visto que são capazes de formar “pontes” e se coordenarem de vários modos, principalmente bisbidentado, assim transmitindo de maneira eficiente o momento magnético entre íons de metais de transição e também de lantanóides². Na preparação de materiais magnéticos moleculares, uma estratégia muito utilizada é a de sintetizar precursores monometálicos estáveis usando-se esses ligantes. Normalmente, os compostos preparados são complexos que contém um íon magnético estabilizado por anéis quelatos formados por ligantes do tipo oxamato coordenados de modo bidentado.

Os derivados de ligantes do tipo oxamato têm sido vastamente investigados no nosso grupo de pesquisa devido ao seu caráter coordenativo muito rico no que se refere às distintas maneiras de se ligarem a alguns íons de metais de transição³. Entretanto, modificações no núcleo oxamato ainda são pouco exploradas. O interesse neste tipo de ligante deve-se aos altos valores de constantes de acoplamento obtidas teoricamente para o acoplamento magnético entre íons metálicos⁴.

Modificações que mantivessem a versatilidade dos ligantes do tipo oxamato e acrescentassem outras propriedades físico-químicas seriam o ponto de partida para uma nova gama de compostos de coordenação a serem explorados. Uma proposta de modificação seria a realização da reação de tionação, que consiste na transformação de compostos carbonilados em compostos tiocarbonilados utilizando agentes tionantes⁵.

A reação de tionação pode ser realizada utilizando-se dois reagentes como agentes tionantes: o pentassulfeto de fósforo (P_4S_{10}) e o 1,3-ditio-2,4-difosfatano-2,4-disulfeto-2,4-bis(4-metóxfenil), conhecido como reagente de Lawesson⁶ (Figura III.1). A utilização do P_4S_{10} apresenta uma série de desvantagens, visto que a reação de tionação deve ser realizada em atmosfera inerte, solvente anidro (dioxano ou tetraidrofurano), requer tempo prolongado de reação, baixo rendimento e ademais, necessita de excesso de P_4S_{10} .

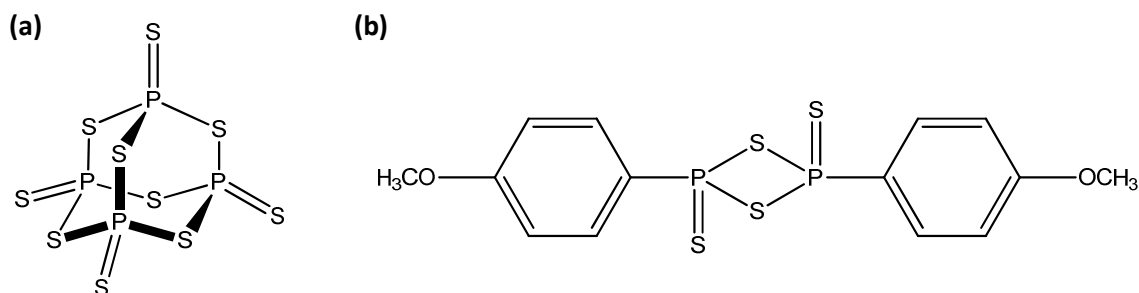


Figura III.1 – Representação das estruturas dos reagentes utilizados na reação de tionação (a) P_4S_{10} e (b) reagente de Lawesson.

Souza e colaboradores⁷ reportaram que o uso do reagente de Lawesson fez com que a reação de tionação se mostrasse eficaz, limpa, de fácil purificação, realizada em condições brandas e com excelente rendimento. Já Jesberger e colaboradores⁸ reportaram que em solução de tetraidrofurano o reagente de Lawesson encontra-se em equilíbrio com a forma de ílideo de ditiofosfina que é mais reativa e responsável pela formação de um intermediário cíclico de reação similar ao da reação de Wittig para formação de olefinas a partir de aldeídos e cetonas (Figura III.2).

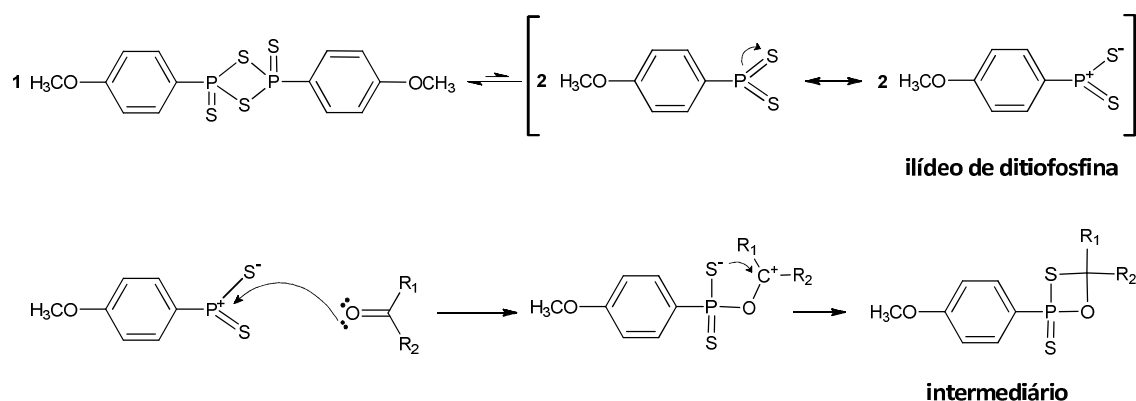


Figura III.2 – Representação do equilíbrio em solução do reagente de Lawesson e do mecanismo proposto para a formação do intermediário cíclico.

A quebra do anel formado no intermediário tem como força propulsora a formação da ligação dupla estável entre os átomos de fósforo e oxigênio (Figura III.3).

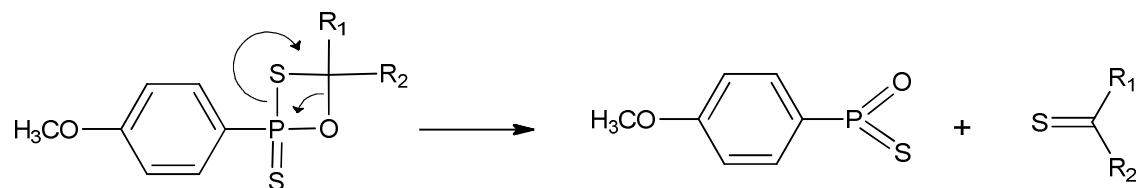


Figura III.3 – Representação da última etapa de reação com a clivagem do intermediário cíclico e formação do produto tionado.

Reações de tionação de cetonas, amidas, lactamas e lactonas são normalmente mais rápidas do que as reações com ésteres, o que permite transformações seletivas⁹.

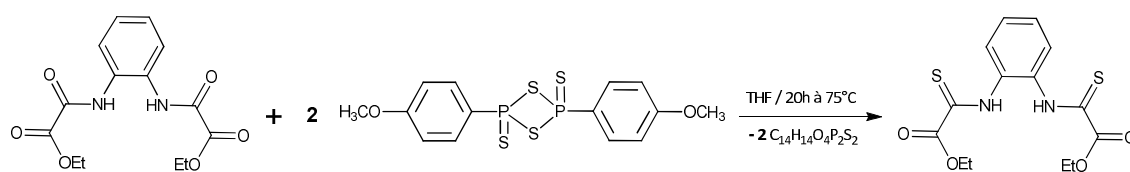
A aplicação desse tipo de reação nos ligantes do tipo oxamato ou em sistemas semelhantes ainda é limitada¹⁰. Além do mais, outras propriedades agregadas aos novos ligantes contendo pontes tiooxamato, tais como oxirredução, condutividade e possibilidade de polímeros de coordenação mesclando metais duros (coordenados aos átomos de nitrogênio e oxigênio) e macios (coordenados aos átomos de enxofre) ainda não foram exploradas. Outra propriedade agregada a esses novos ligantes é a de formação de ponte através da coordenação dos átomos de enxofre, que se mostra mais eficiente na propagação das propriedades magnéticas de polímeros de coordenação¹¹.

Sendo assim, esse capítulo visa descrever a síntese de três ligantes inéditos contendo pontes do tipo tiooxamato por meio da reação de tionação, tendo como agente tionante o reagente de Lawesson.

III.2 PARTE EXPERIMENTAL

A reação de tionação foi conduzida nos compostos orgânicos já conhecidos opba¹², mpba¹³ e ppba¹⁴ na forma de dietil ésteres, Et₂H₂opba, Et₂H₂mpba e Et₂H₂ppba. Em todas as reações o agente tionante utilizado foi o reagente de Lawesson.

III.2.1 Síntese do ligante 1,2-fenilenobis(tiooxamato) de etila: Et₂H₂sopba



Em 70 mL de thf foram solubilizados 0,308 g (1,0 mmol) do pré-ligante H₂Et₂opba e 0,809 g (2,0 mmol) do reagente de Lawesson. O sistema foi colocado sob refluxo à 75 °C por 20 horas. A mistura incolor torna-se amarela com o início do aquecimento, e ao atingir 75 °C torna-se laranja. Após o refluxo, reduziu-se o volume da mistura por rotaevaporação até a obtenção de um óleo laranja, que foi submetido à cromatografia em SiO₂ (70-230 mesh) usando CH₂Cl₂ como eluente. A primeira fase laranja eluída é o produto de interesse, sendo que esta é deixada evaporando a temperatura ambiente até obtenção de cristais laranja. O produto pode ser recristalizado em diclorometano.

Massa obtida: 0,237 g (Rendimento de 70%).

Ponto de Fusão: 98-100 °C

Solúvel em: diclorometano, clorofórmio, metanol, acetonitrila, etanol, acetona, éter etílico e dmso.

Tabela III.1 – Análise elementar do ligante Et₂H₂sopba.

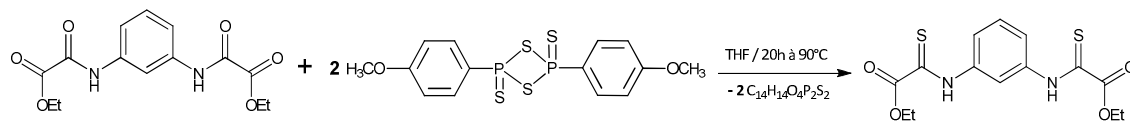
Fórmula Determinada		%C	%H	%N	%S
C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	Calculado	49,40	4,74	8,23	18,84
MM= 340,41 g mol ⁻¹	Experimental	49,29	4,88	7,91	16,29

RMN ¹H (CDCl₃-d₁) δ ppm: 1,3 (triplete, 6H, 2CH₃); 4,3 (quarteto, 4H, 2CH₂); 7,4 (quarteto, 2H, C—H_{anel}); 7,7 (quarteto, 2H, C—H_{anel}); 10,37 (simpleto, 2H, NH).

RMN ¹³C (DMSO-d₆) δ ppm: 185,96 (C=O) ; 160,89 (C=S); 132,59 (C_{aromático}); 128,00 (C_{aromático}); 126,87 (C_{aromático}); 62,77 (OCH₂); 13,80 (CH₃).

IV (KBr, cm⁻¹): 3198 (ν_{N-H}), 1731 (ν_{C=O}), 1496 (ν_{C=C}), 1244 (ν_{C=S}), 1065 (δ_{C-H}).

III.2.2 Síntese do ligante 1,3-fenilenobis(tiooxamato) de etila: Et₂H₂smpba



Em 70 mL de thf foram solubilizados 0,308 g (1,0 mmol) do pré-ligante H₂Et₂mpba e 0,809 g (2,0 mmol) do reagente de Lawesson. O sistema foi colocado sob refluxo à 90 °C por 20 horas. A mistura incolor torna-se amarela com o início do aquecimento e ao atingir 90 °C torna-se laranja. Após o refluxo, reduziu-se o volume da mistura por rotaevaporação até a obtenção de um óleo laranja, que foi submetido à cromatografia em SiO₂ (70-230 mesh) usando CH₂Cl₂ como eluente. A primeira fase laranja eluída é o produto de interesse, sendo que esta é deixada evaporando a temperatura ambiente visando à obtenção de cristais laranja. O produto pode ser recristalizado em diclorometano.

Massa obtida: 0,216 g (Rendimento de 63%).

Temperatura de Fusão: 97-99 °C

Solúvel em: diclorometano, clorofórmio, metanol, acetonitrila, etanol, acetona, éter etílico e dmso.

Tabela III.2 – Análise elementar do ligante Et₂H₂smpba.

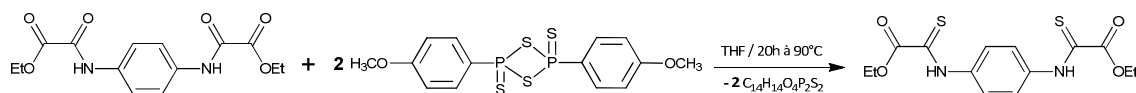
Fórmula Determinada		%C	%H	%N	%S
C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	Calculado	49,40	4,74	8,23	18,84
MM= 340,41 g mol ⁻¹	Experimental	49,61	4,85	8,35	16,84

RMN ¹H (CDCl₃-d₁) δ ppm: 1,4 (triplete, 6H, 2CH₃); 4,4 (quarteto, 4H, 2CH₂); 7,4 (triplete, 1H, C—H_{anel}); 7,8 (duplete, 2H, C—H_{anel}); 8,95 (simpleto, 1H, C—H_{anel}); 10,65 (simpleto, 2H, NH).

RMN ¹³C (CDCl₃-d₁) δ ppm: 179,92 (C=O) ; 159,61 (C=S); 138,47 (C_{aromático}); 129,84 (C_{aromático}); 120,73 (C_{aromático}); 115,05 (C_{aromático}); 64,79 (OCH₂); 14,11 (CH₃).

IV (KBr, cm⁻¹): 3286; 3210 (ν_{N-H}), 1714; 1701 (ν_{C=O}), 1527(ν_{C=C}), 1289 (ν_{C=S}), 790; 728 (ν_{C-H}).

III.2.3 Síntese do ligante 1,4-fenilenobis(tiooxamato) de etila: Et₂H₂sppba



Em 70 mL de thf foram solubilizados 0,308 g (1,0 mmol) do pré-ligante H₂Et₂ppba e 0,809 g (2,0 mmol) do reagente de Lawesson. O sistema foi colocado sob refluxo à 90 °C por 20 horas. A mistura incolor torna-se amarela com o início do aquecimento, e ao atingir 90 °C torna-se laranja. Após o refluxo, reduziu-se o volume da mistura por rotaevaporação até a obtenção de um óleo laranja que foi submetido à cromatografia em SiO₂ (70-230 mesh) usando uma mistura CH₂Cl₂/n-hexano (95:5) como eluente. A primeira fase laranja eluída é o produto de interesse, sendo que esta é deixada evaporando a temperatura ambiente até obtenção de cristais laranja. O produto pode ser recristalizado em diclorometano.

Massa obtida: 0,201 g (Rendimento de 59%).

Temperatura de Fusão: 184-186 °C

Solúvel em: diclorometano, metanol, acetonitrila, acetona, éter etílico e dmsO.

 Tabela III.3 – Análise elementar do ligante Et₂H₂sppba.

Fórmula Determinada		%C	%H	%N	%S
C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	Calculado	49,40	4,74	8,23	18,84
MM= 340,41 g mol ⁻¹	Experimental	49,21	4,78	8,57	15,62

RMN ¹H (CDCl₃-d₁/ DMSO-d₆) δ ppm: 1,3 (triplete, 6H, 2CH₃); 4,3 (quarteto, 4H, 2CH₂); 8,00 (simpleto, 4H, C—H_{anel}); 11,67 (simpleto, 2H, NH).

RMN ^{13}C ($\text{CDCl}_3\text{-d}_1/\text{DMSO-d}_6$) δ ppm: 182,18 (C=O) ; 160,80(C=S); 136,48 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 122,95 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 63,59 (OCH_2); 13,95 (CH_3).

IV (KBr, cm^{-1}): 3271 ($\nu_{\text{N-H}}$), 1699 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1557($\nu_{\text{C=C}}$), 1285 ($\nu_{\text{C=S}}$), 847; 735 ($\gamma_{\text{C-H}}$).

III.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos foram caracterizados por análise elementar de CHNS, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e determinação estrutural por meio da difração de raios X em monocristais e por policristais.

III.3.1 Interpretação dos Espectros de RMN

Ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sopba}$

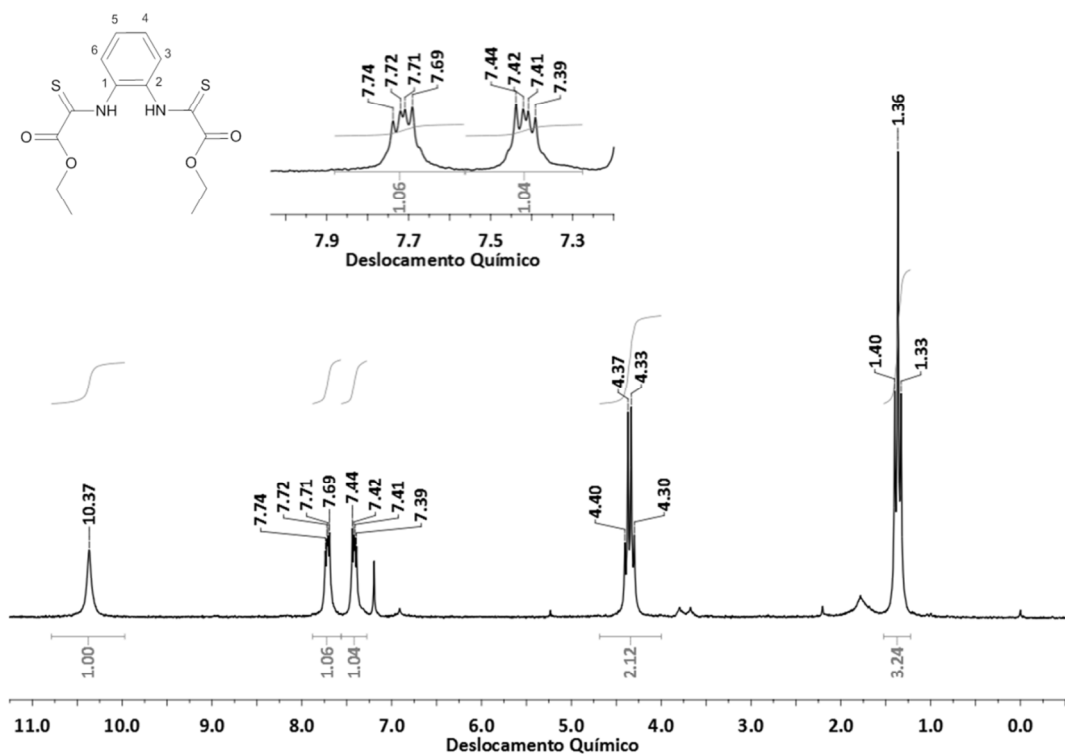


Figura III.4 – Espectro de RMN de ^1H do ligante $\text{H}_2\text{Et}_2\text{sopba}$, em clorofórmio deuterado.

Tabela III.4 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de ^1H do ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sopba}$ e suas atribuições.

Sinal / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Atribuição
1,36	Tripleto	7,1	CH_3
4,35	Quarteto	7,1	CH_2
7,41	Duplo Duplete	6,0 / 3,5	$\text{H}^4/\text{H}^5\text{-Ph}$
7,71	Duplo Duplete	5,8 / 3,6	$\text{H}^3/\text{H}^6\text{-Ph}$
10,37	Simpleto	---	NH

O espectro de RMN de ^1H para o ligante $\text{H}_2\text{Et}_2\text{sopba}$ (Figura III.4, Tabela III.4) apresenta um total de cinco sinais. Os dois primeiros, um tripleto centrado em 1,36 ppm referente ao grupo metila e um quarteto centrado em 4,35 ppm relacionado ao grupo metileno são característicos do agrupamento CH_3CH_2 do éster. Entre 7,3 e 7,8 ppm observa-se dois sinais referentes aos hidrogênios aromáticos; ambos se apresentam em forma de duplo-duplete o que confirma o acoplamento de cada hidrogênio a outros dois hidrogênios do anel. O hidrogênio H^4 acopla com o H^3 e com H^5 , enquanto H^3 acopla com H^4 e com o H^5 (a duas ligações de distância). Os hidrogênios H^4 / H^5 e H^3 / H^6 são equivalentes por simetria. O último sinal na forma de simpleto em 10,37 ppm está associado ao hidrogênio da tioamida. O sinal em 7,26 ppm refere-se ao sinal residual do solvente deuterado ($\text{CDCl}_3\text{-d}_1$)¹⁵.

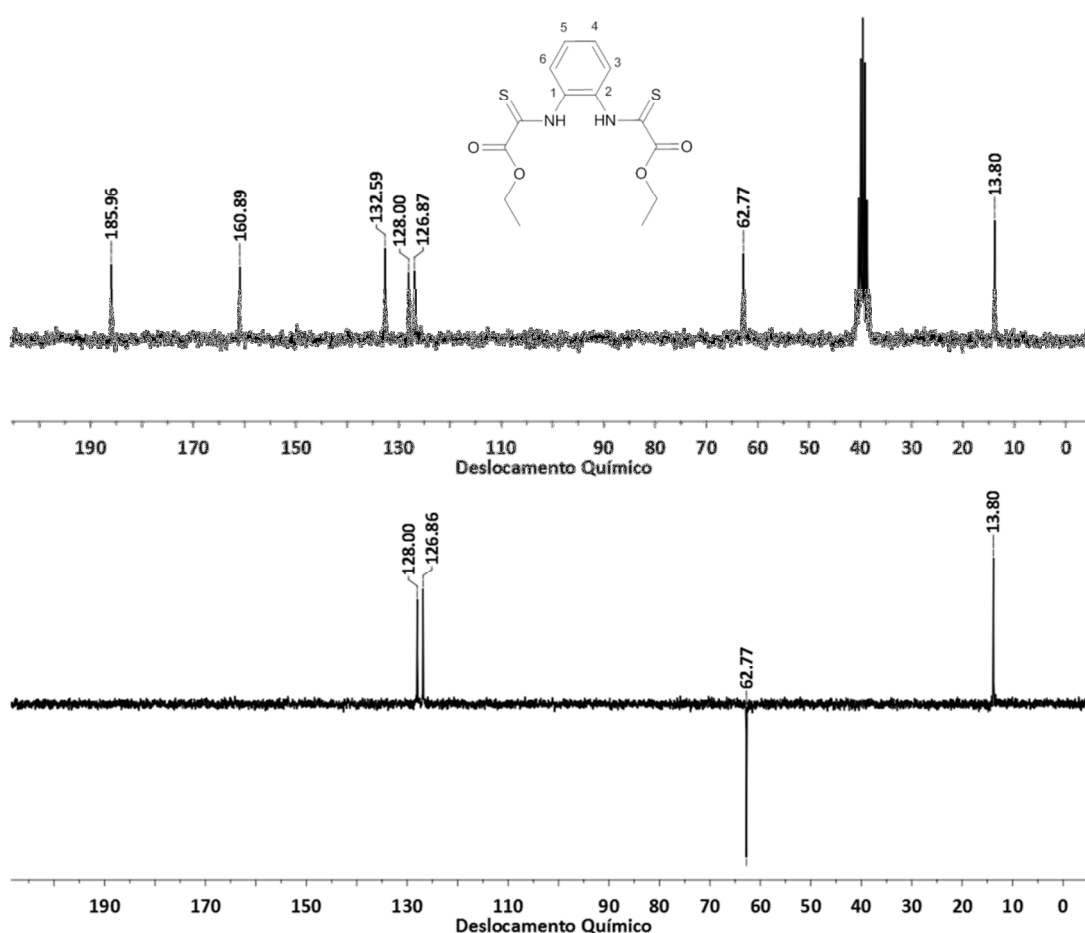


Figura III.5 – Espectros de RMN de ^{13}C e DEPT-135 para o ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sopba}$, em dmsd deuterado.

Por meio dos espectros de RMN de ^{13}C e DEPT-135 (Figura III.5) foi feita a associação dos sinais em 13,80 e 62,77 ppm para os carbonos metílico e metileno do éster, respectivamente. Já em 126,87 e 128,00 têm-se os carbonos C^4 e C^3 , respectivamente, sendo o carbono C^3 , em posição meta, o mais desprotegido por efeito indutivo. O carbono C^1 está

relacionado ao sinal em 132,59, o mais deslocado dos carbonos aromáticos, visto que o mesmo está ligado a um grupo doador de elétrons. O sinal em 160,89 ppm refere-se ao carbono da tioamida e, por fim, tem-se o sinal em 185,96 ppm associado ao carbono da carbonila. O sinal residual do solvente deuterado está representado pelo multipletto em 39,52 ppm¹⁵.

Ligante Et₂H₂smpba

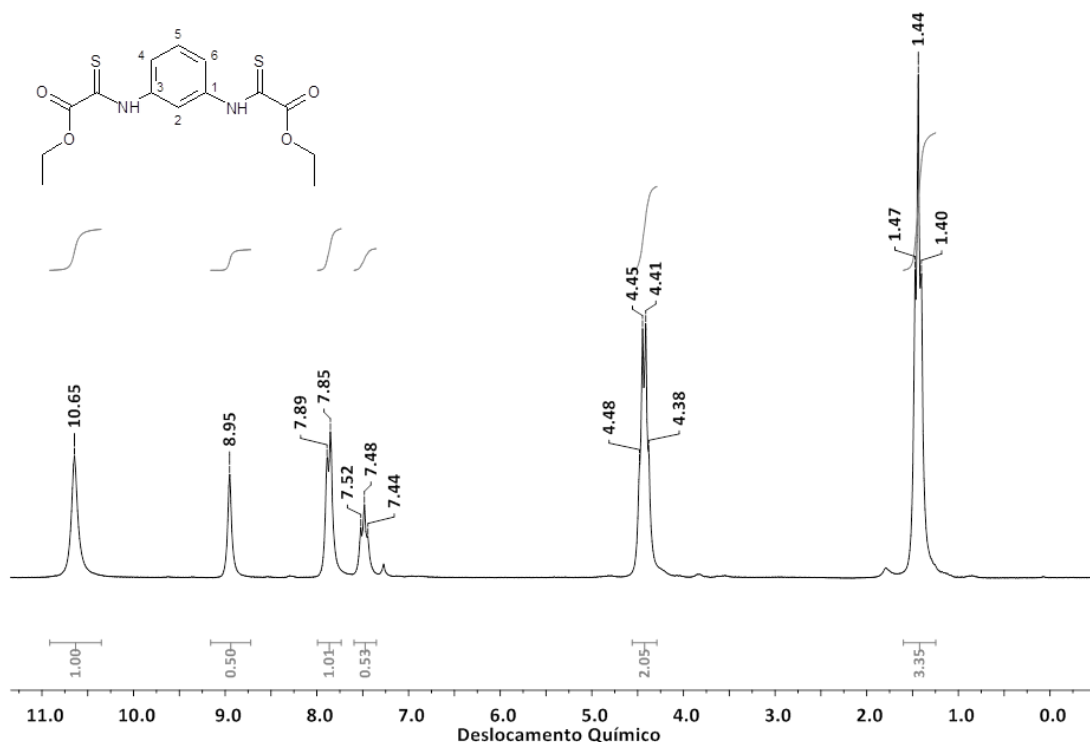


Figura III.6 – Espectro de RMN de ¹H do ligante Et₂H₂smpba, em clorofórmio deuterado.

Tabela III.5 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de ¹H do ligante Et₂H₂smpba e suas atribuições.

Sinal / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Atribuição
1,44	Tripleto	6,8	CH ₃
4,43	Quarteto	6,3	CH ₂
7,48	Tripleto	7,8	H ⁵ -Ph
7,87	Dupleto	7,5	H ⁴ / H ⁶ -Ph
8,95	Simpleto	---	H ² -Ph
10,65	Simpleto	---	NH

O ligante Et₂H₂smpba apresenta seis sinais no seu espectro de RMN de ¹H (Figura III.6, Tabela III.5). Em 1,44 ppm encontra-se centrado um tripleto referente aos hidrogênios do

grupo metila, em seguida um quarteto em 4,43 ppm associado aos hidrogênios metilênicos, ambos referentes aos grupo éster. Os hidrogênios do anel aromático encontram-se entre 7,4 a 9,0 ppm, e por se tratar de um anel dissubstituído em posição meta por dois grupos idênticos, observam-se três sinais. O tripleto em 7,48 ppm está associado ao hidrogênio H⁵, que se acopla com outros dois hidrogênios distantes em uma ligação (H⁴ e H⁶). Já em 7,87 ppm encontra-se um duplete referente ao hidrogênio H⁴ que possui apenas um hidrogênio vizinho (H⁵). Por último, tem-se o simpleto em 8,95 ppm referente ao H², sendo o mais deslocado visto que encontra-se em meio a dois substituintes doares de densidade eletrônica. Finalmente, em 10,65 ppm observa-se um simpleto referente ao hidrogênio da tioamida.

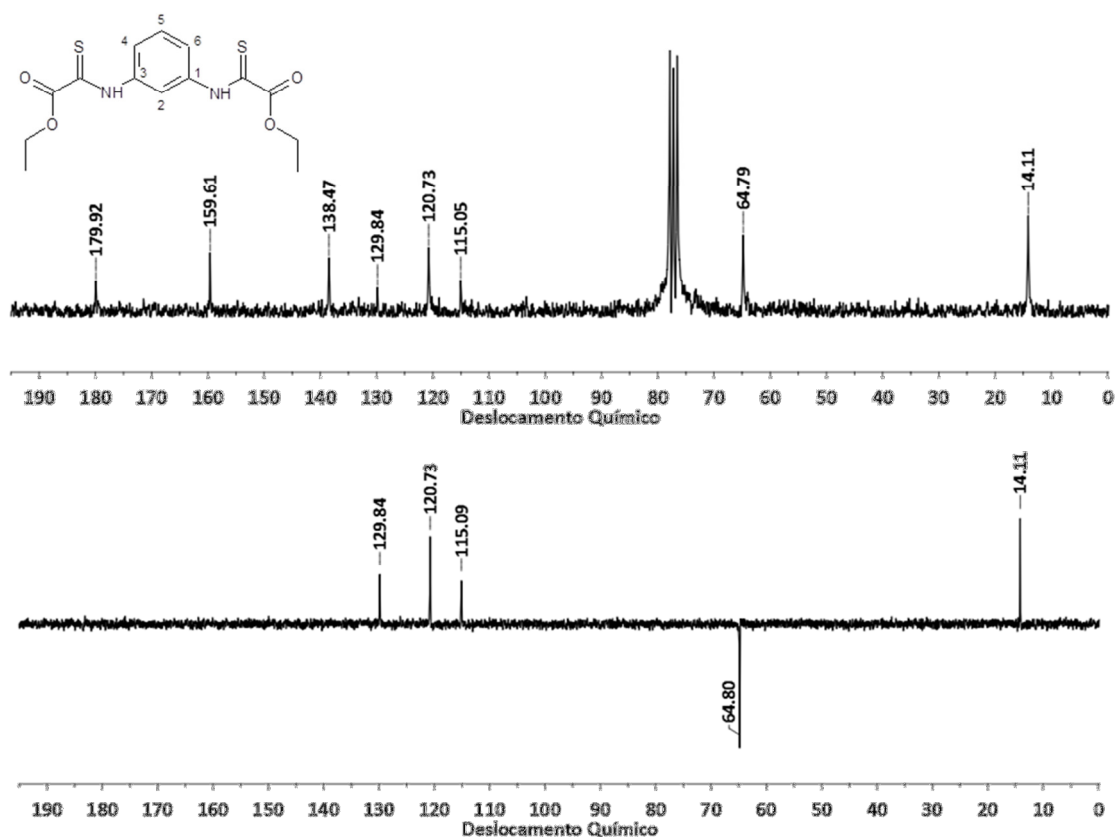


Figura III.7 – Espectros de RMN de ¹³C e DEPT-135 para o ligante Et₂H₂smpba, em clorofórmio deuterado.

Os espectros de ¹³C e DEPT-135, representados na Figura III.7, revelam que os dois primeiros sinais em 14,11 e 64,79 ppm referem-se ao carbono metílico e metilênico, respectivamente, do grupo éster. Em 115,05; 120,73 e 129,84 ppm estão relacionados aos carbonos C², C⁴ e C⁵ do anel aromático, respectivamente. Já o carbono C¹, ligado a ponte tiooxamato, está representado pelo sinal em 138,47 ppm. Os sinais referentes aos carbonos da tioamida e da carbonila estão registrados em 159,61 e 179,92 ppm, respectivamente. Já sinal

na forma de um multipletto centrado em 77,16 ppm está relacionado ao solvente deuterado (CDCl_3) utilizado no preparo da amostra¹⁵.

Ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$

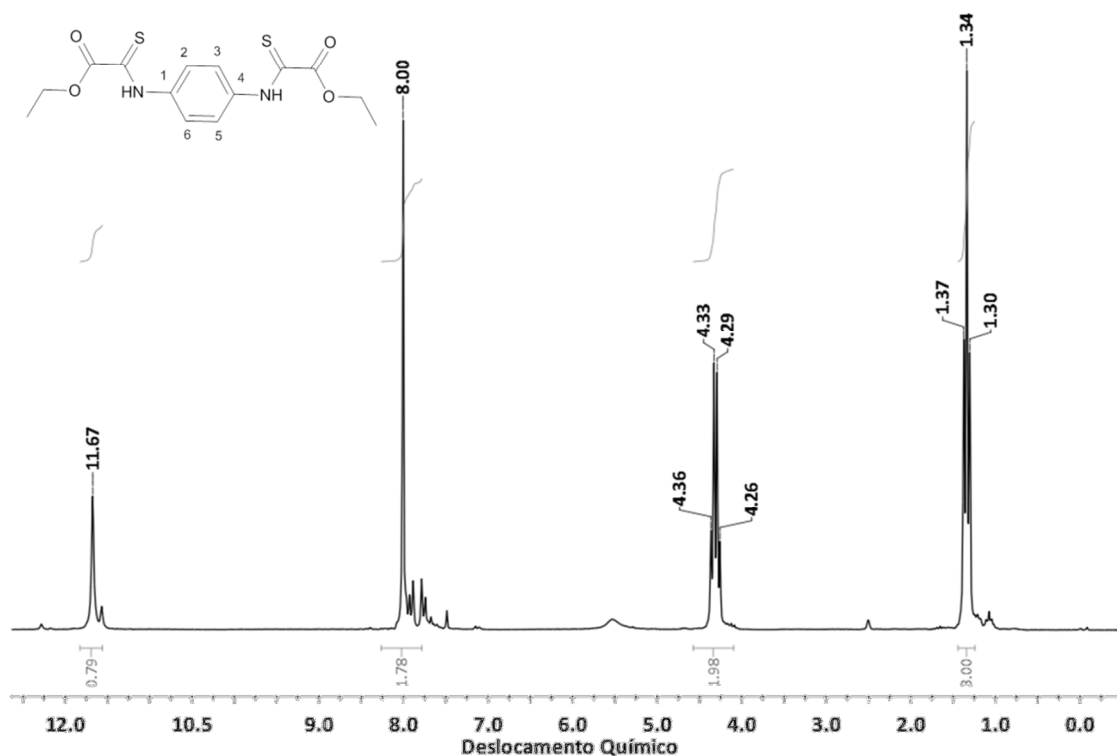


Figura III.8 – Espectro de RMN de ^1H do ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$, em uma mistura 1:1 de clorofórmio e dmso deuterados.

Tabela III.6 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de ^1H do ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$ e suas atribuições.

Sinal / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Atribuição
1,34	Tripleto	7,0	CH_3
4,31	Quarteto	7,0	CH_2
8,00	Simpleto	---	H-Ph
11,67	Simpleto	---	NH

Para o ligante $\text{H}_2\text{Et}_2\text{sppba}$ o espectro de ^1H revela apenas quatro sinais (Figura III.8, Tabela III.6). Os dois primeiros, um tripleto em 1,34 ppm e um quarteto centrado em 4,31 ppm estão relacionados aos carbonos metílico e metilênico do grupo éster, respectivamente. Já todos os hidrogênios do anel aromático estão representados pelo simpleto em 8,00 ppm, devido a simetria do anel dissubstituído por grupos idênticos em posição *para*. Por fim, tem-se o simpleto referente ao hidrogênio da tioamida em 11,67 ppm. Os sinais em 2,50 e 7,26 ppm

estão associados aos sinais residuais da mistura de solventes deuterados ($\text{CDCl}_3\text{-d}_1/\text{dmsO-d}_6$) utilizados no preparo da amostra¹⁵.

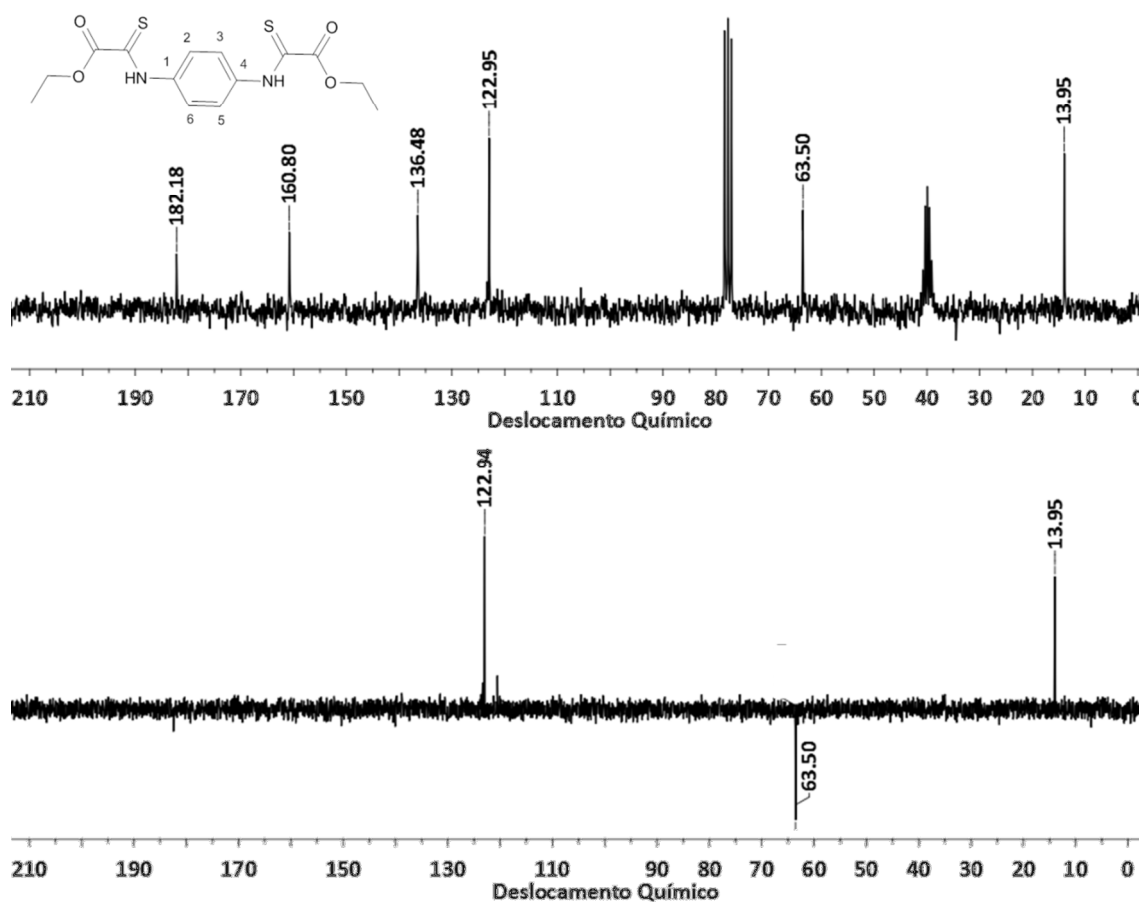


Figura III.9 – Espectros de RMN de ^{13}C e DEPT-135 para o ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$, em uma mistura 1:1 de clorofórmio e dmsO deuterados.

A análise dos espectros de ^{13}C e DEPT-135 para o ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$ revela a presença de seis tipos de carbono diferentes, cada qual representado por um sinal (Figura III.9). Os carbonos não hidrogenados, referentes ao grupo tioamida e carbonila são observados em 160,80 e 182,18 ppm. Já o sinal em 136,48, ausente no espectro de DEPT, está relacionado ao carbono C^1 do anel aromático, uma vez que o mesmo não é hidrogenado. Os demais carbonos do anel aromático (C^2 , C^3 , C^5 e C^6) estão representados pelo sinal em 122,95 ppm, devido a simetria do ligante. Ao que se refere aos carbonos da cadeia do éster, tem-se o sinal em 13,95 ppm do carbono metílico e o sinal em 63,50 ppm do carbono metilênico, em fase negativa no espectro de DEPT. Os multipletos observados em 39,52 e 77,16 ppm são resultado do sinal residual da mistura de solventes deuterados dmsO e clorofórmio, respectivamente¹⁵.

III.3.2 Análise dos Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os ligantes $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sopba}$, $\text{Et}_2\text{H}_2\text{smpba}$ e $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$ são mostrados na Figura III.10. Por conseguinte, têm-se na Tabela III.7 as principais bandas desses espectros, bem como a tentativa de atribuição das mesmas.

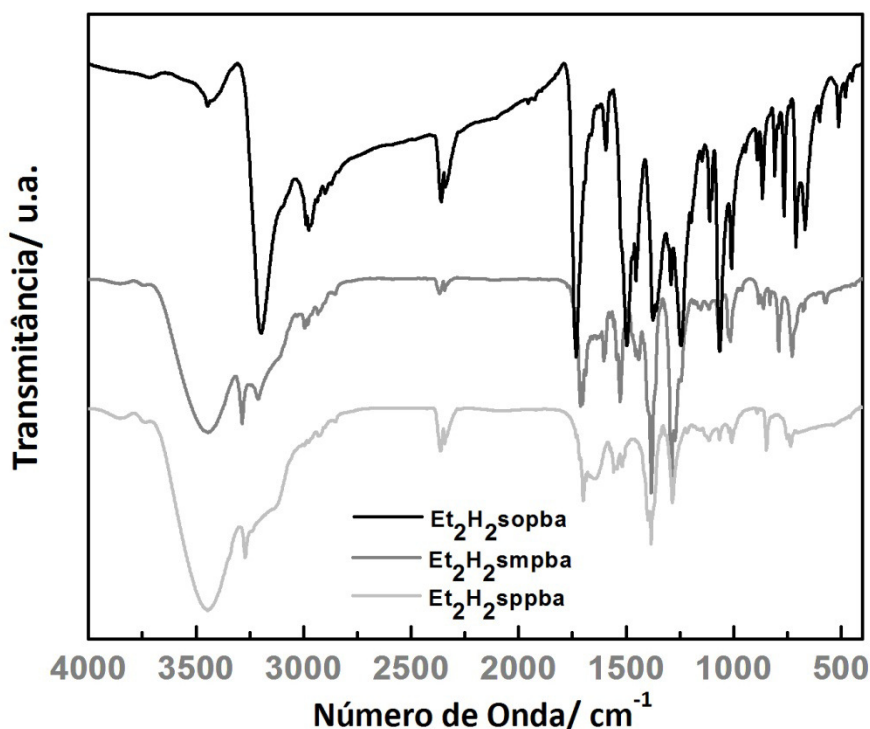


Figura III.10 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os ligantes $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sopba}$, $\text{Et}_2\text{H}_2\text{smpba}$ e $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$. Amostras preparadas em KBr.

Em todos os espectros observa-se a presença de uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O—H da água adsorvida no KBr e na preparação da amostra.

Para o ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sopba}$ tem-se a banda de forte intensidade em 3198 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação N—H do grupo tioamida da ponte tioamato. Em seguida, na região de 2900 cm^{-1} com intensidade fraca, observam-se um conjunto de bandas referentes ao estiramento =C—H do anel aromático. Já o estiramento da ligação C=O do grupo éster é representado pela banda aguda de intensidade forte em 1731 cm^{-1} . As bandas em 1594 e 1496 cm^{-1} são referentes ao estiramento das ligações duplas C=C do anel aromático. Em 1375 cm^{-1} tem-se a banda que representa o estiramento típico da ligação C—N, e em 1244 cm^{-1} a banda referente ao estiramento da ligação C=S. A deformação angular da ligação =C—H no plano do anel é representada pela banda em 1065 cm^{-1} , enquanto a deformação

angular fora do plano para a mesma ligação é representada pelo conjunto de bandas em 866, 765 e 711 cm^{-1} .

Os espectros dos ligantes $\text{Et}_2\text{H}_2\text{smpba}$ e $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$ contêm todas as bandas presentes no ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sopba}$, com ligeiras modificações devido à diferença na posição de substituição no anel aromático.

Tabela III.7 – Principais bandas dos espectros de absorção na região do infravermelho para os ligantes $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sopba}$, $\text{Et}_2\text{H}_2\text{smpba}$ e $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$ e a tentativa de atribuição das mesmas.

Principais bandas / cm^{-1}			Atribuição
$\text{Et}_2\text{H}_2\text{sopba}$	$\text{Et}_2\text{H}_2\text{smpba}$	$\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$	
3447 _f	3446 _m	3446 _F	$\nu \text{O—H}$
3198 _F	3286 _m 3210 _m	3271 _m	$\nu \text{N—H}$
2990 _f 2976 _f	2995 _f		$\nu \text{C—H}$
1731 _F	1714 _m 1701 _m	1699 _f	$\nu \text{C=O}$
1594 _f 1496 _F	1527 _m	1557 _f	$\nu \text{C=C}$
1375 _m	1383 _F	1383 _m	$\nu \text{C—N}$
1244 _m	1289 _F	1285 _m	$\nu \text{C=S}$
1065 _F	1068 _f	1010 _f	$\delta \text{C—H}$
866 _f 765 _f 711 _f	862 _f 790 _f 728 _f	847 _f 735 _f	$\gamma \text{C—H}$

F= forte, m=média, f= fraca, ν = estiramento, δ = deformação angular no plano do anel e γ = deformação angular fora do plano do anel.

III.3.3 Análise Estrutural dos Ligantes

Monocristais adequados para os experimentos de difração de raios X foram obtidos para os três ligantes. Os mesmos foram obtidos através de cristalização por meio de evaporação lenta em diclorometano. Alguns dados cristalográficos referentes aos experimentos para os ligantes $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sopba}$, $\text{Et}_2\text{H}_2\text{smpba}$ e $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$ são mostrados na Tabela III.8. Os demais dados cristalográficos encontram-se nos Anexos C, D e E.

Tabela III.8 – Principais dados cristalográficos para Et₂H₂sopba, Et₂H₂smpba e Et₂H₂sppba.

Compostos	Et ₂ H ₂ sopba	Et ₂ H ₂ smpba	Et ₂ H ₂ sppba
Fórmula Determinada	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂
Massa Molar / g mol ⁻¹	340,41	340,41	340,41
Comprimento de Onda / Å	1,54180	1,54180	0,71073
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	C2/c	P-1
Z	8	8	2
a / Å	11,6653(5)	24,8363(10)	4,5006(4)
b / Å	28,1338(12)	7,8024(3)	7,4006(6)
c / Å	9,9424(4)	8,2843(4)	12,0727(8)
v / Å ³	3191,8(2)	1604,41(13)	390,89(6)
T / K	150	150	150

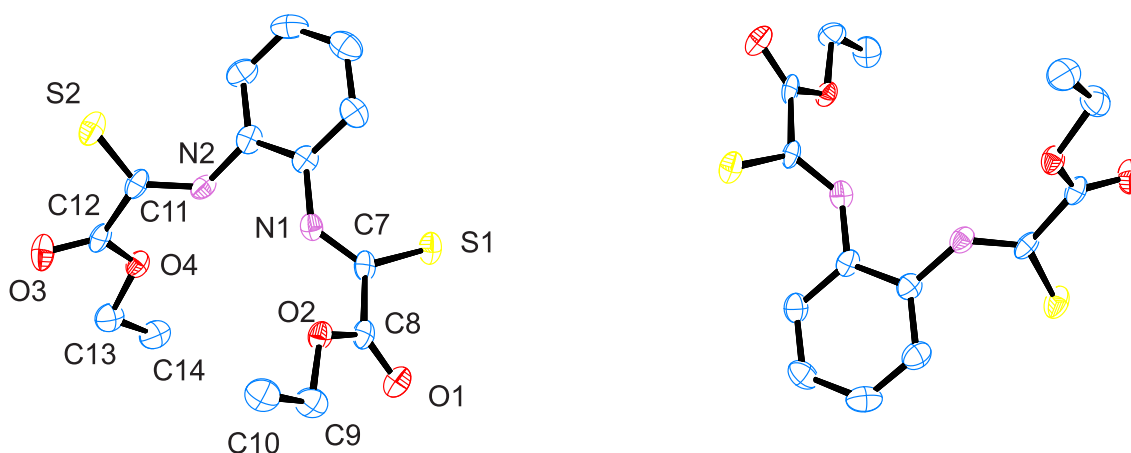


Figura III.11 – Representação da estrutura cristalina do ligante Et₂H₂sopba obtida através do experimento de difração de raios X em monocristal. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Elipsóides com 50% de probabilidade.

A estrutura cristalina do ligante Et₂H₂sopba, representada na Figura III.11, revela que o mesmo cristaliza no sistema monoclínico, fazendo parte do grupo espacial P2₁/c. A unidade assimétrica apresenta duas moléculas do ligante, o qual é constituído por dois grupos derivados do ácido tiooxâmico na forma de etil éster conectados em posição *orto* ao anel benzênico. A efetividade da reação de tionação foi evidenciada pela resolução da estrutura tendo como fator determinante o comprimento da ligação entre C7 e S1 de 1,660(4) Å, valor

coerente com valor médio para a ligação do tipo $C_{sp^2}=S$ (1,671Å) e maior do que o valor médio do comprimento de ligação $C_{sp^2}=O$ do grupo amida (1,231Å)¹⁶.

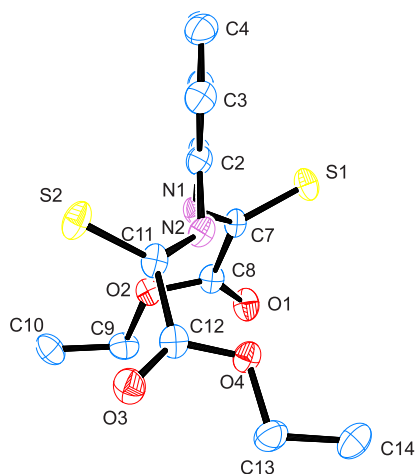


Figura III.12 – Representação da estrutura cristalina do ligante Et_2H_2sopba , evidenciando-se a torção das pontes tiooxamato em relação ao anel aromático. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

As pontes do tipo tiooxamato adotam uma conformação *s-cis*, além de estarem em um arranjo não-planar em relação ao anel benzênico devido ao impedimento estérico de dois substituintes em posição *orto*, como mostrado na Figura III.12. Sendo assim os grupos tiooxamato descritos pelos planos formados pelos átomos N1/C7/C8/O1/O2 e N2/C11/C12/O3/C4 estão torcidos de 66,05° e 71,91°, respectivamente, em relação ao plano definido pelo anel benzênico.

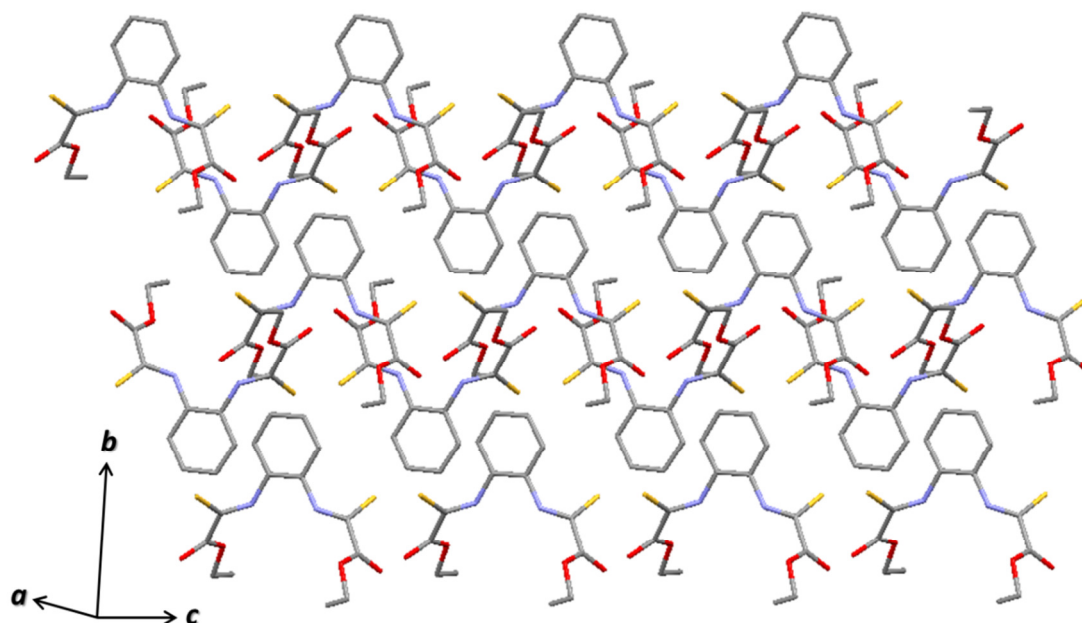


Figura III.13 – Empacotamento cristalino do ligante Et_2H_2sopba . Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

O empacotamento do ligante Et₂H₂sopba (Figura III.13) mostra que os anéis aromáticos se organizam formando uma camada alternada com a camada das pontes tiooxamato. Do ponto de vista das pontes tiooxamato, observa-se que as moléculas dos ligantes interagem formando uma cadeia zigue-zague e que entre essas ocorre um ordenamento dos anéis aromáticos, apesar dos mesmos não apresentarem interações do tipo $\pi \cdots \pi$ *stacking*. A formação desse tipo de cadeia pode ser explicada pela presença de ligações de hidrogênio intermoleculares entre os grupos N—H da tioamida e C=O do éster etílico, sendo a distância média N—H \cdots O igual a 2,82 Å, e pela presença da interação S \cdots S (Figura III.14, Tabela III.9).

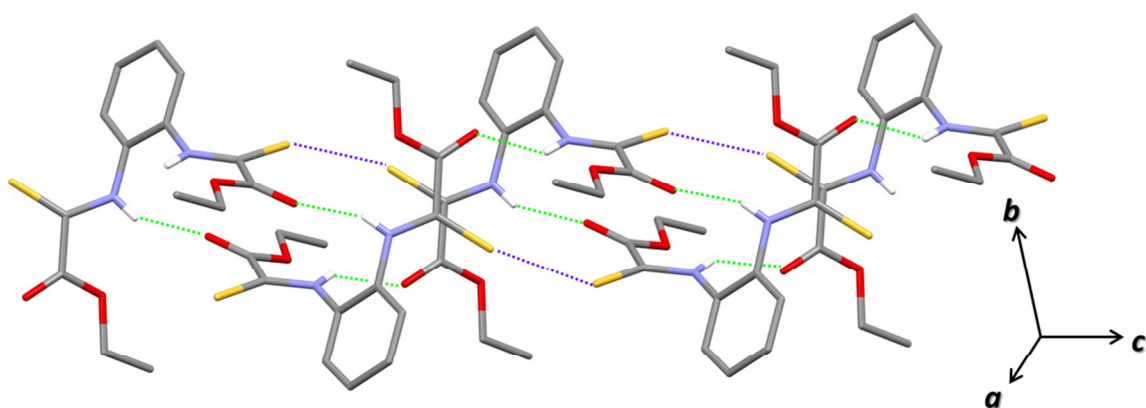


Figura III.14 – Representação das interações intermoleculares no empacotamento cristalino do ligante Et₂H₂sopba. As linhas pontilhadas em roxo representam as interações do tipo S \cdots S, e as em verde as ligações de hidrogênio do tipo N—H \cdots O.

Tabela III.9 – Geometria das ligações de hidrogênio e interação do tipo S \cdots S presentes no empacotamento cristalino do ligante Et₂H₂sopba.

		Distância / Å		Ângulo / °	
D—H \cdots A	D—H	H \cdots A	D \cdots A	D—H \cdots A	
N1—H1 \cdots O1 ⁱ	0,88	2,17	2,825(1)	142	
N2—H2 \cdots O3 ⁱⁱ	0,88	2,18	2,826(1)	142	
S1 \cdots S2 ⁱⁱⁱ	---	---	3,386(1)	---	

D = átomo doador de hidrogênio e A = átomo aceptor de hidrogênio. Códigos de simetria: (i) $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (ii) $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (iii) $x, y, 1+z$.

Visando verificar se o conjunto de cristais obtidos possuía a mesma estrutura daquele que foi difratado, foi realizado o experimento de difração de raios X por policristais. O padrão de difração obtido experimentalmente é comparado com o padrão simulado a partir da estrutura cristalina elucidada, como mostrado na Figura III.15.

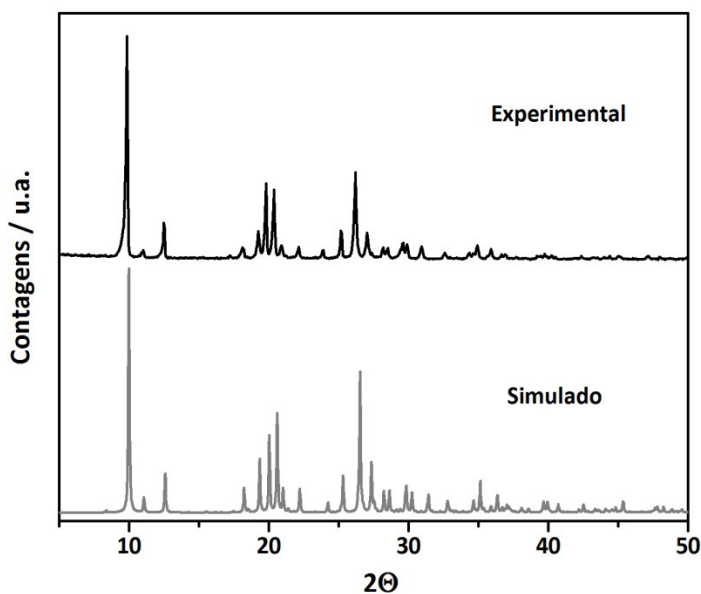


Figura III.15 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o ligante Et₂H₂sopba.

Através da comparação dos padrões verifica-se grande coincidência de picos, o que comprova que o conjunto de policristais e o monocrystal difratado são isoestruturais.

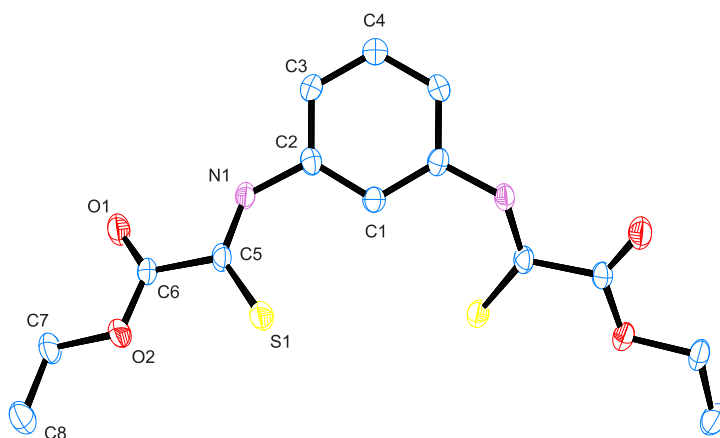


Figura III.16 – Representação da estrutura cristalina do ligante Et₂H₂smpba obtida através do experimento de difração de raios X em monocristal. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Elipsoides com 50% de probabilidade.

A análise do experimento de difração de raios X em monocristal mostrou que o ligante Et₂H₂smpba também cristaliza no sistema monoclinico sendo seu grupo espacial C₂/c. A unidade assimétrica é composta por metade de um ligante, sendo o restante da molécula gerado pelos elementos de simetria. A estrutura do ligante é composta por um anel benzênico substituído nas posições 1 e 3 por pontes do tipo tiooxamato na forma de etil éster, como

mostrado na Figura III.16. O comprimento de ligação entre o C5 e S1 de 1,651(2) Å corrobora para a conversão na resolução da estrutura e também para efetividade da reação de tionação para o grupo amida da ponte oxamato de partida.

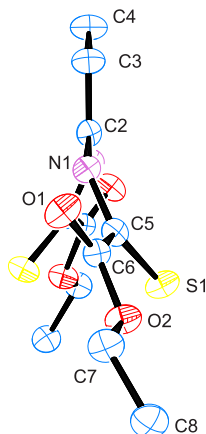


Figura III.17 – Representação da estrutura cristalina do ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sopba}$, vista evidenciando a torção das pontes tiooxamato em relação ao anel aromático. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

As pontes do tipo tiooxamato de etila encontram-se numa conformação *s-trans* e os átomos N1/C5/S1/C6/O1/O2 formam um plano que está torcido de $32,12^\circ$ em relação ao plano do anel benzênico, como representado na Figura III.17.

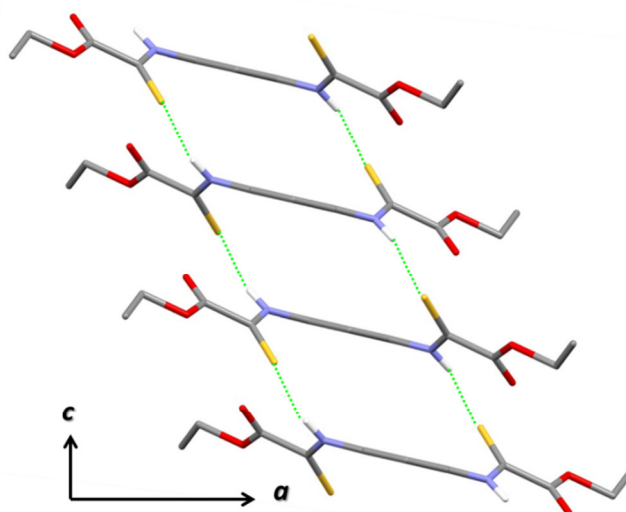


Figura III.18 – Empacotamento cristalino do ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{smpba}$ ao longo do eixo cristalográfico *b*. As linhas pontilhadas representam as interações do tipo $\text{S}\cdots\text{H-N}$. Átomos de hidrogênio do anel aromático e do grupo etila foram omitidos para melhor visualização.

A interação do tipo S...H-N é considerada uma ligação de hidrogênio não-clássica¹⁷ que se caracteriza quando o átomo doador ou receptor não é um heteroátomo dentre flúor, oxigênio e nitrogênio. Na ligação de hidrogênio não-clássica envolvendo o átomo de enxofre geralmente o mesmo é considerado um receptor fraco e este fato pode ser explicado pela sua baixa eletronegatividade se comparado aos heteroátomos da ligação de hidrogênio clássica¹⁷. Fato que não se reflete no empacotamento cristalino do ligante H₂Et₂smpba, visto que as ligações de hidrogênio do tipo S...H-N são responsáveis pela disposição do empacotamento cristalino do mesmo (Figura III.18). A distância entre o átomo S1 (receptor) e o átomo de hidrogênio H5 é de 2,850(6) Å, e já a distância entre o átomo receptor S1 e doador N1ⁱ (i: 1-x, -y, 1-z) é de 3,668(3) Å.

Para analisar a estrutura dos demais cristais não submetidos ao experimento de difração de raios X em monocristal, realizou-se a difração de raios X por policristais. O padrão obtido experimentalmente é comparado com o padrão calculado a partir da estrutura cristalina elucidada, como representado na Figura III.19.

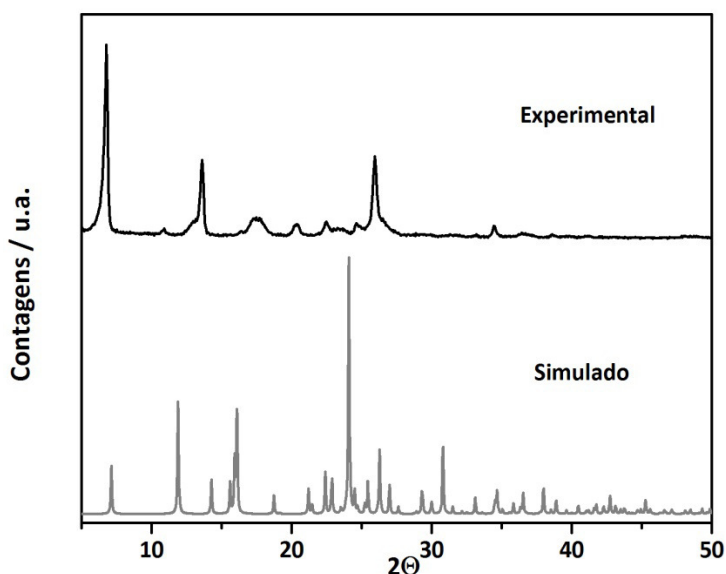


Figura III.19 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o ligante Et₂H₂smpba.

O padrão de difração por policristais mostra que o conjunto de policristais não apresenta coincidência suficiente entre os picos para poder se afirmar que o material policristalino é isoestrutural com o monocristal. Porém, os resultados das outras análises químicas realizadas com o material policristalino corroboram com a estrutura difratada. Logo, acredita-se que o material policristalino pode apresentar-se na forma de um polimorfo do

monocristal difratado, ou seja, a mesma estrutura, porém em uma célula unitária diferente, assim levando a um padrão de difração diferente.

O ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$ cristaliza no sistema triclinico e faz parte do grupo espacial P-1. A unidade assimétrica é composta por apenas metade de uma molécula do ligante que consiste em um anel benzênico dissustituído em posição *para* por pontes do tipo tiooxamato na forma de dietil éster, como representado na Figura III.20.

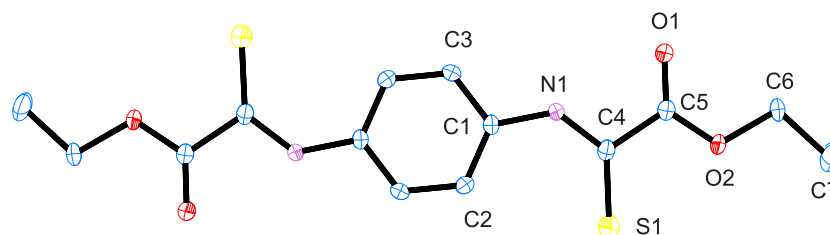


Figura III.20 – Representação da estrutura cristalina do ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Elipsoides com 50% de probabilidade.

A reação de tionação ocorreu apenas na carbonila do grupo amida do reagente de partida, o que foi confirmado pelo comprimento da ligação entre C4 e S1 de 1,643(3) Å. As pontes do tipo tiooxamato encontram-se na conformação *s-trans*, e os átomos N1/C4/S1/C5/O1/O2 formam um plano que está torcido em apenas 4,75° em relação ao plano do anel benzênico.

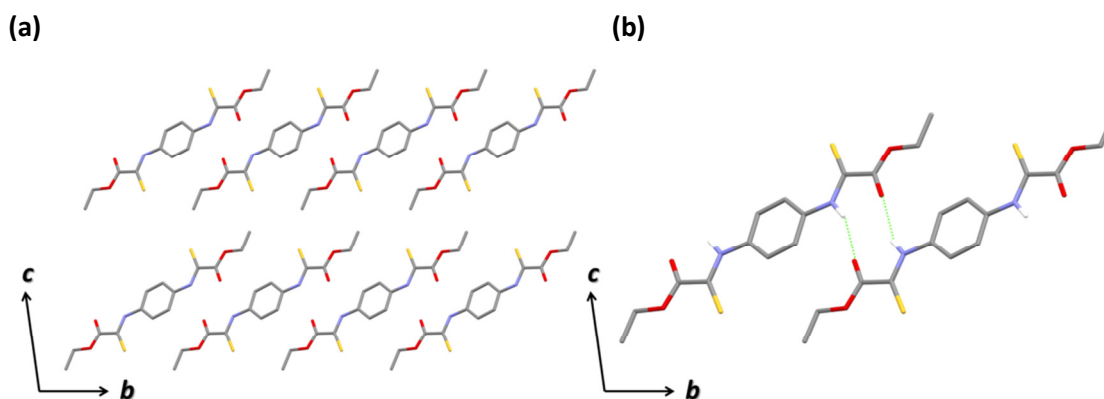


Figura III.21 – Representação da estrutura cristalina do ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{sppba}$ (a) empacotamento cristalino ao longo do eixo cristalográfico *a* (b) interações intermoleculares no empacotamento cristalino em que as linhas pontilhadas em verde representam as interações do tipo N—H...O.

A planaridade da molécula se reflete também no empacotamento cristalino, como representado na Figura III.21a. A distância entre os átomos N1—H1...O1 apresenta valor de 3,899(1) Å sendo considerada uma ligação de hidrogênio fraca¹⁸, assim tem-se um

empacotamento cristalino com ausência de interações intermoleculares relevantes (Figura III.21b).

A difração de raios X por policristal (Figura III.22) foi utilizada para verificar o isoestruturalismo do monocristal, que teve sua estrutura elucidada, e o restante do material policristalino.

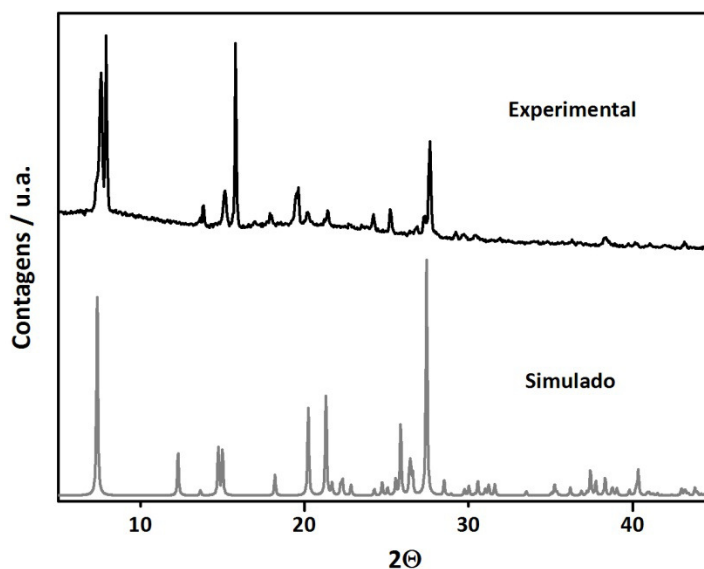


Figura III.22 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o ligante Et₂H₂sppba.

A partir da comparação mostrada na Figura III.22, verifica-se que o material apresenta baixa cristalinidade e coincidência dos picos mais intensos, apesar de alguns picos experimentais apresentarem-se levemente deslocados em relação aos picos simulados. O conjunto de policristais pode apresentar mais de uma fase desta mesma estrutura, justificando assim a baixa compatibilidade dos padrões. Outra suspeita é de que o material possa estar contaminado com alguma impureza, já que a linha base apresentou ligeira inclinação.

III.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo foram mostradas as sínteses de três ligantes inéditos: Et₂H₂sopba, Et₂H₂smpba e Et₂H₂sppba. Os mesmos foram sintetizados por meio da reação de tionação utilizando o reagente de Lawesson como agente tionante e THF como solvente de reação. Para tal, partiu-se dos respectivos ligantes do tipo fenilenobis(oxamato) de etila na forma de éster, e verificou-se que a reação de tionação foi efetiva apenas para o grupo amida da ponte oxamato para os três compostos.

A elucidação estrutural do ligante Et₂H₂sopba revelou que o mesmo cristalizou-se no sistema monoclinico, e a distância entre os átomos C7 e S1 de 1,660(4) Å confirmou a efetividade da reação de tionação do grupo amida de partida. As pontes do tipo tiooxamato se apresentaram na conformação *s-cis*. As interações do tipo S...S e ligação de hidrogênio foram observadas no empacotamento cristalino deste ligante.

Assim como o ligante na posição *orto*, o ligante Et₂H₂smpba, dissubstituído em meta cristalizou no sistema monoclinico com a distância de ligação de 1,651(2) Å entre os átomos C5 e S1, sendo que as pontes do tipo tiooxamato estavam em conformação *s-trans*. O empacotamento cristalino foi regido por ligação de hidrogênio não-clássica do tipo N—H...S.

Já o ligante Et₂H₂sppba cristalizou em um sistema de menor simetria, triclinico, e as pontes tiooxamato adotaram a conformação *s-trans*, sendo a distância de ligação entre os átomos C4 e S1 de 1,643(3) Å. O empacotamento cristalino apresentou interações do tipo ligação de hidrogênio fraca.

A posição da substituição do anel aromático se refletiu na conformação das pontes tiooxamato, visto que por impedimento estereo o ligante Et₂H₂sopba, substituído em *orto*, foi o único que apresentou a conformação *s-cis*.

Como perspectiva, primeiramente objetiva-se promover a hidrólise dos ligantes sintetizados na forma de etil éster. Testes com diferentes bases e solventes já estão sendo executados, porém até o momento os resultados são insatisfatórios devido à baixa reatividade do ligante. Assim que a hidrólise for bem sucedida, visa-se sintetizar precursores com os íons metálicos Cu(II), similares aos já obtidos com os ligantes do tipo oxamato, e em seguida promover o crescimento de sistemas 1D, 2D e 3D através da coordenação com íons metálicos paramagnéticos mais macios como Ru(III), por exemplo.

III.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dul, M.-C.; Pardo, E.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Ferrando-Soria, J.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C., *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254* (19–20), 2281-2296.
2. Kerbellec, N.; Mahé, N.; Guillou, O.; Daignebonne, C.; Cador, O.; Roisnel, T.; Oushoorn, R. L., *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358* (11), 3246-3252; Kahn, O., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1985**, *24* (10), 834-850.
3. Doti do Pim, W. Complexos Dinucleares de Cobre(II) Multifuncionais: Síntese, Estruturas Cristalinas, Propriedades Magnéticas e Catalíticas. Universidade Federal de Minas Gerais, **2013**.

4. Coronado, E.; Delhaès, P.; Gatteschi, D.; Miller, J. S., *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*. Dordrecht: Kluwer Ac.: **1996**.
5. Curphey, T. J., *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67* (18), 6461-6473.
6. Wang, Z., Lawesson's Reagent. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, John Wiley & Sons, Inc.: **2010**.
7. Vinícius Nora de Souza, M.; B. Ferreira, S.; Souza Mendonça, J.; Costa, M.; Ramos Rebello, F., *Química Nova* **2005**, *28* (1), 77-84.
8. Jesberger, M.; Davis, T. P.; Barner, L., *Synthesis* **2003**, *2003* (13), 1929-1958.
9. Minetto, G.; Raveglia, L. F.; Segal, A.; Taddei, M., *European Journal of Organic Chemistry* **2005**, *2005* (24), 5277-5288.
10. Scheibye, S.; El-Barbary, A. A.; Lawesson, S. O.; Fritz, H.; Rihs, G., *Tetrahedron* **1982**, *38* (24), 3753-3760.
11. Ji Che, D.; Lan Yao, X.; Li, G.; Hong Li, Y., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, (11), 1853-1856.
12. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Ouahab, L.; Grandjean, D., *Science* **1993**, *261* (5120), 447-449.
13. Fernández, I.; Ruiz, R.; Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Journaux, Y.; Muñoz, M. C., *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (16), 3039-3042.
14. Pardo, E.; Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Muñoz, M. C.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Journaux, Y.; Carrasco, R.; Blay, G.; Fernández, I.; Ruiz-García, R., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (36), 10770-10771.
15. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A., *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (21), 7512-7515.
16. Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1987**, (12), S1-S19.
17. Alkorta, I.; Elguero, J., *Chemical Society Reviews* **1998**, *27* (2), 163-170.
18. Steed, J. W.; Atwood, J. L., Concepts. In *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: **2009**; 1-48.

Capítulo IV

Síntese, Caracterização, Análise Estrutural
e Magnética de Complexos Derivados do
 $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ Por Meio da Reação de
Metátese

IV.1 INTRODUÇÃO

A análise das interações intermoleculares em um empacotamento cristalino e o seu uso para a construção de novos sólidos pode ser considerada a essência da engenharia de cristais¹. Os polímeros de coordenação (CPs)² são talvez o melhor exemplo de compostos de coordenação que expressam o potencial da engenharia de cristais. O termo “polímero de coordenação” foi criado por J.C. Bailar em 1964, quando ele comparou os polímeros puramente orgânicos com alguns compostos inorgânicos que poderiam ser considerados espécies poliméricas. Nesta comparação, regras foram estabelecidas para a construção e propriedades requeridas envolvendo as novas espécies com íons metálicos e ligantes orgânicos³.

A formação desses sistemas estendidos, como os CPs, se deve a ocorrência de ligações coordenadas em uma ou mais direções, podendo ser controlada através do processo de automontagem⁴. Diferentes tipos de interações intermoleculares podem ser responsáveis pela formação e empacotamento cristalino dos CPs, tais como ligações de hidrogênio, interações do tipo $\pi \cdots \pi$ *stacking* e outras interações do tipo de van der Waals⁵. Normalmente, o empacotamento cristalino é determinado pelo conjunto das inúmeras interações fortes e fracas, sendo umas afetadas pelas outras. Assim, pequenas modificações na estrutura molecular do composto, como adição de um grupo funcional capaz de estabelecer ligações de hidrogênio ou a variação no tamanho de uma cadeia carbônica, podem resultar em grandes mudanças na sua estrutura cristalina.

Além das forças intermoleculares, o processo de cristalização dos CPs também sofre a influência de vários fatores físicos e químicos, tais como solvente⁶, pH⁷, temperatura, concentração⁸, carga e tamanho dos contraíons utilizados.

O bloco construtor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, orto-fenilenobis(oxamato)cuprato(II)⁹, representado na Figura IV.1, vem sendo vastamente explorado na construção de compostos de coordenação polimetálicos com diferentes dimensionalidades de rede. Este precursor é composto de duas pontes do tipo oxamato conectadas a um anel benzênico em posição *orto*, sendo que as mesmas encontram-se na conformação *s-cis* formando um sítio de coordenação tetradentado ocupado pelo íon metálico Cu(II). Este bloco construtor também possui dois pares de elétrons não ligantes em cada átomo de oxigênio periférico, podendo se comportar como um ligante bis-bidentado¹⁰. Além das propriedades magnéticas⁸, a estabilidade estrutural e tendência a fácil cristalização são características determinantes na escolha deste bloco construtor como modelo.

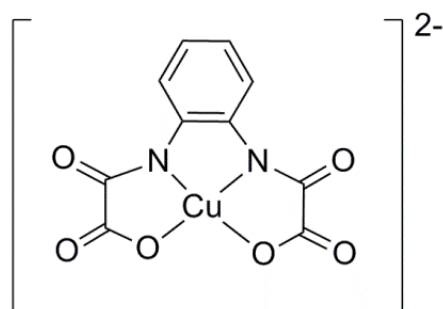


Figura IV.1 – Representação da estrutura do bloco construtor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$.

Muitos precursores contendo $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e diferentes contracátions, variando dos metais alcalinos até alguns derivados do tipo amônio estão descritos na literatura⁸. Através da reação de metátese, muitos outros como $(\text{Etrad})_2[\text{Cu}(\text{opba})].\text{MeCN}.\text{H}_2\text{O}^{11}$ e $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Cu}(\text{opba})]^{12}$ foram sintetizados aumentando a diversidade de compostos com $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, além das possibilidades de novas aplicações para esse precursor. O uso de um contracátion quiral ou cátion radicalar pode agregar propriedades óticas¹³ e de condutividade¹⁴ para um simples bloco construtor como o $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$. Ademais, um cátion que pudesse agir como uma ponte entre os centros metálicos em uma arquitetura de dimensionalidade 3D teria um papel importante no empacotamento cristalino e influenciaria diretamente as propriedades magnéticas do composto.

Recentemente, blocos construtores utilizando um ligante derivado do opba, voltaram a se destacar devido a descoberta do precursor $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}(\text{opbaCl}_2)(\text{py})_2]^{15}$ ($\text{opbaCl}_2 = 3,4$ -dicloro-1,2-fenilenodiamino(oxamato); $\text{py} =$ piridina). Este composto apresentou comportamento de *single-ion magnet* (SIM)¹⁶ que é uma classe de compostos de coordenação que apresentam relaxação da magnetização contendo um único íon metálico.

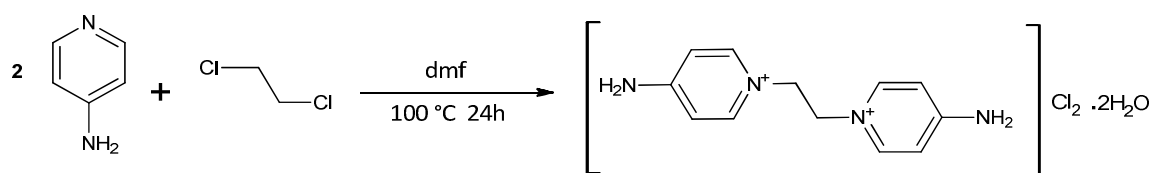
Visando utilizar da reação de metátese na construção de novos polímeros de coordenação magnéticos, neste capítulo os precursores do tipo $(\text{cat})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ ($\text{cat} = \text{Me}_4\text{N}^+$, Et_4N^+ , $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$, Li^+ , Na^+ e K^+) foram usados na reação de metátese com o sal $(p\text{-edap})\text{Cl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ ($p\text{-edap} = 1,1'$ -etilenobis(4-aminopiridínio)) na busca de diferentes arquiteturas moleculares. Essas arquiteturas são fortemente influenciadas pelo contracátion de partida do precursor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e pelo contracátion resultante da reação de metátese, sendo essas influências discutidas ao longo deste capítulo.

IV.2 PARTE EXPERIMENTAL

O cátion 1,1'-etilenobis(4-aminopiridínio) foi sintetizado utilizando duas rotas diferentes. Na primeira rota foram utilizados como reagentes de partida apenas a 4-aminopiridina e o 1,2-dicloroetano, obtendo assim o sal $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tendo como ânion deste sal o cloreto. Já na segunda rota de síntese, além da 4-aminopiridina e do 1,2-dicloroetano um sal de KIO_3 foi adicionado visando facilitar a cristalização do sal contendo o cátion de interesse e por fim obteve-se o sal $\text{p-edap}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

O sal $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi utilizado para promover uma série de reações de metátese com complexo aniônico $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ com diferentes cátions de partida. A partir dessas reações de metátese foram obtidos três novos complexos: $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

IV.2.1 Síntese do cloreto de 1,1'-etilenobis(4-aminopiridínio): $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Em uma solução contendo 400 mg de 4-aminopiridina (4,0 mmol) em 20,0 mL de dmf, adicionaram-se 320 μL de 1,2-dicloroetano. Deixou-se a mistura reagir a 100 °C por 24 horas. Observou-se a formação de um sólido branco que foi filtrado, lavado com thf e éter etílico e seco ao ar por 72 horas.

Massa obtida: 272 mg (Rendimento de 47%).

Solúvel em: água, etanol e dmsO.

RMN ^1H (D_2O) δ ppm: 4,65 (simpleto, 4H, 2CH_2); 6,8 (duplete, 4H, $\text{C}-\text{H}_{\text{anel}}$); 7,8 (duplete, 4H, $\text{C}-\text{H}_{\text{anel}}$).

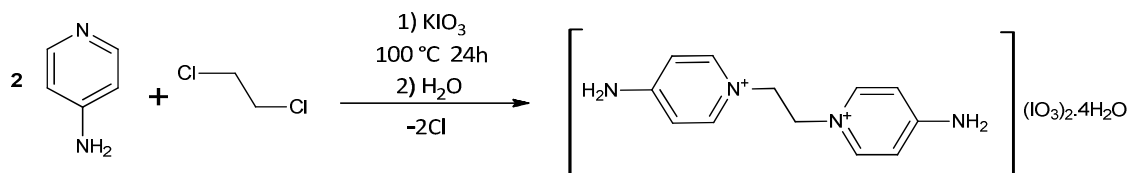
RMN ^{13}C (D_2O) δ ppm: 159,12 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 142,33 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 110,32 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 57,04 (CH_2).

IV (KBr, cm^{-1}): 3324 ($\nu_{\text{as N-H}}$), 3162 ($\nu_{\text{s N-H}}$), 1664 ($\delta_{\text{N-H}}$), 1544 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1212 ($\nu_{\text{C-N}}$), 840 ($\nu_{\text{C-H}}$), 620 ($\nu_{\text{C=C}}$).

Tabela IV.1 – Análise elementar do sal $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula Determinada		%C	%H	%N
$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$	Calculado	44,59	6,24	17,33
MM= 287,18 g mol^{-1}	Experimental	45,14	6,45	17,54

IV.2.2 Síntese do iodato de 1,1'-etilenobis(4-aminopiridínio): $\text{p-edap}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



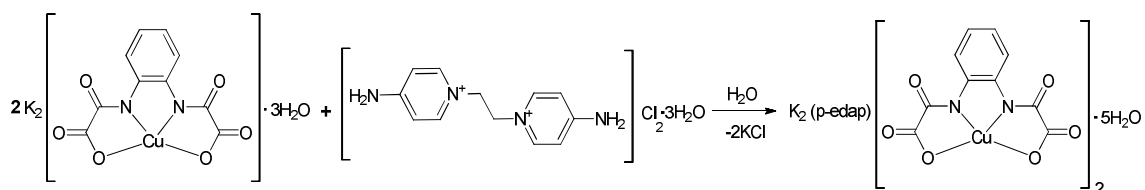
Em uma solução contendo 400 mg de 4-aminopiridina (4,0mmol) em 20,0 mL de dmf adicionaram-se 1,6 g de KIO_3 (8,0 mmol) e 320 μL de 1,2-dicloroetano. Deixou-se a mistura reagir a 100 °C por 24 horas. Então todo o solvente foi evaporado por rotaevaporação, e a mistura resultante solubilizada em água, aproximadamente 20,0 mL, e deixada evaporar a 40 °C em chapa de aquecimento, coberta com papel filme. Os cristais referentes ao produto geralmente são grandes e tem formato de losango, enquanto os demais subprodutos (KCl e KIO_3) não cristalizam ou formam cristais de geometria cúbica, além de serem muito mais solúveis em água. Os cristais do produto foram separados por catação e os mesmos foram deixados secar ao ar por 72 horas.

IV (KBr , cm^{-1}): 3326 ($\nu_{\text{as N-H}}$), 3168 ($\nu_{\text{s N-H}}$), 1662 ($\delta_{\text{N-H}}$), 1546 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1212 ($\nu_{\text{C-N}}$), 838 ($\nu_{\text{C-H}}$), 622 ($\gamma_{\text{C=C}}$).

Tabela IV.2 – Análise elementar do sal $\text{p-edap}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula Determinada		%C	%H	%N
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$	Calculado	22,59	3,79	8,78
MM= 638,15 g mol^{-1}	Experimental	22,80	3,68	8,73

IV.2.3 Síntese do complexo $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



A uma solução contendo 38,3 mg (0,058 mmol) de $\text{K}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 3 mL de H_2O , adicionou-se gota-a-gota uma solução contendo 16,7 mg (0,058 mmol) de $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 1,5 mL de H_2O . Observou-se a formação de precipitado durante a adição. A mistura foi deixada em repouso, e após dois dias observou-se a formação de cristais em forma de agulhas roxas. O sólido obtido foi filtrado, lavado com acetona e éter etílico, e deixado ao ar por 24 horas para secar.

Massa obtida: 52 mg (Rendimento de 87%).

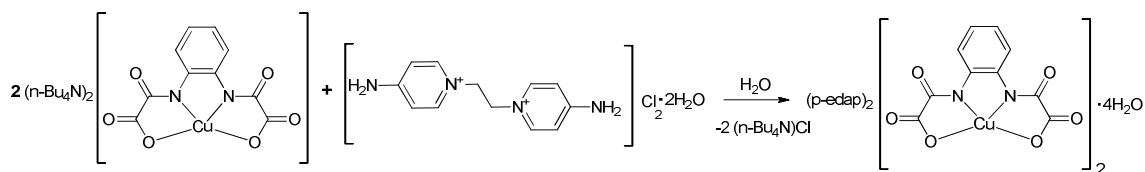
Solúvel em: água e dmsO.

IV (KBr, cm^{-1}): 3392 ($\nu_{\text{O-H}}$), 3224 ($\nu_{\text{N-H}}$), 1695; 1661 e 1615 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1573 e 1469 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1274 e 1194 ($\nu_{\text{C-N}}$), 865; 843 e 780 ($\nu_{\text{C-H}}$), 512 ($\nu_{\text{Cu-O}}$).

Tabela IV.3 – Análise elementar do composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula Determinada		%C	%H	%N	%Cu
$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cu}_2\text{K}_2\text{N}_8\text{O}_{17}$	Calculado	38,13	3,40	11,12	12,61
MM= 1007,94 g mol^{-1}	Experimental	38,19	3,44	11,05	13,47

IV.2.4 Síntese do complexo $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



A uma solução contendo 40 mg (0,052 mmol) de $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em 2,5 mL de H_2O , adicionou-se gota-a-gota uma solução contendo 14,9 mg (0,052 mmol) de $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 1,5 mL de H_2O . A solução foi deixada em repouso, e após algumas horas observou-se a formação de cristais em forma de agulhas roxas. O sólido obtido foi filtrado, lavado com acetona e éter etílico e seco a temperatura ambiente por 24 horas.

Massa obtida: 21 mg (Rendimento de 74%).

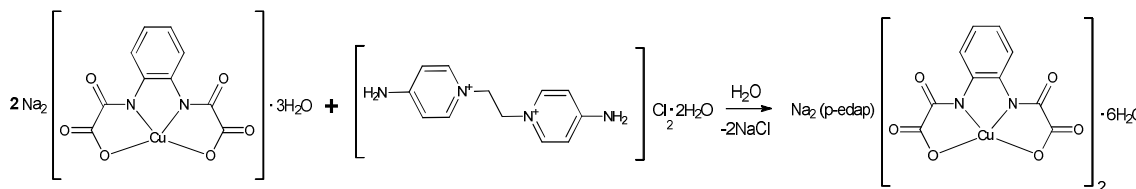
Solúvel em: água e dmsO.

IV (KBr, cm^{-1}): 3328 ($\nu_{\text{O-H}}$), 3165 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2962 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1645 e 1613 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1573 e 1469 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1209 e 1194 ($\nu_{\text{C-N}}$), 861; 840 e 774 ($\gamma_{\text{C-H}}$), 512 ($\nu_{\text{Cu-O}}$).

Tabela IV.4 – Análise elementar do composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula Determinada		%C	%H	%N	%Cu
$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{O}_{16}$	Calculado	46,85	4,29	14,90	11,27
MM= 1128,01 g mol^{-1}	Experimental	45,65	5,02	13,08	12,83

IV.2.5 Síntese do complexo $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



A uma solução contendo 50 mg (0,079 mmol) de $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 2,5 mL de H_2O , adicionou-se gota-a-gota uma solução contendo 22,9 mg (0,079 mmol) de $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 1,5 mL de H_2O . A solução foi deixada em repouso, e após 24 horas observou-se a formação de cristais em forma de agulhas roxas. O sólido obtido foi filtrado, lavado com acetona e éter etílico e seco a temperatura ambiente por 24 horas.

Massa obtida: 60 mg (Rendimento de 86%).

Solúvel em: água e dmsO.

IV (KBr, cm^{-1}): 3383 ($\nu_{\text{O-H}}$), 3167 ($\nu_{\text{N-H}}$), 1653; 1636 e 1609 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1573 e 1469 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1274 e 1196 ($\nu_{\text{C-N}}$), 862; 848 e 765 ($\gamma_{\text{C-H}}$), 507 ($\nu_{\text{Cu-O}}$).

Tabela IV.5 – Análise elementar do composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fórmula Determinada		%C	%H	%N	%Cu
$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{18}$	Calculado	38,68	3,65	11,28	12,79
MM= 993,74 g mol^{-1}	Experimental	38,60	3,67	11,18	13,76

IV.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sais do cátion $(\text{p-edap})^{2+}$ foram caracterizados por análise elementar (CHN), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H

e ^{13}C . Também foi realizada a determinação estrutural por meio da difração de raios X por monocristais e por policristais para o respectivo sal de iodato.

Os complexos também foram caracterizados por meio de análise elementar, espectrofotometria de absorção atômica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X por monocristais e por policristais, e medidas magnéticas.

IV.3.1 Análise Estrutural do Cátion $(\text{p-edap})^{2+}$

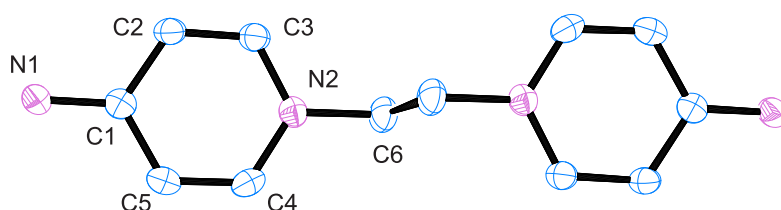


Figura IV.2 – Representação da estrutura cristalina do cátion $(\text{p-edap})^{2+}$, proveniente da estrutura elucidada do sal $\text{p-edap}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Elipsoides em 50% de probabilidade de encontrar os átomos, omitindo-se os átomos de hidrogênio para facilitar a visualização.

A estrutura do cátion $(\text{p-edap})^{2+}$ consiste em dois anéis de 4-aminopiridina conectados por meio de dois átomos de carbono saturados. Esta conexão se dá através dos átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos N2 e N2ⁱ (i: -x,1-y,-z), criando uma carga positiva em cada um desses átomos. Apenas metade de uma molécula está presente na unidade assimétrica, sendo a outra metade gerada por simetria. Considerando a estrutura molecular, o centro de inversão encontra-se no meio da ligação C6-C6ⁱ e um plano passa pelos átomos C1, N2, C6.

O comprimento de ligação entre C1 e N1 de 1,330(4) Å indica um caráter de ligação dupla, justificado pela forte conjugação do sistema π do anel piridínico com o átomo N1. A distância $\text{N}^+ \cdots \text{N}^+$ entre os átomos N2 e N2ⁱ de 3,754(4) Å está coerente com o valor reportado na literatura¹⁷.

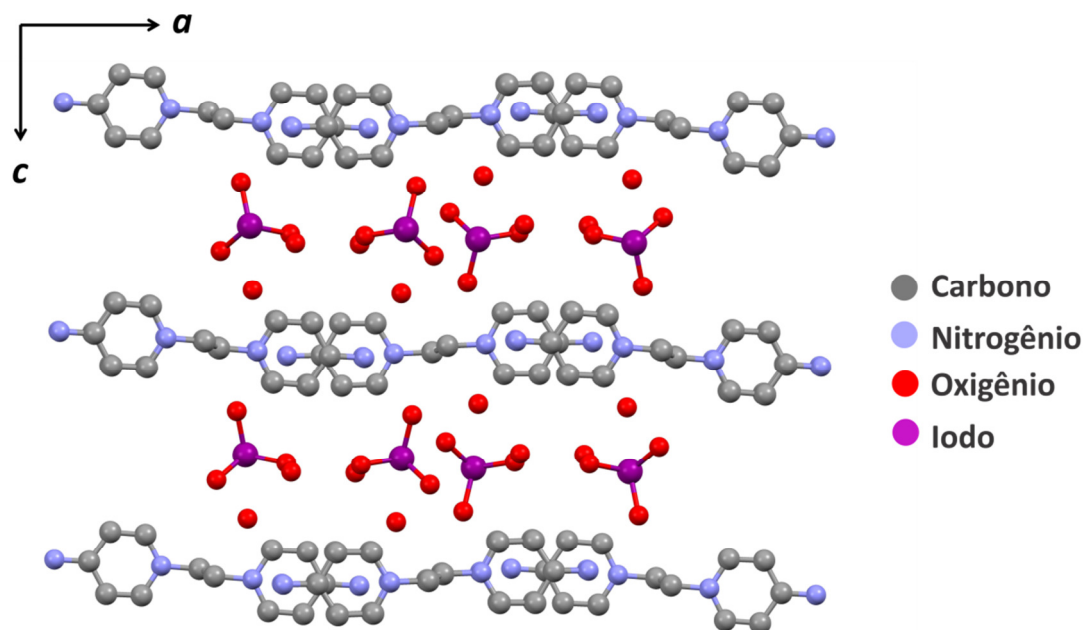


Figura IV.3 – Representação do empacotamento cristalino do composto $\text{p-edap}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Vista ao longo do eixo b , omitindo-se os átomos de hidrogênio para melhor visualização.

O empacotamento cristalino ainda conta com os dois ânions de iodato para contrabalançar a carga do cátion $(\text{p-edap})^{2+}$, além de quatro moléculas de água. Estes ânions encontram-se nos espaços entre os cátions, como mostrado na Figura IV.3, sendo que as quatro moléculas de água estão envolvidas em ligações de hidrogênio com os grupos NH_2 do cátion e os átomos de oxigênio do iodato.

O ânion iodato possui geometria piramidal, sendo que o átomo de iodo encontra-se em posição apical e que apresenta interação de curta distância¹⁸ com o átomo de oxigênio de uma das moléculas de água ($\text{I1} \cdots \text{O2} = 3,069(3) \text{ \AA}$). Esta interação, juntamente com as ligações de hidrogênio, contribui fortemente para a disposição do empacotamento cristalino como apresentado na Figura IV.3.

O experimento de difração de raios X por policristais foi executado para confirmar a representatividade do conjunto de policristais frente à estrutura cristalina obtida a partir do monocristal difratado.

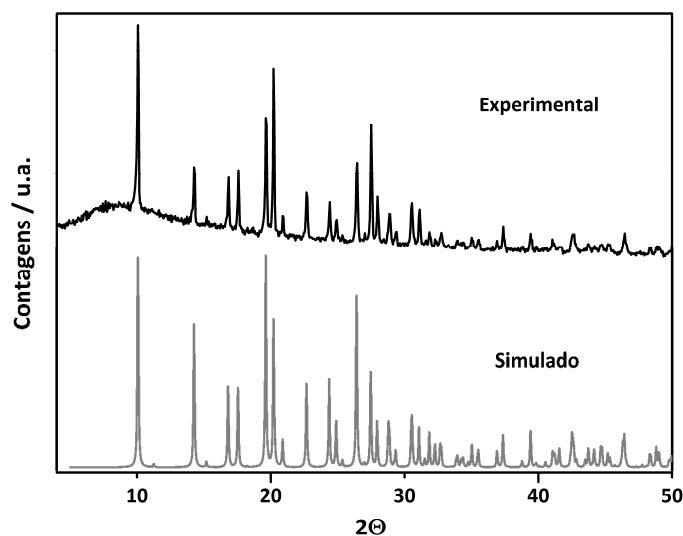


Figura IV.4 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury[®] para o sal $\text{p-edap}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

O padrão experimental (Figura IV.4) mostra um produto cristalino com grande concordância na posição e formatos dos picos se comparado ao padrão calculado. Tamaña concordância revela que o conjunto de policristais possui a mesma estrutura do sal $\text{p-edap}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Os demais dados cristalográficos encontram-se no Anexo F.

IV.3.2 Interpretação dos Espectros de RMN do Cátion $(\text{p-edap})^{2+}$

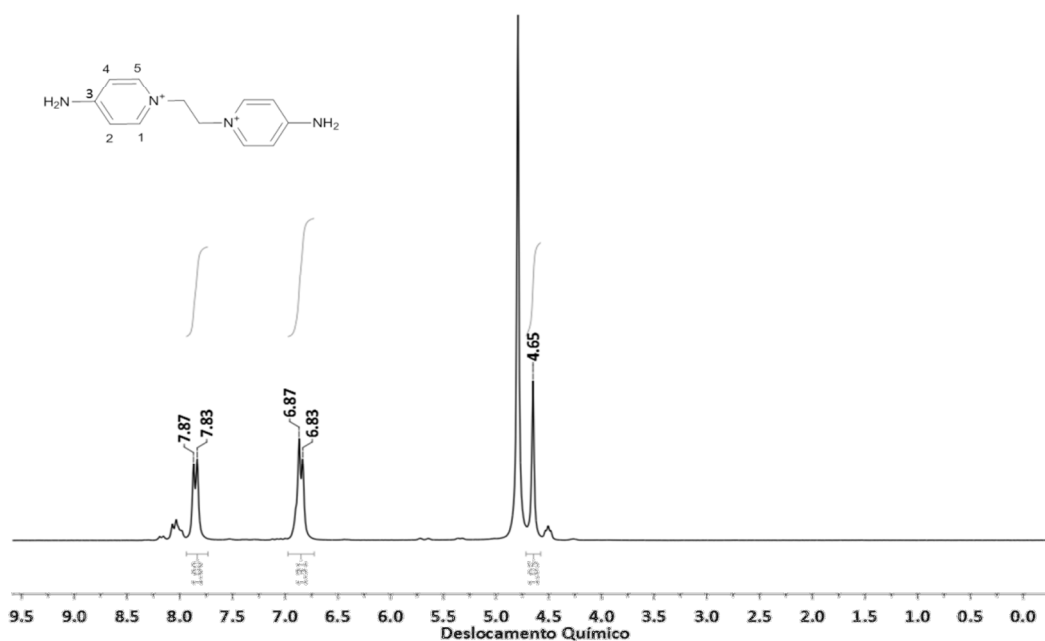


Figura IV.5 – Espectro de RMN de ^1H do sal $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em óxido de deutério.

Tabela IV.6 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de ^1H do sal $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e suas atribuições.

Sinal / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Atribuição
4,65	Simpleto	-	CH_2
6,85	Dupleto	6,8	$\text{H}^1 / \text{H}^5\text{-Ph}$
7,85	Dupleto	6,9	$\text{H}^2 / \text{H}^4\text{-Ph}$

O espectro de RMN de ^1H para o sal $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura IV.5, Tabela IV.6) apresenta um pico intenso em 4,79 ppm referente as águas de hidratação do sal. Em 4,65 ppm tem-se um pico referente ao simpleto do grupo metileno. Já os picos referentes ao anel aminopiridínico apresentam-se em forma de dupleto em 6,8 e 7,8 ppm para os átomos de hidrogênio H^1 (*orto*) e H^2 (*meta*), respectivamente.

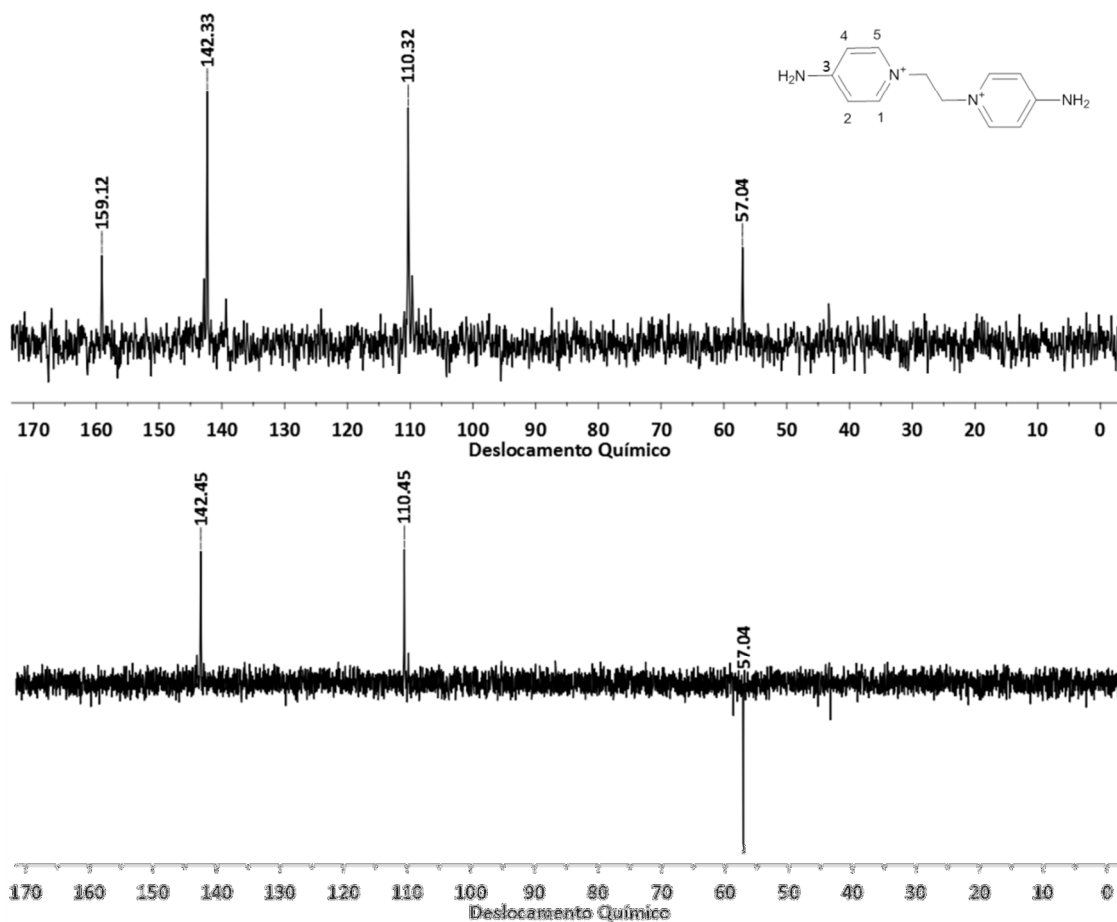


Figura IV.6 – Espectros de RMN de ^{13}C e DEPT-135 para o sal $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em óxido de deutério.

Através dos espectros de ^{13}C e DEPT-135 foi feita a associação dos sinais em 57,04 ppm para o carbono metilênico, visto que o mesmo está em fase negativa no espectro de DEPT. Em seguida, o sinal em 110,32 ppm foi atribuído para o átomo de carbono C^1 do anel e o sinal em 142,33 ppm para o carbono C^2 também do anel. E por fim, o sinal em 159,12 ppm com maior deslocamento químico refere-se ao átomo de carbono C^3 , uma vez que o mesmo está ligado ao nitrogênio da amina.

IV.3.3 Análise Estrutural dos Complexos

Composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

A difração de raios X em monocristal revelou uma estrutura contendo duas unidades do complexo aniônico $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ neutralizadas por duas unidades do cátion potássio e uma unidade do cátion $(\text{p-edap})^{2+}$. Além disso, a estrutura apresenta cinco moléculas de água como solvente de cristalização.

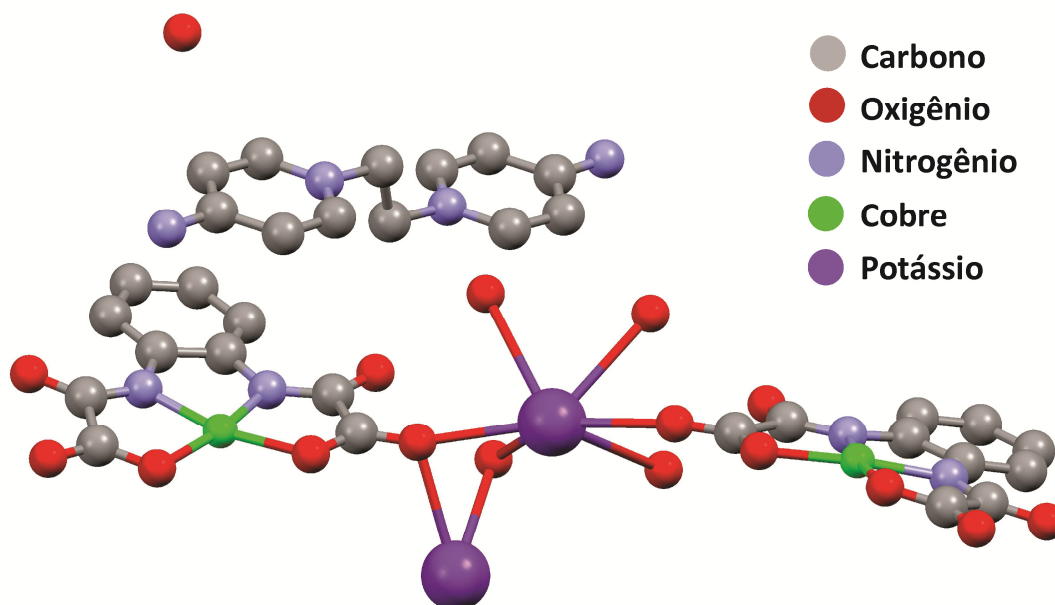


Figura IV.7 – Representação da estrutura cristalina do composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, omitindo os átomos de hidrogênio para melhor visualização.

No complexo aniônico $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, o átomo de cobre apresenta número de coordenação igual a quatro, com geometria quadrática plana distorcida e sua esfera de coordenação é composta por dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio em posição

cis, de forma tetradentada pelos grupos oxamato do ligante opba. O átomo de cobre está a uma distância de 1,913(4), 1,916(3), 1,965(3) e 1,959(5) Å dos átomos N1, N2, O3 e O6, respectivamente. Os ângulos formados neste sistema são 84,48° (N1-Cu1-N2), 106,58° (O3-Cu1-O6), 85,15° (N1-Cu1-O3) e 83,95° (N2-Cu1-O6).

O íon potássio apresenta número de coordenação igual a seis com geometria prismática trigonal distorcida, como mostrado na Figura IV.8. Sua esfera de coordenação é composta pelos átomos O2ⁱ, O2ⁱⁱ (i: $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$; ii: $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$) O5 e O5ⁱⁱⁱ (iii: $-x, y, \frac{1}{2}-z$) da carbonila do grupo etil éster da ponte oxamato, e pelos átomos O7 e O7ⁱⁱⁱ das moléculas de água.

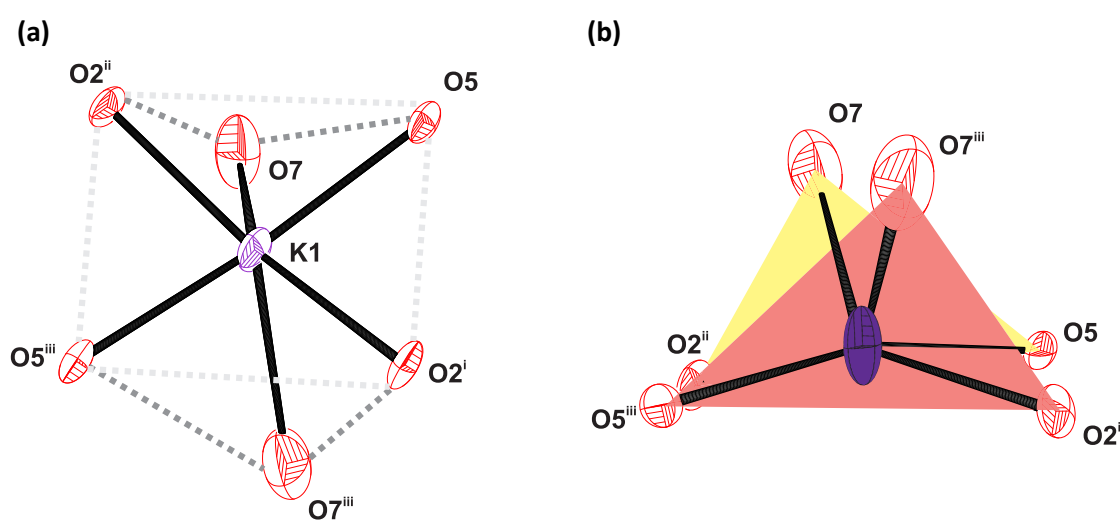


Figura IV.8 – Representação da esfera de coordenação do íon potássio: (a) geometria prismática trigonal distorcida; (b) planos formados pelas bases trigonais do poliedro de coordenação, triângulo rosa O7ⁱⁱⁱ – O2ⁱ – O5ⁱⁱⁱ e triângulo amarelo O7 – O2ⁱⁱ – O5. Elipsóides com 50% de probabilidade.

A distorção do poliedro prismático trigonal pode ser calculada por meio do ângulo ϕ de torção. Tal ângulo corresponde à média entre os ângulos de torção entre os centroides das bases triangulares com os vértices coincidentes (por exemplo: ângulo de torção entre centroide do triângulo rosa, o átomo O7ⁱⁱⁱ, o átomo O7 e o centroide do triângulo amarelo). Para um prisma trigonal perfeito tem-se que o ângulo ϕ de torção é igual a zero¹⁹. Os ângulos de torção e a média dos mesmos estão apresentados na Tabela IV.7.

Tabela IV.7 – Ângulos de torção entre os centroides das bases triangulares e vértices coincidentes para o poliedro de coordenação do íon potássio.

	Ângulo de torção (°)
$C_{\text{rosa}} - \text{O7}^{\text{iii}} - \text{O7} - C_{\text{amarelo}}$	19,81
$C_{\text{rosa}} - \text{O2}^{\text{i}} - \text{O5} - C_{\text{amarelo}}$	9,78
$C_{\text{rosa}} - \text{O5}^{\text{iii}} - \text{O2}^{\text{ii}} - C_{\text{amarelo}}$	9,78
Ângulo ϕ de torção	13,12

C_{rosa} : centroide do triângulo rosa, C_{amarelo} : centroide do triângulo amarelo.

A geometria em torno do íon potássio tem um grande reflexo no empacotamento do composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. O átomo de potássio está conectado aos átomos de oxigênio da ponte oxamato de diferentes unidades de complexo aniônico $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ ao longo dos eixos a e c , como mostrado na Figura IV.9. Ao longo do eixo c tem-se a formação de uma cadeia dupla alternada entre $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e os cátions de potássio. Ademais, ao longo do eixo a (Figura IV.9b) observa-se que as cadeias estão conectadas através dos átomos de potássio, uma vez que esses também estabelecem outro tipo de cadeias ao longo do eixo a . Outro fato relevante é que o íon potássio age como um cátion espaçador, impedindo a dimerização do complexo aniônico $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ (Figura IV.9).

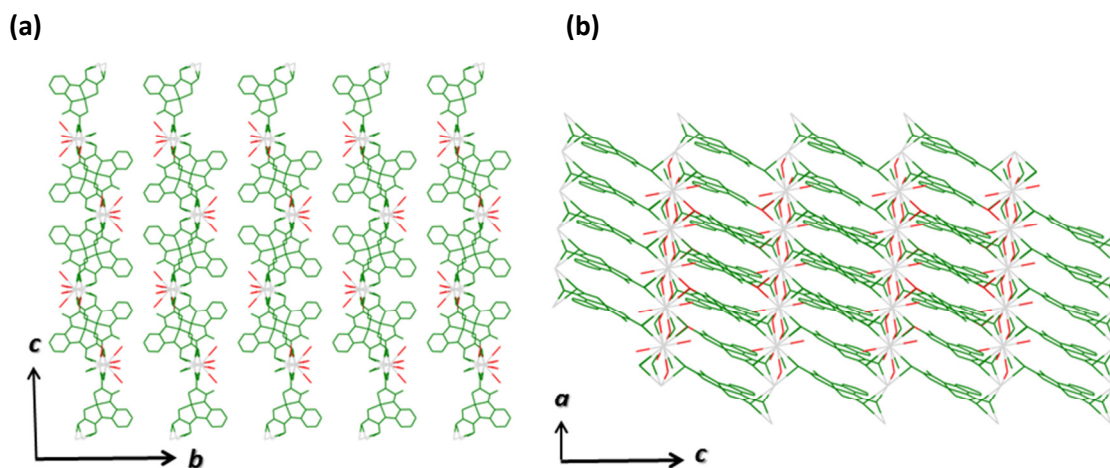


Figura IV.9 – Representação do empacotamento cristalino do composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ omitindo os átomos de hidrogênio e o cátion $(\text{p-edap})^{2+}$ (a) vista do eixo cristalográfico a e (b) vista do eixo b . Em verde as unidades de $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, em cinza os átomos de potássio e em vermelho os átomos de oxigênio das moléculas de água.

O cátion $(\text{p-edap})^{2+}$ encontra-se no espaço entre as cadeias alternadas duplas, como mostrado na Figura IV.10. Além disso, o anel piridínico e o anel aromático do complexo aniônico $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ estão relacionados por meio de uma interação do tipo $\pi \cdots \pi$ *stacking*. A distância entre os centroides desses anéis é de $3,571(1) \text{ \AA}$.

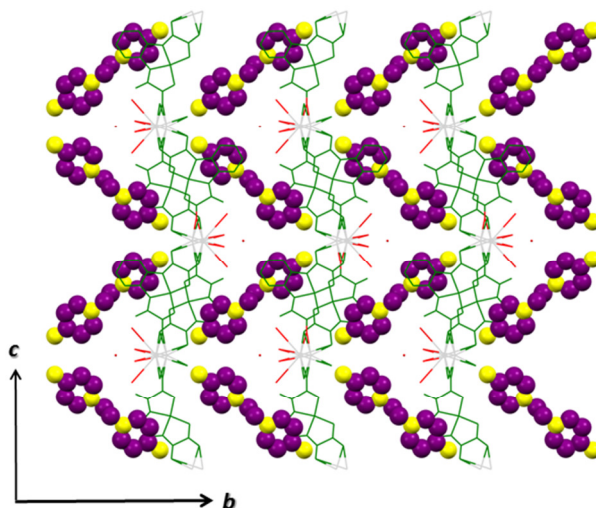


Figura IV.10 – Representação do empacotamento cristalino do composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ visto do eixo cristalográfico a . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização. Em verde as unidades de $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, em cinza os átomos de potássio, em vermelho os átomos de oxigênio das moléculas de água, as bolas roxas átomos de carbono e as amarelas átomos de nitrogênio do cátion em *spacefill*.

Outras interações presentes no empacotamento cristalino são as ligações de hidrogênio que variam entre $2,80$ a $3,02 \text{ \AA}$, como representado na Tabela IV.8. O posicionamento do cátion $(\text{p-edap})^{2+}$ favorece a interação entre os átomos de hidrogênio da amina com os átomos de oxigênio da ponte oxamato, resultando nas ligações de hidrogênio $\text{N4}—\text{H4A} \cdots \text{O1}^{\text{i}}$ e $\text{N4}—\text{H4B} \cdots \text{O6}^{\text{ii}}$.

Tabela IV.8 – Geometria das ligações de hidrogênio presentes no empacotamento cristalino do composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

D—H...A	Distância / Å			Ângulo / °
	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N4—H4A...O1 ⁱ	0,86	2,16	2,896(5)	143
N4—H4B...O6 ⁱⁱ	0,86	2,22	3,020(5)	154
O8—H8A...O4	0,90	1,92	2,802(6)	165
O8 ⁱⁱ —H8A ⁱⁱ ...O2	0,90	1,91	2,806(5)	170
O7—H7B...O9 ^{iv}	0,90	2,23	2,873(2)	128
O7—H7A...O4	0,90	2,10	2,930(7)	152
O9—H9A ⁱⁱⁱ ...O8 ^{iv}	0,90	2,03	2,889(1)	157

D= átomo doador de hidrogênio e A= átomo aceptor de hidrogênio. Códigos de simetria: (i) 1-x, y, 1,5-z; (ii) ½-x, ½-y, 1-z; (iii) -x, y, 1,5-z; (iv) -x,-y,1-z.

Tabela IV.9 – Alguns dados cristalográficos para o composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula Determinada	$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cu}_2\text{K}_2\text{N}_8\text{O}_{17}$		
Massa Molar / g mol⁻¹	1007,94		
Comprimento de Onda / Å	1,5418		
T / K	150		
Sistema Cristalino	Monoclínico		
Grupo Espacial	C2/c		
Z	3		
v, Å³	3710,9(5)		
a, Å	7,0468(3)	α, °	90,0
b, Å	25,7288(13)	β, °	93,423(4)
c, Å	20,5042(9)	γ, °	90,0

O experimento de difração de raios X por policristal foi realizado visando comprovar a representatividade da estrutura elucidada frente a toda amostra (Figura IV.11).

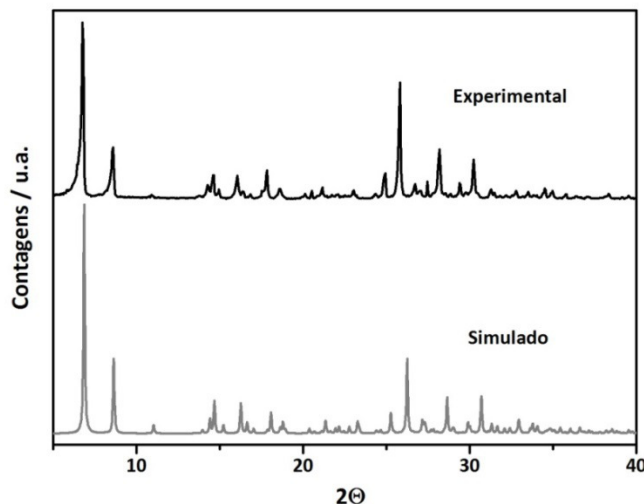


Figura IV.11 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Os padrões de difração representados na Figura IV.11 revelam grande coincidência entre as posições dos picos. Esse fato leva a crer que os produtos utilizados, nas formas mono e policristalina são semelhantes estruturalmente.

Composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A difração de raios X em monocristal revelou uma estrutura contendo duas unidades do cátion $(\text{p-edap})^{2+}$ para duas unidades do complexo aniônico $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, que se apresentam na forma dimérica, como mostrado na Figura IV.12. Além disso, há quatro moléculas de água como solventes de cristalização, sendo os átomos de hidrogênio omitidos a fim de melhorar a visualização da estrutura.

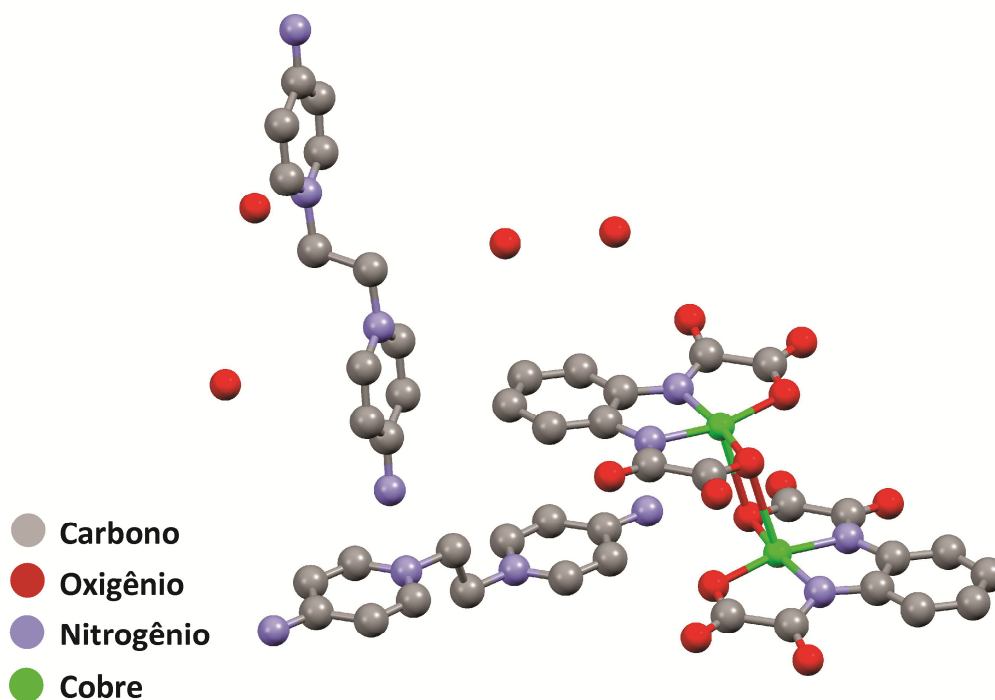


Figura IV.12 – Representação da estrutura do composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, omitindo-se os átomos de hidrogênio para melhor visualização.

O átomo de cobre apresenta número de coordenação igual a cinco com geometria prismática de base quadrada (Figura IV.13). Sua esfera de coordenação é composta por dois átomos de nitrogênio (N1 e N2) e dois átomos de oxigênio (O1 e O4) em posição equatorial referente ao ligante opba. Em posição apical encontra-se o átomo de oxigênio O1^i (i: 1-x,-y,2-z) pertencente à unidade centrossimétrica de $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ formando assim um composto dinuclear com uma separação intramolecular entre os átomos Cu1 e Cu1^i de $3,420(1)$ Å.

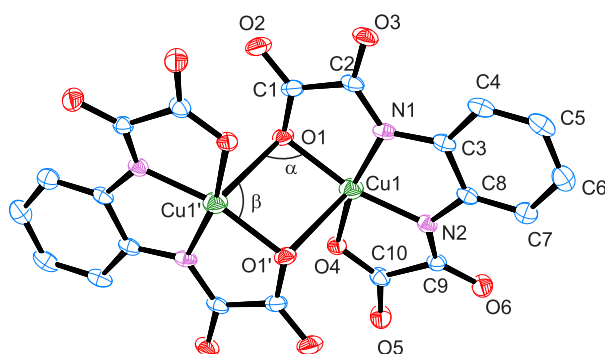


Figura IV.13 – Representação da estrutura cristalina do dímero de $[\text{Cu}(\text{opba})]_2^{4-}$ formado no composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Elipsoides com 50% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.

O ângulo β , formado entre os átomos O1—Cu1—O1^i é igual a $83,90^\circ$. Já o ângulo formado entre os átomos Cu1—O1—Cu1^i , denominado α , tem valor igual a $96,19^\circ$ e o mesmo tem grande influência no valor da constante de acoplamento (J) entre os spins dos átomos de cobre do dímero²⁰.

Os átomos N1, N2, O1 e O4 apresentam um desvio na planaridade inferior a $0,02 \text{ \AA}$ em relação ao plano basal formado pelos mesmos. Já o átomo de cobre encontra-se elevado em $0,11 \text{ \AA}$ em relação ao plano basal, e sua distância em relação do átomo O1^i na posição apical é de $2,592(2) \text{ \AA}$.

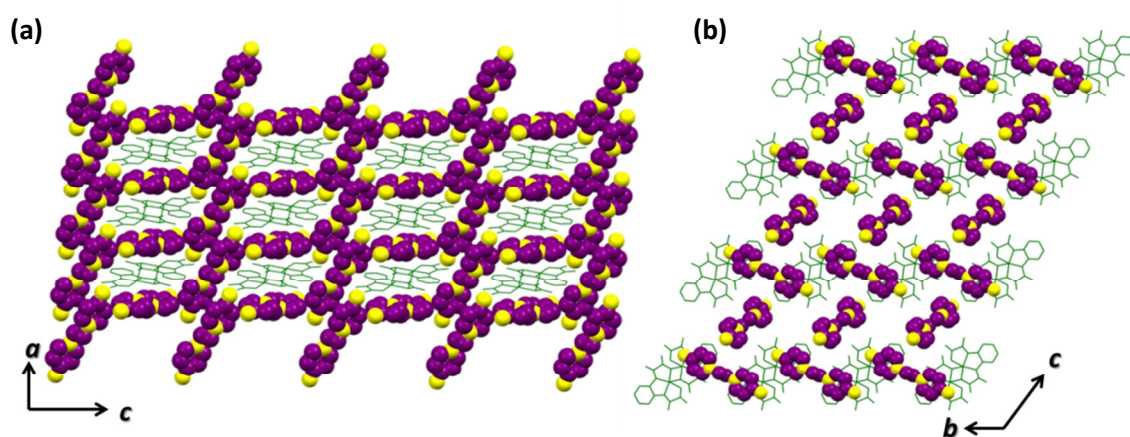


Figura IV.14 – Representação do empacotamento cristalino do composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, omitindo os solventes de hidratação e átomos de hidrogênio para melhor visualização, (a) vista ao longo do eixo b e (b) vista ao longo do eixo a . Em verde as unidades de $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, as bolas roxas átomos de carbono e as amarelas átomos de nitrogênio do cátion em *spacefill*.

A vista ao longo do eixo b do empacotamento cristalino revela que os dímeros do complexo aniônico $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ encontram-se isolados uns dos outros e que os cátions $(\text{p-edap})^{2+}$ se organizam formando uma rede retangular com o dímero no interstício (Figura IV.14a). Já ao longo do eixo a os cátions se alternam de forma zigue-zague e é possível perceber a interação do tipo $\pi \cdots \pi$ *stacking* entre o anel piridínico do cátion e do anel aromático do ligante opba , como mostrado na Figura IV.14b. A distância entre os centroides desses anéis é de $3,707(1) \text{ \AA}$.

Tabela IV.10 – Alguns dados cristalográficos para o composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula Determinada	$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{O}_{16}$		
Massa Molar / g mol^{-1}	1128,01		
Comprimento de Onda / Å	1,5418		
T / K	150		
Sistema Cristalino	Triclínico		
Grupo Espacial	P-1		
Z	1		
V, Å³	1247,58(6)		
a, Å	7,1122(2)	α, °	113,011(3)
b, Å	12,3991(3)	β, °	92,504(2)
c, Å	15,4225(5)	γ, °	92,696(2)

O padrão experimental de difração de raios X por policristais apresenta perfil semelhante ao padrão simulado a partir do monocristal difratado (Figura IV.15). No padrão experimental nota-se a ausência de picos na faixa de 10 a 13°, possivelmente devido à perda dos solventes de hidratação do composto. Com tudo, confirma-se a representatividade da estrutura elucidada frente a toda a amostra.

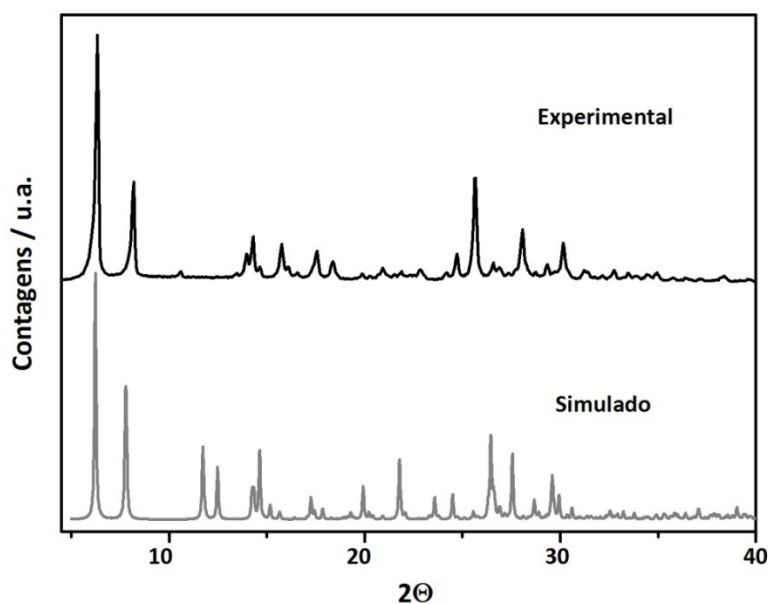


Figura IV.15 – Comparação dos padrões de difração de raios X de policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

A realização da reação de metátese utilizando o composto de partida $(\text{cat})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2$ com outros contracátions como Me_4N^+ , Et_4N^+ e Li^+ também leva a obtenção de monocristais roxos. A estrutura elucidada para os mesmos é igual a do composto

$(p\text{-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que teve como contracção de partida o tetrabutilamônio $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$. Ou seja, partindo-se dos derivados de amônio $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$, Et_4N^+ e Me_4N^+ ou do derivado de Li^+ do complexo aniônico $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ obtém-se o mesmo composto $(p\text{-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como resultado da reação de metátese com sal $(p\text{-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Composto $\text{Na}_2(p\text{-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

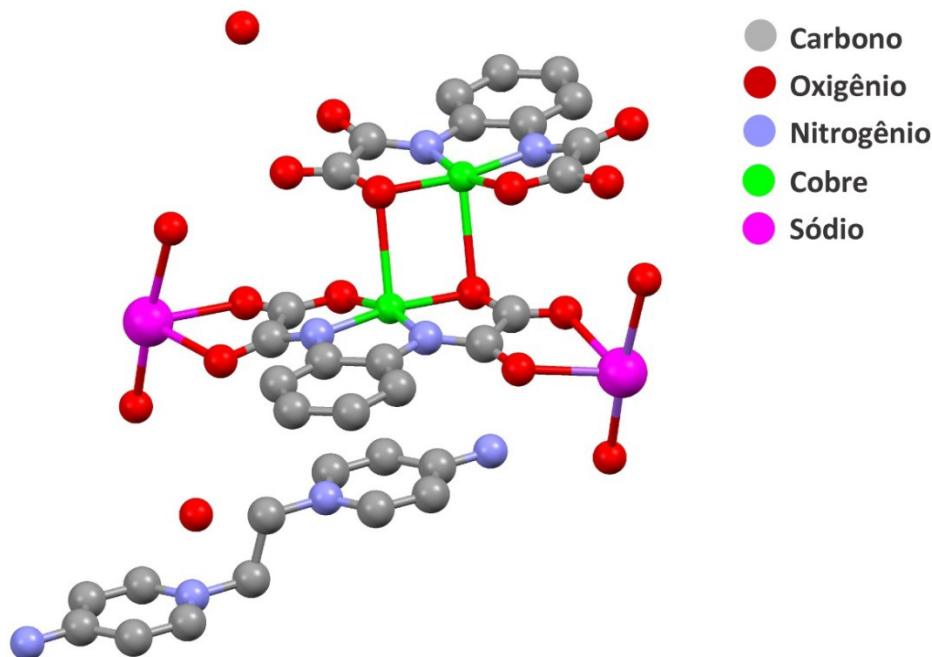


Figura IV.16 – Representação da estrutura do composto $\text{Na}_2(p\text{-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, omitindo-se os átomos de hidrogênio para melhor visualização.

O composto $\text{Na}_2(p\text{-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristaliza-se no sistema triclinico e faz parte do grupo espacial P-1. Sua estrutura é constituída de uma unidade do cátion $(p\text{-edap})^{2+}$ e duas unidades do cátion Na^+ que neutralizam a carga do dímero aniônico $[\text{Cu}(\text{opba})]_2^{4-}$. Além disso, a estrutura contém seis moléculas de água (Figura IV.16).

Observa-se que o átomo de cobre está em geometria pirâmide de base quadrada, compondo um dímero de forma semelhante ao composto $(p\text{-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A formação do dímero se dá através da ligação entre o átomo de $\text{Cu}1$ e o átomo $\text{O}1^i$ ($i: -x, 2-y, -z$) em posição apical, sendo a distância dessa ligação igual a $2,616(1)$ Å. A separação intramolecular entre os átomos $\text{Cu}1$ e $\text{Cu}1^i$ é de $3,378(1)$ Å, sendo o ângulo α igual a $93,78^\circ$ e β igual a $86,22^\circ$.

O íon sódio possui geometria octaédrica distorcida (Figura IV.17), composta pelos átomos O5, O6, O2ⁱⁱ e O3ⁱⁱ (ii: x, -1+y, z) das carbonilas da ponte oxamato, e pelos átomos O7 e O8 das moléculas de água.

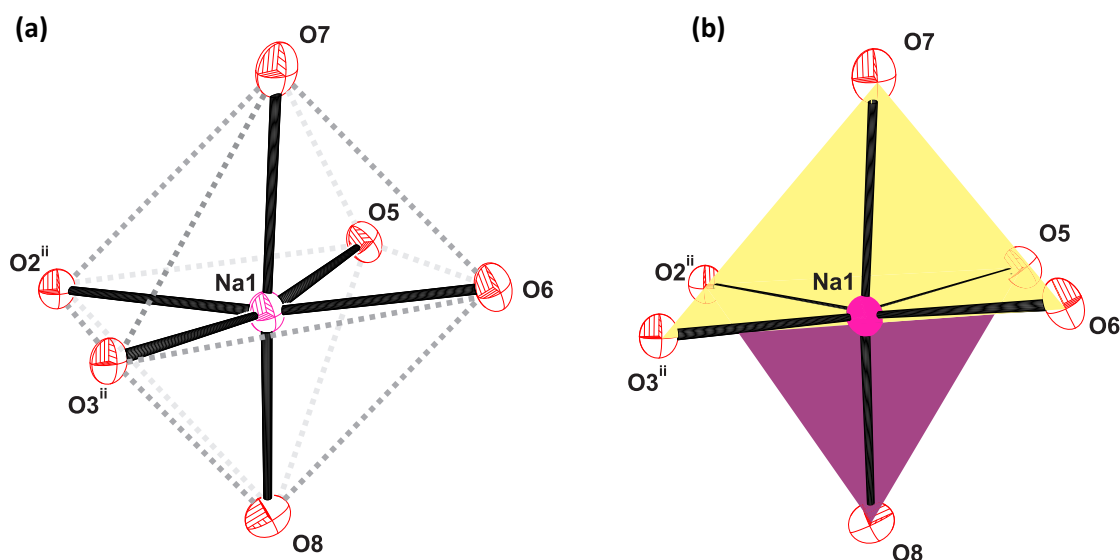


Figura IV.17 – Representação da esfera de coordenação do íon sódio (a) octaédrica distorcida (b) planos triangulares formados pelas faces do poliedro de coordenação, triângulo amarelo O3ⁱⁱ – O7 – O6 e triângulo roxo O2ⁱⁱ – O8 – O5. Elipsoides com 50% de probabilidade.

A distorção do poliedro octaédrico também pode ser calculada por meio do ângulo ϕ de torção que corresponde à média entre os ângulos de torção entre os centroides das faces triangulares com os vértices coincidentes (por exemplo: ângulo de torção formado entre o centroide do triângulo amarelo, o átomo O2ⁱⁱ, o átomo O3ⁱⁱ e o centroide do triângulo roxo). Para um octaedro perfeito tem-se que o ângulo ϕ de torção é igual a $60^{\circ 19}$. Os ângulos de torção e a média correspondente ao ângulo ϕ estão apresentados na Tabela IV.11.

Tabela IV.11 – Ângulos de torção entre os centroides das faces triangulares e vértices coincidentes para o poliedro de coordenação do átomo de sódio.

	Ângulo de torção (°)
$C_{\text{amarelo}} - \text{O2}^{\text{ii}} - \text{O3}^{\text{ii}} - C_{\text{roxo}}$	46,17
$C_{\text{amarelo}} - \text{O6} - \text{O5} - C_{\text{roxo}}$	45,81
Ângulo ϕ de torção	45,99

C_{roxo} : centroide do triângulo roxo, C_{amarelo} : centroide do triângulo amarelo.

A esfera de coordenação octaédrica do íon sódio leva a formação de uma cadeia alternada entre unidade dimérica $[\text{Cu}(\text{opba})]_2^{4-}$ e os íons de sódio, como mostrado na Figura IV.18a.

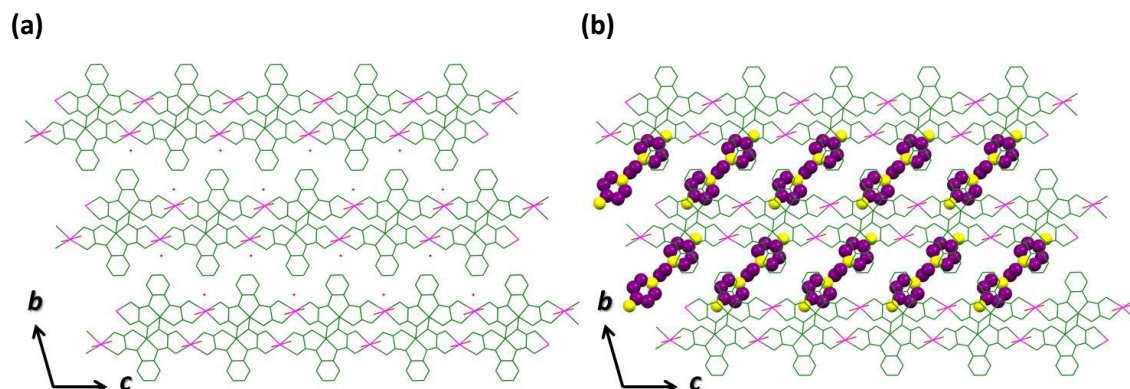


Figura IV.18 – Representação do empacotamento cristalino do composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ao longo do eixo cristalográfico a (a) omitindo o cátion $(\text{p-edap})^{2+}$ (b) mostrando a posição ocupada pelo cátion (*spacefill*) na estrutura. Em verde as unidades de $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, em rosa os íons de sódio, em vermelho os átomos de oxigênio das moléculas de água, as bolas roxas átomos de carbono e as amarelas átomos de nitrogênio do cátion em *spacefill*.

O espaço entre as cadeias de dímeros é ocupado pelos cátions $(\text{p-edap})^{2+}$, como mostrado na Figura IV.18b. Além disso, o anel piridínico do cátion e o anel aromático do complexo aniônico $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ estão relacionados por meio de uma interação do tipo $\pi \cdots \pi$ *stacking*. A distância entre os centroides desses anéis é de $3,571(7)$ Å, e está representada na Figura IV.19.

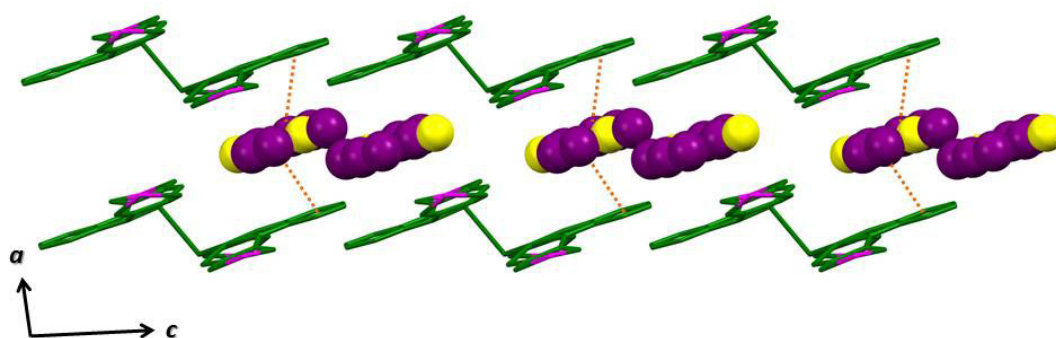


Figura IV.19 – Representação das interações do tipo $\pi \cdots \pi$ entre cátion e complexo aniônico, sendo a linha tracejada a distância entre os centroides do anel piridínico e do anel aromático. Em verde as unidades de $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, em rosa os átomos de sódio, as bolas roxas representam os átomos de carbono e as amarelas os átomos de nitrogênio do cátion em *spacefill*.

Tabela IV.12 – Alguns dados cristalográficos para o composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula Determinada	$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{18}$		
Massa Molar / g mol^{-1}	993,74		
Comprimento de Onda / Å	1,5418		
T / K	150		
Sistema Cristalino	Triclínico		
Grupo Espacial	P-1		
Z	2		
$V, \text{Å}^3$	944,97(2)		
a, Å	7,0580(5)	$\alpha, ^\circ$	71,726(5)
b, Å	11,140(5)	$\beta, ^\circ$	79,610(5)
c, Å	13,2580(5)	$\gamma, ^\circ$	74,172(5)

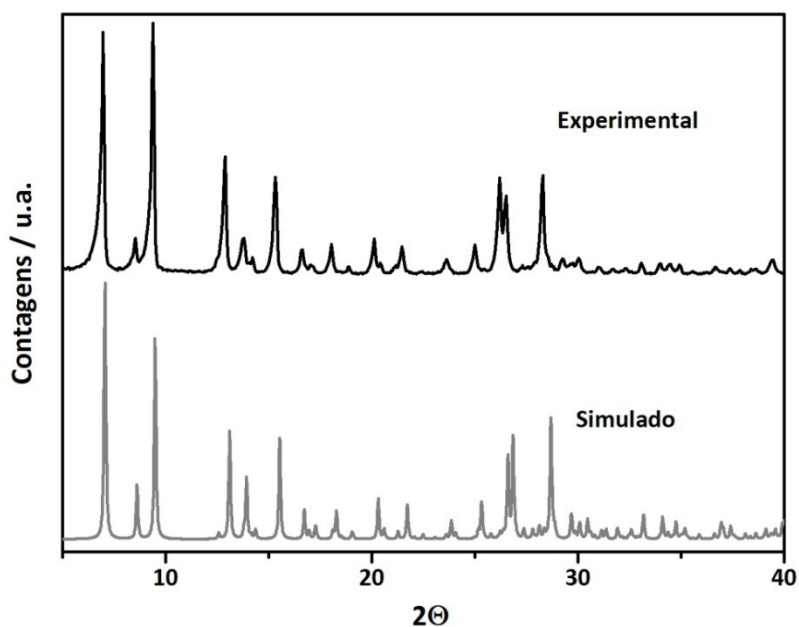


Figura IV.20 – Comparação dos padrões de difração de raios X por policristais experimental e simulado utilizando o programa Mercury® para o composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Comparando-se os padrões de difração experimental e simulado, apresentados na Figura IV.20, nota-se grande concordância na posição e no formato dos picos. Tamanho concordância revela que o conjunto de policristais possui a mesma estrutura do monocristal difratado.

IV.3.4 Análise dos Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ são mostrados na Figura IV.21, e as principais bandas desses espectros, bem como a tentativa de atribuição das mesmas é mostrada na Tabela IV.13.

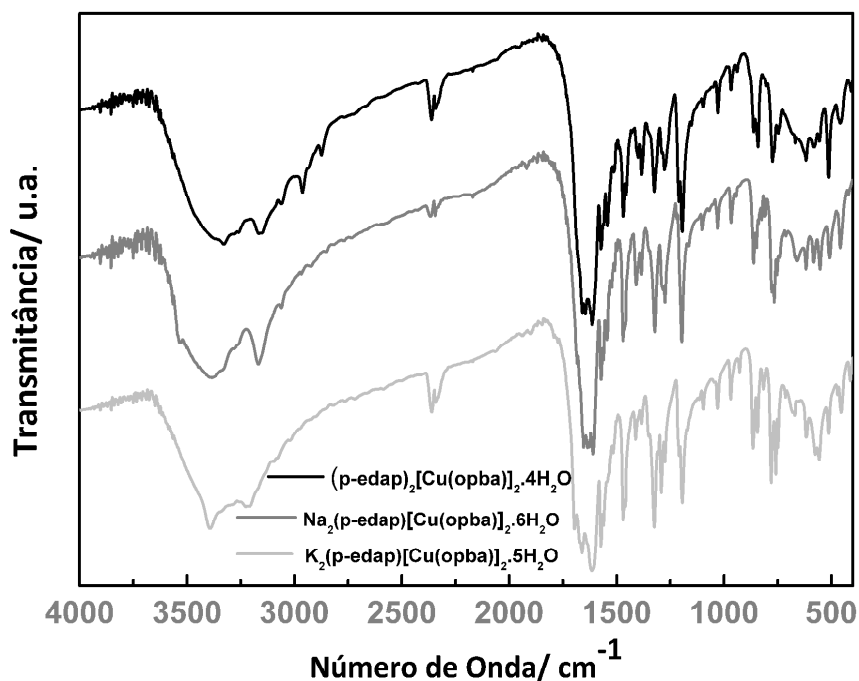


Figura IV.21 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos apresentam basicamente o mesmo perfil, com grande coincidência entre as posições das bandas.

Na faixa de $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ tem-se uma banda intensa e alargada referente ao estiramento da ligação O—H das moléculas de água de hidratação. Ao fim dessa banda alargada tem-se uma banda aguda, entre $3250\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, que representa o estiramento da ligação N—H do cátion $(\text{p-edap})^{2+}$. O estiramento das ligações C=O da ponte oxamato está representado pelas bandas intensas na região de $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. As bandas referentes ao estiramento C=C de anel aromático coincidem nos três compostos em 1573 e 1469 cm^{-1} . Já a deformação angular da ligação =C—H no plano do anel é representada pela banda em $1028\text{--}1029\text{ cm}^{-1}$, enquanto a deformação angular fora do plano para a mesma ligação é representada pelo conjunto de bandas entre 900 e 700 cm^{-1} . Por fim, na região de baixa

frequência, por volta de 500 cm⁻¹, tem-se uma banda de intensidade fraca referente ao estiramento da ligação Cu—O.

Tabela IV.13 – Principais bandas dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos (p-edap)₂[Cu(opba)]₂·4H₂O, Na₂(p-edap)[Cu(opba)]₂·6H₂O e K₂(p-edap)[Cu(opba)]₂·5H₂O.

Principais bandas / cm ⁻¹			Atribuição
(p-edap) ₂ [Cu(opba)] ₂ ·4H ₂ O	Na ₂ (p-edap)[Cu(opba)] ₂ ·6H ₂ O	K ₂ (p-edap)[Cu(opba)] ₂ ·5H ₂ O	
3328 _F	3383 _m	3392 _F	v O—H
3165 _F	3167 _m	3224 _m	v N—H
2962 _f			v =C—H
1645 _F	1653 _F	1695 _F	v C=O
1613 _F	1636 _F	1661 _F	
	1609 _F	1615 _F	
1573 _m	1573 _m	1573 _F	v C=C
1469 _m	1469 _m	1469 _m	
1324 _f	1322 _m	1324 _m	v C—O
1209 _m	1274 _f	1274 _f	v C—N
1194 _m	1196 _m	1194 _m	
1028 _f	1029 _f	1029 _f	δ C—H
861 _f	862 _f	865 _m	γ C—H
840 _f	848 _f	843 _f	
774 _f	765 _m	780 _m	
		758 _m	
512 _m	507 _f	512 _f	v Cu—O

F= forte, m=média, f= fraca, v = estiramento, δ = deformação angular no plano do anel e γ = deformação angular fora do plano do anel.

IV.3.5 Interpretação das Análises Térmicas

Os três compostos foram analisados em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimentos de 10 °C min⁻¹. As curvas estão apresentadas nos Anexos (Figuras A.1, A.2 e A.3).

Compostos (p-edap)₂[Cu(opba)]₂·4H₂O

A análise térmica (curvas TG/DTA) para o composto (p-edap)₂[Cu(opba)]₂·4H₂O apresenta um primeiro evento endotérmico entre 28 e 123,5 °C com uma perda de massa de 9,3% que corresponde a perda de quatro moléculas de água e duas moléculas de amônia (calculado = 9,4%). A partir de 123,5 °C observam-se dois eventos, um entre 123,5 a 414,5 °C e

outro até 700 °C, que estão relacionados à termodecomposição do composto, visto os vários eventos endotérmicos mostrados na curva DTA. Em 700 °C tem-se um resíduo termicamente estável com 5,5% da massa inicial, que possivelmente refere-se a aproximadamente 0,5 mol de óxido de cobre(I) (calculado = 6,3%).

Composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A curva TG para o composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ revela que até 210 °C ocorre a primeira perda de massa de 9,4%. Esta pode estar relacionada à evaporação de cinco das moléculas de água (calculado = 9,0%). A termodecomposição do composto é observada a partir de 210 °C por meio de dois eventos endotérmicos, como mostrado na curva DTA.

Em 702 °C não ocorre a completa decomposição do complexo, porém a massa neste ponto é de 21%. Este resíduo pode estar associado com uma mistura de cobre metálico e carbonato de sódio ($2 \text{Cu} + \text{Na}_2\text{CO}_3$; calculado = 23,3%)²¹.

Composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Por meio da análise conjunta das curvas TG e DTA para o composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ observa-se que o mesmo é termicamente instável. Até 215,5 °C tem-se a primeira perda de massa de 9,2%, que corresponde à evaporação de cinco moléculas de água (calculado = 8,9%). Acima dessa temperatura ocorre a termodecomposição do composto.

Ao fim da curva TG, a 702 °C tem-se um resíduo que ainda não é termicamente estável, uma vez que não é observado um platô. A massa de 27% da massa inicial pode conter uma mistura de cobre metálico e carbonato de potássio ($2 \text{Cu} + \text{K}_2\text{CO}_3$; calculado = 26,2%), como observado para compostos contendo oxamato²¹.

IV.3.6 Estudo Magnético dos Complexos

Os três compostos tiveram suas propriedades magnéticas estudadas através de medidas do produto da suscetibilidade magnética molar pela temperatura ($\chi_M T$) em função da temperatura (T), e também através de medidas de magnetização (M) em função do campo magnético (H) aplicado.

A dependência térmica do produto $\chi_M T$ para $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi medida sob um campo aplicado de 500 Oe e é mostrada na Figura IV.22, onde χ_M é a suscetibilidade molar para dois íons cobre(II). A correção diamagnética utilizando-se as tabelas de Pascal²² foi de $5,03 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

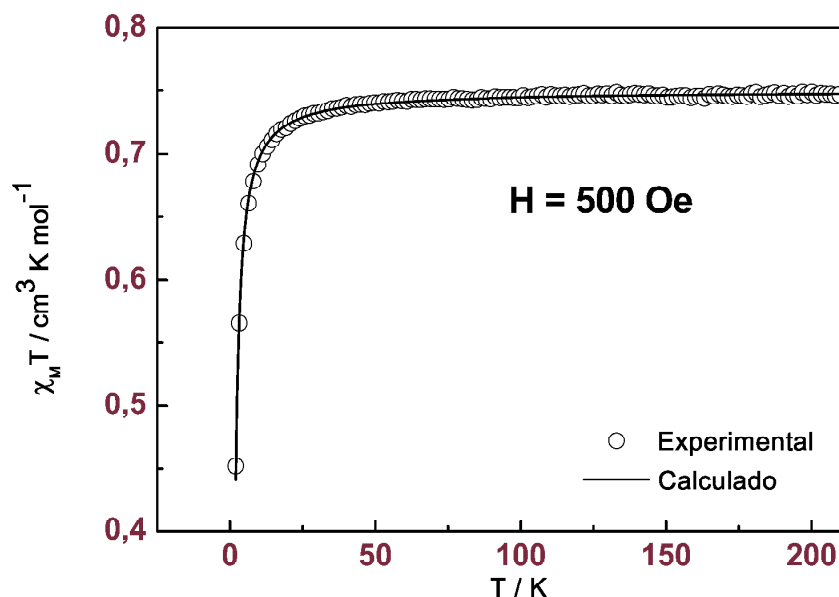


Figura IV.22 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em um campo de 500 Oe.

A temperatura ambiente é esperado que as interações magnéticas entre os íons metálicos sejam desprezíveis devido ao alto valor de kT , ou seja, os spins dos íons $\text{Cu}(\text{II})$ do composto dinuclear estão isolados. Usando-se a equação *spin-only* (equação II.10), considerando-se $g = 2,0$ e $S = 1/2$ para o íon $\text{Cu}(\text{II})$, $\chi_M T = 0,375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Assim, para o complexo dinuclear $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o valor esperado de $\chi_M T_{\text{total}}$ é $2 \times 0,375 = 0,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a temperatura ambiente. Observa-se que o valor experimental de $0,74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ já a 200 K, valor coerente com o calculado pela equação *spin-only*, e este se mantém quase inalterado até 50 K indicando que nesta faixa de temperatura não existe acoplamento entre os spins, ou seja, seguindo a Lei de Curie.

Com o abaixamento da temperatura, observa-se um decréscimo dos valores de $\chi_M T$, o que evidencia um desvio da Lei de Curie e a existência de interações antiferromagnéticas entre os centros metálicos. Quando o sistema é resfriado, os spins dos dois cobres se acoplam antiparalelamente ($\uparrow\downarrow$) tendendo a uma resultante nula. O valor mínimo de $\chi_M T$ registrado a 2,05 K foi de $0,45 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

A curva de magnetização em função do campo aplicado a 2 K de $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é mostrada na Figura IV.23. A magnetização de saturação esperada é calculada pela equação II.11. Considerando-se $g = 2,0$, $S = \frac{1}{2}$ para os dois íons metálicos Cu(II) com acoplamento antiferromagnético, a magnetização de saturação teórica para o composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é $M_s = 2N\beta$.

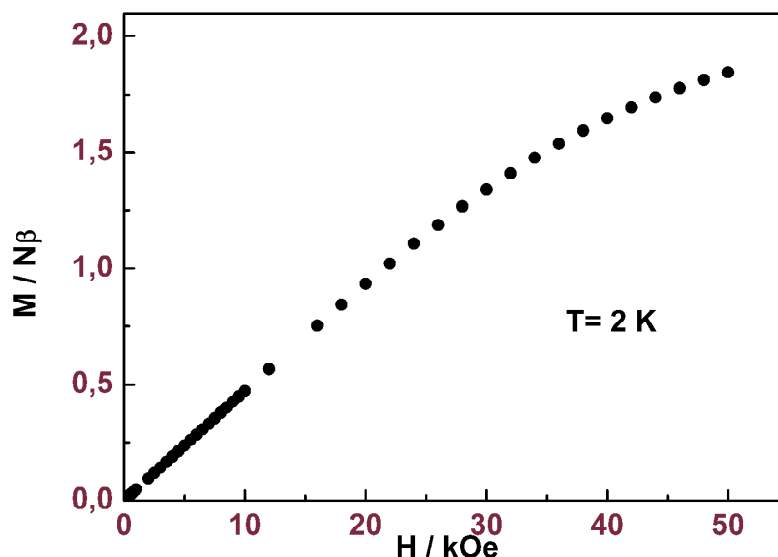


Figura IV.23 – Curva de magnetização em função do campo aplicado para o composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a temperatura de 2 K.

No experimento realizado, não se pode observar uma tendência à saturação da magnetização para valores de campo aplicado de até 50 kOe. Observa-se que a magnetização começa a sofrer uma redução na inclinação, sendo a magnetização igual a 1,84 Nβ a 50 kOe. Para atingir a magnetização de saturação pode-se baixar a temperatura ou aumentar o valor do campo aplicado.

A curva $\chi_M T$ versus T para $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sendo χ_M a suscetibilidade magnética molar por dois íons de cobre, é mostrada na Figura IV.24. A correção diamagnética utilizando as tabelas de Pascal²² foi de $5,64 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. A temperatura ambiente $\chi_M T$ é igual a $0,77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, valor próximo do esperado para duas unidades de cobre(II) de spins isolados magneticamente, referente a equação *spin-only* ($\chi_M T = 0,75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ com $g_{\text{Cu}} = 2,0$). À medida que a temperatura abaixa, este valor permanece constante até 48 K e começa a diminuir suavemente até $0,51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ em 1,9 K. Este comportamento está de acordo com um fraco acoplamento antiferromagnético entre todos os centros metálicos do composto dinuclear.

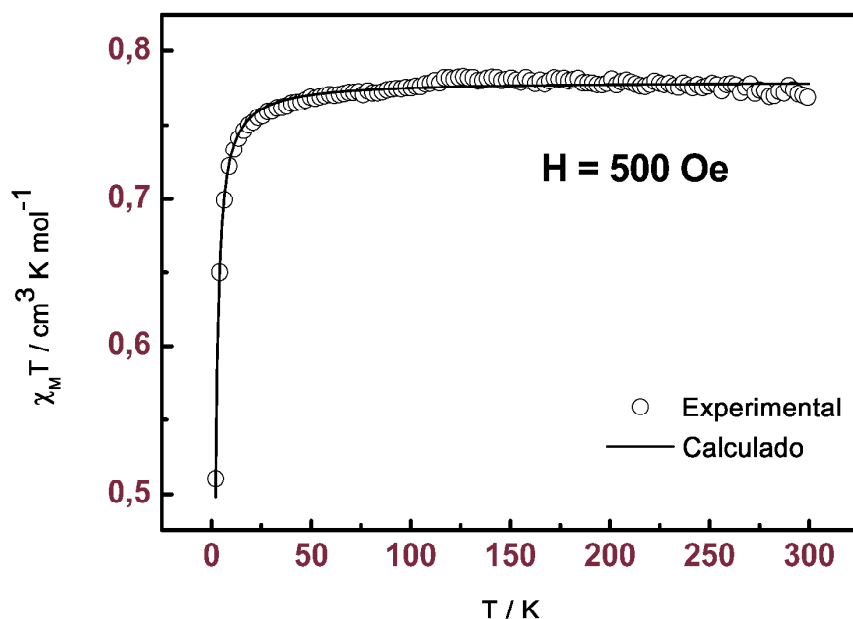


Figura IV.24 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em um campo de 500 Oe.

A curva de magnetização em função do campo aplicado (Figura IV.25) para o composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a temperatura de 2 K mostra um valor de magnetização igual a $1,74 \text{ N}\beta$ a 50 kOe.

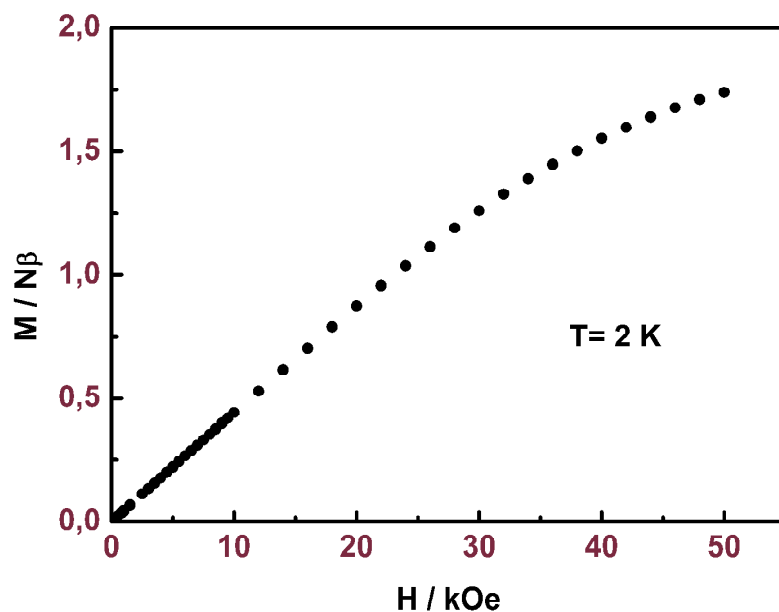


Figura IV.25 – Curva de magnetização em função do campo aplicado para o composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a temperatura de 2 K.

O valor teórico é de $1,0 \text{ N}\beta$ para cada átomo de cobre na molécula, portanto esperava-se um valor de magnetização próximo de $2,0 \text{ N}\beta$. O valor experimental menor que o calculado

pode ser explicado pela orientação deficiente dos spins na direção do campo aplicado a 2 K, que dificulta a interação do material com o campo aplicado e ao acoplamento antiferromagnético entre os átomos de cobre(II). O valor do campo aplicado de 50 kOe não foi suficiente para que o sistema atingisse a magnetização de saturação. Acredita-se que para valores maiores de campo aplicado ou para menores valores de temperatura, a saturação da magnetização possa ser alcançada.

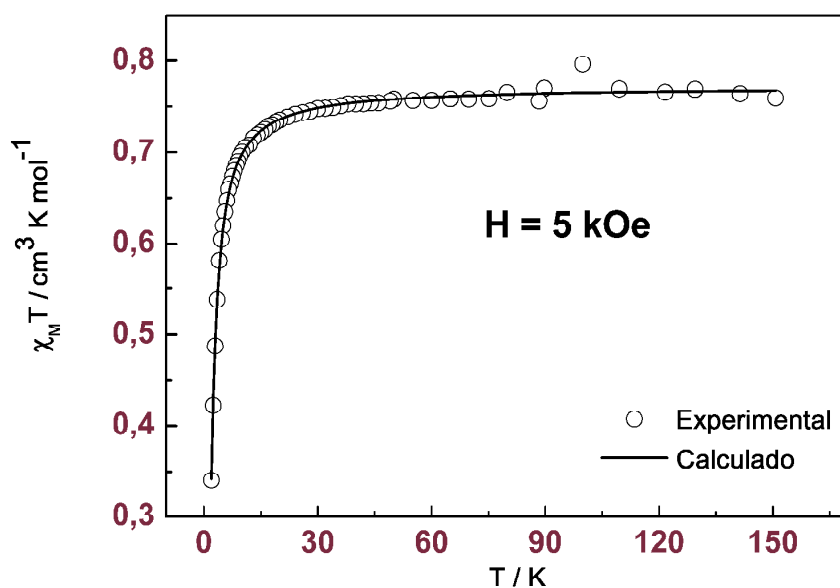


Figura IV.26 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em um campo de 5 kOe.

A dependência térmica do produto $\chi_M T$ para o composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi medida sob um campo aplicado de 5 kOe, e é mostrada na Figura IV.26, onde χ_M é a suscetibilidade molar para dois íons cobre(II). A correção diamagnética utilizando-se as tabelas de Pascal²² foi de $4,47 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. O produto $\chi_M T$ é igual a $0,76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 150 K, coerente com o esperado para duas unidades de cobre(II) de spins isolados magneticamente. Assim, como para os demais compostos, o $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apresentou comportamento antiferromagnético sendo que o valor de $\chi_M T$ manteve-se estável até 55 K atingindo o mínimo de $0,34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 1,9 K.

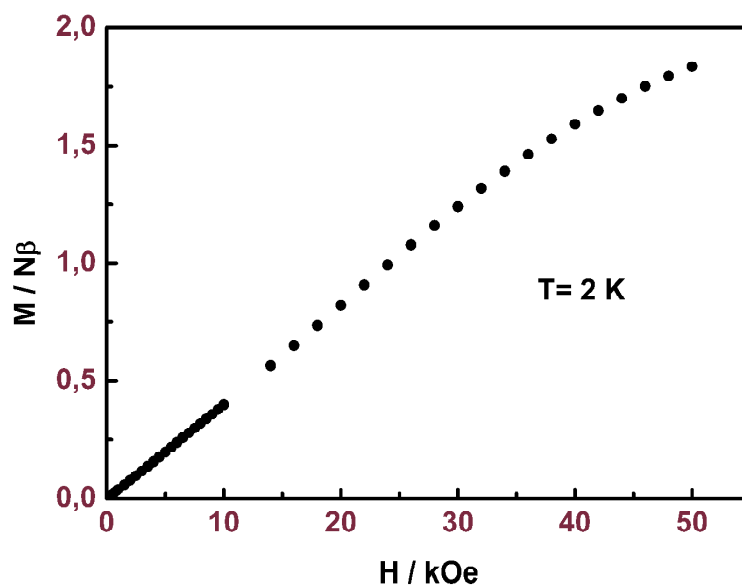


Figura IV.27 – Curva de magnetização em função do campo aplicado para o composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a temperatura de 2 K.

A medida de magnetização em função do campo aplicado a temperatura de 2 K para o composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ está representada na Figura IV.27. No experimento realizado não se pode observar uma tendência à saturação da magnetização para valores de campo aplicado de até 50 kOe. Observa-se que a magnetização começa a sofrer uma redução na inclinação com o valor de M igual a $1,84 N\beta$ a 50 kOe. Seria necessário aplicar um campo com valores superiores ao utilizado ou ainda abaixar mais a temperatura para que seja observada a saturação da magnetização.

Os ajustes matemáticos realizados para cálculo das curvas teóricas foram feitos partindo-se da equação II.9, que leva em consideração um par isolado de íons metálicos isotrópicos. O Hamiltoniano representando na equação II.9 leva até a expressão de Bleaney-Bowers²³:

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left(3 + e^{\frac{-J}{kT}} \right)^{-1} \quad \text{Equação IV.1}$$

onde N é o número de Avogrado, β é o magneto de Bohr, k a constante de Boltzmann e g o fator giromagnético. A partir da equação IV.1 obtém-se os valores de g e J (constante de acoplamento) para os três compostos representados na Tabela IV.14. R é o parâmetro de ajuste entre os valores teórico e experimental do produto de $\chi_M T$.

Tabela IV.14 – Parâmetros calculados para g (fator giromagnético), J (constante de acoplamento) e R (parâmetro de ajuste) a partir da equação IV.1 para os compostos $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Composto	g	J / cm^{-1}	R^*
$\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,129(1)	-1,652(3)	$2,17 \times 10^{-6}$
$(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,034(1)	-1,634(9)	$1,27 \times 10^{-5}$
$\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,107(1)	-2,291(2)	$3,18 \times 10^{-5}$

$$*R = \frac{\sum_i [(\chi_M T_{\text{exp}})_i - (\chi_M T_{\text{calc}})_i]^2}{\sum_i [(\chi_M T_{\text{exp}})_i]^2}$$

Todos os valores de g encontrados estão de acordo para o íon metálico de Cu(II). Os valores de J resultante do fraco acoplamento antiferromagnético intramolecular podem ser entendidos por meio de considerações sobre simetria de orbitais. O elétron desemparelhado em cada íon de cobre(II) central é do tipo $d_x^2-y^2$ com os eixos x e y sendo aproximadamente definidos pelas menores ligações equatoriais. Estes orbitais magnéticos são paralelos uns aos outros, e são conectados por uma *via* equatorial-axial pela ponte dupla de carboxilato²⁰ (Figura IV.28).

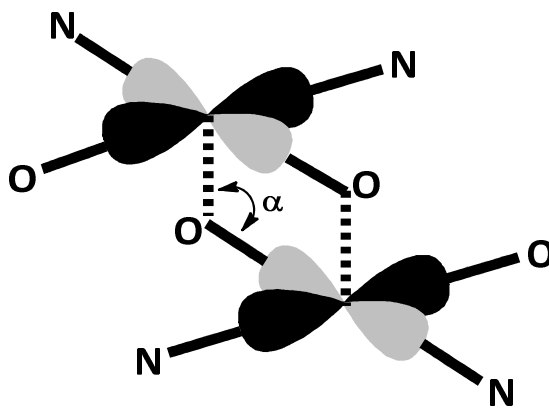


Figura IV.28 – Representação da ponte equatorial-axial através dos orbitais magnéticos paralelos do tipo $d_x^2-y^2$.

A pobre sobreposição entre eles permite a previsão de um fraco acoplamento antiferromagnético, que poderia ser ferromagnético no caso de ortogonalidade acidental. O sinal e a magnitude do acoplamento magnético dependem principalmente do valor do ângulo da ligação do átomo que faz ponte (α) e da distância de ligação Cu-O estando o átomo de Cu no plano e o átomo de O na posição apical²⁰. Estes valores para os compostos diméricos $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ são $96,19^\circ$ e $2,592(2) \text{ \AA}$, $93,78^\circ$ e

2,616(1) Å, respectivamente. O valor de α mais próximo da ortogonalidade para o composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tem reflexo no seu maior valor de constante de acoplamento em módulo, sendo assim a superposição entre os orbitais neste composto é mais efetiva.

O composto $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, apesar de não se apresentar na forma dimérica, também possui mesma interação descrita na Figura IV.28, de tal maneira que α é igual a $85,91^\circ$ e a distância Cu-O em posição apical é de 2,911(1) Å.

IV.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo foram apresentadas as sínteses dos sais $(\text{p-edap})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{p-edap}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sendo o primeiro utilizado em reações de metátese levando à obtenção de três novos complexos baseados no bloco construtor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$: $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

A variação do contracátion do precursor de partida levou à obtenção de três diferentes arquiteturas de rede. O composto $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi o único em que a reação de metátese foi completamente efetiva, e para obtê-lo utilizou-se contracátions do tipo amônio (Me_4N^+ , Et_4N^+ , $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$) e do Li^+ . Nele observou-se a dimerização do complexo aniônico, formando assim o dímero $[\text{Cu}(\text{opba})]_2^{4-}$. Os dímeros encontram-se isolados no empacotamento cristalino estando separados pelas unidades catiônicas $(\text{p-edap})^{2+}$ que formam interações do tipo $\pi \cdots \pi$ *stacking* entre os anéis piridínicos e os anéis aromáticos do dímero.

Partindo-se do Na^+ como contracátion obteve-se o polímero de coordenação $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para este a reação de metátese não foi completamente eficiente, mas também se observou a formação do dímero $[\text{Cu}(\text{opba})]_2^{4-}$, onde várias unidades se organizam através de uma cadeia alternada com os íons sódio ao longo do eixo cristalográfico *b*. Entre as cadeias encontram-se unidades do cátion $(\text{p-edap})^{2+}$, que também interagem com os dímeros por meio de interações do tipo $\pi \cdots \pi$ *stacking*.

Já o polímero de coordenação $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi obtido a partir do precursor $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com K^+ como contracátion. A reação de metátese não foi eficiente, uma vez que o íon potássio permanece como cátion da estrutura. O mesmo ainda age como um espaçador impedindo a dimerização do sistema. O empacotamento cristalino revelou uma cadeia alternando unidades de $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e átomos de potássio. Já o cátion $(\text{p-edap})^{2+}$ interage com esta cadeia por meio de ligações de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio da amina e os átomos de oxigênio da ponte oxamato.

As medidas magnéticas revelaram comportamento antiferromagnético para os três compostos. A distância entre os íons metálicos de cobre(II), tanto nos dois sistemas diméricos $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ quanto no sistema $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, fez com que o mesmos apresentassem fraco acoplamento magnético. Tal fato, se reflete nos baixos valores de J (constante de acoplamento) respectivamente iguais a $-1,634(9) \text{ cm}^{-1}$ para $(\text{p-edap})_2[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $-2,291(2) \text{ cm}^{-1}$ para $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $-1,652(3) \text{ cm}^{-1}$ para $\text{K}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Para o campo aplicado máximo de 50 kOe, a magnetização de saturação não foi alcançada para nenhum dos compostos.

Como perspectiva, têm-se a obtenção de sistemas supramoleculares bidimensionais e tridimensionais bimetalícos com os íons $\text{Co}(\text{II})$ ou $\text{Mn}(\text{II})$ juntamente com os três compostos sintetizados. O grande volume e a possibilidade de interações intermoleculares relevantes vindas do cátion $(\text{p-edap})^{2+}$ podem ser determinantes no ordenamento estrutural desses sistemas, tornando assim o experimento de difração de raios X em monocristal promissor.

IV.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

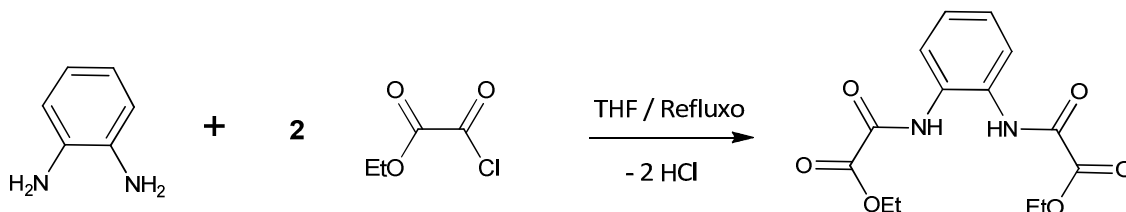
1. Pepinsky, R., *Physical Review* **1955**, *100* (3), 971-971.
2. *New Journal of Chemistry* **2010**, *34* (11), 2355-2356.
3. Biradha, K.; Ramanan, A.; Vittal, J. J., *Crystal Growth & Design* **2009**, *9* (7), 2969-2970.
4. Stang, P. J.; Olenyuk, B., *Accounts of Chemical Research* **1997**, *30* (12), 502-518.
5. Steed, J. W.; Atwood, J. L., Concepts. In *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: **2009**; 1-48.
6. Simoes, T. R. G.; do Pim, W. D.; Silva, I. F.; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Pereira, C. L. M.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O., *CrystEngComm* **2013**, *15* (47), 10165-10170.
7. Long, L.-S., *CrystEngComm* **2010**, *12* (5), 1354-1365.
8. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (15), 6738-6745.
9. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Ouahab, L.; Grandjean, D., *Science* **1993**, *261* (5120), 447-449.
10. Martin, S.; Beitia, J. I.; Ugalde, M.; Vitoria, P.; Cortes, R., *Acta Crystallographica Section E* **2002**, *58* (8), o913-o915.
11. Cador, O.; Vaz, M. G. F.; Stumpf, H. O.; Mathonière, C.; Kahn, O., *Synthetic Metals* **2001**, *122* (3), 559-567.

12. Cervera, B.; L. Sanz, J.; J. Ibanez, M.; Vila, G.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz, R.; Ottenwaelder, X.; Aukauloo, A.; Poussereau, S.; Journaux, Y.; Carmen Munoz, M., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, (5), 781-790.
13. Kerbellec, N.; Mahé, N.; Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Cador, O.; Roisnel, T.; Oushoorn, R. L., *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358 (11), 3246-3252.
14. Dias, M. C.; Stumpf, H. O.; Mambrini, R. V.; Matencio, T.; Sansiviero, M. T. C.; Knobel, M., *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, 21, 1274-1282.
15. Vallejo, J.; Pascual-Álvarez, A.; Cano, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; De Munno, G.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Ruiz-García, R.; Pardo, E., *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (52), 14075-14079.
16. Christou, G.; Gatteschi, D.; Hendrickson, D. N.; Sessoli, R., *MRS Bulletin* **2000**, 25 (11), 66-71.
17. Liu, Y.-M.; Liu, C.-Y.; Meng, A.-G., *Acta Crystallographica Section E* **2006**, 62 (4), o1350-o1351.
18. Shin, K.-S.; Brezgunova, M.; Jeannin, O.; Roisnel, T.; Camerel, F.; Auban-Senzier, P.; Fourmigué, M., *Crystal Growth & Design* **2011**, 11 (12), 5337-5345.
19. Muetterties, E. L.; Guggenberger, L. J., *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96 (6), 1748-1756.
20. Unamuno, I.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Luque, A.; Román, P.; Lezama, L.; Calvo, R.; Rojo, T., *Inorganic Chemistry* **1998**, 37 (25), 6452-6460.
21. Keuleers, R.; Janssens, J.; Desseyn, H. O., *Thermochimica Acta* **1998**, 311 (1-2), 155-162.
22. Earnshaw, A., VI - EXPERIMENTAL. In *Introduction to Magnetochemistry*, Earnshaw, A., Ed. Academic Press: **1968**; 84-106.
23. Earnshaw, A., III - TRANSITION METAL COMPLEXES. In *Introduction to Magnetochemistry*, Earnshaw, A., Ed. Academic Press: **1968**; 32-44.

Anexos

ANEXO A – Sínteses dos proligantes Et₂H₂opba, Et₂H₂mpba e Et₂H₂ppba e dos compostos (Bu₄N)₂[Cu(opba)], Na₂[Cu(opba)]·3H₂O e K₂[Cu(opba)]·3H₂O

A.1 Síntese do Dietiléster Et₂H₂opba¹



Em 700 mL de tetrahidrofurano são adicionados 14,17 g (0,13 mol) de 1,2-fenilenodiamina. Após a solubilização da amina são adicionados 24,4 mL (0,26 mol) de cloreto de etiloxalila, gota a gota e sob vigorosa agitação. A solução resultante é deixada sob refluxo por 30 minutos. Decorrido o tempo, a solução é filtrada e seu volume reduzido até a formação de um óleo. Sobre o óleo é adicionada água gelada para a precipitação do produto, que é lavado com água e seco sob pressão reduzida por 72 horas. Este composto pode ser recristalizado dissolvendo-o em etanol a quente e deixando resfriar lentamente. Os cristais do produto formado são separados por filtração.

Massa molar: 308,28 g mol⁻¹

Rendimento: 75% (30,3 g, 0,097 mol)

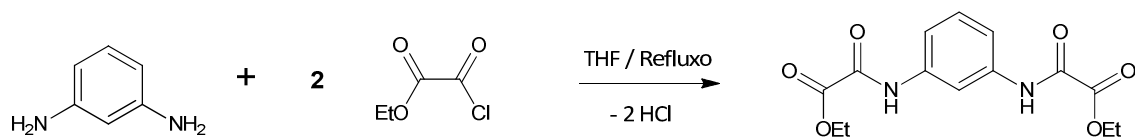
Ponto de fusão: 107,5-108,5 °C

RMN ¹H (ppm): 1,32 (triplete, 6H, 2CH₃); 4,32 (quarteto, 4H, 2CH₂); 7,31 (duplo-duplete, 2H, C—H_{anel}); 7,61 (duplo-duplete, 2H, C—H_{anel}); 10,45 (simpleto, 2H, NH).

IV (KBr, cm⁻¹): 3255 (ν_{N-H}), 1758 (ν_{C=O}), 1741 (ν_{C=O}), 1597 (ν_{C=C}), 1222 (ν_{C-N}), 1100 e 1151 (ν_{C-O}), 772 (δ_{C-H}).

1. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Ouahab, L.; Grandjean, D., A Molecular-Based Magnet with a Fully Interlocked Three-Dimensional Structure. *Science* **1993**, *261* (5120), 447-449.

A.2 Síntese do Dietiléster Et₂H₂mpba²



Em 700 mL de tetrahidrofurano são adicionados 14,17 g (0,13 mol) de 1,3-fenilenodiamina. Após a solubilização da amina são adicionados 24,4 mL (0,26 mol) de cloreto de etiloxalila, gota a gota, e sob vigorosa agitação. A solução resultante é deixada sob refluxo por 30 minutos. Decorrido o tempo, a solução é filtrada e seu volume reduzido até a formação de um óleo. Sobre o óleo é adicionada água gelada para a precipitação do produto. Esse produto é lavado com água e seco sob pressão reduzida por 72 horas.

Massa molar: 308,28 g mol⁻¹

Rendimento: 62% (24,8 g, 0,080 mol)

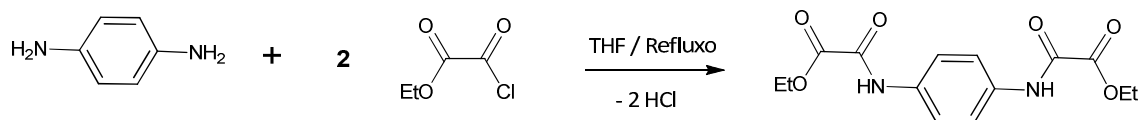
Ponto de fusão: 209-210 °C

RMN ¹H (ppm): 1,28 (triplete, 6H, 2CH₃); 4,28 (quarteto, 4H, 2CH₂); 7,33 (triplete, 1H, C—H_{anel}); 7,55 (duplete, 2H, C—H_{anel}); 8,29 (simpleto, 1H, C—H_{anel}); 10,81 (simpleto, 2H, NH).

IV (KBr, cm⁻¹): 3351 (ν_{N-H}), 1725 (ν_{C=O}), 1700 (ν_{C=O}) 1613 (ν_{C=C}), 1267 e 1288 (ν_{C-O}), 856 e 759 (δ_{C-H}).

2. Fernández, I.; Ruiz, R.; Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Journaux, Y.; Muñoz, M. C., Ferromagnetic Coupling through Spin Polarization in a Dinuclear Copper(II) Metallacyclophane. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (16), 3039-3042.

A.3 Síntese do Dietiléster Et₂H₂ppba³



Em 800 mL de tetrahidrofurano são adicionados 14,17 g (0,13 mol) de 1,4-fenilenodiamina. Após a solubilização da amina são adicionados 24,4 mL (0,26 mol) de cloreto de etiloxalila, gota a gota, e sob vigorosa agitação. A solução resultante é deixada sob refluxo por 1h. Decorrido o tempo, a solução é filtrada e seu volume reduzido até a formação de um óleo. Sobre o óleo é adicionada água gelada para a precipitação do produto. Esse produto é lavado com água e seco sob pressão reduzida por 72 horas.

Massa molar: 308,28 g mol⁻¹

Rendimento: 85% (34,0 g, 0,11 mol)

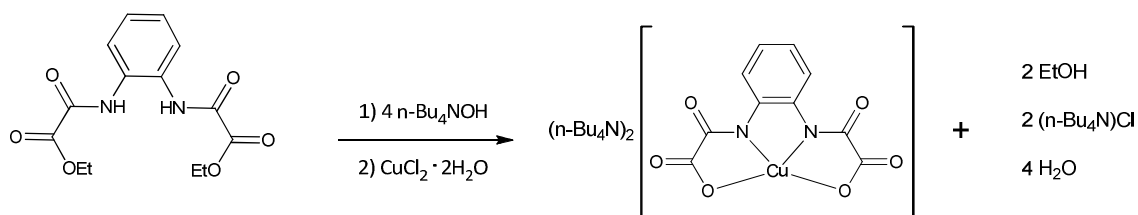
Ponto de fusão: 203-205 °C

RMN ¹H (ppm): 1,32 (triplete, 6H, 2CH₃); 4,30 (quarteto, 4H, 2CH₂); 7,73 (simpleto, 4H, C—H_{anel}); 10,82 (simpleto, 2H, NH).

IV (KBr, cm⁻¹): 3252 (ν_{N-H}), 3056, 2986 e 2943 (ν_{C-H}), 1734 (ν_{C=O}), 1686 (ν_{C=O}).

3. Pardo, E.; Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Muñoz, M. C.; Cano, J.; Ottenwaelde, X.; Journaux, Y.; Carrasco, R.; Blay, G.; Fernández, I.; Ruiz-García, R., Long-Range Magnetic Coupling through Extended π-Conjugated Aromatic Bridges in Dinuclear Copper(II) Metallacyclophanes. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (36), 10770-10771.

A.4 Síntese do Complexo $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]^{4-}$



A uma suspensão contendo 10 g (0,032 mol) de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ em 250 mL de uma mistura 4:1 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ são adicionados 90 mL (0,137 mol) de $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ (40% em H_2O). A mistura resultante é deixada sob agitação a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos. Em seguida, 50 mL de uma solução aquosa contendo 5,54 g (0,0325 mol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ são adicionados gota a gota sob agitação. A solução azul escura resultante é filtrada, tem seu volume reduzido a 100 mL, e em seguida é extraída com 400 mL de CHCl_3 . A fase orgânica é separada da mistura, lavada com água até que o teste para detecção de íons cloreto com AgNO_3 dê negativo, e posteriormente a fase orgânica é seca com Na_2SO_4 . A solução roxa escura é evaporada e obtém-se um sólido roxo escuro que pode ser recristalizado em acetonitrila.

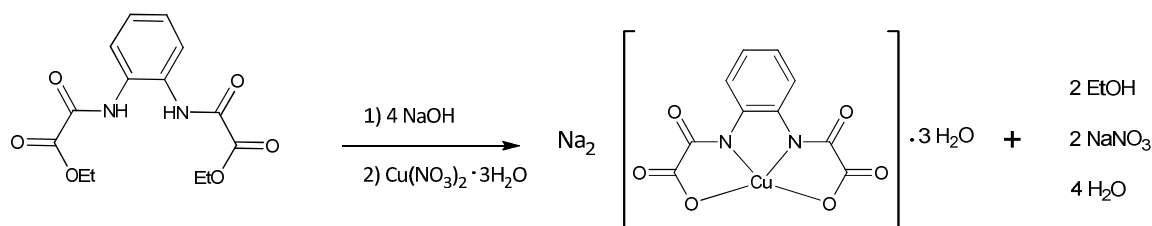
Massa molar: $796,62\text{ g mol}^{-1}$

Rendimento: 85% (23,3 g, 0,029 mol)

IV (KBr, cm^{-1}): 3048-2875 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1650 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1612 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1400 ($\nu_{\text{C=C}}$), 780 ($\delta_{\text{C-H}}$).

4. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., Dimensionality of manganese(II)-copper(II) bimetallic compounds and design of molecular-based magnets. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (15), 6738-6745.

A.5 Síntese do Complexo $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$



A uma suspensão contendo 4,62 g (0,015 mol) de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ em 100 mL de uma mistura 9:1 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ são adicionados 50 mL de uma solução com 2,52 g (0,063 mol) de NaOH . A mistura resultante é deixada sob agitação a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Em seguida, 50 mL de uma solução aquosa contendo 3,62 g (0,015 mol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ são adicionados gota a gota sob agitação. A solução roxa escura resultante é filtrada e deixada evaporar lentamente. Um sólido policristalino é coletado por filtração, lavado com etanol e seco a temperatura ambiente por 72 h.

Massa molar: $411,67\text{ g mol}^{-1}$

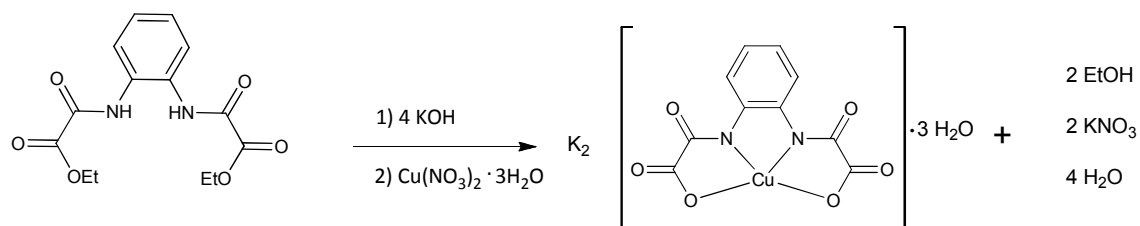
Rendimento: 85% (5,2 g, 0,012 mol)

Tabela A.1– Análise elementar do complexo $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{opba})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula Determinada		%C	%H	%N	%Cu
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{CuNa}_2$	Calculado	29,17	2,43	6,80	15,34
MM= $411,67\text{ g mol}^{-1}$	Experimental	29,30	2,39	6,78	15,29

4. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., Dimensionality of manganese(II)-copper(II) bimetallic compounds and design of molecular-based magnets. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (15), 6738-6745.

A.6 Síntese do Complexo $K_2[Cu(opba)] \cdot 3H_2O$



A uma suspensão contendo 4,62 g (0,015 mol) de Et_2H_2opba em 100 mL de uma mistura 9:1 $H_2O/ EtOH$ são adicionados 50 mL de uma solução com 2,52 g (0,063 mol) de NaOH. A mistura resultante é deixada sob agitação a 70 °C por 30 minutos. Em seguida 50 mL de uma solução aquosa contendo 3,62 g (0,015 mol) de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ são adicionados gota-a-gota sob agitação. A solução roxa escura resultante é filtrada e deixada evaporar lentamente. Um sólido policristalino é coletado por filtração, lavado com etanol e seco a temperatura ambiente por 72 h.

Massa molar: 497,78 $g\ mol^{-1}$

Rendimento: 80% (4,6 g, 0,012 mol)

IV (KBr, cm^{-1}): 3448 (ν_{O-H}), 1644 ($\nu_{C=O}$), 1621 ($\nu_{C=O}$), 1578, 1468 ($\nu_{C=C}$), 778 (δ_{C-H}).

Tabela A.2 – Análise elementar do complexo $K_2[Cu(opba)_2] \cdot 3H_2O$.

Fórmula Determinada		%C	%H	%N	%Cu
$C_{10}H_{10}N_2O_9CuK_2$	Calculado	24,13	3,21	5,6	12,76
MM= 497,78 $g\ mol^{-1}$	Experimental	24,90	3,07	5,9	12,37

4. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., Dimensionality of manganese(II)-copper(II) bimetallic compounds and design of molecular-based magnets. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (15), 6738-6745.

ANEXO B – Análises Térmicas: Curvas TG e DTA

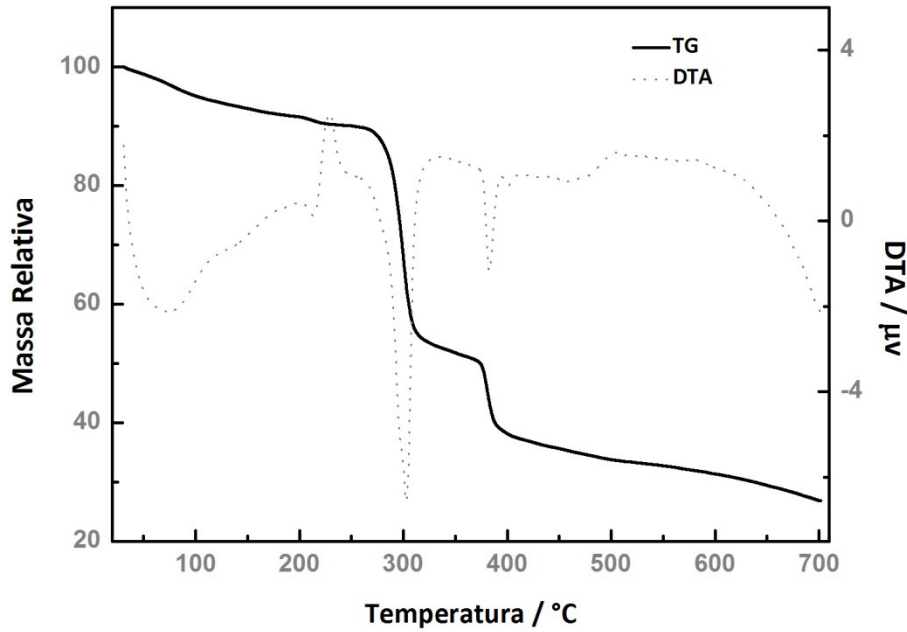


Figura A.1 – Curva TG e DTA composto $K_2(p\text{-edap})[Cu(opba)]_2 \cdot 5H_2O$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

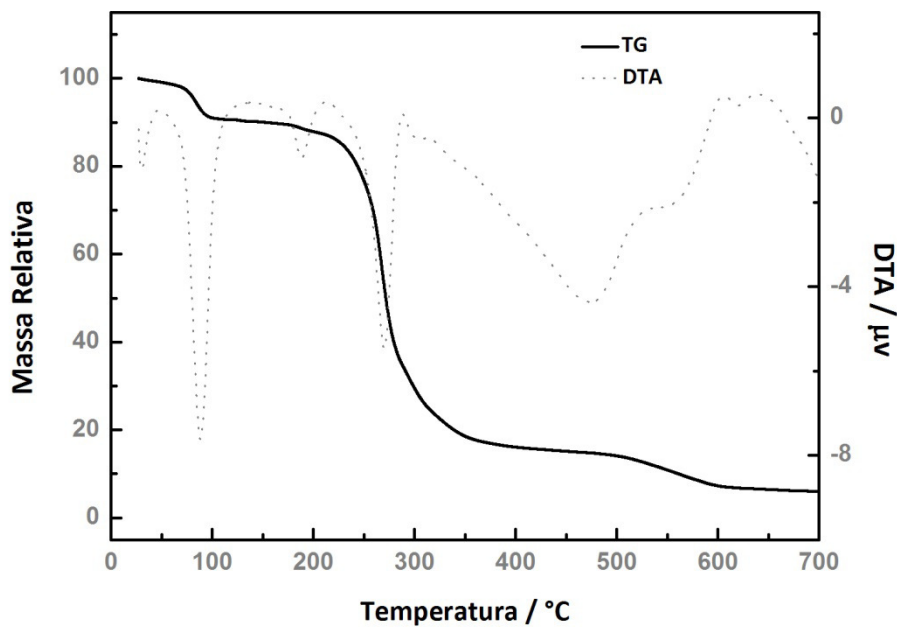


Figura A.2 – Curva TG e DTA do composto $(p\text{-edap})_2[Cu(opba)]_2 \cdot 4H_2O$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

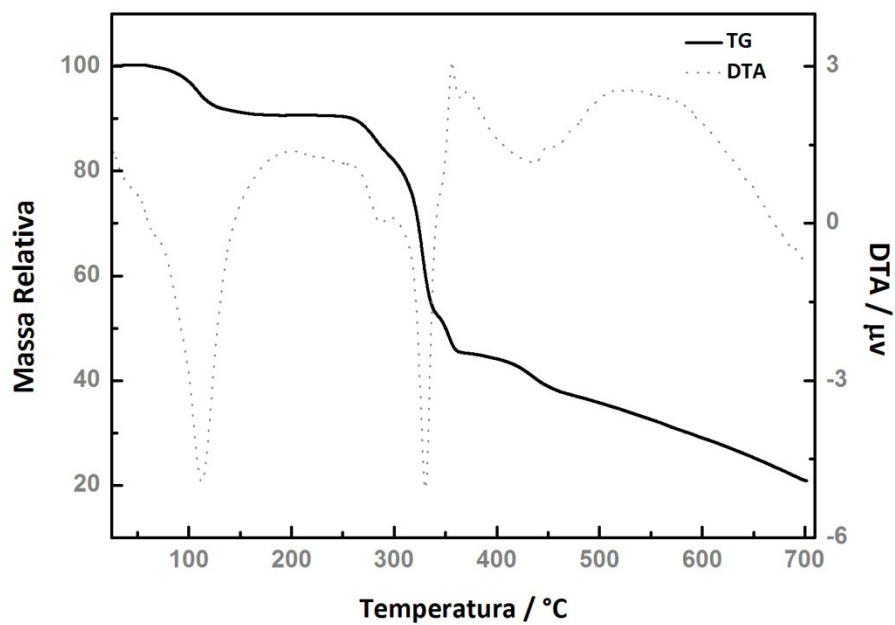


Figura A.3 – Curva TG e DTA composto $\text{Na}_2(\text{p-edap})[\text{Cu}(\text{opba})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

ANEXO C – Dados Cristalográficos do Ligante Et₂H₂sopba

Dados Cristalográficos

Fórmula Química: C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	F(000) = 1424
M _r = 340,41 g mol ⁻¹	D _x = 1,417 mg m ⁻³
Monoclínico, P 2 ₁ /C	Radiação Cu Kα, λ = 1,5418 Å
Símbolo Hall: -P 2ybc	Parâmetros de rede a partir de 4055 reflexões
a = 11,665 (2) Å	θ = 66,5 °
b = 28,134 (6) Å	μ = 0,04 mm ⁻¹
c = 9,942 (2) Å	T = 150 K
β = 101,99 (2)°	Cristal agulha, laranja
Z = 8	Dimensões 0,129 x 0,167 x 0,790 mm
	V = 3191,8 (11) Å ³

Aquisição de dados

Difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini ultra	5609 reflexões independentes
Fonte de radiação: Enhance Ultra (Cu) X-ray Source	3446 reflexões onde $I > 2\sigma(I)$
Monocromador: grafite	R _{int} = 0,107
Resolução do detector: 10,4186 pixels mm ⁻¹	θ _{max} = 66,5° θ _{min} = 3,13°
Forma de varredura: ω scans	h = -12 → 13
Correção da absorção: analítica	k = -32 → 33
T _{min} = 0,3308 T _{max} = 1,000	l = -11 → 11
21152 reflexões medidas	

Refinamento

Refinamento por F ²	Localização secundária da posição dos átomos: diferença dos mapas de Fourier
Matriz de mínimos quadrados: completa	Localização da posição dos hidrogênios: inferida pela vizinhança
R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,062	Átomos de hidrogênio tratados com geometria forçada
wR(F ²) = 0,184	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0899P) ²] onde P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
S = 1,02	(Δ/σ) _{max} = 0,518
5609 reflexões	Δρ _{max} = 0,55 eÅ ⁻³
601 parâmetros	Δρ _{min} = -0,59 eÅ ⁻³
Localização primária da posição dos átomos de hidrogênio: método direto de estrutura invariante	

ANEXO D – Dados Cristalográficos do Ligante Et₂H₂mpba

Dados Cristalográficos

Fórmula Química: C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	F(000) = 712
M _r = 340,41 g mol ⁻¹	D _x = 1,41 mg m ⁻³
Monoclínico, C 2/c	Radiação Cu Kα, λ = 1,5418 Å
Símbolo Hall: -C 2yc	Parâmetros de rede a partir de 2055 reflexões
a = 24,837 (2) Å	θ = 67,1 °
b = 7,8010 (15) Å	μ = 0,35 mm ⁻¹
c = 8,2815 (15) Å	T = 150 K
β = 91,996 (12)°	Cristal agulha, laranja
V = 1603,6 (5) Å ³	Dimensões 0,354 x 0,032 x 0,022 mm
Z = 8	

Aquisição de dados

Difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini ultra	1436 reflexões independentes
Fonte de radiação: Enhance Ultra (Cu) X-ray Source	1122 reflexões onde $I > 2\sigma(I)$
Monocromador: grafite	R _{int} = 0,105
Resolução do detector: 10,4186 pixels mm ⁻¹	θ _{max} = 67,1° θ _{min} = 3,5°
Forma de varredura: ω scans	h = -27 → 29
Correção da absorção: analítica	k = -9 → 9
T _{min} = 0,7193 T _{max} = 1,0000	l = -9 → 9
7226 reflexões medidas	

Refinamento

Refinamento por F ²	Localização secundária da posição dos átomos: diferença dos mapas de Fourier
Matriz de mínimos quadrados:	Localização da posição dos hidrogênios: inferida pela vizinhança
R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,047	Átomos de hidrogênio tratados com geometria forçada
wR(F ²) = 0,119	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.053P) ²] onde P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
S = 1,05	(Δ/σ) _{max} = 0,001
1436 reflexões	Δρ _{max} = 0,38 eÅ ⁻³
102 parâmetros	Δρ _{min} = -0,45 eÅ ⁻³
Localização primária da posição dos átomos de hidrogênio: método direto de estrutura invariante	

ANEXO E – Dados Cristalográficos do Ligante Et₂H₂sppba

Dados Cristalográficos

Fórmula Química: C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	F(000) = 356
M _r = 340,41 g mol ⁻¹	D _x = 2,892 mg m ⁻³
Triclínico, P-1	Radiação Mo K α , λ = 0,71073 Å
Símbolo Hall: -P 1	Parâmetros de rede a partir de 1323 reflexões
a = 4,5006 (4) Å	θ = 3,2 – 28,4°
b = 7,4006 (6) Å	μ = 0,72 mm ⁻¹
c = 12,0727 (9) Å	T = 150 K
α = 95,917 (6)°	Cristal prismático, laranja
β = 90,225 (7)°	Dimensões 0,835 x 0,076 x 0,040 mm
γ = 102,136 (8)°	V = 390.89 (6) Å ³
Z = 2	

Aquisição de dados

Difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini ultra	1597 reflexões independentes
Fonte de radiação: Enhance (Mo) X-ray source	1280 reflexões onde $I > 2\sigma(I)$
Monocromador: grafite	R _{int} = 0,039
Resolução do detector: 10,4186 pixels mm ⁻¹	θ_{\max} = 26,4° θ_{\min} = 2,8°
Forma de varredura: ω scans	h = -5 \rightarrow 5
Correção da absorção: analítica	k = -9 \rightarrow 9
T _{min} = 0,787 T _{max} = 1,000	l = -15 \rightarrow 15
4775 reflexões medidas	

Refinamento

Refinamento por F ²	Localização secundária da posição dos átomos: diferença dos mapas de Fourier
Matriz de mínimos quadrados: completa	Localização da posição dos hidrogênios: inferida pela vizinhança
R[F ² > 2 σ (F ²)] = 0,048	Átomos de hidrogênio tratados com geometria forçada
wR(F ²) = 0,133	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0652P)^2 + 0,461P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
S = 0,98	(Δ/σ) _{max} = 0,001
1597 reflexões	$\Delta\rho_{\max}$ = 0,69 e Å ⁻³
101 parâmetros	$\Delta\rho_{\min}$ = -0,48 e Å ⁻³
Localização primária da posição dos átomos de hidrogênio: método direto de estrutura invariante	

ANEXO F – Dados Cristalográficos do Sal p-edap(IO_3)₂·4H₂O

Dados Cristalográficos

Fórmula Química: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$	F(000) = 1240
$M_r = 638,15 \text{ g mol}^{-1}$	$D_x = 2,085 \text{ mg m}^{-3}$
Ortorrômbico, <i>Pbca</i>	Radiação Mo $K\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Símbolo Hall: -P 2ac 2ab	Parâmetros de rede a partir de 2707 reflexões
$a = 17,524 (4) \text{ \AA}$	$\theta = 29,5^\circ$
$b = 6,6020 (13) \text{ \AA}$	$\mu = 3,15 \text{ mm}^{-1}$
$c = 17,571 (4) \text{ \AA}$	T = 293
Z = 4	Cristal prismático, incolor
$V = 2032,8(7) \text{ \AA}^3$	Dimensões 0,59 x 0,47 x 0,32 mm

Aquisição de dados

Difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini ultra	2076 reflexões independentes
Fonte de radiação: Enhance (Mo) X-ray source	1724 reflexões onde $I > 2\sigma(I)$
Monocromador: grafite	$R_{\text{int}} = 0,029$
Resolução do detector: $10,4186 \text{ pixels mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 26,4^\circ$ $\theta_{\text{min}} = 2,6^\circ$
Forma de varredura: ω scans	$h = -19 \rightarrow 21$
Correção da absorção: analítica	$k = -7 \rightarrow 8$
$T_{\text{min}} = 0,314$ $T_{\text{max}} = 0,47$	$l = -17 \rightarrow 21$
6760 reflexões medidas	

Refinamento

Refinamento por F^2	Localização secundária da posição dos átomos: diferença dos mapas de Fourier
Matriz de mínimos quadrados: completa	Localização da posição dos hidrogênios: inferida pela vizinhança
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,024$	Átomos de hidrogênio tratados com geometria forçada
$wR(F^2) = 0,080$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0674P)^2]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
S = 0,81	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,001$
2076 reflexões	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,55 \text{ e \AA}^{-3}$
140 parâmetros	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,79 \text{ e \AA}^{-3}$
6 restrições	Coefficiente de extinção: 0,0130 (5)
Localização primária da posição dos átomos de hidrogênio: método direto de estrutura invariante	

ANEXO G – Dados Cristalográficos do complexo $K_2(p\text{-edap})[Cu(\text{opba})]_2 \cdot 5H_2O$

Dados Cristalográficos

Fórmula Química: $C_{32}H_{34}Cu_2K_2N_8O_{17}$	F(000) = 2056
$M_r = 1007,97 \text{ g mol}^{-1}$	$D_x = 1,797 \text{ mg m}^{-3}$
Monoclínico, C 2/c	Radiação Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$
Símbolo Hall: -C 2yc	Parâmetros de rede a partir de 3811 reflexões
$a = 7,057(5) \text{ \AA}$	$\theta = 66,5^\circ$
$b = 25,764(5) \text{ \AA}$	$\mu = 4,208 \text{ mm}^{-1}$
$c = 20,525(5) \text{ \AA}$	T = 150 K
$\beta = 93,429(5)^\circ$	Cristal agulha, roxo
Z = 4	Dimensões 0,3586 x 0,2161 x 0,0431 mm
$V = 3725(3) \text{ \AA}^3$	

Aquisição de dados

Difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini ultra	3275 reflexões independentes
Fonte de radiação: Enhance Ultra (Cu) X-ray Source	2447 reflexões onde $I > 2\sigma(I)$
Monocromador: grafite	$R_{\text{int}} = 0,090$
Resolução do detector: $10,4186 \text{ pixels mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 66,5^\circ$ $\theta_{\text{min}} = 3,4^\circ$
Forma de varredura: ω scans	$h = 7 \rightarrow 8$
Correção da absorção: analítica	$k = -20 \rightarrow 25$
$T_{\text{min}} = 0,2963$ $T_{\text{max}} = 1,000$	$l = -24 \rightarrow 23$
14436 reflexões medidas	

Refinamento

Refinamento por F^2	Localização secundária da posição dos átomos: diferença dos mapas de Fourier
Matriz de mínimos quadrados: completa	Localização da posição dos hidrogênios: inferida pela vizinhança
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,057$	Átomos de hidrogênio tratados com geometria forçada
$wR(F^2) = 0,1581$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.080P)^2 + 14,322P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
S = 0,997	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,003$
3275 reflexões	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,11 \text{ e \AA}^{-3}$
292 parâmetros	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,93 \text{ e \AA}^{-3}$
Localização primária da posição dos átomos de hidrogênio: método direto de estrutura invariante	

ANEXO H – Dados Cristalográficos do complexo (p-edap)₂[Cu(opba)]₂·4H₂O

Dados Cristalográficos

Fórmula Química: C ₄₄ H ₄₈ Cu ₂ N ₁₂ O ₁₆	F(000) = 622
M _r = 1128,01 g mol ⁻¹	D _x = 1,597 mg m ⁻³
Triclínico, P-1	Radiação Cu Kα, λ = 1,5418 Å
Símbolo Hall: -P 1	Parâmetros de rede a partir de 13505 reflexões
a = 7,122(5) Å	θ = 66,6°
b = 12,399(5) Å	μ = 1,851 mm ⁻¹
c = 15,422(5) Å	T = 150 K
α = 113,011(5)°	Cristal agulha, roxo
β = 92,504(5)°	Dimensões 0,3956 x 0,2341 x 0,0501 mm
γ = 92,696(5)°	V = 1247,5(11) Å ³
Z = 1	

Aquisição de dados

Difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini ultra	4398 reflexões independentes
Fonte de radiação: Enhance Ultra (Cu) X-ray Source	3850 reflexões onde $I > 2\sigma(I)$
Monocromador: grafite	R _{int} = 0,054
Resolução do detector: 10,4186 pixels mm ⁻¹	θ _{max} = 3,11° θ _{min} = 66,6°
Forma de varredura: ω scans	h = -8 → 8
Correção da absorção: analítica	k = -14 → 14
T _{min} = 0,4493 T _{max} = 1,0000	l = -18 → 18
34000 reflexões medidas	

Refinamento

Refinamento por F ²	Localização secundária da posição dos átomos: diferença dos mapas de Fourier
Matriz de mínimos quadrados: completa	Localização da posição dos hidrogênios: inferida pela vizinhança
R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,0401	Átomos de hidrogênio tratados com geometria forçada
wR(F ²) = 0,1104	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0606P) ² + 1,3756P] onde P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
S = 1,014	(Δ/σ) _{max} = 0,078
4398 reflexões	Δρ _{max} = 0,56 e Å ⁻³
376 parâmetros	Δρ _{min} = -0,49 e Å ⁻³
Localização primária da posição dos átomos de hidrogênio: método direto de estrutura invariante	

ANEXO I – Dados Cristalográficos do complexo Na₂(p-edap)[Cu(opba)]₂·6H₂O

Dados Cristalográficos

Fórmula Química: C ₁₆ H ₁₈ CuN ₄ NaO ₉	F(000) = 508
M _r = 496,87 g mol ⁻¹	D _x = 1,746 mg m ⁻³
Triclínico, P-1	Radiação Cu Kα, λ = 1,5418 Å
Símbolo Hall: -P 1	Parâmetros de rede a partir de 4507 reflexões
a = 7,058(5) Å	θ = 66,7°
b = 11,114 (5) Å	μ = 2,431 mm ⁻¹
c = 13,258(5) Å	T = 150 K
α = 71,726(5)°	Cristal agulha, roxo
β = 79,610 (5)°	Dimensões 0,7422 x 0,2374 x 0,916 mm
γ = 74,172(5)°	V = 945,0 (9) Å ³
Z = 2	

Aquisição de dados

Difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini ultra	3318 reflexões independentes
Fonte de radiação: Enhance Ultra (Cu) X-ray Source	2997 reflexões onde $I > 2\sigma(I)$
Monocromador: grafite	R _{int} = 0,054
Resolução do detector: 10,4186 pixels mm ⁻¹	θ _{max} = 66,7° θ _{min} = 3,5°
Forma de varredura: ω scans	h = -8 → 7
Correção da absorção: analítica	k = -13 → 10
T _{min} = 0,4656 T _{max} = 1,0000	l = -15 → 15
8277 reflexões medidas	

Refinamento

Refinamento por F ²	Localização secundária da posição dos átomos: diferença dos mapas de Fourier
Matriz de mínimos quadrados: completa	Localização da posição dos hidrogênios: inferida pela vizinhança
R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,0473	Átomos de hidrogênio tratados com geometria forçada
wR(F ²) = 0,1237	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0793P) ² + 0,6442P] onde P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
S = 1,03	(Δ/σ) _{max} = 0,004
3318 reflexões	Δρ _{max} = 0,95 e Å ⁻³
299 parâmetros	Δρ _{min} = -0,88 e Å ⁻³
Localização primária da posição dos átomos de hidrogênio: método direto de estrutura invariante	