

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Tatiana Renata Gomes Simões

**Síntese de Magnetos Moleculares à Base de Ligantes  
Derivados de Fenilenobis(oxamato) via Estratégia  
Metalosupramolecular**

Belo Horizonte  
2014

UFMG/ICEx/DQ. 1002<sup>a</sup>

T. 459<sup>a</sup>

**Tatiana Renata Gomes Simões**

**Síntese de Magnetos Moleculares à Base de Ligantes  
Derivados de Fenilenobis(oxamato) via Estratégia  
Metalosupramolecular**

Tese 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 Doutor em Ciências – Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf

Coorientadora: Profa. Dra. Cynthia Lopes Martins  
Pereira

Belo Horizonte

2014

Simões, Tatiana Renata Gomes  
S593s Síntese de magnetos moleculares à base de ligantes  
2014 derivados de fenilenobis(oxamato) via estratégia  
T metalosupramolecular [manuscrito] / Tatiana Renata  
Gomes Simões. 2014.  
[xii], 172 f. : il.

Orientador: Humberto Osório Stumpf.

Coorientadora: Cynthia Lopes Martins Pereira.

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

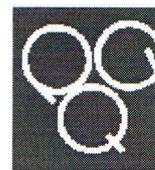
Inclui bibliografias e anexos.

1. Química inorgânica - Teses 2. Química supramolecular - Teses 3. Magnetismo - Teses 4. Compostos de coordenação - Teses I. Stumpf, Humberto Osório, Orientador II. Pereira, Cynthia Lopes Martins, Coorientadora III. Título.

CDU 043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5732  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: pgquimic@.qui.ufmg.br



**"Síntese de Magnetos Moleculares à Base de Ligantes Derivados de Fenilenobis(oxamato) via Estratégia Metalosupramolecular"**

**Tatiana Renata Gomes Simões**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador  
UFMG

Profa. Cynthia Lopes Martins Pereira - Coorientadora  
UFMG

Prof. Ademir Neves  
UFSC

Prof. Wallace de Castro Nunes  
UFF

Profa. Maria Helena de Araujo  
UFMG

Prof. Hélio Anderson Duarte  
UFMG

Parte deste trabalho foi realizado no grupo Química de Coordenação da Universitat de València - Valência, Espanha, sob a orientação do Prof. Dr. Miguel Julve Olcina.

## Resumo

Neste trabalho foram realizadas sínteses, caracterizações e estudos das propriedades magnéticas de magnetos moleculares de baixa e alta dimensionalidades. Primeiramente foram investigadas reações envolvendo o precursor bis(2-piridilcarbonil)amidato de cobre(II),  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  e sua influência em espécies contendo o grupo *orto*-fenilenobis(oxamato) (opba). Quatro compostos foram obtidos e caracterizados, dentre eles dois cujas estruturas cristalinas são inéditas:  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  e a cadeia  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{EtHopba})]\}_n$ . O estudo magnético de  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{opba})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{EtHopba})]\}_n$  mostraram acoplamento antiferromagnético entre os centros paramagnéticos, com parâmetros  $J = -65,8$ ,  $-2,36$  e  $-0,17 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Posteriormente foi preparada a rede bidimensional heterometálica de fórmula  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{ox}]$ , que representa o único exemplo de plano contendo íons de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  conectados por grupos oxamato e oxalato. As interações antiferromagnéticas dos spins dentro das camadas foram analisadas através dos dados de suscetibilidade magnética, sendo caracterizado o *spin-canting*. O uso da metodologia QMC permitiu determinar os valores dos acoplamentos  $J_{\text{CuMn}} = -32,5(3) \text{ cm}^{-1}$ , e  $J_{\text{MnMn}} = -2,7(3) \text{ cm}^{-1}$ . Na terceira parte deste trabalho, foram sintetizados e caracterizados estruturalmente três novos compostos dinucleares:  $[\text{Cu}(\text{opba})\text{Cu}(\text{phen})(\text{dmsO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{opba})\text{Cu}(\text{dap})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}(\text{opba})\text{Cu}(\text{dapOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; phen = 1,10-fenantrolina, dap = 1,3-diaminopropano e dapOH = 2-hidroxi-1,3-diaminopropano. O tratamento dos dados magnéticos mostrou forte acoplamento antiferromagnético intramolecular, com valores de  $J = -358,8$ ,  $-366,0$  e  $-392,1 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Finalmente, estudou-se a síntese controlada pelos solventes do meio reacional para a preparação e caracterização estrutural de um composto dinuclear  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{mpba})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e de uma cadeia neutra  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{mpba})] \cdot \text{dmsO}$  [bipy = 2,2'-bipiridina,  $\text{H}_4\text{mpba}$  = ácido *N,N'*-1,3-fenilenobis(oxâmico)]. Também é mostrada a interconversão reversível entre eles. O estudo magnético mostrou fracas interações magnéticas intradinuclear ( $J = -0,81 \text{ cm}^{-1}$ ) e intracadeia ( $J = -0,22 \text{ cm}^{-1}$ ).

**Palavras-chave:** Magnetos moleculares, oxamato, ligantes de terminação.

## Abstract

In this work, low and high dimensional molecular magnets were synthesized and characterized and their magnetic properties were investigated. Initially, reactions involving the precursor bis(2-pyridylcarbonyl) amidate of copper (II)  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , and its influence on species containing the *ortho*-phenylenebis(oxamate) group (opba) were investigated. Four compounds were obtained and characterized, being the X-ray structure of two of them determined for the first time –  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  and the chain  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{EtHopba})]\}_n$ . The magnetic study of  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{opba})]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{EtHopba})]\}_n$  showed antiferromagnetic coupling between the paramagnetic centers with  $J = -65.8, -2.36$  and  $-0.17 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. Afterwards, it was prepared a new spin-canted heterobimetallic 2-D network of formula  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{ox}]$ , representing a unique example of a layered system containing copper(II) and manganese(II) ions bridged by oxamate and oxalate groups. The intralayer antiferromagnetic interactions in the complex spin topology were evaluated through the analysis of the magnetic susceptibility data by the use of the QMC methodology which best-fit data was  $J_{\text{CuMn}} = -32.5(3) \text{ cm}^{-1}$ , e  $J_{\text{MnMn}} = -2.7(3) \text{ cm}^{-1}$ . On the third part of this work three novel dinuclear compounds with the chemical formula  $[\text{Cu}(\text{opba})\text{Cu}(\text{phen})(\text{dmsO})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{opba})\text{Cu}(\text{dap})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Cu}(\text{opba})\text{Cu}(\text{dap-OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with phen = 1,10 – phenanthroline, dap = 1,3 – diaminopropane and dap-OH = 2-hidroxi-1,3 – diaminopropane have been synthesized and their crystal structures have been determined. The fitting of magnetic data revealed a strong antiferromagnetic coupling among the metal centers through the oxamate bridge with  $J = -358.8, -366.0$  e  $-392.1 \text{ cm}^{-1}$  respectively. Finally, it was studied the solvent-driven preparation and structural characterization of the dinuclear compound  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{mpba})]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and the neutral chain  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{mpba})]\cdot\text{dmsO}$  [bipy = 2,2'-bipyridine and  $\text{H}_4\text{mpba} = N,N'$ -1,3-phenylenebis(oxamic acid)]. The reversible interconversion between them is also presented and the magnetic studies reveals weak intradinuclear ( $J = -0.81 \text{ cm}^{-1}$ ) and intrachain magnetic interactions ( $J = -0.22 \text{ cm}^{-1}$ ).

Keywords: Molecule-based magnets, oxamate, blocking ligands.

“O temor do Senhor é o princípio da sabedoria; e o conhecimento do Santo é a prudência” *Pv. 9:10*

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Jesus, minha alegria e inspiração de viver. Porque dele, por ele e para Ele são todas as coisas! A Ele toda honra por esta conquista! Agradeço ao Daniel, pelo amor e apoio que sempre me deu para conclusão desta etapa. Obrigada Amor, por abrir mão de algumas realizações para acompanhar-me em meu sonho de ir para Espanha. Agradeço aos meus pais, meus eternos amigos, por sempre me amarem incondicionalmente e acreditarem em mim. Obrigada pai e mãe pelos sólidos valores que vocês me ensinaram e que me acompanharão por toda vida. Agradeço aos meus irmãos, Bruno e Marcelo pelo carinho tão grande e por serem os melhores irmãos do mundo!

Agradeço de uma maneira muito especial aos meus orientadores. Ao Humberto por receber-me e orientar-me desde a minha entrada no laboratório. Obrigada também pela amizade e pelo esforço contínuo em ajudar-me. À Cynhtia pelas boas conversas, pela ajuda científica e por sempre me dar o entusiasmo nos momentos de desânimo. Ao professor Miguel Julve por receber-me e orientar-me no meu estágio em Valência. Obrigada por transmitir-me um pouco desta paixão pela química e por ser uma das pessoas mais “humanas” que já conheci.

Agradeço aos meus queridos companheiros que fazem ou já fizeram parte do LQMMol: Wdeson, Matheus, Igor, Isabela, Tamyris, Naty, Gustavo, Ana Luisa, Emerson, Rangel, Gustavo Safar, Gustavo Morari, Viviane, João Cura - e aqueles que contribuíram diretamente com este trabalho - Willian, Érica, Ana Carolina, Ingrid, Dane, Ítalo, Walacito, Marquito, Vandita, Gilmar, Dani Cangussu e Raquel. Obrigada por tornarem o ambiente de trabalho tão agradável e por fazerem do LQMMol uma equipe. Vocês são muito especiais para mim!

Agradeço também aos meus companheiros do grupo de Química de Coordenação de Valência: María, Thais, Álvaro, Julia, Franc, Alex, Rafa, Emílio, Joan Cano, Isabel e Mari Carmen. Obrigada por toda ajuda e por me receberem tão bem no grupo.

Agradeço a todos os professores, técnicos, amigos do Departamento de Química e pessoal da pós-graduação – Paulete, Kátia e Lilian – cuja ajuda foi essencial para realização deste trabalho.

Agradeço aos professores Kléber Pirola e Paco Lloret pelas medidas magnéticas. Finalmente agradeço à Fapemig, CNPq e Capes pelo suporte financeiro.

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

B	Indução magnética
$\beta$	Magnétons de Bohr
bipy	2,2' - bipyridina
bpca	Bis(2-piridilcarbonil)-amideto
$\chi$	Suscetibilidade magnética por massa
C	Constante de Curie
$\chi_{\text{dia}}$	Suscetibilidade diamagnética
$\chi_{\text{M}}$	Suscetibilidade magnética molar
$\chi_{\text{par}}$	Suscetibilidade paramagnética
dap	1,3 - diaminopropano
dap-OH	2-hidroxi-1,3-diaminopropano
dmf	Dimetilformamida
dmsO	Dimetilsulfóxido
emu	Unidade eletromagnética ( <i>Eletromagnetic units</i> )
Et <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mpba	Meta-fenilenobis(oxamato) dietiléster
g	Fator de Landé
H	Campo magnético
H <sub>C</sub>	Campo magnético coercitivo
<i>J</i>	Constante de acoplamento magnético
k	Constante de Boltzman
K	Kelvin
M	Magnetização por volume
MM	Massa molar
mpba	<i>N,N'</i> -1,3--fenilenobis(oxamato)
M <sub>r</sub>	Magnetização Remanescente
M <sub>S</sub>	Magnetização de Saturação
N	Número de Avogadro
Oe	Oersted
opba	<i>N,N'</i> -1,2-fenilenobis(oxamato)

pbaOH	2-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato)
phen	1,10- <i>orto</i> -fenantrolina
QMC	Quantum Monte Carlo
S	Spin da espécie considerada
SCM	<i>Single Chain Magnet</i>
SMM	<i>Single Molecule Magnet</i>
T	Temperatura
T <sub>C</sub>	Temperatura Crítica
thf	Tetrahidrofurano
T <sub>B</sub>	Temperatura de bloqueamento
T <sub>N</sub>	Temperatura de Néel
θ	Constante de Curie-Weiss
TIP	Paramagnetismo Independente da Temperatura

# Sumário

Resumo .....	iv
Abstract .....	v
Agradecimentos .....	vii
Lista de Símbolos e Abreviaturas .....	viii
Capítulo I <i>Introdução</i> .....	1
I.1 Introdução .....	2
I.2 Objetivos .....	15
I.3 Referências Bibliográficas .....	16
Capítulo II <i>Técnicas Experimentais e Considerações Gerais Sobre Magnetismo</i> .....	19
II.1 Técnicas de Cristalização .....	20
II.2 Técnicas de caracterização .....	21
II.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho .....	21
II.2.2 Análise Térmica .....	21
II.2.3 Análise Elementar .....	21
II.2.4 Difração de raios X de pó .....	22
II.2.5 Difração de raios X em monocristal .....	22
II.2.6 – Medidas Magnéticas .....	22
II.3 Aspectos Gerais do Magnetismo .....	22
II.3.1 Definições e curva do produto suscetibilidade por temperatura ( $\chi T$ ) versus temperatura .....	22
II.3.2 Curva de primeira magnetização e histerese .....	28
II.4 Referências Bibliográficas .....	31
Capítulo III <i>Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba</i> .....	32
III.1 Introdução .....	33
III.2 Parte experimental .....	33
III.2.1 Síntese do ligante Et <sub>2</sub> H <sub>2</sub> opba .....	33
III.2.2- Síntese do precursor [Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Cu(opba)] .....	34
III.2.3 – Síntese do precursor [Cu(bpca)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O .....	34
III.2.4 – Síntese do precursor [Cu(bpca)(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (composto 1) .....	35
III.2.4 Síntese de {[Cu(bpca)] <sub>2</sub> [Cu(opba)(H <sub>2</sub> O)]} (composto 2) .....	35
III.2.5 – Síntese de [Cu <sub>2</sub> (bpca) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> opba)] <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O (composto 3) .....	35
III.2.6 – Síntese de {[Cu(bpca)(EtHopba)]} <sub>n</sub> (composto 4) .....	36
III.3 Resultados e Discussão .....	36
III.3.1 – Caracterização do composto 1 .....	36
<i>Estrutura cristalina do composto 1</i> .....	37
III.3.2 - Caracterização do composto 2 .....	40

<i>Estudo das propriedades magnéticas do composto 2</i> .....	42
III.3.3 – Caracterização do composto 3 .....	46
<i>Estudo das propriedades magnéticas do composto 3</i> .....	48
III.3.4 – Caracterização do composto 4 .....	50
<i>Descrição da estrutura cristalina do composto 4</i> .....	52
<i>Estudo das propriedades magnéticas do composto 4</i> .....	54
III.4 Conclusão .....	56
III.5 Referências Bibliográficas .....	58
Capítulo IV <i>Primeiro Plano Bimetálico do tipo Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Cu<sup>II</sup><sub>2</sub> Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato</i> .....	60
IV.1 Introdução.....	61
IV.2 Parte experimental .....	61
IV.2.1 Síntese de (Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> ox .....	61
IV.2.2 Síntese de (Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mn <sub>2</sub> {Cu(opba)} <sub>2</sub> ox] (composto 1 - rota 1) .....	61
IV.2.3 Síntese de (Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mn <sub>2</sub> {Cu(opba)} <sub>2</sub> ox] (composto 1 - rota 2) .....	62
IV.3 Resultados e Discussão .....	62
IV.3.1 Síntese e caracterização do composto 1 .....	62
<i>Estrutura Cristalina do composto 1</i> .....	66
<i>Estudo das propriedades magnéticas do composto 1</i> .....	70
IV.3 - Conclusões.....	75
IV.4 Referências Bibliográficas .....	76
Capítulo V <i>Complexos Dinucleares de Cu<sup>II</sup> contendo opba</i> .....	78
V.1 Introdução.....	79
V.2 Parte experimental .....	79
V.2.1 Síntese do precursor [Cu(phen)Cl <sub>2</sub> ].....	79
V.2.2 Síntese de [Cu(opba)Cu(phen)(dmsO) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O (composto 1) .....	80
V.2.3 Síntese de [Cu(opba)Cu(dap)(H <sub>2</sub> O)].H <sub>2</sub> O (composto 2).....	80
V.2.4 Síntese de [Cu(opba)Cu(dap-OH)(H <sub>2</sub> O)].2H <sub>2</sub> O (composto 3) .....	81
V.3 Resultados e Discussão .....	81
V.3.1 Caracterização do precursor [Cu(phen)Cl <sub>2</sub> ].....	81
V.1.2 Caracterização de [Cu(opba)Cu(phen)(dmsO) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O (1).....	83
<i>Estrutura cristalina</i> .....	84
<i>Medidas magnéticas</i> .....	87
V.3.3 Caracterização de [Cu(opba)Cu(dap)(H <sub>2</sub> O)].H <sub>2</sub> O (2) .....	89
<i>Estrutura Cristalina</i> .....	91
<i>Medidas magnéticas</i> .....	94
V.3.4 Caracterização de [Cu(opba)Cu(dap-OH)(H <sub>2</sub> O)].2H <sub>2</sub> O (3).....	95
<i>Estrutura cristalina</i> .....	98
<i>Medidas magnéticas</i> .....	100
V.4 Conclusões .....	102

V.5 Referências Bibliográficas .....	103
Capítulo VI <i>Interconversão de complexos contendo Cu<sup>II</sup>, bipy e H<sub>2</sub>mpba</i> .....	104
VI.1 Introdução.....	105
VI.2 Parte experimental .....	105
VI.2.1 Síntese de K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mpba .....	105
VI.2.2 Síntese de [Cu(bipy)Cl <sub>2</sub> ] .....	106
VI.2.3 Síntese de [Cu(bipy)(H <sub>2</sub> mpba)] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (composto 1) .....	106
VI.2.4 Síntese de [Cu(bipy)(H <sub>2</sub> mpba)]·dmsO (composto 2) .....	107
VI.2.5 Conversão de monocristais de 2 em 1 .....	107
VI.2.6 Conversão de monocristais de 1 em 2 .....	108
VI.2.7 Interconversão de policristais de 1 e 2 .....	108
VI.3 Resultados e Discussão .....	108
VI.3.1 Caracterização de K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mpba .....	108
VI.3.1 Caracterização do composto 1 .....	109
<i>Estrutura Cristalina do composto 1</i> .....	111
<i>Estudo das propriedades magnéticas do composto 1</i> .....	115
VI.3.1 Caracterização do composto 2 .....	117
<i>Estrutura Cristalina do composto 2</i> .....	119
<i>Estudo das propriedades magnéticas do composto 2</i> .....	123
VI.3.3 Interconversão de 1 e 2 .....	125
VI.4 - Conclusões .....	129
VI.5 Referências Bibliográficas .....	130
Capítulo VII <i>Conclusões gerais e perspectivas</i> .....	131
VII.1- Conclusões gerais.....	132
VII.2- Perspectivas .....	135
Anexos .....	136
Anexo A - Caracterização dos pré-ligantes .....	137
Anexo A.1 - Caracterização de Et <sub>2</sub> H <sub>2</sub> opba.....	137
Anexo A.2- Caracterização de Et <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mpba.....	140
Anexo B - Caracterização dos precursores .....	143
Anexo B.1 Caracterização de (Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Cu(opba)] .....	143
Anexo B.2 Caracterização de [Cu(bpca)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O.....	144
Anexo B.3 Caracterização de [Cu(bipy)Cl <sub>2</sub> ] .....	144
Anexo C – Cálculo da suscetibilidade .....	146
Anexo D – Dados cristalográficos de [Cu(opba)Cu(phen)(dmsO) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O .....	149
Anexo E – Dados cristalográficos de [Cu(opba)Cu(dap)(H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O.....	157
Anexo F – Dados cristalográficos de [Cu(opba)Cu(dap-OH)(H <sub>2</sub> O)]·2H <sub>2</sub> O .....	163
Anexo G – Produção Científica.....	169

# Capítulo I

## *Introdução*

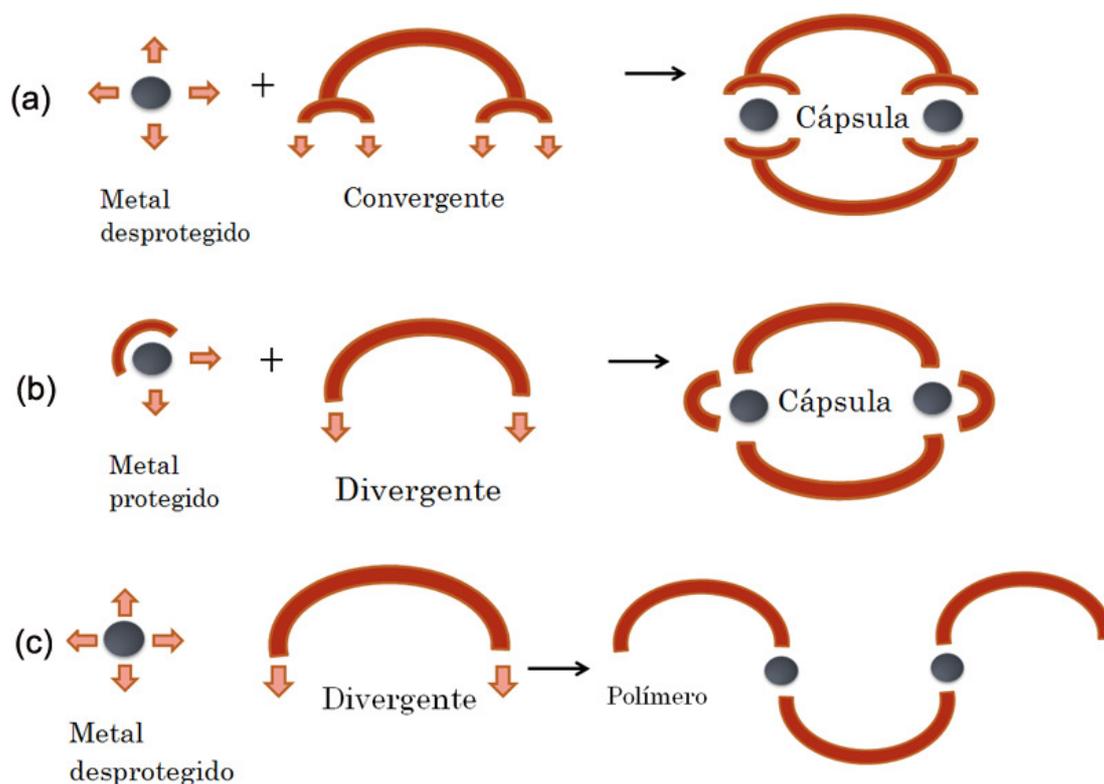
### ***1.1 Introdução***

A maneira mais clássica de armazenamento de informação é através da palavra escrita ou impressa. Entretanto, o acesso e manipulação desta informação estocada são lentos e de pouco rendimento, principalmente no caso de informação dinâmica, ou seja, que necessita de atualização constante. Com o advento dos computadores surgiram meios bem mais eficientes de se armazenar informação como os discos magnéticos, o que levou a um aumento exponencial da quantidade de informação armazenada, enviada e recebida por um indivíduo. Atualmente, a informação adquirida por uma pessoa em um dia equivale à informação adquirida em toda vida de uma pessoa que viveu no século XVII.<sup>1</sup> Devido ao crescente desenvolvimento da tecnologia na área da informação, cada dia mais grupos de pesquisas tem-se voltado para o desenvolvimento de novos materiais que possam ser usados em dispositivos de armazenamento. Dentre estes materiais encontram-se os magnetos moleculares. As principais vantagens desta nova classe de magnetos é a possibilidade de armazenamento de informação em uma única molécula e a possibilidade da combinação do magnetismo com outras características tecnologicamente importantes.<sup>2-6</sup> Isso é possível pois as propriedades físicas dos magnetos moleculares podem ser modificadas através de variações em sua estrutura química.<sup>7</sup> O magnetismo molecular é uma área interdisciplinar e a obtenção destes magnetos geralmente é feita usando-se a química *metalosupramolecular*.

A química supramolecular foi definida por um de seus pioneiros, Jean-Marie Lehn como a química da organização molecular e da ligação intermolecular.<sup>8</sup> Ela baseia-se na síntese de moléculas que são capazes de se organizarem espontaneamente de maneira bem definida através de ligações não-covalentes.<sup>8</sup> A auto-organização (*self-assembly*) de sistemas químicos pela estratégia supramolecular baseia-se principalmente nas ligações de hidrogênio, interações  $\pi$ - $\pi$  (sistemas orgânicos) e ligações metal-ligante (sistemas metalorgânicos). Apesar de possuir forte caráter covalente, a ligação metal-ligante foi posteriormente incluída no conceito da química supramolecular. A síntese supramolecular explora a especificidade e direcionalidade destas ligações para aplicação destes sistemas em diversas

áreas de pesquisa como eletroquímica, reconhecimento molecular, encapsulação de compostos de interesse, catálise, magnetismo molecular dentre outras.<sup>9 10</sup> A química supramolecular é uma “química dinâmica” devido a labilidade das interações não covalentes que unem os componentes moleculares (bloco construtores). Este caráter dinâmico permite que as espécies supramoleculares dissociem-se e associem-se reversivelmente permitindo uma “auto-organização seletiva”. Este comportamento confere aos sistemas supramoleculares a capacidade de adaptar sua estrutura, bem como a sua constituição em resposta a fatores externos tais como pressão, mudança de pH, temperatura e solvente. É importante ressaltar que as condições reacionais são de extrema importância na obtenção de sistemas moleculares, já que, por exemplo, a simples modificação do solvente utilizado bem como a proporção dos reagentes já são capazes de alterar a distribuição dos produtos obtidos.<sup>8, 11, 12</sup>

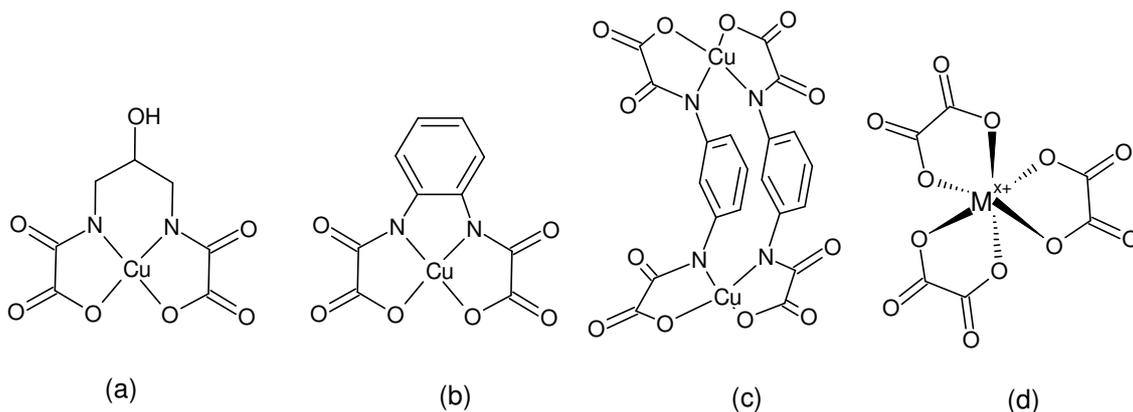
Uma das estratégias bastante explorada na química metalosupramolecular é a utilização de *complexos como ligantes*, ou seja, compostos de coordenação contendo um centro metálico e outros sítios de ligação livres. Estes blocos podem coordenar-se a outros íons metálicos proporcionando a formação de *clusters*, que são sistemas zerodimensionais, e também sistemas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais, como observado em diversos trabalhos.<sup>7, 9, 13-16</sup> Devido ao caráter direcional da ligação metal-ligante, o produto final de reações metalosupramoleculares muitas vezes são previsíveis e controláveis pela natureza dos blocos construtores (figura I.1). O íon metálico é um ponto divergente, podendo ligar-se em todas as direções, porém, se utilizarmos um ligante cuja natureza é convergente, é possível formar-se um agregado discreto (figura I.1a). Se por outro lado o ligante é divergente, é possível conseguir-se um sistema discreto somente se o centro metálico for protegido por um ligante de terminação (bloqueador) com o objetivo de fazê-lo convergir (figura I.1b). Desta forma, se ambos componentes, metal e ligante, são divergentes, o produto formado será um polímero de coordenação (figura I.1c).<sup>8</sup>



**Figura I.1** – Esquema mostrando natureza convergente e divergente de sistemas metal-ligante:

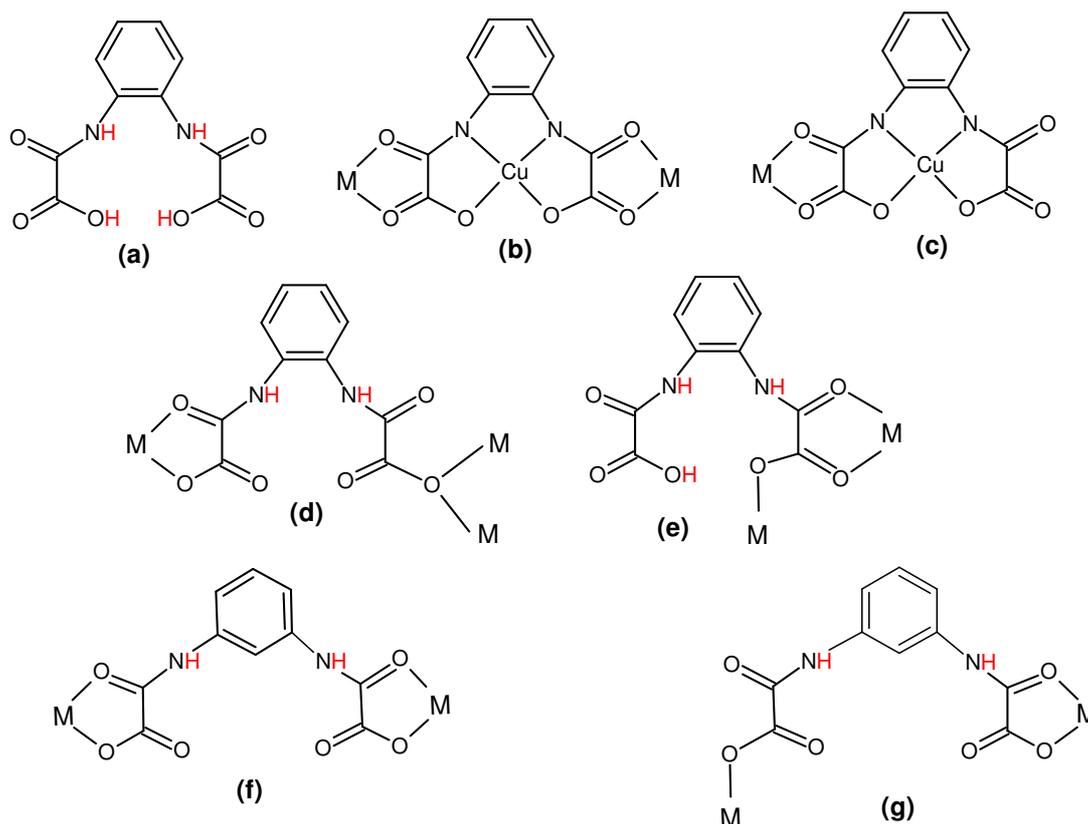
(a) metal desprotegido (divergente) com ligante convergente leva à formação de sistema discreto; (b) metal protegido com ligante de terminação (convergente) com ligante divergente formando um sistema discreto; (c) metal desprotegido (divergente) com ligante divergente leva à formação de sistemas estendidos (polímeros de coordenação). Adaptado da referência [8].

Os ligantes do tipo oxamato tem sido amplamente utilizados em magnetismo molecular <sup>4, 13, 17-23</sup> para síntese de blocos construtores devido a sua habilidade de atuar como uma “ponte” transmitindo de maneira eficiente o momento magnético entre as espécies envolvidas. Hoje são conhecidos vários complexos metálicos com diferentes grupos funcionais e diferentes sítios de coordenação livres que podem ser utilizados como blocos construtores. Alguns destes exemplos são apresentados na figura I.2.



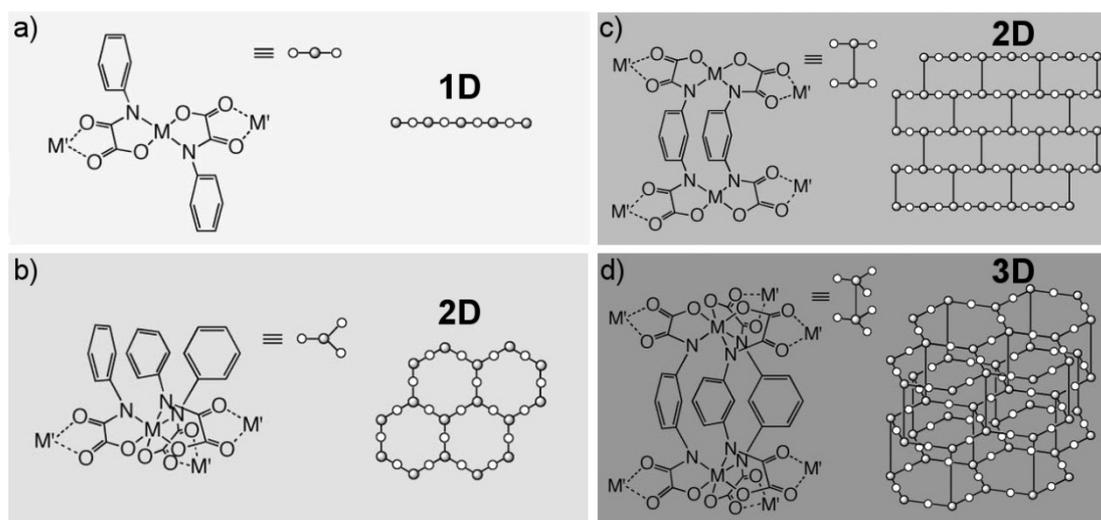
**Figura I.2** – Exemplos de blocos construtores: **(a)**  $[\text{Cu}(\text{pbaOH})]^{2-}$  em que  $\text{pbaOH} = 2\text{-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato)}$ ; **(b)**  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  em que  $\text{opba} = N,N' - 1,2\text{-fenilenobis(oxamato)}$ ; **(c)**  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  em que  $\text{mpba} = N,N' - 1,3\text{-fenilenobis(oxamato)}$ ; **(d)**  $[\text{M}^{x+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{(x-6)-}$ , onde M representa um centro metálico e x representa a carga da espécie.

Como pode ser observado pelos exemplos acima, os blocos construtores contendo ponte oxamato e oxalato são do tipo divergente, e portanto, frente a íons de metais de transição levam à formação de sistemas estendidos. Para obtenção de sistemas discretos a partir deste tipo de bloco construtor é necessária a utilização de metais protegidos por ligantes de terminação. Ligantes do tipo bis(oxamato) são muito versáteis devido à diversidade de modos de coordenação que podem apresentar, levando em consideração suas formas total e parcialmente desprotonadas (figura I.3).



**Figura 1.3** – Modos de coordenação exibidos por ligantes fenilenobis(oxamato) totalmente e parcialmente desprotonados em relação a um íon metálico (M): **(a)**  $H_4opba$ ; **(b)**  $[Cu(opba)]^{2-}$  bis(bidentado) **(c)**  $[Cu(opba)]^{2-}$  bidentado; **(d)**  $H_2opba^{2-}$  bidentado/bis(monodentado) **(e)**  $H_3opba^-$  monodentado/bidentado **(f)**  $H_2(mpba)^{2-}$  bidentado **(g)**  $H_2(mpba)^{2-}$  monodentado/bidentado.

A figura 1.4 ilustra bem o caráter divergente do grupo oxamato em que diversos sistemas estendidos foram obtidos pela utilização de blocos construtores com ponte do tipo oxamato.<sup>24</sup> No primeiro caso (figura 1.4a), o precursor  $[Cu(pma)_2]^{2-}$  ( $pma = \text{feniloxamato}$ ) reagiu com íons  $Co^{2+}$  levando à formação de uma cadeia linear.<sup>25</sup> Observa-se que a configuração do ligante neste produto é do tipo *trans*. Quando tem-se o precursor  $[M(pma)_3]^{4-}$  ( $M = \text{cátion divalente } 3d$ ) onde o mesmo ligante exibe configuração *cis*, a adição de íons de  $Co^{2+}$  leva à formação de um sistema bidimensional formado por ciclos hexagonais (figura 1.4b).<sup>24</sup> Já para os sistemas com o pré-ligante  $H_4mpba$  ( $mpba = N,N'-1,3\text{-fenilenobis(oxamato)}$ ), este é responsável pela formação de um sistema bidimensional quando o complexo que atua como bloco construtor possui uma configuração do tipo  $[M_2(mpba)_2]^{4-}$  (figura 1.4c).<sup>26</sup> Quando o complexo possui configuração do tipo  $[M_2(mpba)_3]^{8-}$  (figura 1.4d), o sistema formado é tridimensional arranjado com planos hexagonais empilhados.<sup>24, 27</sup>



**Figura I.4** – Representação de estruturas multidimensionais preparadas com ligantes do tipo oxamato. a) Estrutura 1D contendo o ligante pma coordenado de forma trans. b) Estrutura 2D contendo o ligante pma coordenado de forma cis. c) Estrutura 2D contendo o ligante mpba coordenado com configuração  $[M_2(mpba)_2]^{4-}$ . d) Estrutura 3D contendo o ligante mpba coordenado com configuração  $[M_2(mpba)_3]^{8-24}$ . Reproduzido da referência [24].

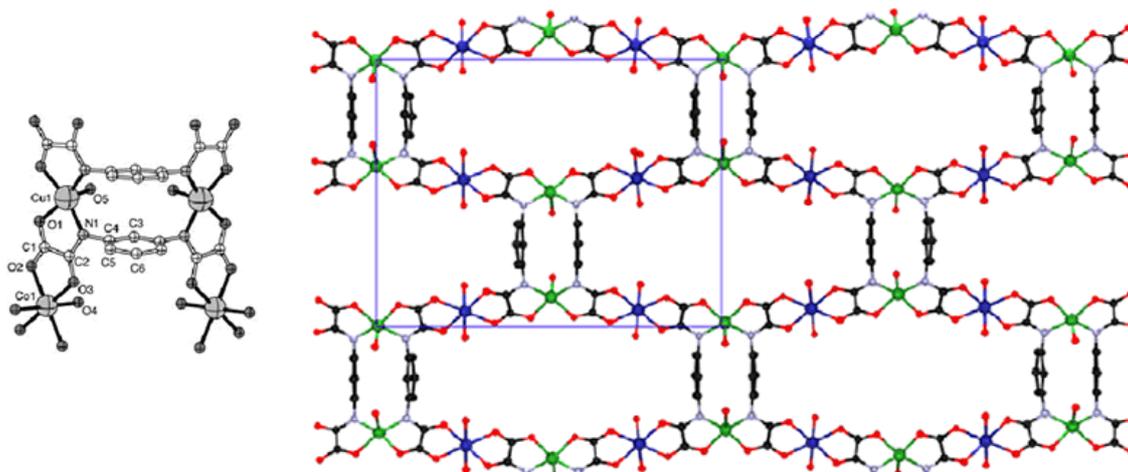
O conceito de dimensionalidade em química metalosupramolecular também pode ser entendido pelos exemplos apresentados na figura I.4. Um sistema que se estende infinitamente em apenas uma direção (o que acontece com as cadeias) é denominado um sistema unidimensional (1D). Quando o sistema se estende em duas (plano) ou três direções são chamados de bidimensional (2D) e tridimensional (3D), respectivamente. Os sistemas discretos, ou seja, que não são polímeros de coordenação, são chamados de clusters ou sistemas zerodimensionais (0D). Sistemas 0D e 1D são considerados sistemas de baixa dimensionalidade.

O comportamento magnético dos sistemas supramoleculares está diretamente relacionado com a estrutura e dimensionalidade que eles apresentam, mas primeiramente precisamos compreender os requisitos para que um composto seja um magneto. O primeiro deles é que haja elétrons desemparelhados e que os spins destes elétrons possam se acoplar pela aplicação de um campo magnético. Para que isso aconteça 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 ser com os spins alinhados em paralelo (ferromagnético) ou

em antiparalelo (antiferromagnético). Quando o acoplamento antiferromagnético leva a uma resultante de spin diferente de zero temos um comportamento ferrimagnético. Em segundo lugar, a resultante de spin após o acoplamento 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 deixamos de aplicar o campo magnético. 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 (ver capítulo II).

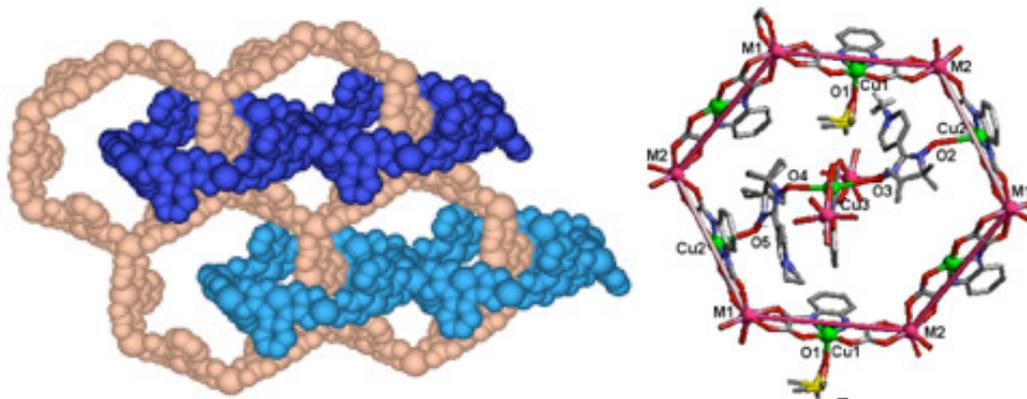
A remanência tem sido largamente observada em sistemas supramoleculares de alta dimensionalidade, pois estes apresentam ordenamento magnético de longo alcance abaixo de uma temperatura crítica ( $T_c$ ). O ordenamento magnético é um fenômeno cooperativo em que o sistema passa de uma fase paramagnética (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, no caso de um ordenamento ferromagnético ou temperatura de Néel, quando antiferromagnético (ver capítulo II). No plano bidimensional do composto  $\text{Co}_2\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  apresentado nas figuras 1.4c e 1.5, os dois anéis aromáticos *meta*-substituídos garantem uma interação ferromagnética entre as cadeias ferrimagnéticas formadas pela ponte oxamato. A interação antiferromagnética entre os planos leva o sistema a um ordenamento antiferromagnético tridimensional de longo alcance a campo nulo com  $T_N$  igual a 8,5K. Porém, quando é aplicado um campo de 1,2 kOe, este é suficiente para superar as fracas interações antiferromagnéticas entre os planos causando uma transição ferromagnética.<sup>24, 26</sup> Este comportamento é conhecido como metamagnetismo, que é caracterizado pela mudança de fase

antiferromagnética para um fase ferromagnética induzido pela aplicação de um determinado valor de campo crítico ( $H_c$ ).



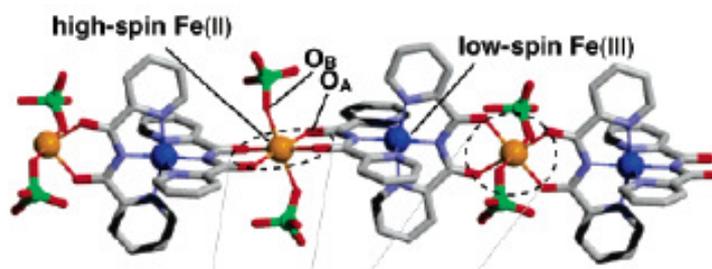
**Figura I.5** - Representação da estrutura cristalina de um plano de  $\text{Co}_2\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . As moléculas de água de hidratação e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Os átomos representados são: ● O, ● Cu, ● Co, ● N, ● C. As linhas azuis representam a célula unitária. Reproduzido da referência [26].

Para o sistema tridimensional  $\text{Li}_2[\text{Mn}_3\text{M}_2(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}$  ou  $\text{Ni}$ ) representado na figura I.4d, os três anéis aromáticos *meta*-substituídos também conferem uma interação ferromagnética entre os planos ferrimagnéticos com ponte oxamato, o que leva a um ordenamento tridimensional de longo alcance com uma  $T_c = 6,5 \text{ K}$  e coercitividade magnética  $H_c = 450 \text{ Oe}$  ( $\text{M} = \text{Ni}$ ) e  $H_c = 1750 \text{ Oe}$  ( $\text{M} = \text{Co}$ ). O campo coercitivo é o valor de campo que é necessário ser aplicado em um magneto para desmagnetização do mesmo. Outro importante exemplo de sistema tridimensional é o composto entrelaçado de fórmula  $[\text{Me-Rad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3] \cdot (\text{dmsO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{Me-Rad} = 2\text{-(4-N-metilpiridino)-4,4,5,5-tetrametilimidazolio-1-oxil-3-óxido}$  (figura I.6).<sup>13</sup> Ele é formado por planos perpendiculares com formato de colméia de abelhas empilhados e interligados pelo grupo nitronil-nitróxido de  $\text{Me-Rad}^+$ . Este composto entrelaçado apresentou ordenamento magnético abaixo de  $T_C = 22,5 \text{ K}$ .



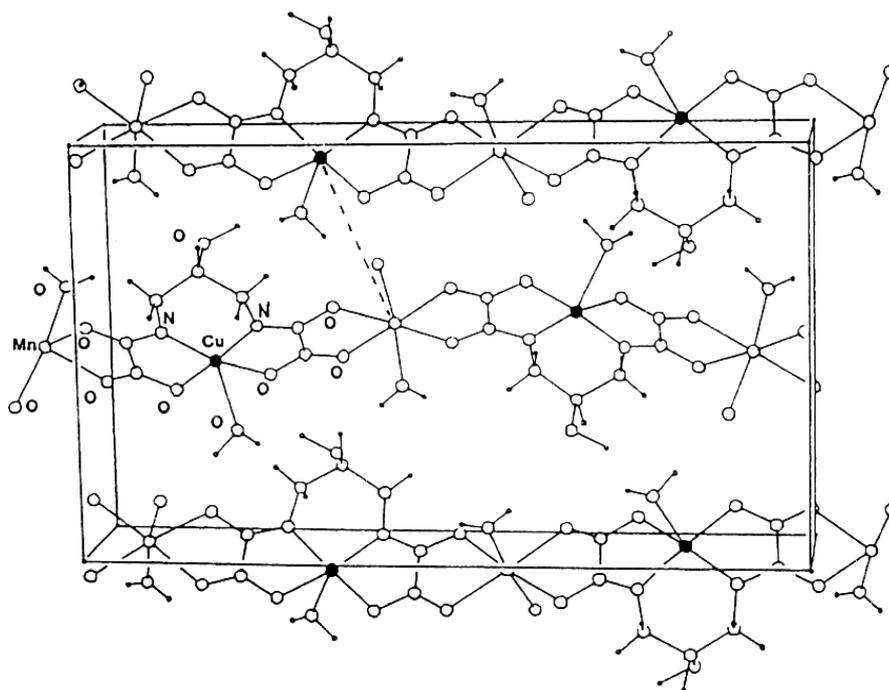
**Figura I.6** - Representação da estrutura cristalina do composto entrelaçado  $[\text{Me-Rad}]_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3] \cdot (\text{dmsO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Reproduzido da referência [13].

O comportamento magnético da cadeia  $[\text{CoCu}(\text{pma})_2]_n$  representada na figura I.4a é caracterizado por interações antiferromagnéticas entre os íons metálicos e apresenta o fenômeno de relaxação lenta da magnetização, neste caso apresentando  $T_B < 3,5$ . A temperatura de bloqueamento,  $T_B$ , é a temperatura abaixo da qual os spins se encontram bloqueados e, portanto, não conseguem acompanhar a variação da direção do campo magnético aplicado (experimentos com campo ac). Este atraso é responsável pela presença de relaxação lenta da magnetização o que caracteriza este composto como um *Single Chain-Magnet* (SCM). Os SCM's têm como característica geral a existência de acoplamento forte entre os spins dentro de uma mesma cadeia e ausência de interações magnéticas intercadeias. Um outro exemplo de SCM é a cadeia  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpca})_2\}]\text{ClO}_4$ , em que bpca = bis(2-piridilcarbonil)-amideto (figura I.7).<sup>28</sup>



**Figura I.7** - Estrutura molecular da cadeia  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpca})_2\}]\text{ClO}_4$ . Os átomos representados são ferro(II) (laranja), ferro(III) (azul), carbono (cinza), cloro (verde), nitrogênio (azul claro) e oxigênio (vermelho). Reproduzido da referência [28].

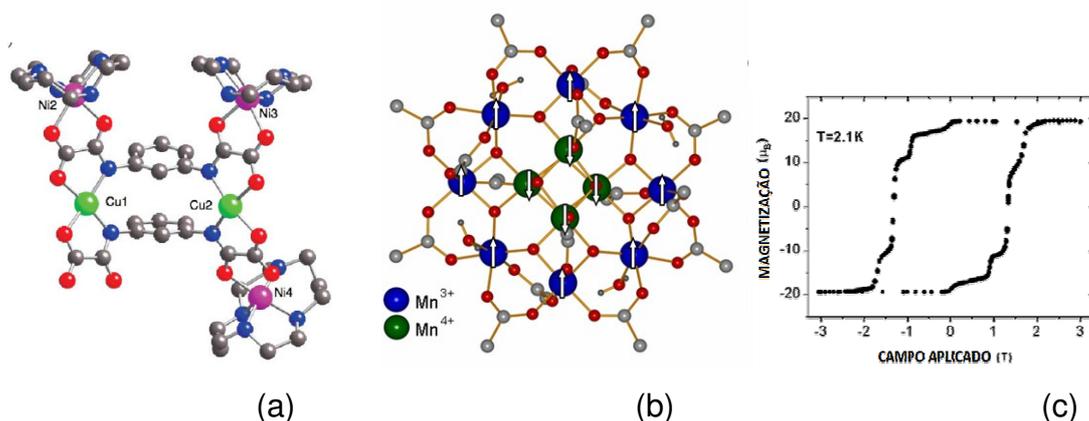
Entretanto, quando as cadeias não são isoladas magneticamente, isto é, ocorrem interações entre as cadeias através de interações não-covalentes por exemplo, o sistema não se comporta como um SCM e magneticamente pode ser considerado um sistema de alta dimensionalidade. Isso é o que acontece com um dos primeiros exemplos de magnetos moleculares, sintetizado na década de 80, a cadeia  $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3$  cuja temperatura crítica,  $T_C$ , é igual a 4,6K (figura I.8).<sup>29, 30</sup> Apesar de ser um sistema que se estende em apenas uma direção (1D), as cadeias bimetalicas não estão isoladas, interagem umas com as outras através de ligação de hidrogênio (grupos OH no ligante), e por causa deste acoplamento existe um ordenamento ferromagnético abaixo de 4,6K. O bloco construtor utilizado neste trabalho foi o  $[\text{Cu}(\text{pbaOH})]^{2-}$  (figura I.2a) em que  $\text{pbaOH} = 2\text{-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato)}$ .



**Figura I.8** – Estrutura cristalina de  $\text{MnCu}(\text{pbaOH})$ . Reproduzido da referência [29].

Como mostrado no início deste capítulo (figura I.1b), quando o objetivo é a obtenção de sistemas discretos a partir de ligantes divergentes como é o caso dos ligantes contendo oxamato, geralmente são utilizados ligantes de terminação coordenados aos íons metálicos para evitar a polimerização dos sistemas. Esta é uma das estratégias utilizadas para a obtenção de sistemas

de baixa dimensionalidade. Um destes exemplos é o cluster de fórmula  $[\text{Ni}(\text{cyclam})][\{\text{Cu}_2(\text{mpba})_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , onde cyclam = 1, 4, 8, 11-tetraazaciclotetradecano (figura I.9)<sup>22</sup> que se encaixa na classe dos SMM (*Single Molecule Magnets*).<sup>31</sup> Este composto pentanuclear exibe relaxação lenta da magnetização com  $T_B < 5,0\text{K}$ . Uma das grandes motivações da busca por SCM's<sup>28, 32-35</sup> e também de *Single Molecule-Magnets* (SMM)<sup>36</sup> é que estes apresentam relaxação lenta da magnetização, superparamagnetismo e importantes efeitos quânticos não evidenciados no universo dos magnetos clássicos.<sup>15</sup> Um dos sistemas discretos mais importantes já sintetizados em magnetismo molecular e primeiro exemplo de SMM foi  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ , chamado de Mn12 por possuir 12 íons de Mn, sendo quatro de  $\text{Mn}^{4+}$  e oito de  $\text{Mn}^{3+}$  (figura I.9)<sup>15</sup>.

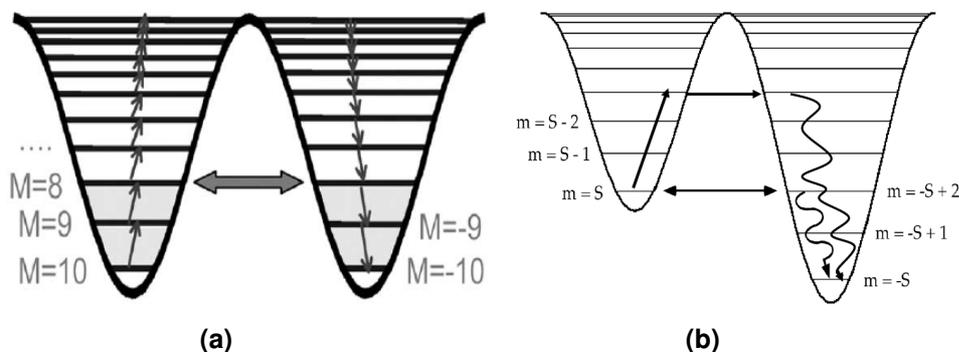


**Figura I.9** – (a) estrutura cristalina simplificada do cluster

$[\text{Ni}(\text{cyclam})][\{\text{Cu}_2(\text{mpba})_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Os átomos representados são cobre(II) (verde), níquel(II) (rosa), nitrogênio (azul), carbono (cinza) e oxigênio (vermelho); (b) estrutura cristalina de  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ . Os átomos representados são manganês(IV) (verde), manganês(III) (azul), carbono (cinza) e oxigênio (vermelho). (c): Curva de histerese de  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ . Reproduzido das referências [22] e [15].

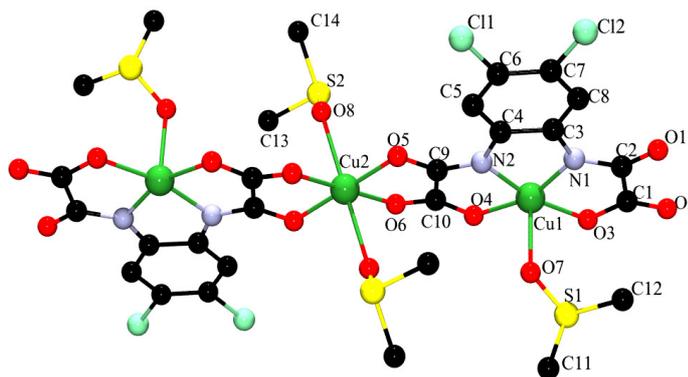
Na figura I.9 podemos observar que a curva de histerese do complexo Mn12 é diferente da encontrada nos magnetos clássicos. Ela possui degraus que são devido ao fenômeno de tunelamento quântico. O Mn12 possui resultante de spin  $S=10$ . Inicialmente, antes da aplicação de campo magnético tem-se que, se  $S=10$ ,  $m$  varia de 10 a -10 (figura I.10a). Os níveis mais populados são os de mais baixa energia, ou seja,  $m = \pm 10$ . A transição de um

spin com  $m = 10$  para  $m = -10$  só acontece por mecanismos térmicos. Quando tem-se a aplicação de um campo magnético em uma dada direção, um dos lados do poço, semelhante a direção do campo aplicado, é favorecido (figura I.10 direita). À medida que o campo varia, os níveis de energia também variam e chega um momento que níveis com valores de “ $m$ ” negativos atingem a mesma energia dos níveis com valores de “ $m$ ” positivos, neste ponto pode ocorrer tunelamento e o spin passa para este nível sem precisar vencer a barreira de energia (figura I.10b).<sup>15</sup> A grande vantagem destes passos é que se aumenta o número de estados de spin, ou seja, se o sistema positivo e negativo pode gerar o sistema binário, muito mais informações podem ser guardadas em um sistema que exibe 20 estados diferentes.



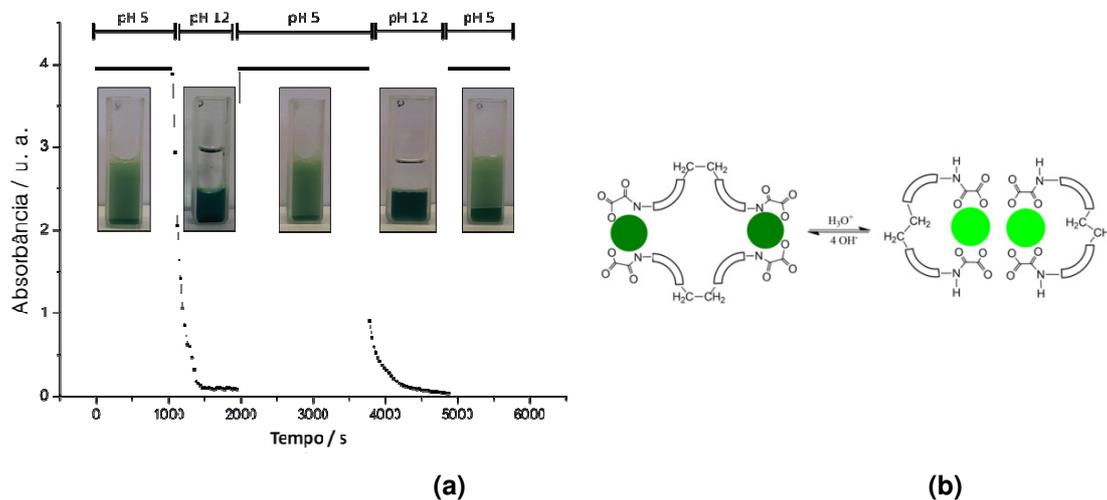
**Figura I.10** – Representação dos poços de energia de um sistema com  $S = 10$  antes (a) e depois da aplicação de campo magnético levando ao tunelamento quântico (b). Reproduzido das referências [4] e [15].

O bloco construtor  $[M^{+x}(\text{opba})]^{x-4}$  (onde  $\text{opba} = N, N' - 1, 2$ -fenilenobis(oxamato) e  $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$ ) também tem sido muito utilizado devido à sua versatilidade para formar sistemas homo- e heteronucleares.<sup>37</sup> A partir de derivados deste precursor foram obtidos sistemas de grande relevância científica. Dentre eles, o primeiro composto trinuclear sintetizado sem a utilização de ligantes de terminação,  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{d-Clopba})\}_2](\text{dmsO})_4$  (figura I.11),<sup>38</sup> obtido no LQMMol. Este composto apresenta quatro sítios de coordenação (ou dois sítios quelantes bidentados) disponíveis para a formação de estruturas maiores e mais complexas. A obtenção de compostos discretos deste tipo abre a possibilidade de se desenvolver uma estratégia nova e promissora na síntese de nanomagnetos moleculares, usando o trinuclear como bloco construtor na estratégia *complexo como ligante*.



**Figura I.11** – Representação da estrutura cristalina do composto trinuclear  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{dClOpba})\}_2](\text{dmsO})_4$ . Reproduzido da referência [38].

Recentemente, tem-se realizado estudos de aplicações de precursores de magnetos moleculares em diferentes áreas. Estudos catalíticos utilizando complexos de oxamato contendo  $\text{Pd}^{\text{II}}$  tem mostrado que estes são catalisadores altamente eficientes, de fácil recuperação e reutilizáveis em vários ciclos sem perdas drásticas.<sup>39</sup> Um trabalho de grande impacto sobre compostos contendo oxamato foi recentemente publicado mostrando a utilização de um complexo de cobre(II) metalacíclico biestável como *switch* para formação reversível de emulsões e oxidação de contaminantes nitrogenados pela simples variação do pH (figura I.12).<sup>40</sup>



**Figura I.12** – (a): esquema mostrando a interconversão dos compostos  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{anti}})_2(\text{EtOH})_2]_2\text{EtOH}$  e  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{gauche}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em solução aquosa ( $\text{L} = \text{N},\text{N}'\text{-}2,2'$ -etilendifenilenois(oxamato) e  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  = cátion tetra-*n*butilamônio). A parte curva representa os anéis aromáticos, enquanto os círculos cinza representam os íons  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . (b): Medidas de espalhamento da radiação visível (480 nm) mostrando a quebra e formação da emulsão água-ciclohexano utilizando-se mudança de pH. Note que no pH = 5 o sistema está emulsionado, enquanto em pH = 12 a emulsão é quebrada. Reproduzido da referência [40]

O uso de complexos contendo oxamato como sensores para a adsorção de gases<sup>41</sup>, adsorção de solventes<sup>42</sup>, além de propriedades fotomagnéticas<sup>43</sup> foi recentemente relatado, ilustram mais alguns exemplos do caráter multifuncional destes compostos.

### ***1.2 Objetivos***

Este trabalho tem como objetivo a utilização de ligantes do tipo bis(oxamato), denominados opba = *ortofenilenobis(oxamato)* e mpba = *metafenilenobis(oxamato)* como “ligantes-ponte” para obtenção de sistemas de baixa dimensionalidade, bem como a caracterização dos mesmos e o estudo de suas propriedades magnéticas. De um modo geral este trabalho visa compreender os fatores supramoleculares que afetam a relação estrutura-propriedade observada. Para o controle de dimensionalidade foram utilizados os ligantes de terminação bipy = 2,2'-bipiridina, bpca = bis(2-piridilcarbonil)-amideto, phen = 1,10-*orto*-fenatrolina, dap = 1,3-diaminopropano e dapOH = 2-hidroxi-1,3 diaminopropano. Este trabalho também visa o estudo dos diferentes modos de coordenação que ligantes do tipo bis(oxamato) podem apresentar em formas parcialmente desprotonadas, e entender como estas mudanças podem interferir nas propriedades magnéticas dos sistemas resultantes.

### ***I.3 Referências Bibliográficas***

1. Hilbert, M.; Lopez, P., *Science* **2011**, *332* (6025), 60-65.
2. Drillon, J. S. M. a. M., *Magnetism: Molecules to Materials I: Models and Experiments*. Wiley-VCH: Federal Republic of Germany, 2002; Vol. 1.
3. Miller, J. S.; Epstein, A. J., *Mrs Bulletin* **2000**, *25* (11), 21-28.
4. Gatteschi, D.; Sessoli, R., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, *272-76*, 1030-1036.
5. Novoa, J. J.; Deumal, M.; Jornet-Somoza, J., *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (6), 3182-3212.
6. Troiani, F.; Affronte, M., *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (6), 3119-3129.
7. Miller, J. S., *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (6), 3266-3296.
8. Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*. Wiley-VCH: Weinheim, 1995.
9. Dul, M. C.; Pardo, E.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Ferrando-Soria, J.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C., *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254* (19-20), 2281-2296.
10. Marinho, M. V.; Yoshida, M. I.; Guedes, K. J.; Krambrock, K.; Bortoluzzi, A. J.; Horner, M.; Machado, F. C.; Teles, W. M., *Inorganic Chemistry* **2004**, *43* (4), 1539-1544.
11. Lehn, J. M., *Chemical Society Reviews* **2007**, *36* (2), 151-160.
12. Pim, W. D. Complexos Dinucleares de Cu(II) Multifuncionais: Síntese, Estruturas Cristalinas, Propriedades Magnéticas e Catalíticas. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
13. Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O., *Science* **1993**, *261* (5120), 447-449.
14. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (15), 6738-6745.
15. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A., *Nature* **1993**, *365* (6442), 141-143.
16. Abdulmalic, M. A.; Aliabadi, A.; Petr, A.; Krupskaya, Y.; Kataev, V.; Buchner, B.; Hahn, T.; Kortus, J.; Ruffer, T., *Dalton Transactions* **2012**, *41* (48), 14657-14670.
17. Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Bergerat, P.; Kahn, O., *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (9), 3866-3874.
18. Souza, G. P.; Konzen, C.; Ardisson, J. D.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Alcantara, A. F. C.; Nunes, W. C.; Macedo, W. A. A.; Knobel, M.; Stumpf, H. O., *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17* (8), 1534-1539.
19. Vaz, M. G. F.; Pedroso, E. F.; Speziali, N. L.; Novak, M. A.; Alcantara, A. F. C.; Stumpf, H. O., *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *326* (1), 65-72.

## Capítulo I – Introdução

---

20. Vaz, M. G. F.; Pinheiro, L. M. M.; Stumpf, H. O.; Alcantara, A. F. C.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Cador, O.; Mathoniere, C.; Kahn, O., *Chemistry-a European Journal* **1999**, 5 (5), 1486-1495.
21. Ottenwaelder, X.; Aukauloo, A.; Journaux, Y.; Carrasco, R.; Cano, J.; Cervera, B.; Castro, I.; Curreli, S.; Munoz, M. C.; Rosello, A. L.; Soto, B.; Ruiz-Garcia, R., *Dalton Transactions* **2005**, (15), 2516-2526.
22. Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Chamoreau, L. M.; Journaux, Y., *Inorganic Chemistry* **2007**, 46 (11), 4504-4514.
23. Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Nunes, W. C.; Julve, M.; Journaux, Y.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, (34), 5685-5693.
24. Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M., *Dalton Transactions* **2008**, (21), 2780-2805.
25. Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M.; Journaux, Y.; Novak, M. A.; Delgado, F. S.; Ruiz-Perez, C., *Chemistry-a European Journal* **2007**, 13 (7), 2054-2066.
26. Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Stumpf, H. O.; Novak, M. A.; Ricard, L.; Ruiz-Garcia, R.; Riviere, E.; Journaux, Y., *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43 (8), 955-958.
27. Pardo, E.; Cangussu, D.; Dul, M.-C.; Lescouezec, R.; Herson, P.; Journaux, Y.; Pedroso, E. F.; Pereira, C. L. M.; Munoz, M. C.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Amoros, P.; Julve, M.; Lloret, F., *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**, 47 (22), 4211-4216.
28. Kajiwara, T.; Nakano, M.; Kaneko, Y.; Takaishi, S.; Ito, T.; Yamashita, M.; Igashira-Kamiyama, A.; Nojiri, H.; Ono, Y.; Kojima, N., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (29), 10150-10151.
29. Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108 (23), 7428-7430.
30. Kahn, O.; Pei, Y.; Verdaguer, M.; Renard, J. P.; Sletten, J., *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110 (3), 782-789.
31. Gatteschi, D.; Sessoli, R., *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42 (3), 268-297.
32. Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Laloti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A., *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, 40 (9), 1760-1763.
33. Brockman, J. T.; Stamatatos, T. C.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G., *Inorganic Chemistry* **2007**, 46 (22), 9160-9171.
34. Kaneko, Y.; Kajiwara, T.; Yamane, H.; Yamashita, M., *Polyhedron* **2007**, 26 (9-11), 2074-2078.
35. Ferbinteanu, M.; Miyasaka, H.; Wernsdorfer, W.; Nakata, K.; Sugiura, K.; Yamashita, M.; Coulon, C.; Clerac, R., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (9), 3090-3099.

## Capítulo I – Introdução

---

36. Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E., *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (38), 15704-15707.
37. Cangussu, D.; Pardo, E.; Dul, M. C.; Lescouezec, R.; Herson, P.; Journaux, Y.; Pedroso, E. F.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Munoz, M. C.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F., *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361* (12-13), 3394-3402.
38. Pedroso, E. F. Magnetos Moleculares contendo Cu(II) Co(II) Mn(II) e ligantes do tipo oxamato. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, **2005**.
39. Fortea-Perez, F. R.; Schlegel, I.; Julve, M.; Armentano, D.; De Munno, G.; Stiriba, S. E., *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *743*, 102-108.
40. 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.
41. Ferrando-Soria, J.; Khajavi, H.; Serra-Crespo, P.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Julve, M.; Lloret, F.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Journaux, Y.; Pardo, E., *Advanced Materials* **2012**, *24* (41), 5625-5629.
42. Ferrando-Soria, J.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Stiriba, S. E.; Vallejo, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Amoros, P.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Journaux, Y.; Pardo, E., *Chemistry-a European Journal* **2012**, *18* (6), 1608-1617.
43. 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.

# Capítulo II

## *Técnicas Experimentais e Considerações Gerais Sobre Magnetismo*

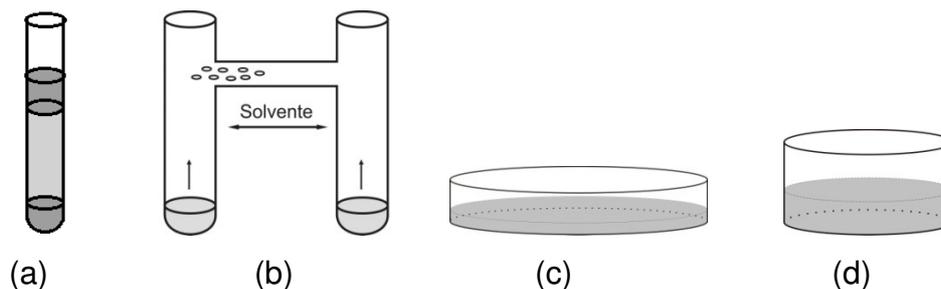
Neste capítulo serão descritas as técnicas utilizadas na obtenção de monocristais, caracterização e estudo das propriedades magnéticas dos compostos sintetizados.

### ***II.1 Técnicas de Cristalização***

A obtenção de monocristais adequados para o experimento de difração de raios X, ou seja, cristais bem formados que possuam tamanho adequado e não possuam geminações e defeitos, é de grande importância para pesquisadores desta área. Através deles é possível determinar a estrutura cristalina dos compostos e as interações intermoleculares existentes.

Para a tentativa de obtenção de monocristais neste trabalho foram utilizadas as técnicas de evaporação lenta e difusão lenta. A técnica de evaporação lenta consiste em dissolver os reagentes em um solvente suficientemente volátil de modo que a evaporação ocorra lentamente, e assim apareçam 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 a forma e as dimensões dos cristalizadores, as concentrações dos reagentes e o solvente utilizado (figura II.1c e d). Também pode-se utilizar solventes pouco voláteis como dmsou ou dmf, já que pela absorção de água da atmosfera pode levar a formação de cristais nos casos em que os produtos sejam pouco solúveis ou insolúveis em água.

Na técnica de difusão lenta, cada reagente é colocado em um braço do tubo em H (figura II.1b) e o solvente é adicionado lentamente para que não ocorra a dissolução imediata dos reagentes. Também podem ser utilizadas soluções concentradas destes últimos ao invés do sólido. Os reagentes difundem lentamente, um em direção ao outro, e a cristalização pode ocorrer no ponto onde eles se encontram.<sup>1</sup> A difusão lenta também pode ser feita em tubos verticais (tubos de ensaio de diferentes diâmetros) utilizando-se solventes de diferentes densidades (figura II.1a). A adição das soluções precisar ser feita de maneira lenta possibilitando a formação de fases distintas.



**Figura II.1** - Exemplos de cristalizadores **(a)** Tubo vertical e **(b)** tubo em H usados na técnica de difusão lenta **(c)** e **(d)** cristalizadores usados na técnica para evaporação lenta de solvente

## **II.2 Técnicas de caracterização**

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise térmica, ponto de fusão, ressonância magnética nuclear de próton e análise elementar, foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As análises de raios X de pó e de monocristal foram realizadas no Departamento de Física da UFMG. As medidas magnéticas foram realizadas no Instituto de Física Gleb Wataghin, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e no Instituto de Ciências Moleculares (ICMol) da Universidad de Valência.

### **II.2.1 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  $\text{cm}^{-1}$  no aparelho Perkin-Elmer FTIR spectrum GX.

### **II.2.2 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 de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em cadinho de alumina.

### **II.2.3 Análise Elementar**

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados usando-se um analisador CHN Perkin-Elmer 2400. Os metais foram dosados por absorção atômica usando-se um espectrômetro modelo Hitachi-Z8200.

### II.2.4 Difração de raios X de pó

A análise de difração de raios X de pó foi realizada no Difratômetro Theta-2Theta do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG (LabCri). Os de difração de raios X de pó simulados foram obtidos a partir do programa Mercury<sup>®</sup> 2.2.

### II.2.5 Difração de raios X em monocristal

A análise de difração de raios X de monocristal foi realizada no Difratômetro Oxford Diffraction GEMINI à 4-círculos dotado com detector CCD com a radiação  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) do Centro de Caracterização Estrutural de Materiais e Moléculas (CCEM&M) da UFMG e atualmente localizado no LabCri. As estruturas foram resolvidas utilizando-se os programas *SIR92* e *SHELX-97* e as figuras foram feitas utilizando os programas Mercury<sup>®</sup> 2.2, Ortep 3 e Dimond 3.0. Mais detalhes sobre a coleta de dados podem ser visualizadas nos próprios capítulos e anexos.

### II.2.6 – Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro da Quantum Design<sup>®</sup>, modelo MPMS-XL7, equipado com sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*).

As amostras foram acondicionadas em cápsulas de gelatina, e essas, por sua vez foram colocadas dentro de um pequeno tubo de plástico. Os dados foram interpretados utilizando-se as massas molares obtidas a partir das análises químicas. As medidas de magnetização em função da temperatura sofreram correção da cápsula e correção diamagnética utilizando-se tabelas de Pascal.<sup>2-4</sup>

## II.3 Aspectos Gerais do Magnetismo

### II.3.1 Definições e curva do produto suscetibilidade por temperatura ( $\chi T$ ) versus temperatura.

Sabe-se que algumas substâncias são atraídas por um campo magnético enquanto outras são repelidas por ele. Quando uma substância é colocada em um campo magnético (H), a densidade de linhas de força na substância, ou a indução

magnética ( $B$ ) é dada pelo valor do campo mais a contribuição devido à própria substância como mostra a equação abaixo:<sup>2, 5</sup>

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

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

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

onde  $M$  = magnetização por unidade de volume na substância.

Porém a resposta da substância frente ao campo magnético aplicado geralmente é medida em termos de suscetibilidade magnética ( $\chi$ ), ao invés de magnetização ( $M$ ), e a suscetibilidade é definida como:<sup>2, 4, 5</sup>

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

Deve-se ter em conta que a magnetização  $M$  e o campo magnético  $H$  são quantidades vetoriais, portanto a suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) é um tensor de ordem 2. Entretanto, sempre é possível escolher o sistema de referência de forma que  $\chi$  seja diagonal com os valores principais  $\chi_u$  ( $u = x, y, z$ ). Se a amostra é magneticamente isotrópica, então  $\chi$  torna-se um escalar e a equação II.3 pode ser escrita como:<sup>4, 5</sup>

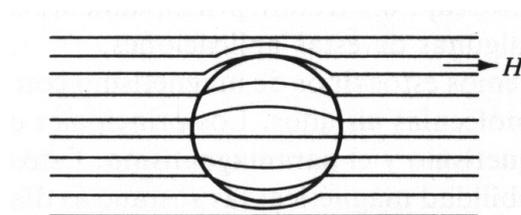
$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{Equação II.4})$$

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

Usando a definição de suscetibilidade, a equação II.2 pode ser escrita como:

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi\chi \quad (\text{Equação II.5})$$

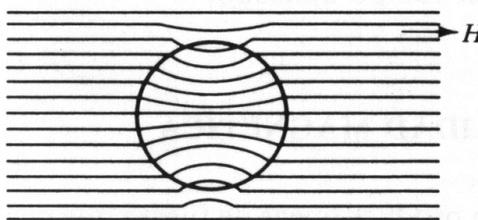
Quando  $B/H < 1$ , significa que  $\chi$  é negativo e ocorre uma redução na densidade das linhas de força (figura II.2). Neste caso a substância é chamada diamagnética. Isto equivale a dizer que a substância produz um fluxo oposto ao campo. Experimentalmente, nos materiais diamagnéticos, os valores de  $\chi$  são da ordem de  $-1 \times 10^{-6}$  e são independentes da temperatura e do campo aplicado.<sup>2</sup>



**Figura II.2** - Material diamagnético em um campo H, onde o círculo representa o material repelindo as linhas de força do campo.

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. A tabela de Pascal contém valores empíricos de suscetibilidade diamagnética para átomos, íons e moléculas e com ela é possível estimar a suscetibilidade diamagnética total do composto desejado.<sup>2-4, 6</sup>

Quando  $B/H > 1$ , significa que  $\chi$  é positivo e ocorre um aumento na densidade das linhas de força (figura II.3). Neste caso a substância é denominada paramagnética. Isto equivale a dizer que a substância produz um fluxo na mesma direção do campo. Experimentalmente, nos materiais paramagnéticos, os valores de  $\chi$  são muito mais altos que nos materiais diamagnéticos ( $1$  a  $100 \times 10^{-6}$ ) e embora seja independente do campo, neste caso  $\chi$  é fortemente dependente da temperatura.<sup>2</sup>



**Figura II.3** - Material paramagnético em um campo  $H$ , onde o círculo representa o material atraindo as linhas de força do campo.

A suscetibilidade total,  $\chi$ , é então a soma algébrica de duas contribuições: a diamagnética ( $\chi_{dia}$ ) e a paramagnética ( $\chi_{para}$ ):

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad (\text{Equação II.6})$$

No final do século XIX, Curie, enquanto investigava o efeito da temperatura nas propriedades magnéticas, encontrou que, para um número de substâncias paramagnéticas,  $\chi$  e  $T$  são inversamente proporcionais:

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \quad (\text{Equação II.7})$$

Esta é a lei de Curie e  $C$  é a constante de Curie. Deve-se resaltar que a suscetibilidade paramagnética é obtida medindo-se a suscetibilidade molar de um composto e subtraindo-se o diamagnetismo dos outros íons ou moléculas do composto. Por questão de simplicidade, a partir daqui, denotaremos suscetibilidade paramagnética ( $\chi_{para}$ ) como  $\chi$ . A lei de Curie é válida quando as interações entre os momentos magnéticos de diferentes átomos não são levadas em consideração. Cálculos teóricos mostraram que a constante de Curie  $C$  para um íon sem contribuição orbital (*spin-only*) depende do número de elétrons desemparelhados e do valor de  $g$  do composto, sendo:

$$C = \frac{N \beta^2 g^2 S(S+1)}{3k} \quad (\text{Equação II.8})$$

onde  $N$  = constante de Avogadro;  $g$  = fator de Landé;  $S$  = spin da espécie considerada;  $k$  = constante de Boltzmann e  $\beta$  = magnéton de Bohr.

Uma maneira de visualizar esta lei é 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.4).

Uma pequena interação entre os spins vizinhos em um material cristalino pode ser aproximada como uma perturbação na equação II.7 e pode ser modelada pela Lei Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{Equação II.9})$$

onde  $\theta$  é a constante de Curie-Weiss.  $\theta = zJ \frac{S(S+1)}{3kT}$ ,  $J$  = parâmetro de interação magnética (constante de acoplamento) e  $z$  = número de portadores de spin.

Quando dois centros paramagnéticos interagem, duas situações podem acontecer. Ou os spins se alinham paralelamente e seus momentos se adicionam, ou se alinham antiparalelamente e seus momentos magnéticos se subtraem. Uma descrição fenomenológica desta interação pode ser obtida a partir do Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck<sup>4</sup>:

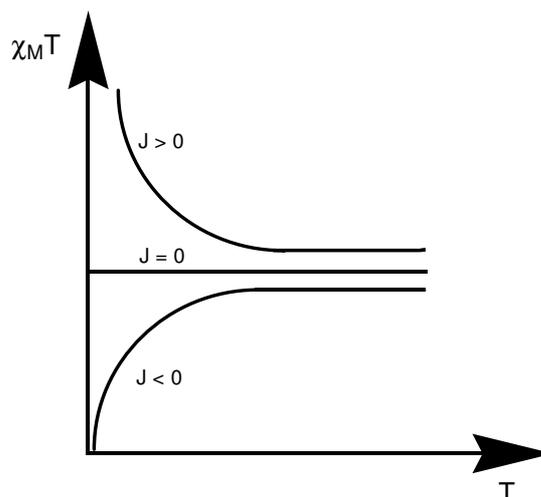
$$\hat{H} = -J \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$$

onde  $S_A$  e  $S_B$  se referem aos spins respectivos de cada centro. 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.4** - Comportamentos possíveis da curva de  $\chi_M T$  versus  $T$ .

Em temperaturas suficientemente elevadas, todos os materiais magnéticos são paramagnetos. Isto ocorre devido ao efeito de  $kT$ , que faz com que as interações entre os *spins* sejam mínimas. Por isso é possível utilizar a equação II.7, a qual considera que todas as espécies estão isoladas, para calcular o valor teórico de  $\chi_M T$ . Substituindo-se os valores das constantes obtém-se a equação *spin-only* simplificada:

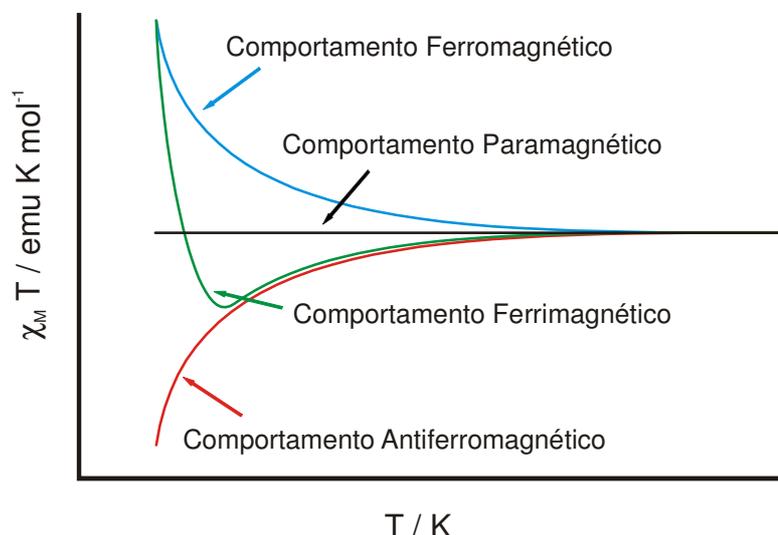
$$\chi_M T = \sum \frac{g^2 S(S+1)}{8} \text{ emu } K \text{ mol}^{-1} \quad (\text{Equação II.10})$$

onde  $g$  é o fator de Landé e  $S$  é o valor do *spin* da espécie. Se fizermos a aproximação  $g = 2$ , a equação acima pode ser simplificada por

$$\chi_M T = \sum \frac{n(n+2)}{8} \text{ emu } K \text{ mol}^{-1}, \text{ em que } n \text{ é o número de elétrons desemparelhados.}$$

Em certos materiais, à medida que a temperatura decresce, os spins se alinham gradualmente até atingirem uma temperatura abaixo da qual ocorre o ordenamento magnético. Esta temperatura é denominada temperatura de Néel ( $T_N$ ), no caso de ordenamento antiferromagnético, e temperatura crítica ou de Curie ( $T_C$ ), no caso de ordenamento ferromagnético (figura II.5). O comportamento ferrimagnético acontece quando há acoplamento antiferromagnético entre spins e a resultante não é nula ( $\uparrow\downarrow\uparrow$ ), o que pode levar a visualização de uma ordem

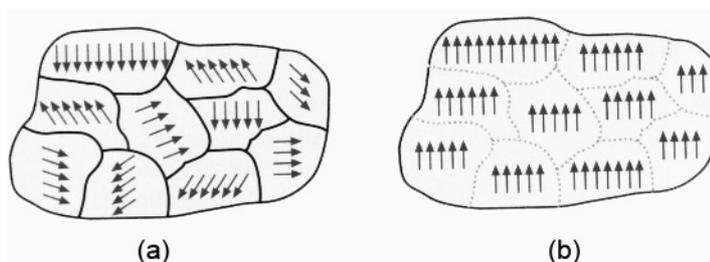
ferromagnética através da interação entre os spins resultantes. O ordenamento magnético é um comportamento cooperativo de longo alcance e só ocorre em redes tridimensionais ou em redes bidimensionais (modelo Ising<sup>\*</sup>).



**Figura II.5** – Esquema de curvas do produto  $\chi_M T$  em função da temperatura, para materiais com comportamento ferro-, ferri- e antiferromagnéticos.

### II.3.2 Curva de primeira magnetização e histerese

As propriedades magnéticas de um material também podem ser estudadas verificando-se como a magnetização varia em função do campo aplicado. Em um material desmagnetizado os domínios estão orientados ao acaso, de forma que seus efeitos se cancelam. Entretanto, os domínios podem ser alinhados pela aplicação de um campo magnético (figura II.6).



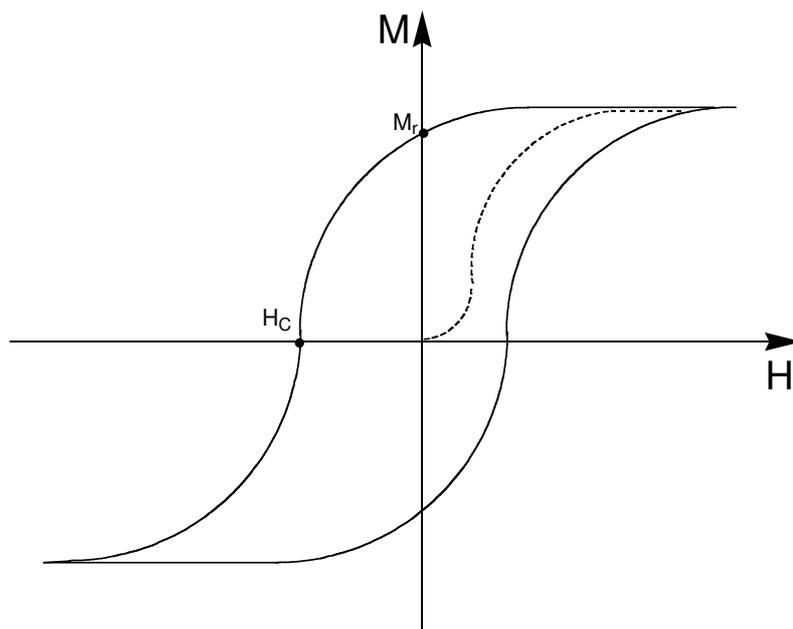
**Figura II.6** – Representação dos domínios magnéticos (a) corpo desmagnetizado cujos domínios estão alinhados ao acaso (b) corpo com domínios alinhados após aplicação de um campo magnético.

<sup>\*</sup> Modelo Ising é um modelo em que o spin tem somente dois estados possíveis: (+) ou (-).

A primeira curva de magnetização é construída submetendo-se um material inicialmente desmagnetizado a um campo  $H$  crescente, a uma temperatura constante abaixo da  $T_C$ , e medindo-se a magnetização. Quando os valores de campo ficam suficientemente altos, a magnetização começa a ficar constante até um valor de saturação,  $M_S$  (figura II.7), que corresponde à situação onde todos os spins da amostra estão alinhados na direção do campo. A magnetização de saturação para várias espécies portadoras de *spin* pode ser calculada através da equação abaixo:<sup>4</sup>

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

A curva de histerese é obtida após a curva de primeira magnetização. Quando o material atinge a saturação, diminui-se o campo aplicado a partir deste valor. O valor da magnetização decresce lentamente até um valor residual em um campo nulo. Este valor de magnetização é chamado de magnetização remanescente,  $M_r$ , onde o material permanece magnetizado sem a aplicação de campo. Isto ocorre porque quando o material foi magnetizado, aconteceram deslocamentos irreversíveis nas paredes dos domínios e rotações dos mesmos. Invertendo o sentido do campo, a magnetização continua a diminuir até que esta se anule para determinado valor de campo, chamado campo coercivo,  $H_c$ . Variando o módulo do campo, o material chega novamente a uma região de saturação. Repetindo o ciclo no sentido inverso obtém-se uma curva fechada que é denominada curva de histerese (figura II.7).<sup>7, 8</sup>



**Figura II.7** – Curva de Histerese: a linha pontilhada é a curva de primeira magnetização e a curva cheia é a curva de histerese.

Remanência e histerese são propriedades características de materiais ferromagnéticos. Quando um magneto possui a curva de histerese larga, significa que é necessário um campo muito alto para desmagnetizá-lo. Este tipo de material é chamado de magneto duro. Já quando o magneto possui uma curva de histerese estreita e é facilmente desmagnetizado é chamado de magneto macio.

## II.4 Referências Bibliográficas

1. Tarján, M. M., *Laboratory Manual on Crystal Growth*. Akadémiai Kiadó: Budapest, 1972.
2. Earnshaw, A., *Introduction to Magnetochemistry*. Academic Press Inc: London, 1968.
3. Carlin, R. L., *Magnetochemistry*. Springer-Verlag: Berlin, 1986.
4. Kahn, O., *Molecular Magnetism*. VCH Publishers: New York, 1993.
5. Oconnor, C. J., *Progress in Inorganic Chemistry* **1982**, 29, 203-283.
6. Bain, G. A.; Berry, J. F., *Journal of Chemical Education* **2008**, 85 (4), 532-536.
7. Rezende, S. M., *A Física dos Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Ed. Universitária da UFPE: Recife, 1996.
8. Ribeiro, G. A. P., *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2000**, 22 (3), 299-305.

# Capítulo III

*Complexos de Cu(II) contendo bpca  
e derivados do opba*

### III.1 Introdução

Neste capítulo descrevemos o estudo de algumas reações que envolvem o precursor bis(2-piridilcarbonil)amidato de cobre(II),  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , o complexo  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  e derivados do opba ( $\text{EtH}_2\text{opba}$  e  $\text{H}_2\text{opba}$ ).

A estabilidade da espécie  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  em solução, juntamente com a fácil substituição das moléculas de água coordenadas por espécies mais básicas, possibilita sua utilização como ácido de Lewis frente a conectores orgânicos ou complexos metálicos para preparação de sistemas homo<sup>1-4</sup> e heteropolimetálicos.<sup>5, 6</sup> O precursor  $[\text{M}(\text{bpca})_x]^{(m-x)+}$  (M = íon metálico da primeira série de transição) tem sido utilizado para obtenção de complexos heterodinucleares,<sup>7</sup> compostos homo- e heterotrínucleares<sup>8-10</sup>, cadeias<sup>11-13</sup> e também planos em forma de colmeia<sup>12, 14</sup>. Alguns destes compostos são exemplos de *single molecule magnets* (SMMs)<sup>7, 10</sup> e *single chain magnets* (SCMs).<sup>15</sup> Considerando as propriedades coordenativas de complexos metálicos contendo oxamato e a notável habilidade desta “ponte” em transmitir interações magnéticas de um íon metálico a outro,<sup>16</sup> neste trabalho é explorada a possibilidade de preparação de sistemas contendo  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  e oxamato (ligantes e precursores). Descrevemos a síntese e caracterização do composto mononuclear  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**), do trinuclear  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\}$  (**2**), do tetranuclear  $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{opba})]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**3**) e da cadeia  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{EtHopba})]\}_n$  (**4**) além da estrutura cristalina dos compostos **1** e **4** e estudo magnético de **2-4**.<sup>17</sup>

### III.2 Parte experimental

#### III.2.1 Síntese do ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$

Para sintetizar o precursor contendo *orto*-fenilenobis(oxamato) (opba), primeiramente foi preciso sintetizar o pré-ligante dietiléster  $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$ , cuja síntese foi feita de acordo com a literatura<sup>18</sup> (rendimento = 60%). O esquema da reação está apresentado na figura III.1 e a caracterização no anexo A.

## Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

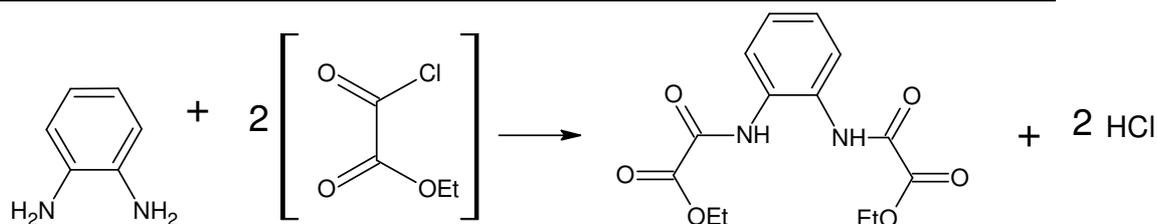


Figura III.1 – Esquema de síntese do pré-ligante  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ .

### III.2.2- Síntese do precursor $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$

A síntese de  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$  foi realizada conforme descrito na literatura<sup>18</sup> (rendimento = 70%). A figura III.2 mostra o esquema desta reação e a caracterização no anexo B.

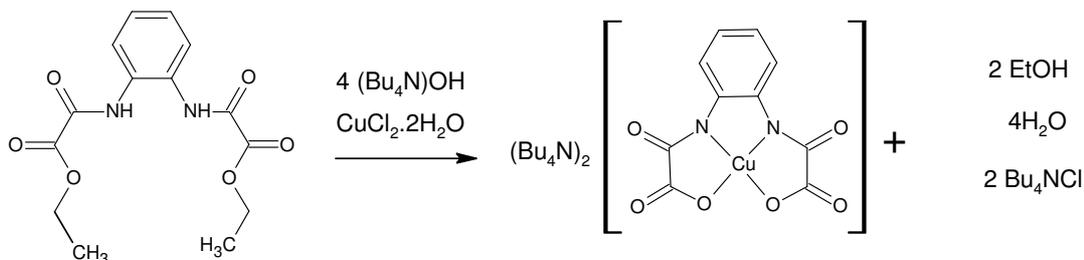


Figura III.2 – Esquema de síntese do bloco construtor  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ .

### III.2.3 – Síntese do precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A síntese de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi feita de acordo com a literatura<sup>19</sup> e está indicada no esquema da figura III.3 e a caracterização no anexo B.

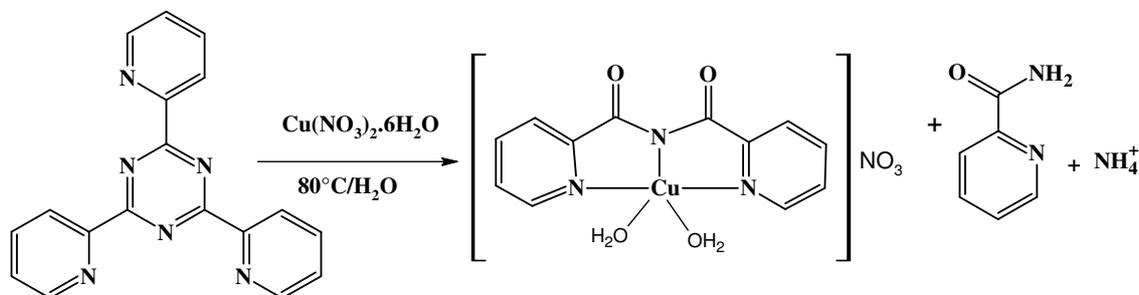


Figura III.3 – Esquema da síntese do complexo de cobre(II),  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

#### III.2.4 – Síntese do precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (composto 1)

Adicionou-se 156,0 mg de 2,4,6-*tris*(2-piridil)-s-triazina (tpyt) (0,49 mmol) à 30 mL de uma solução aquosa quente (70 °C) contendo 534,0 mg de triflato de cobre(II) (1,48 mmol). A solução azul resultante foi deixada sob agitação por 30 minutos, sendo posteriormente filtrada e deixada a temperatura ambiente para evaporação do solvente. Após alguns dias, cristais azuis escuros em forma de cubo foram filtrados, lavados com uma pequena quantidade de água fria e secados ao ar por 1 dia. Rendimento: 162 mg (70%).

#### III.2.4 Síntese de $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\}$ (composto 2)

A uma solução contendo 95,0 mg (0,2 mmol) de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  foi adicionada uma solução contendo 80 mg de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$  (0,1mmol). Precipitou-se um sólido azul que foi secado ao ar. Rendimento: 88 mg (92%). Cristais de  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\}$  foram obtidos por difusão lenta em um tubo H (altura = 10 cm; largura = 4 cm; diâmetro = 1 cm) de soluções aquosas de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (9,5 mg; 0,02 mmol) e  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$  (8 mg; 0,01mmol).

#### III.2.5 – Síntese de $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{opba})]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (composto 3)

A uma suspensão de  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$  (154 mg; 0,5 mmol) em 10 mL da mistura água/etanol (1:9 v/v) foi adicionada 3 mL de uma solução de hidróxido de lítio (24 mg; 1,0 mmol); a mistura permaneceu sob agitação a 60 °C por 5 minutos. Em seguida, 20 mL de uma solução aquosa de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (474 mg; 1,0 mmol) foi adicionada à solução anterior e, após alguns minutos, o sólido policristalino azul que se formou foi filtrado e secado ao ar. Rendimento: 377 mg (89%).

### III.2.6 – Síntese de $\{[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{EtHopba})]\}_n$ (composto 4)

A uma solução aquosa (25 mL) contendo 169 mg (0,4mmol) de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  adicionou-se lentamente uma solução contendo 110 mg (0,4 mmol) de  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$  em 10 mL de acetona P.A.. O sistema permaneceu em agitação por 30 minutos e posteriormente foi colocado em um béquer em bloco aquecedor à 30°C. Após 3 dias, houve a formação de monocristais azuis adequados para o experimento de difração de raios X de monocristais, que foram filtrados e lavados com água e etanol a quente. Rendimento: 77 mg (34%).

## III.3 Resultados e Discussão

### III.3.1 – Caracterização do composto 1

O espectro na região do Infravermelho de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  apresentou bandas características do ligante  $\text{bpca}^-$  (c.f. figura III.4). A atribuição de suas bandas é mostrada na tabela III.1 e a análise elementar na tabela III.2.

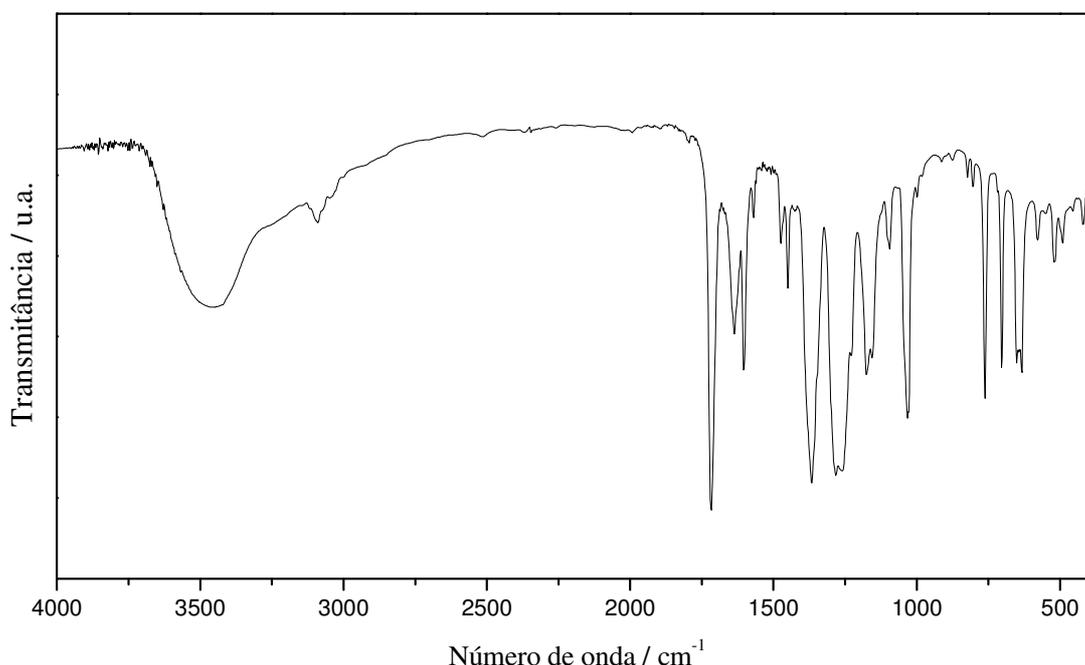


Figura III.4 - Espectro de absorção na região do Infravermelho do composto 1.

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

**Tabela III.1** Atribuição das principais bandas do composto 1 no espectro de IV

<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Atribuições</i>
3435	v(O-H)
1717	v (C=O) (bpca <sup>-</sup> )
1282, 1254	v(S=O)
1032, 1175	v (C-F)
520	δ(S=O)

A razão molar de 3:1 de Cu<sup>II</sup>: tpyt usada nesta síntese evita a formação do complexo [Cu(bpca)(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONH<sub>2</sub>)]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> que é o único produto quando a razão molar usada de Cu<sup>II</sup>: tpyt é 1:1.

**Tabela III.2** – Análise elementar do composto 1

<i>Fórmula determinada</i>		<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>	<i>%Cu</i>
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> CuF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> S	Calc.	32,9	2,5	8,9	13,4
MM = 474,86 g.mol <sup>-1</sup>	Exp.	32,6	2,5	8,7	13,3
	Erro	0,9	0	2,2	0,7

#### ***Estrutura cristalina do composto 1***

Os monocristais de [Cu(bpca)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O foram adequados para o experimento de difração de raios X, e as principais informações sobre as condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizados na tabela III.3 e as adicionais no artigo publicado.<sup>17</sup>

A estrutura deste precursor consiste de unidades mononucleares neutras e moléculas de água de cristalização (figura III.5) que são interligadas por ligações de hidrogênio (que envolvem todas as moléculas de água de cristalização e os átomos de oxigênio dos grupos carbonil) e interações do tipo π-π (entre anéis piridínicos dos ligantes bpca<sup>-</sup>). Estas interações intermoleculares fracas levam à estrutura supramolecular bidimensional que cresce na diagonal do plano ac (figura III.6). A menor distância intermolecular Cu...Cu é 4,6006(4)Å.

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

Cada íon cobre pentacoordenado ( $\text{CuN}_3\text{O}_2$ ) apresenta uma geometria piramidal de base quadrada distorcida, sendo o valor do parâmetro de trigonalidade  $\tau$  igual a 0,2 ( $\tau = 0$  e 1 para pirâmide de base quadrada e bipirâmide trigonal, respectivamente).<sup>20</sup> As posições basais são ocupadas por três átomos de nitrogênio do ligante  $\text{bpca}^-$  e uma molécula de água enquanto a posição apical possui o átomo de oxigênio do grupo sulfonato do triflato.

**Tabela III.3** – Dados cristalográficos e condições de refinamento do composto 1

Fórmula	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{CuF}_3\text{N}_3\text{O}_7\text{S}$
Massa molar/ $\text{g mol}^{-1}$	474,86
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo de espaço	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	14,6006(3)
$b/\text{Å}$	8,0694(2)
$c/\text{Å}$	14,7344(3)
$\beta/^\circ$	98,067(2)
$V/\text{Å}^3$	1718,80(7)
Z	4
$\lambda/\text{Å}$	1,54184
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1,835
T/K	293(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	3,667
Nº. parâmetros	253
Qualidade do ajuste contra $F^2$	1,033
$R^a, wR^b [I > 2\sigma(I)]$	0,037, 0,100
$R^a, wR^b$ (todos dados)	0,042, 0,106
max, e min pico de difração/ $\text{e Å}^{-3}$	0,27, -0,43

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR = [\sum (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2}.$$

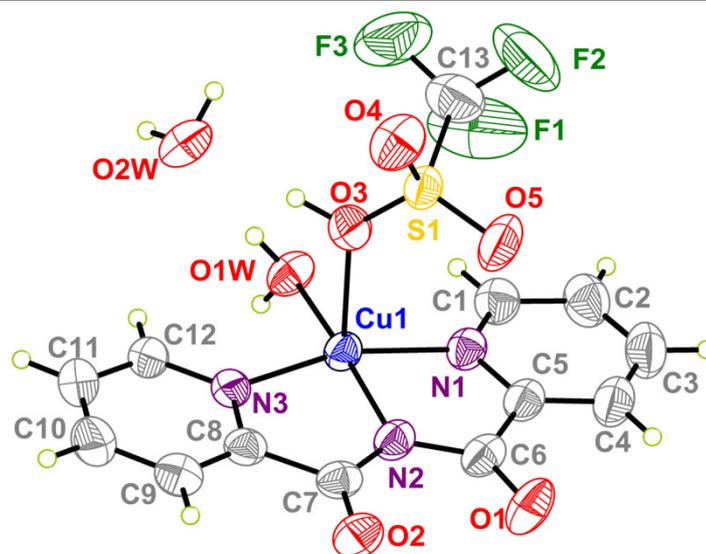


Figura III.5 – Representação da estrutura cristalina do composto 1 com elipsóides termais de 50% de probabilidade.

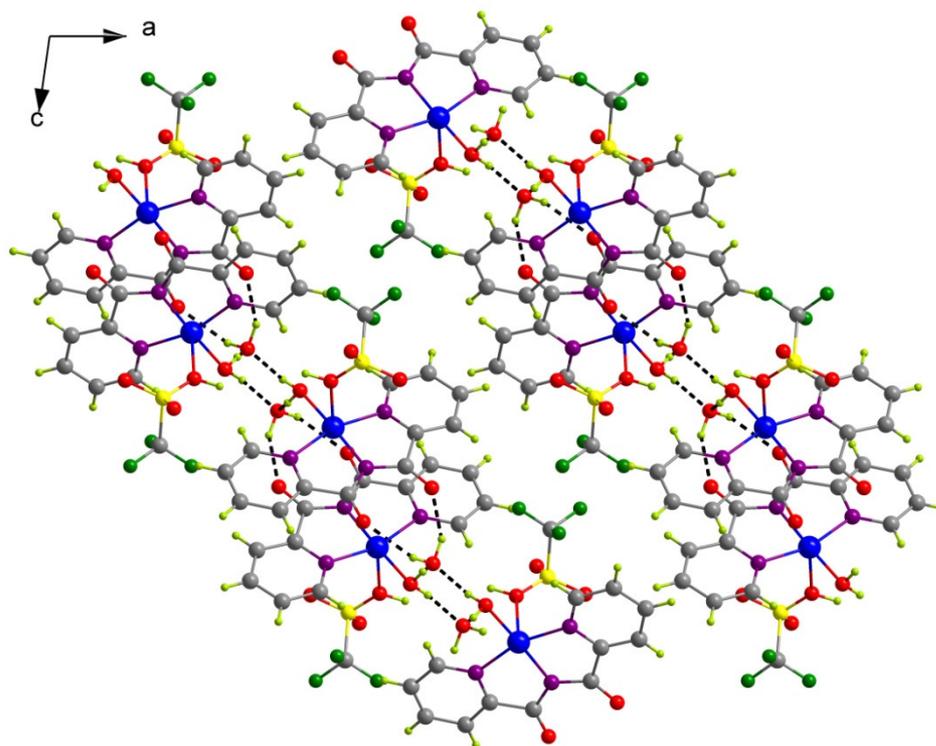


Figura III.6 – Visão da estrutura supramolecular bidimensional do composto 1 no plano ac.

### III.3.2 - Caracterização do composto 2

O composto 2 foi caracterizado por absorção na região do Infravermelho (figura III.7 e tabela III.4), análise elementar (tabela III.5) e difração de raios X de pó.

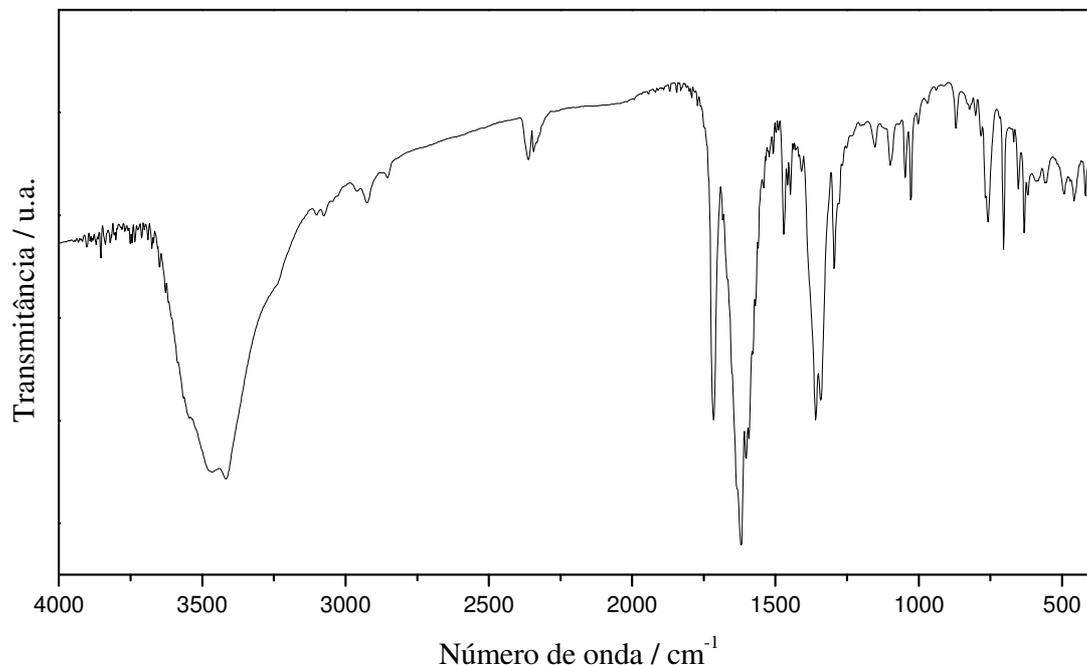


Figura III.7 Espectro de absorção na região do infravermelho do composto 2.

Tabela III.4 – Atribuição das principais bandas do composto 2 no espectro de IV

<b>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuições</b>
3416	$\nu(\text{O-H})$
1716	$\nu(\text{C=O})$ (bpca <sup>-</sup> )
1618	$\nu(\text{C=O})$ (opba)
1471, 1447	$\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C=N})$
1359	$\nu(\text{C-N})$
652, 631	$\delta(\text{C=C})$ e $\delta(\text{C=N})$
418	$\nu(\text{Cu-N})$

O espectro de IV apresentou bandas características tanto do ligante bpca<sup>-</sup> ( $1716 \text{ cm}^{-1}$ , C=O) quanto do ligante opba ( $1618 \text{ cm}^{-1}$ , C=O).

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

Tabela III.5 – Análise elementar do composto 2

<i>Fórmula determinada</i>		%C	%H	%N	%Cu
C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub>	Calc	44,1	2,6	12,1	20,6
MM = 963,27 g.mol <sup>-1</sup>	Exp	43,9	2,5	11,9	20,4
	Erro	0,4	4,0	1,6	1,0

Com o propósito de confirmar a equivalência dos policristais com a estrutura anteriormente descrita na literatura, foi feita a difração de raios X de pó da amostra policristalina, e o difratograma obtido foi comparado com a simulação de raios X de pó do monocristal (figura III.8).

Cristais do composto **2** (figura III.9) já haviam sido descritos na literatura<sup>21</sup> e foram obtidos por decomposição dos precursores [Fe(bpca)Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO e [(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)]]. Porém o produto era impuro e de difícil separação para realização de medidas magnéticas. O produto obtido neste trabalho foi caracterizado como produto único da reação e as análises confirmaram a pureza do mesmo, possibilitando a sua utilização em medidas magnéticas. O composto **2** consiste de uma espécie trinuclear neutra com uma molécula de água coordenada ao íon de cobre(II) central e uma molécula de água de cristalização.

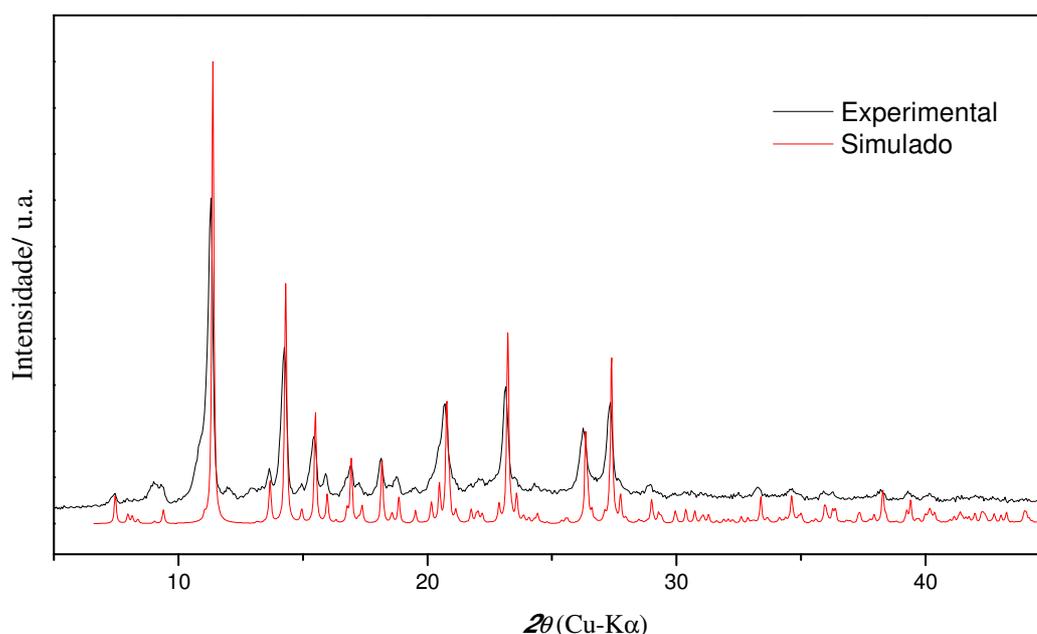


Figura III.8 – Comparação do difratograma de {[Cu(bpca)]<sub>2</sub>[Cu(opba)(H<sub>2</sub>O)]}.H<sub>2</sub>O (preto) com simulação do raios X de pó do monocristal (vermelho).

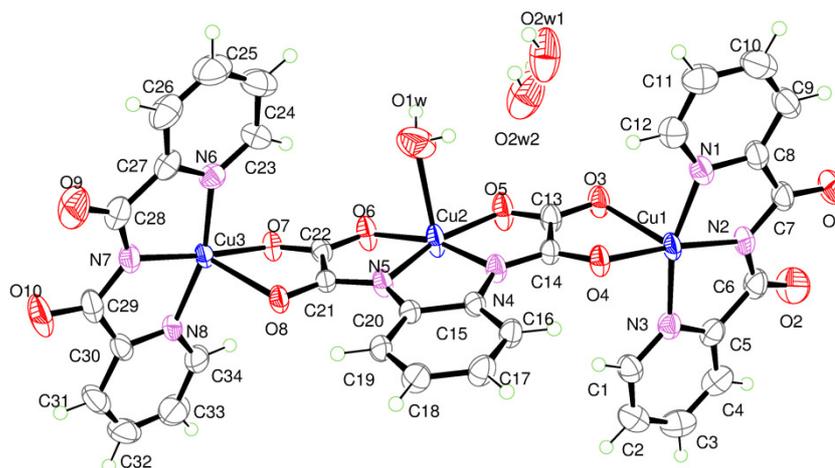


Figura III.9- Representação da estrutura cristalina do composto **2** com elipsóides térmicos de 50% de probabilidade.

### Estudo das propriedades magnéticas do composto **2**

A dependência térmica do produto  $\chi_M T$  para **2** foi medida sob um campo aplicado de 2 kOe e é mostrada na figura III.10, onde  $\chi_M$  é a suscetibilidade molar para três íons cobre(II). A correção diamagnética utilizando-se as constantes de Pascal<sup>22, 23</sup> foi de  $-3,59 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (anexo C).

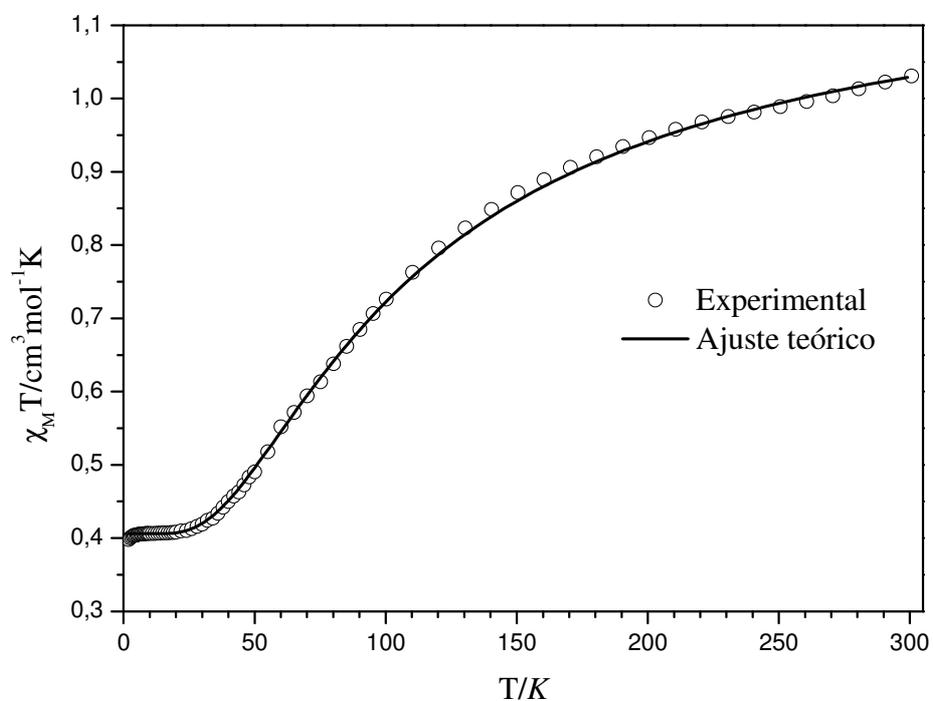


Figura III.10 – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura para o composto **2**, em um campo de 2 kOe.

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

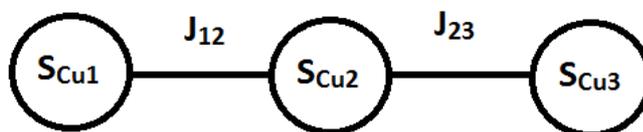
A temperatura ambiente é esperado que as interações magnéticas entre os íons metálicos sejam desprezíveis devido ao alto valor de  $kT$ , ou seja, os spins dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  do composto trinuclear estão isolados. Usando-se a equação *spin-only* (equação II.10), considerando  $g = 2,09$  e  $S = 1/2$  para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\chi_{\text{MT}} = 0,409 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Assim, para o complexo trinuclear  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  o valor esperado de  $\chi_{\text{MT total}}$  é  $3 \times 0,409 = 1,23 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  a temperatura ambiente. Observa-se que o valor experimental de  $1,03 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  está um pouco abaixo do valor calculado pela equação *spin-only*, indicando que nesta temperatura o acoplamento entre os spins não pode ser desprezado.

Com o abaixamento da temperatura, observa-se um decréscimo dos valores de  $\chi_{\text{MT}}$  o que evidencia a existência de interações antiferromagnéticas entre os centros metálicos. Quando o sistema é resfriado, os spins dos três cobres se acoplam antiparalelamente ( $\uparrow\downarrow\uparrow$ ), logo temos um elétron desemparelhado como resultante. Na faixa de temperatura de 20-6,0 K observa-se um *plateau* em  $0,409 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , valor que é esperado para o estado duplete de um spin com  $g = 2,09$ . Após o *plateau*, os valores de  $\chi_{\text{MT}}$  não diminuem rapidamente em direção a zero, indicando que unidades do trinuclear estão praticamente isoladas magneticamente.

O Hamiltoniano de spin apropriado para descrever as propriedades magnéticas da unidade trinuclear de cobre(II) é dado pela equação:

$$H = - J_{12} \mathbf{S}_{\text{Cu1}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Cu2}} - J_{23} \mathbf{S}_{\text{Cu2}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Cu3}}$$

Em que  $J_{12}$  e  $J_{23}$  indicam o acoplamento entre os íons de cobre central e os periféricos como mostra o esquema abaixo.



A expressão para a suscetibilidade magnética deduzida deste Hamiltoniano é dada pela equação:

$$\chi_{\text{M}} = (Ng^2\beta^2/4KT) [A/B]$$

Com,

$$A = \{1 + \exp[-J/kT] + 10 \exp[J/2kT]\}$$

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

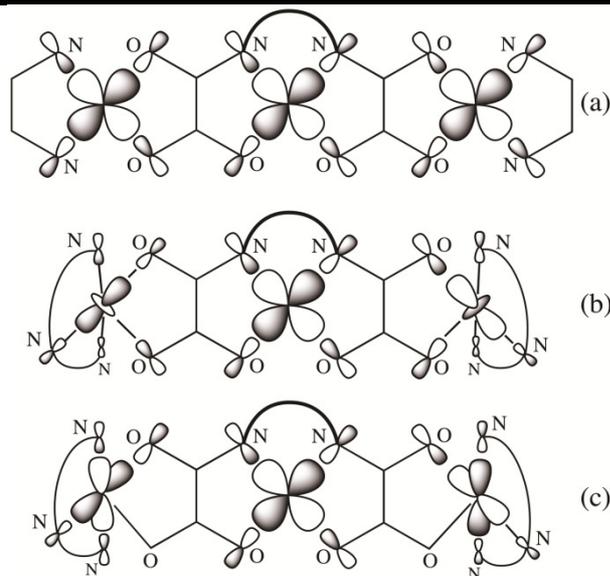
e,

$$B = \{1 + \exp[-J/kT] + 2 \exp[J/2kT]\}$$

Onde  $g$  é o fator de Landé para três íons cobre(II) e foi assumido que  $J_{12}=J_{23}=J$ . Os dados calculados concordaram bem com os dados experimentais e deles foram obtidos os parâmetros  $J = -65,8(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,08(1) \text{ cm}^{-1}$  e  $R = 2,1 \times 10^{-5}$  (sendo  $R$  definido como  $\sum_i [(\chi_{MT})_{\text{obs}}(i) - (\chi_{MT})_{\text{calc}}(i)]^2 / \sum_i [(\chi_{MT})_{\text{obs}}(i)]^2$ ).

Dois famílias de complexos trinucleares de cobre com ponte oxamato são conhecidas e têm sido caracterizadas estrutural e magneticamente: uma contendo diaminas bidentadas como ligante de terminação e a outra contendo triaminas tridentadas como ligante bloqueante. Ambas as famílias apresentam acoplamento antiferromagnético intramolecular, mas este acoplamento é mais forte na família das diaminas (valores de  $-J = 330-380 \text{ cm}^{-1}$ ) do que das triaminas (valores de  $-J = 84-196 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>24-27</sup> O tipo de orbital que interage magneticamente (que é o orbital que descreve o elétron desemparelhado em cada íon de cobre(II)) e sua orientação relativa explica estas situações extremas. No caso em que a amina bidentada atua como ligante de terminação, os íons de cobre periféricos estão envolvidos em uma geometria piramidal de base quadrada. Neste caso os orbitais magnéticos envolvidos são do tipo  $d_{x^2-y^2}$  e eles estão localizados no plano basal (ver figura III.11a). A boa sobreposição  $\sigma$  no plano entre os orbitais magnéticos periféricos e o central através dos “braços” OCN e OCO das duas pontes oxamato é responsável pelo forte acoplamento antiferromagnético observado. Em relação à segunda família, o orbital magnético de cada íon cobre(II) periférico pode ser descrito por orbitais do tipo  $d_z^2$  (figura III.11b) ou  $d_{x^2-y^2}$  (figura III.11c) ou por uma situação intermediária. Nos dois casos a sobreposição é reduzida, pois não é frontal e sim lateral, o que explica a diminuição do acoplamento antiferromagnético. A situação do composto trinuclear em questão,  $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , corresponde ao representado na figura III.11c com valor de acoplamento magnético observado ( $J = -65,8 \text{ cm}^{-1}$ ) que está próximo do valor mais baixo descrito para esta família ( $J = -84 \text{ cm}^{-1}$ ) para o composto  $\{[\text{Cu}(\text{terpy})]_2\text{Cu}(\text{pba})\}(\text{ClO}_4)_2$  (terpy = 2,2':6',2''-terpiridina;  $\text{H}_4\text{pba} = N,N'.1,3$ -propilenobis(ácido oxâmico)).<sup>24</sup>

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba



**Figura III.11** – Representação da orientação relativa dos orbitais magnéticos para pontes do tipo oxamato

A curva de magnetização em função do campo aplicado a 4 K de  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  é mostrada na figura III.12. A magnetização de saturação esperada é calculada pela equação II.11. Considerando-se  $g = 2$ ,  $S = 1/2$  para os três íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  com acoplamento antiferromagnético, a magnetização de saturação teórica para o composto **2** é  $M_S = 1N\beta$ . 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. Considerando que após o *plateau*, na curva  $\chi_M T \times T$ , não há um decréscimo do valor, ou seja, não há interação entre as unidades, é possível que o composto se comporte como um paramagneto. Seria necessário aplicar um campo com valores superiores ao utilizado para que seja observada a saturação da magnetização.

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

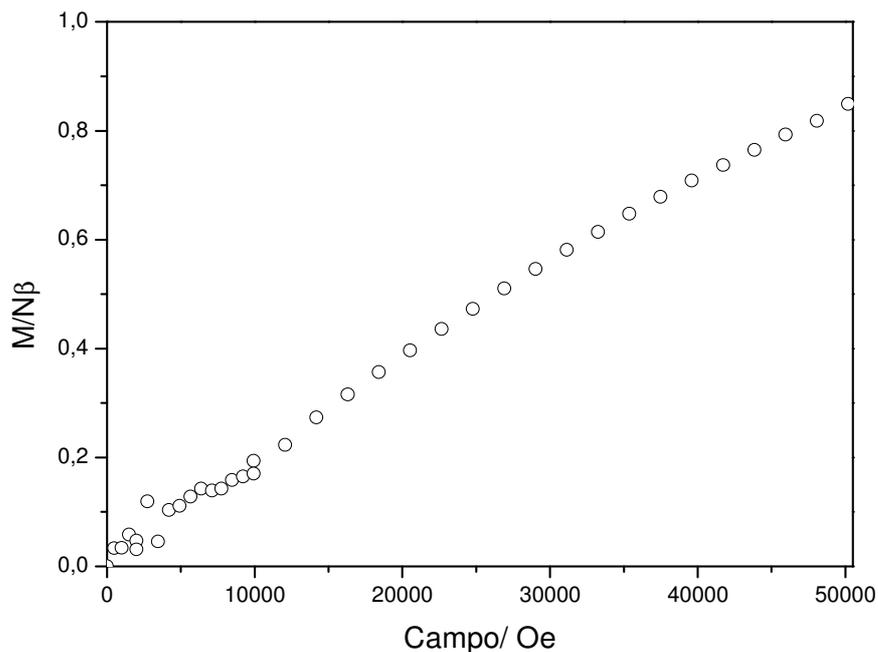


Figura III.12 – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 4K para o composto 2.

#### III.3.3 – Caracterização do composto 3

O composto 3 foi caracterizado por absorção na região do infravermelho (figura III.13 e tabela III.6) e análise elementar (tabela III.7).

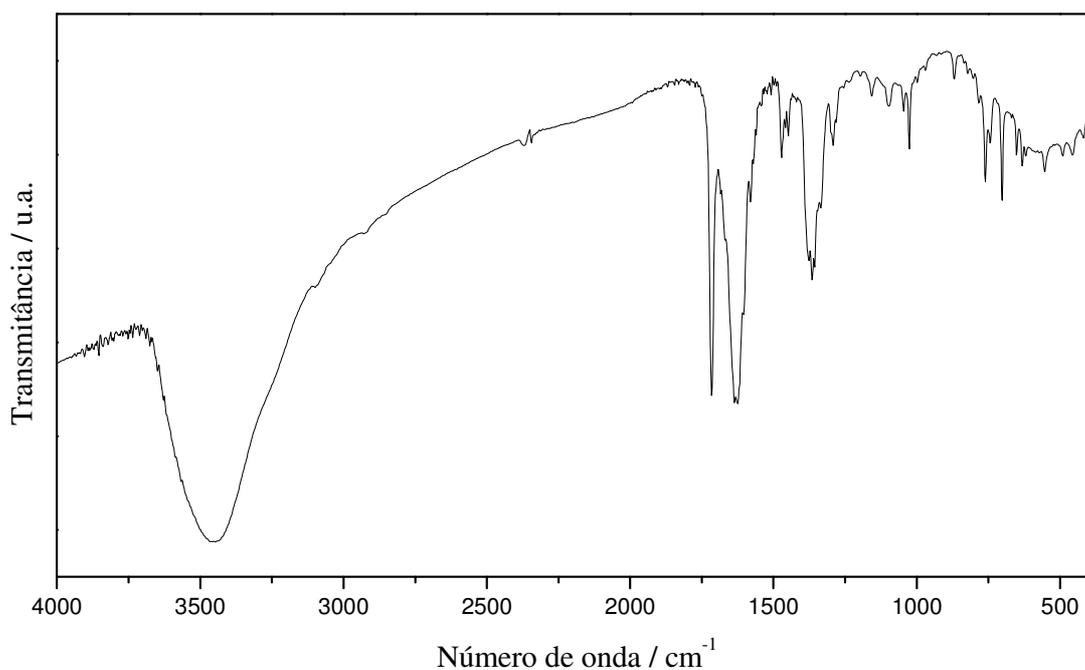


Figura III.13 Espectro de absorção na região do Infravermelho do composto 3

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

**Tabela III.6** – Atribuição das principais bandas de **3** no espectro de IV

<b>Número de onda (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuições</b>
3450	v(O-H)
1714	v(C=O) (bpca <sup>-</sup> )
1670, 1636, 1623	v(C=O) (opba)
1580, 1472, 1447	v(C=C) e v(C=N)
1365	v(C-N)
700, 760	δ(C-H) anel aromático e piridínico

**Tabela III.7** – Análise elementar de  $[Cu_2(bpca)_2(opba)]_2 \cdot 3H_2O$

<b>Fórmula determinada</b>		<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%Cu</b>
$C_{68}H_{56}Cu_4N_{16}O_{26}$	Calc	46,2	3,2	12,7	14,4
MM = 1713,4 g.mol <sup>-1</sup>	Exp	46,0	3,1	12,4	14,1
	Erro	0,4	3,2	2,3	2,0

Cristais do composto **3** (figura III.14) já haviam sido obtidos por decomposição dos precursores  $[[Cu(bpca)(H_2O)_2]NO_3$  e  $Me_4N[Mn(opba)(H_2O)_2]$ .<sup>21</sup> Porém o produto era impuro e de difícil separação para realização de medidas magnéticas. No entanto, o composto **3** foi obtido como único produto pela rota de síntese descrita neste capítulo. As caracterizações realizadas confirmaram a pureza do mesmo, possibilitando a sua utilização em medidas magnéticas.

A estrutura cristalina de **3** consiste de unidades tetranucleares neutras centrosimétricas e seis moléculas de água de cristalização. O ligante desprotonado  $H_2opba^{2-}$  atua como ponte e apresenta modo de coordenação bidentado frente aos grupos  $[Cu(bpca)]^+$  das extremidades e bis(monodentado) frente aos grupos  $[Cu(bpca)]^+$  internos.

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

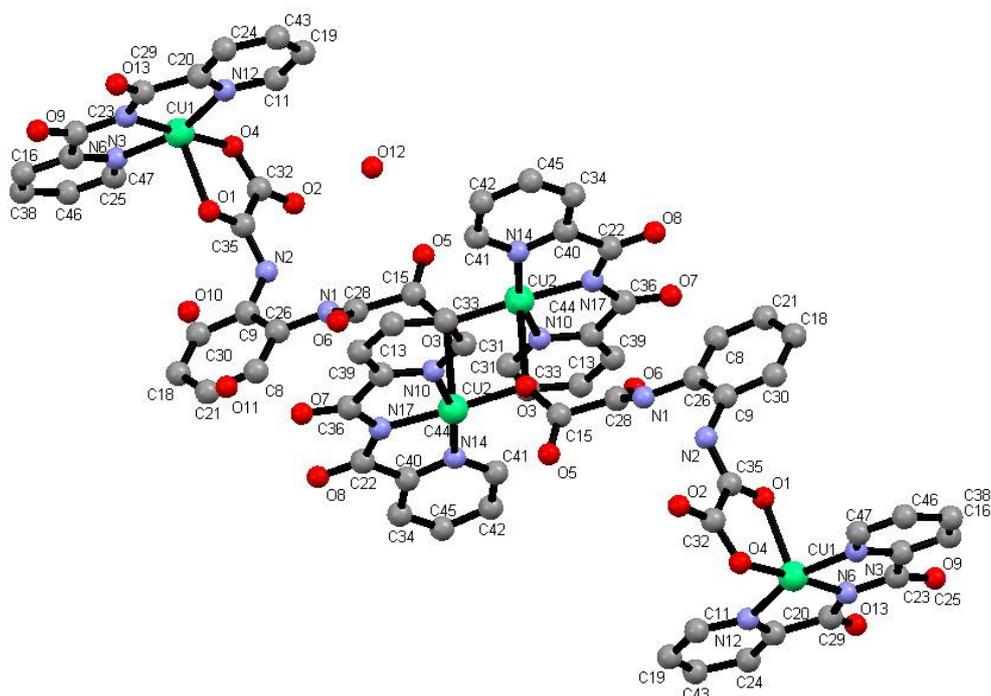
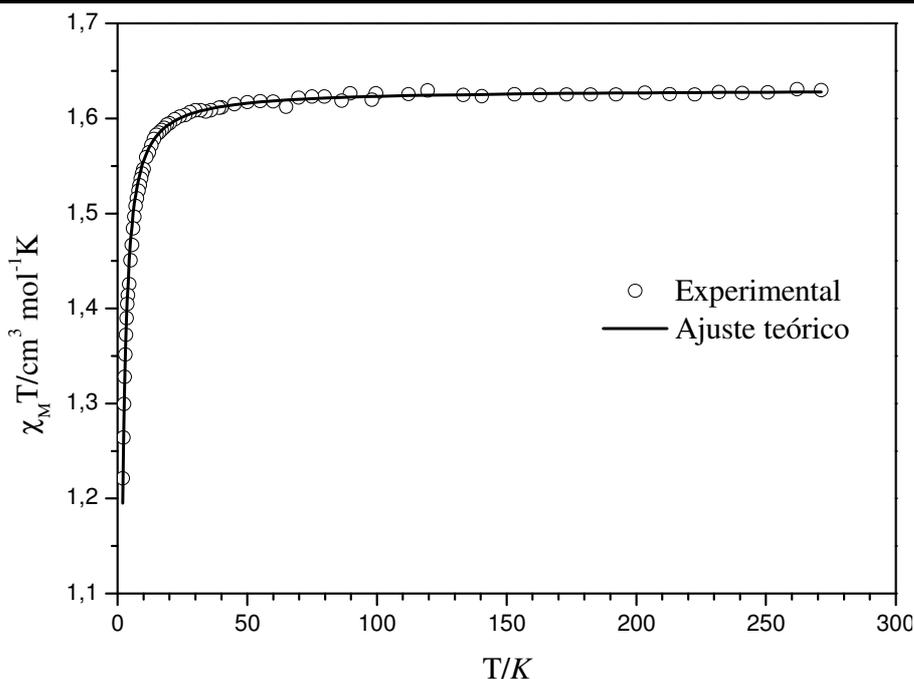


Figura III.14 – Representação da estrutura cristalina do composto **3**, onde os átomos de hidrogênio foram omitidos.

#### ***Estudo das propriedades magnéticas do composto 3***

A curva  $\chi_M T$  versus  $T$  de  $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , sendo  $\chi_M$  a suscetibilidade magnética molar por quatro íons de cobre, é mostrada na figura III.15. A correção diamagnética utilizando-se as constantes de Pascal<sup>22, 23</sup> foi de  $-7,28 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (anexo C). A temperatura ambiente  $\chi_M T$  é igual a  $1,63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , valor próximo do esperado para quatro dubletos de spin isolados magneticamente ( $\chi_M T = 1,65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  com  $g_{\text{Cu}} = 2,1$ ). À medida que a temperatura abaixa, este valor permanece constante até 60 K e começa a diminuir suavemente até  $1,22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  em 1,9 K. Este comportamento está de acordo com um fraco acoplamento antiferromagnético entre todos os centros metálicos do composto tetranuclear.

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba



**Figura III.15** – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura para o composto **3**, em um campo de 2 KOe.

Observando-se a estrutura do composto **3** (figura III.14) percebe-se que os íons de cobre periféricos estão praticamente isolados dos íons de cobre centrais devido ao longo caminho através do ligante opba. Por isso, estes dois íons de cobre podem ser tratados como spins isolados. Os dados magnéticos do composto **3** podem ser tratados através da equação abaixo:

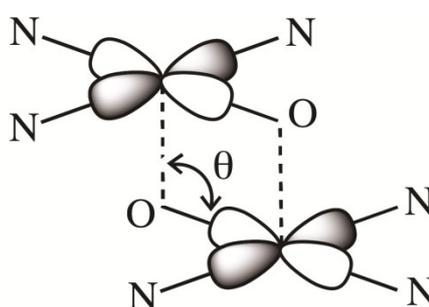
$$\chi_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) [3 + \exp(-J/kT)]^{-1} + N\beta^2 g^2 / 2kT$$

onde o primeiro termo é a expressão Bleaney-Bowers para uma espécie binuclear de cobre acoplada e o segundo termo é a lei de Curie para dois dupletos de spin não acoplados.  $N$ ,  $\beta$ ,  $g$  e  $k$  tem seu significado usual e  $J$  é o acoplamento magnético entre os íons de cobre internos (Cu(1) e Cu(1a)). Um fator de  $g$  comum foi assumido para os dois íons de cobre cristalograficamente independentes (Cu(1) e Cu(2)). Os fatores encontrados no ajuste são:  $J = -2,36(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,08(1)$  e  $R = 1,7 \times 10^{-6}$ .

O fraco acoplamento antiferromagnético intramolecular pode ser entendido por simples 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  $x$

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

e y sendo aproximadamente definidos pelas menores ligações equatoriais. Estes orbitais magnéticos são paralelos um ao outro, e são conectados por uma *via* equatorial-axial pela ponte dupla de oxo-carboxilato (figura III.16). A pobre sobreposição entre eles permite a previsão de um fraco acoplamento antiferromagnético que poderia ser ferromagnético no caso de ortogonalidade accidental. O sinal e a magnitude do acoplamento magnético dependem principalmente do valor do ângulo da ligação do átomo que faz ponte ( $\theta$ ) e da distância de ligação Cu-X estando o Cu no plano e X na posição apical. Esses valores para  $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{opba})]_2$  são  $102,8(7)^\circ$  e  $2,6692(19)\text{\AA}$ , respectivamente.

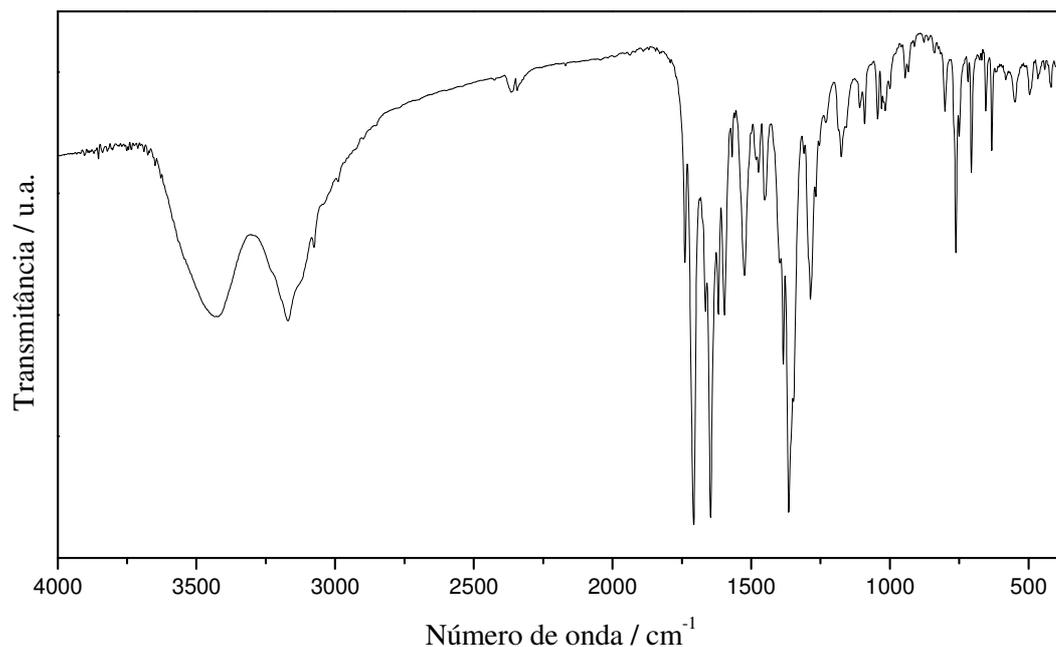


**Figura III.16** – Representação da ponte equatorial-axial através dos orbitais magnéticos paralelos do tipo  $d_x^2-y^2$

#### III.3.4 – Caracterização do composto 4

O espectro de IV do composto **4**, e as atribuições das bandas são mostrados na figura III.17 e tabela III.8, respectivamente. A análise elementar (tabela III.9) está em conformidade com a estrutura cristalina obtida.

**Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba**



**Figura III.17** – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto **4**

**Tabela III.8** – Atribuição das principais bandas do composto **4** no espectro de IV

<b>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuições</b>
3170	$\nu(\text{N-H})$
3075, 3037, 2986	$\nu(\text{C-H})$
1710	$\nu(\text{C=O})$ (bpca)
1645	$\nu(\text{C=O})$ (opba)
1618, 1594, 1519 e 1450	$\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C=N})$
652, 631	$\delta(\text{C=C})$ e $\delta(\text{C=N})$
547, 493	$\nu(\text{Cu-O})$
418	$\nu(\text{Cu-N})$

**Tabela III.9** - Análise elementar do composto **4**

<b>Fórmula determinada</b>		<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%Cu</b>
$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{CuN}_5\text{O}_8$	Calc.	50,7	3,4	12,3	11,2
MM = 568,98 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Exp.	49,7	3,6	11,9	11,7
	Erro	2,0	5,8	3,2	4,4

**Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba**

**Descrição da estrutura cristalina do composto 4**

O experimento de difração de raios X em monocristais do composto **4** foi realizado a 293 K. Informações gerais com respeito à coleta de dados podem ser visualizadas na tabela III.10, e as adicionais no artigo publicado.<sup>17</sup>

A estrutura do composto **4** consiste de cadeias zigue-zague neutras de íons de cobre(II) onde unidades de  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  estão conectadas através do ligante  $\text{EtH}_2\text{opba}^-$  que adota o modo de coordenação bidentado/monodentado.

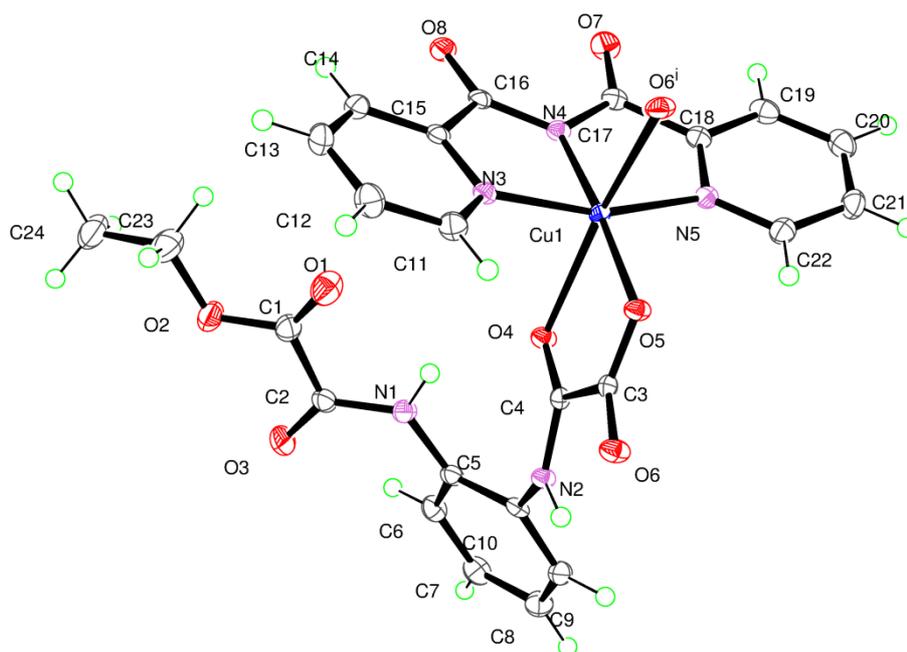
Cada íon de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  cristalograficamente independente está hexacoordenado a três nitrogênios do ligante  $\text{bpca}^-$  (N3, N4, N5), dois oxigênios do ligante  $\text{opba}$  (O4 e O5) e a um oxigênio de outra unidade do ligante  $\text{opba}$  (O6) em uma geometria de octaedro distorcido (figura III.18).

**Tabela III.10** – Dados cristalográficos e condições de refinamento para  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{Et-opba})]\}_n$

Fórmula	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{CuN}_5\text{O}_8$
Massa molar/ $\text{g mol}^{-1}$	568,99
Célula unitária	
a/ Å	13,3406(3)
b/ Å	9,6824(2)
c/ Å	19,1209(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	107,715(2)
$\gamma/^\circ$	90
V/ Å <sup>3</sup>	2352,71(9)
Z	4
$\lambda/\text{Å}$	0,71073
Nº. parâmetros	350
Qualidade do ajuste contra $F^2$	1,04
$R^a, wR^b [I > 2\sigma(I)]$	0,027; 0,068
$R^a, wR^b$ (todos dados)	0,031; 0,071
max, e min pico de difração/e Å <sup>-3</sup>	0,43; -0,42

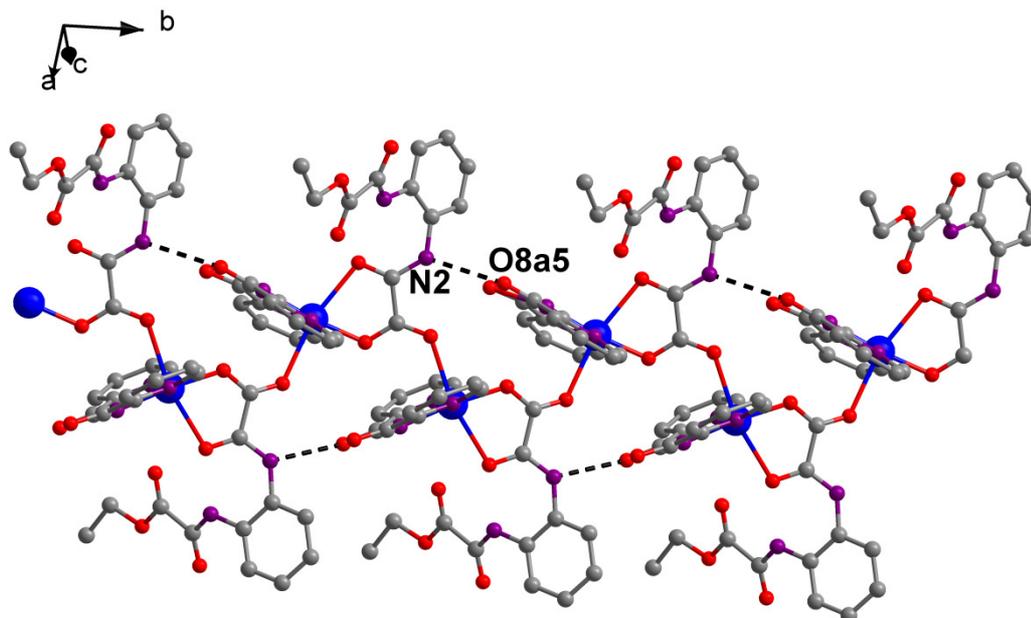
<sup>a</sup> $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ . <sup>b</sup> $wR = [\sum (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2}$ .

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba



**Figura III.18** – Representação da unidade cristalograficamente independente do composto **4** com elipsóides termais de 50% de probabilidade.

Ligações de hidrogênio intra- e intercadeias envolvendo N-H e os átomos de oxigênio dos grupos carbonila dos ligantes opba e bpca<sup>-</sup> são observados (figura III.19), como ilustrado pelas linhas tracejadas.



**Figura III.19** – Visão de um fragmento neutro da cadeia  $\{[Cu(bpca)(Et-opba)]\}_n$  que cresce paralela ao eixo cristalográfico *b* (ligações de hidrogênio são representadas pelas linhas pontilhadas e os átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza)

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

Existem dois tipos de interações do tipo  $\pi \cdots \pi$  que contribuem para estabilizar a estrutura de  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{Et-opba})]\}_n$  levando a uma estrutura supramolecular bidimensional. Uma delas é entre os anéis fenila do grupo  $\text{EtH}_2\text{opba}$  (figura III.20) e outra entre os anéis piridínicos de pares do ligante  $\text{bpca}^-$ .

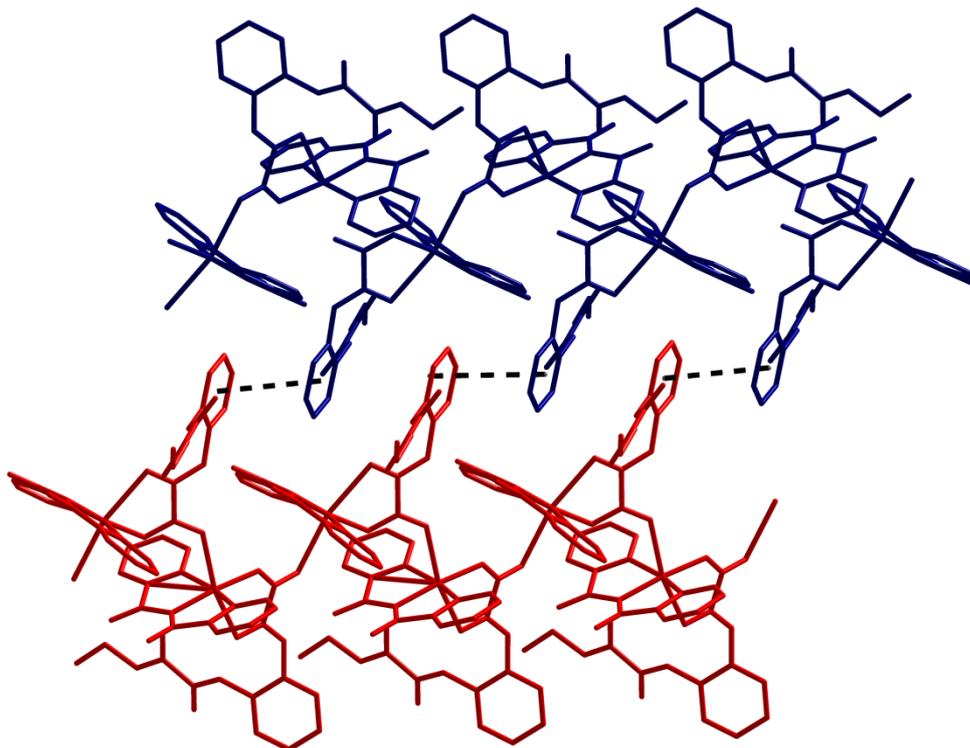
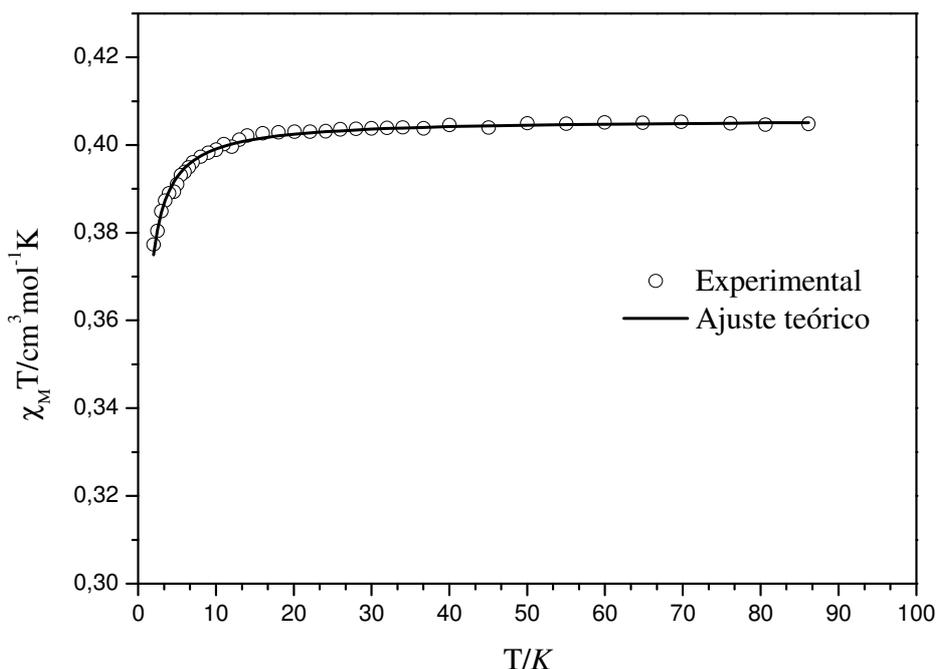


Figura III.20– Visão do empacotamento de 4 mostrando interações entre cadeias do tipo  $\pi$ - $\pi$ .

#### **Estudo das propriedades magnéticas do composto 4**

A curva  $\chi_M T$  versus T de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{Et-opba})]_n$ , sendo  $\chi_M$  a suscetibilidade magnética molar por íon de cobre(II), é mostrada na figura III.21. A correção diamagnética utilizando-se as constantes de Pascal<sup>22, 23</sup> foi de  $-2,40 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (anexo C). A temperatura ambiente  $\chi_M T$  é igual a  $0,405 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , valor esperado para um spin dubleto isolado magneticamente. À medida que a temperatura abaixa, este valor permanece constante até 40 K e começa a diminuir suavemente até  $0,377 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  em 1,9 K. Este comportamento está de acordo com um fraco acoplamento antiferromagnético na cadeia.

**Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba**



**Figura III.21** – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura para o composto  $\{[Cu(bpca)(Et-opba)]\}_n$ , em um campo de 2 KOe.

Tendo em mente que a estrutura de  $\{[Cu(bpca)(Et-opba)]\}_n$  consiste de cadeias zigue-zague de cobre(II) ligados por grupos oxamato monodesprotonados, os dados magnéticos foram analisados através da expressão teórica proposta por Hall<sup>28</sup> para uma cadeia uniforme de spins locais  $S = 1/2$ :

$$\chi_M = (Ng^2\beta^2/KT) [A/B]$$

com,

$$A = 0,25 + 0,14995x + 0,30094x^2$$

e,

$$B = 1 + 1,9862x + 0,68854x^2 + 6,0626x^2$$

Sendo o Hamiltoniano  $H = -J\sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$  e  $x = |J| / kT$ . Esta expressão foi derivada de um resultado numérico de Bonner e Fisher.<sup>29</sup> Os parâmetros obtidos a partir desta equação foram:  $J = -0,17(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,08$  e  $R = 3,2 \times 10^{-5}$ . O acoplamento magnético intracadeias é muito fraco. Observando-se o caminho de transmissão de spin entre os centros metálicos  $[Cu(1)-O(5)-C(3)-O(6)-Cu(1^i)]$  nota-se que a ponte carboxilato exibe uma

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

conformação *anti-syn* (equatorial-axial), que é um tipo de ponte bem conhecido por transmitir interações ferro ou antiferromagnéticas de maneira muito débil.<sup>30</sup>

#### III.4 Conclusão

Neste capítulo foram descritas a síntese e a caracterização de quatro complexos de cobre(II) baseados no desenho racional: um composto mononuclear (**1**) contendo  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ , um trinuclear (**2**) contendo dois blocos construtores  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  e  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ , um tetranuclear (**3**) com unidades de  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  ligadas por pontes  $\text{H}_2\text{opba}^{2-}$  e uma cadeia zigue-zague (**4**) em que as unidades de  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  são conectadas por ligantes  $\text{EtH}_2\text{opba}^-$ . O estudo magnético dos compostos polinucleares (**2-4**) mostrou acoplamento antiferromagnético dependendo do modo de coordenação do opba. Para o composto **2**, onde a unidade  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  atua como um ligante bis(bidentado) frente aos dois fragmentos periféricos de  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ , é observado interação antiferromagnética intramolecular relativamente forte ( $J = -65,8 \text{ cm}^{-1}$ ) levando a estado de spin duplete. O fraco acoplamento antiferromagnético intramolecular no composto **3** ( $J = -2,36 \text{ cm}^{-1}$ ) pode ser entendido por simples considerações sobre a simetria dos orbitais. Os orbitais magnéticos  $d_{x^2-y^2}$  em cada cobre(II) são paralelos e apresentam pouca sobreposição entre eles devido à conexão equatorial-axial através da ponte dupla de oxo-carboxilato do ligante  $\text{H}_2\text{opba}^{2-}$ . É importante ressaltar que além do modo de coordenação bis(monodentado),  $\text{H}_2\text{opba}^{2-}$  atua simultaneamente como ligante bidentado no composto **3**. Este estudo mostrou que o ligante opba é um ligante bastante versátil e que dependendo do seu grau de desprotonação pode atuar em diferentes modos de coordenação, levando à formação de sistemas de diferentes dimensionalidades. As propriedades magnéticas do composto **4** revelaram um comportamento de dubletos de spin isolados (valor de  $\chi_{\text{M}}T$  constante a  $0,405 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) com fraca interação antiferromagnética intracadeias ( $\chi_{\text{M}}T$  diminui suavemente abaixo de  $40\text{K}$ ;  $J = -0,17 \text{ cm}^{-1}$ ) como uma consequência da sobreposição equatorial-axial dos orbitais magnéticos através do ligante oxamato monodesprotonado.

Os ajustes teóricos foram feitos de acordo com a estrutura dos sistemas. Para o composto **2**, utilizou-se uma expressão de  $\chi_{\text{M}}T$  deduzida do

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpca e derivados do opba

---

Hamiltoniano de spin apropriado para descrever propriedades magnéticas de um composto trinuclear de cobre(II). No caso do composto tetranuclear (**3**), utilizou-se uma expressão cujo primeiro termo é a expressão de Bleaney-Bowers para uma espécie dinuclear e o segundo termo a lei de Curie para dois Cu<sup>II</sup> não acoplados, uma vez que os dois íons de Cu<sup>II</sup> das extremidades estavam separados por um ligante muito grande que impossibilitava a transmissão de momento magnético até os íons de Cu<sup>II</sup> centrais. Finalmente, para a cadeia (**4**), utilizou-se uma expressão teórica proposta por Hall<sup>28</sup> para cadeia uniforme de spins locais  $S = 1/2$ .

Como perspectivas, todos os complexos descritos neste capítulo podem ser utilizados como blocos construtores pois apresentam sítios de coordenação livres (principalmente carbonilas dos ligantes bpca e opba).

### **III.5 Referências Bibliográficas**

1. Cangussu, D.; Stumpf, H. O.; Adams, H.; Thomas, J. A.; Lloret, F.; Julve, M., *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358* (7), 2292-2302.
2. Castro, I.; Faus, J.; Julve, M.; Journaux, Y.; Sletten, J., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1991**, (10), 2533-2538.
3. Folgado, J. V.; Escriva, E.; Beltranporter, A.; Beltranporter, D., *Transition Metal Chemistry* **1987**, *12* (4), 306-310.
4. Folgado, J. V.; Coronado, E.; Beltranporter, D.; Burriel, R.; Fuertes, A.; Miravittles, C., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1988**, (12), 3041-3045.
5. Toma, L. M.; Lescouezec, R.; Cangussu, D.; Llusar, R.; Mata, J.; Spey, S.; Thomas, J. A.; Lloret, F.; Julve, M., *Inorganic Chemistry Communications* **2005**, *8* (4), 382-385.
6. Lescouezec, R.; Marinescu, G.; Vaissermann, J.; Lloret, F.; Faus, J.; Andruh, M.; Julve, M., *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *350*, 131-142.
7. Ferbinteanu, M.; Kajiwara, T.; Choi, K. Y.; Nojiri, H.; Nakamoto, A.; Kojima, N.; Cimpoesu, F.; Fujimura, Y.; Takaishi, S.; Yamashita, M., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (28), 9008-9009.
8. Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T., *Inorganic Chemistry* **2002**, *41* (3), 507-512.
9. Kajiwara, T.; Ito, T., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1998**, (20), 3351-3352.
10. Pointillart, F.; Bernot, K.; Sessoli, R.; Gatteschi, D., *Chemistry-a European Journal* **2007**, *13* (5), 1602-1609.
11. Casellas, H.; Costantino, F.; Mandonnet, A.; Caneschi, A.; Gatteschi, D., *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358* (1), 177-185.
12. Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T., *Crystengcomm* **2003**, *5*, 231-237.
13. Madalan, A. M.; Bernot, K.; Pointillart, F.; Andruh, M.; Caneschi, A., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, (35), 5533-5540.
14. Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T., *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39* (17), 3130-3132.
15. Kajiwara, T.; Nakano, M.; Kaneko, Y.; Takaishi, S.; Ito, T.; Yamashita, M.; Igashira-Kamiyama, A.; Nojiri, H.; Ono, Y.; Kojima, N., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (29), 10150-10151.
16. Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M., *Dalton Transactions* **2008**, (21), 2780-2805.
17. Simoes, T. R. G.; Mambrini, R. V.; Reis, D. O.; Marinho, M. V.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Ferrando-Soria, J.; Deniz, M.; Ruiz-Perez, C.; Cangussu, D.; Stumpf, H. O.; Lloret, F.; Julve, M., *Dalton Transactions* **2013**, *42* (16), 5778-5795.
18. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (15), 6738-6745.

### Capítulo III – Complexos de Cu(II) contendo bpc a e derivados do opba

---

19. Lerner, E. I.; Lippard, S. J., *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98* (17), 5397-5398.
20. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Vanrijn, J.; Verschoor, G. C., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1984**, (7), 1349-1356.
21. Mambrini, R. V. Obtenção de Nanossistemas Magnéticos Através de Blocos Construtores com o Ligante Bpca (Bis(2-Piridilcarbonil)-Amideto). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
22. Kahn, O., *Molecular Magnetism*. VCH Publishers: New York, 1993.
23. Bain, G. A.; Berry, J. F., *Journal of Chemical Education* **2008**, *85* (4), 532-536.
24. Costa, R.; Garcia, A.; Ribas, J.; Mallah, T.; Journaux, Y.; Sletten, J.; Solans, X.; Rodriguez, V., *Inorganic Chemistry* **1993**, *32* (17), 3733-3742.
25. Garcia, A.; Costa, R.; Ribas, J., *Inorganica Chimica Acta* **1990**, *168* (2), 249-253.
26. Tercero, J.; Diaz, C.; El Fallah, M. S.; Ribas, J.; Solans, X.; Maestro, M. A.; Mahia, J., *Inorganic Chemistry* **2001**, *40* (13), 3077-3083.
27. Ruffer, T.; Brauer, B.; Powell, A. K.; Hewitt, I.; Salvan, G., *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360* (11), 3475-3483.
28. Hall, J. W. PhD thesis, University of North Carolina, Chapel Hill, 1977.
29. Bonner, J. C.; Fisher, M. E., *Physical Review a-General Physics* **1964**, *135* (3A), A640-&.
30. Rodriguez-Fortea, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E., *Chemistry-a European Journal* **2001**, *7* (3), 627-637.

# Capítulo IV

*Primeiro Plano Bimetálico do tipo*

*Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Cu<sup>II</sup><sub>2</sub> Contendo Ligantes*

*Oxalato e Oxamato*

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

### IV.1 Introdução

Em um trabalho pioneiro, Kahn e colaboradores observaram a magnetização espontânea através da interação entre cadeias ferrimagnéticas lineares de  $Cu^{II}Mn^{II}$  com ponte oxamato.<sup>1</sup> Posteriormente, também foram obtidas outras cadeias lineares, zigue-zague e helicoidal de  $Cu^{II}M^{II}$  (M = Mn e Co) com ponte oxamato que se comportavam como sistemas ferrimagnéticos unidimensionais quase ideais.<sup>2-10</sup> Estudos magneto-estruturais baseados na utilização de  $[Cu(opba)]^{2-}$  como ligante frente a cátions de metais de transição e terras raras tem mostrado a possibilidade de desenhar-se cadeias lineares e zigue-zague, planos com formato de colmeia ou escada e redes tridimensionais com estrutura entrelaçada.<sup>3, 8, 11-13</sup>

Neste trabalho, nós mostramos pela primeira vez como a hidrólise parcial do precursor  $[Cu(opba)]^{2-}$  na presença de acetato de manganês(III) levou à formação do ânion oxalato que agiu como conector das cadeias zigue-zague de  $Mn^{II}Cu^{II}$  com ponte oxamato formando uma estrutura bidimensional em forma de colmeia de fórmula  $(Bu_4N)_2[Mn_2\{Cu(opba)\}_2ox]$  ( $n-Bu_4N^+$  = cátion tetra-*n*-butilamônio e  $ox^{2-}$  = ânion oxalato). Também descrevemos a formação do mesmo plano pela reação direta entre  $[Cu(opba)]^{2-}$ , íons  $Mn^{II}$  e  $(Bu_4N)_2ox$ .

### IV.2 Parte experimental

A síntese do precursor  $(Bu_4N)_2[Cu(opba)_2]$  foi descrita no capítulo III.

#### IV.2.1 Síntese de $(Bu_4N)_2ox$

A uma solução aquosa (12,0 mL) contendo ácido oxálico (630 mg; 5,0 mmol) foram adicionados 6,5 mL de uma solução de  $(Bu_4N)OH$  (40% em água) e o meio reacional permaneceu sob agitação por 30 minutos. O solvente foi removido em evaporador rotatório e o produto recolhido na forma de um óleo amarelo com rendimento praticamente quantitativo.

#### IV.2.2 Síntese de $(Bu_4N)_2[Mn_2\{Cu(opba)\}_2ox]$ (composto 1 - rota 1)

A uma solução contendo 50,0 mg de  $(Bu_4N)_2[Cu(opba)]$  (0,063 mmol) em 2 mL de dmsO foi adicionado 2,0 mL de uma solução de dmsO contendo 3,3 mg (0,012 mmol) de  $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ . A mistura resultante foi mantida sob

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

agitação por 30 minutos e decorrido este tempo foi transferida para um cristalizador. Após uma semana de repouso a temperatura ambiente foram obtidos cristais azuis que foram filtrados, lavados com pequena quantidade de dmso e identificados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, além de outras técnicas de caracterização como sendo a cadeia bimetálica  $[MnCu(opba)(dmso)_3]_n$ , já publicada na literatura por Stumpf e colaboradores.<sup>3</sup> A solução-mãe permaneceu no cristalizador e após três meses foram obtidas pequenas quantidades de monocristais roxos (composto **1**) que foram adequados para a resolução da estrutura através do experimento de difração de raios X.

### IV.2.3 Síntese de $(Bu_4N)_2[Mn_2\{Cu(opba)\}_2ox]$ (composto **1** - rota 2)

Uma solução aquosa (25 mL) de  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (69 mg; 0,282 mmol) foi adicionada a uma mistura de  $(Bu_4N)_2[Cu(opba)]$  (228 mg; 0,286 mmol) e  $(Bu_4N)_2ox$  (150 mg; 0,262 mmol) em 25 mL de dmso sob contínua agitação. A solução resultante foi colocada em um cristalizador e após 1 mês o sólido policristalino foi filtrado, lavado com dmso e secado sob vácuo por 3 horas. Rendimento: 95,7 mg (52%).

## IV.3 Resultados e Discussão

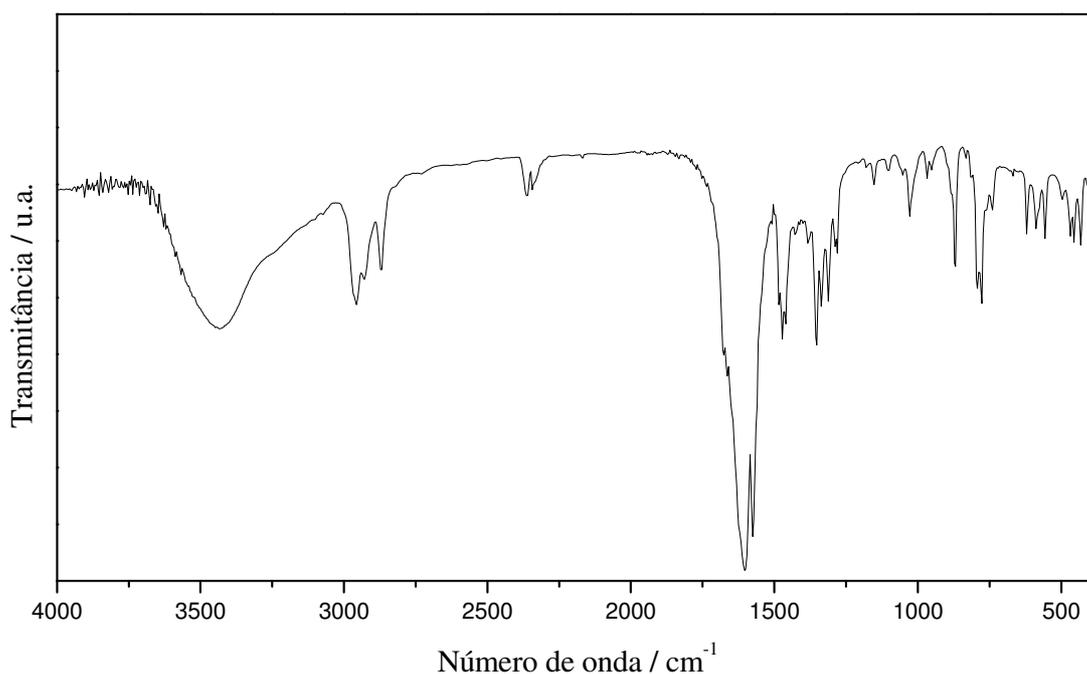
### IV.3.1 Síntese e caracterização do composto **1**

O composto **1** foi sintetizado (rota 1) utilizando o bloco construtor  $[Cu(opba)]^{2-}$  como ligante e íons  $Mn^{III}$  em solução de dmso. A hidrólise parcial dos grupos oxamato do ligante opba que levou à formação do diânion oxalato, juntamente com a redução de  $Mn^{III}$  para  $Mn^{II}$ , permitiu a formação de monocristais do composto **1**. A reação hidrolítica do oxamato (ou oxamidato relacionado) para formação de oxalato já foi observada por diversos autores em estudos magneto-estruturais anteriores em condições ambientes.<sup>14-16</sup> Esse processo hidrolítico levou à obtenção de monocristais do composto **1** com um rendimento muito baixo. A estrutura deste composto foi determinada por difração de raios X de monocristal. Iniciou-se, então, uma busca pela otimização das condições de síntese. Finalmente, o composto **1** foi preparado

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

com um rendimento melhor pela reação direta entre  $(NBu_4)_2[Cu(opba)]$ ,  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  e  $(NBu_4)_2ox$  em uma mistura de solventes água/dmsO (1:1 v/v), de acordo com a rota de síntese 2. O produto obtido foi caracterizado por absorção na região do infravermelho (figura IV.1 e tabela IV.1), análise elementar (tabela IV.2), análise térmica (figura IV.2) e difração de raios X de policristais (figura IV.3).

Observam-se bandas intensas em  $2957$  e  $2918\text{ cm}^{-1}$  no espectro de IV que são atribuídas ao estiramento C-H, evidenciando a presença do cátion  $Bu_4N^+$ . As bandas que mais se destacam no espectro são devido ao estiramento C=O do ânion oxalato e do ligante opba. O conjunto de bandas atribuídas ao oxalato ( $1682$  e  $1662\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{ass}CO$ ;  $1355$  e  $1312\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{sim}C=O$ ;  $794\text{ cm}^{-1}$   $\delta OCO$ ) confirmam sua presença em modo de coordenação bis-bidentado,<sup>17</sup> e as bandas em  $1603$  e  $1623\text{ cm}^{-1}$  evidenciam a presença de  $[Cu(opba)]^{2-}$  coordenado.



**Figura IV.1** – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto 1.

**Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo  $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$  Contendo  
Ligantes Oxalato e Oxamato**

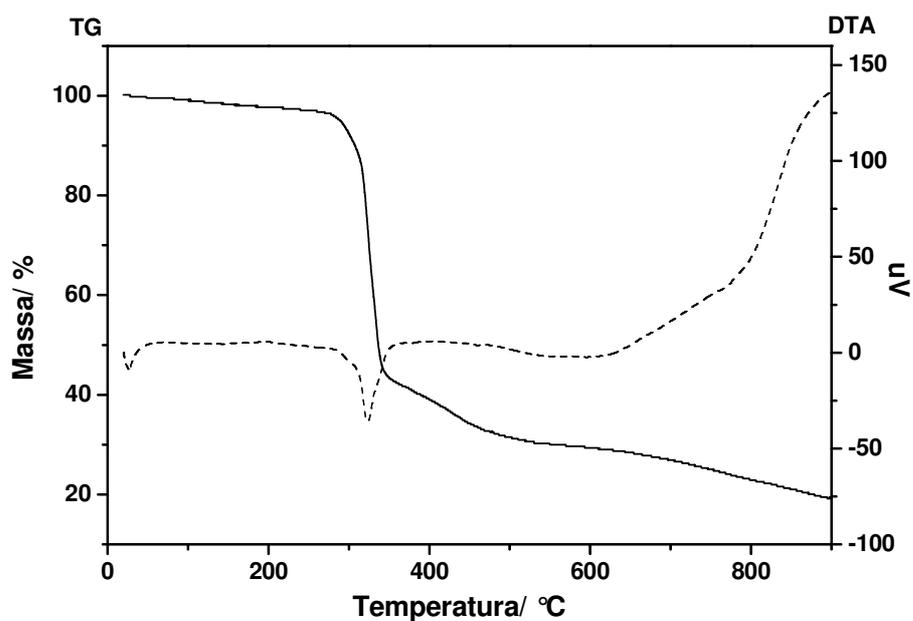
**Tabela IV.1 – Atribuição das bandas do espectro de IV do composto 1.**

<b>Número de onda (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuições</b>
2957, 2918	$\nu(C-H)$
1682, 1662	$\nu_{ass} (C=O) (ox)$
1603, 1623	$\nu (C=O) (opba)$
1576, 1559, 1472	$\nu(C=C)$
1355, 1312	$\nu_{sim} (C=O) (ox)$
794	$\delta(OCO)$
658, 620	$\delta(C=C)$

**Tabela IV.2 – Análise elemental do composto 1**

<b>Fórmula proposta</b>		<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
$C_{27}H_{40}CuMnN_3O_8$	Calc.	49,7	6,2	6,4
MM = 653,1 $g\ mol^{-1}$	Exp.	49,2	6,4	6,6
	Erro	1,0	3,2	3,1

Através de microanálise em microscópio eletrônico obteve-se a relação molar de 1:1 para Cu:Mn.

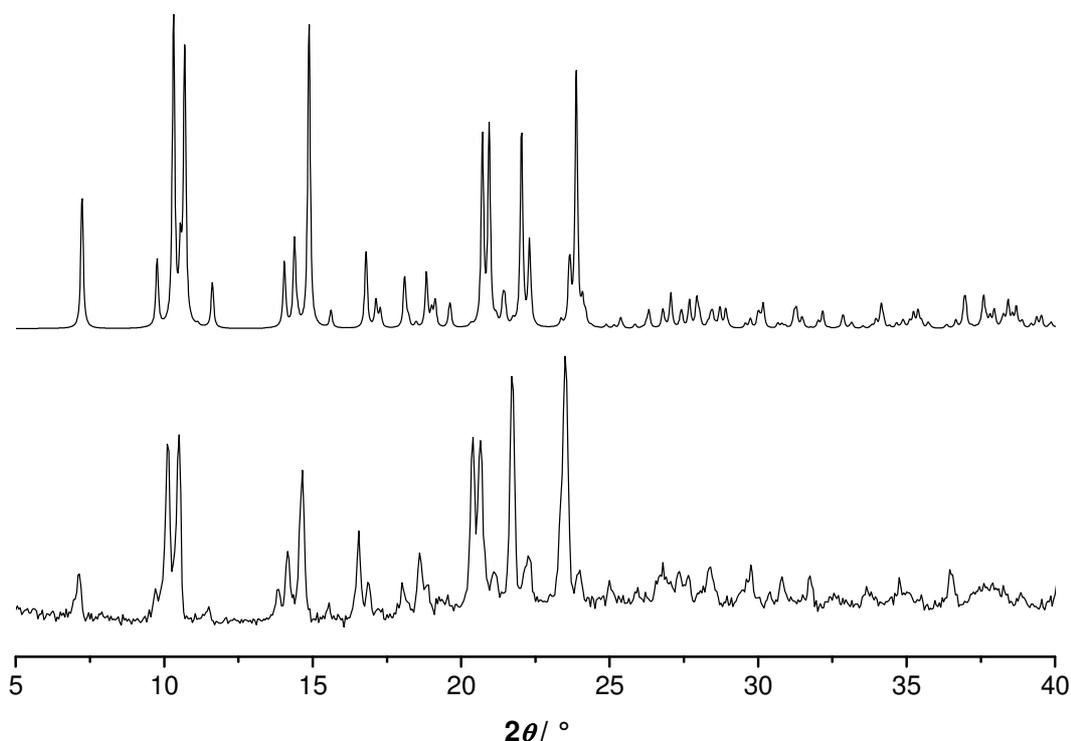


**Figura IV.2 – Curva TG e DTA do composto 1.**

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

Na curva TG de **1**, feita sob atmosfera de  $N_2$ , observa-se a primeira perda de massa na faixa de temperatura de 21 a 364 °C (observado: 56,1%) que pode ser atribuída à saída de um cátion  $Bu_4N^+$ , meio mol de oxalato e um anel fenílico proveniente da decomposição parcial do ligante opba que corresponde à perda de massa de 37,1%, 6,7%, 11,6%, respectivamente (por par de  $Cu^{II}Mn^{II}$ ; calculado: 55,4%). Somente um pico endotérmico é observado na curva DTA a 364 °C, que pode ser atribuído à decomposição térmica do grupo oxamato. Sua decomposição continua na segunda perda entre 364 e 750 °C (observado: 20,9; calculado 21,4 para  $N_2C_4O_4$ ) com um resíduo final de 22,9% que contém essencialmente quantidades equimolares de  $MnO$  e  $CuO$  (calculado: 23,1%).

O composto **1** em sua forma policristalina obtido pela rota de síntese 2 também foi caracterizado por difração de raios X de pó. Para fins de comparação, fez-se uma simulação de raios X de pó a partir dos dados do monocrystal do composto **1** utilizando-se o programa Mercury 2.2<sup>®</sup>. A figura IV.3 mostra uma comparação entre esta simulação e os dados experimentais.



**Figura IV.3** - Comparação do padrão de difração de raios X de policristais do composto **1** (abaixo) e o padrão simulado a partir do monocrystal do composto **1** (em cima).

**Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Cu<sup>II</sup><sub>2</sub> Contendo  
Ligantes Oxalato e Oxamato**

***Estrutura Cristalina do composto 1***

As principais informações sobre condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na tabela IV.3 e informações adicionais no artigo publicado.<sup>18</sup>

**Tabela IV.3** – Dados cristalográficos e condições de refinamento de **1**

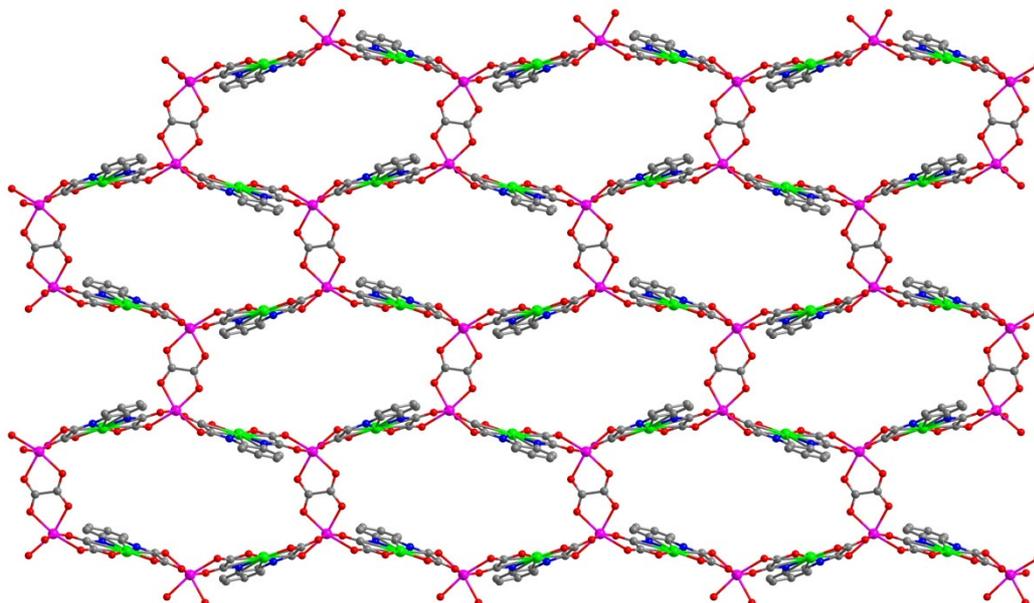
Fórmula	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> CuMnN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Massa molar/ g mol <sup>-1</sup>	653,1
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo de espaço	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
a/Å	9,7093 (8)
b/Å	16,5851 (17)
c/Å	18,1758 (15)
α/°	90,0
β/°	90,500 (7)
γ/°	90,0
V/Å <sup>3</sup>	2926,7 (5)
Z	4
λ/Å	1,54184
ρ/g cm <sup>-3</sup>	1,482
T/K	120(2)
λ/(Cu Kα) /mm <sup>-1</sup>	4,84
Nº. parâmetros	365
Qualidade do ajuste contra F <sup>2</sup>	1,04
R <sup>a</sup> , wR <sup>b</sup> [I > 2σ(I)]	0,046, 0,120
R <sup>a</sup> , wR <sup>b</sup> (todos dados)	0,0639, 0,1197
max, e min pico de difração/e Å <sup>-3</sup>	1,56, -0,40

$${}^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad {}^b wR = [\sum (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2}.$$

A estrutura cristalina do composto **1** consiste de uma rede bidimensional de fórmula [Mn<sub>2</sub>{Cu(opba)}<sub>2</sub>ox]<sub>n</sub><sup>2n-</sup> e cátions de tetra-*n*-butilamônio. A estrutura pode ser visualizada como cadeias zigue-zague heterometálicas de [MnCu(opba)] conectadas por grupos oxalato bis-bidentados levando à formação de uma rede de topologia 6<sup>3</sup>-hcb que é constituída de anéis de

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

$Mn_6Cu_4$  fundidos (figura IV.4). Os decágonos são alongados ao longo do eixo cristalográfico  $a$ . As dimensões de cada anel são de  $20 \times 11 \text{ \AA}$ , definidas como as distâncias entre átomos de Mn opostos em cada ciclo.



**Figura IV.4** – Visão de um fragmento do plano aniônico  $[Mn\{Cu(opba)\}_2ox]^{2n-}$  estendida no plano (101). Os átomos representados são: ● O, ● N, ● C, ● Cu, ● Mn.

O empacotamento cristalino pode ser descrito como camadas aniônicas paralelas exibindo um arranjo ABABA (figura IV.5), intercaladas pelos volumosos cátions  $Bu_4N^+$ . Na figura IV.6 podemos observar a penetração parcial do grupo  $n$ -butil do cátion dentro da camada aniônica. Esta ocupação parcial dos buracos dos ciclos por contraíons no composto **1** pode ser responsável pela ausência de moléculas de solvente na estrutura. Por isso, pode-se inferir que o cátion  $Bu_4N^+$  serviu como *template* para preparação desta rede bidimensional aniônica constituída por pontes oxamato/oxalato.

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

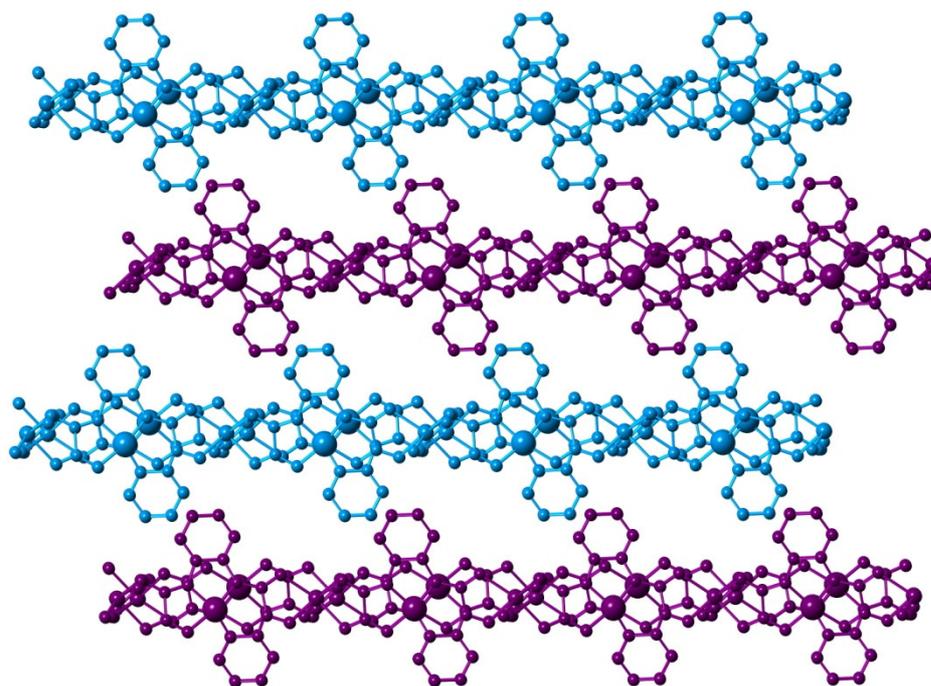


Figura IV.5 – Visão do arranjo ABAB das camadas aniônicas de **1**.

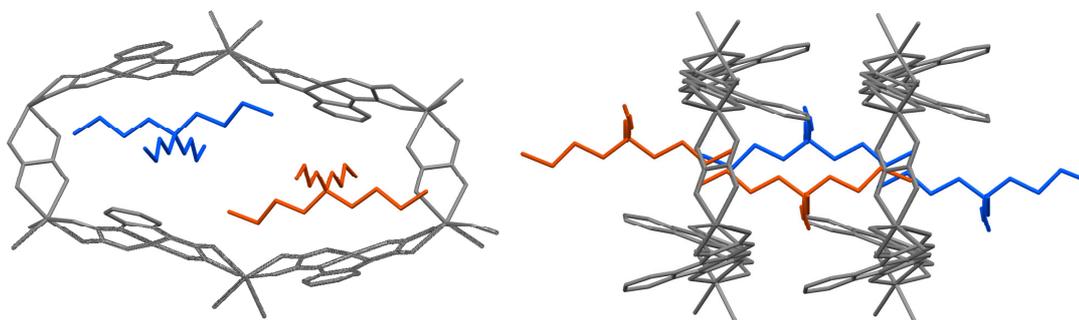


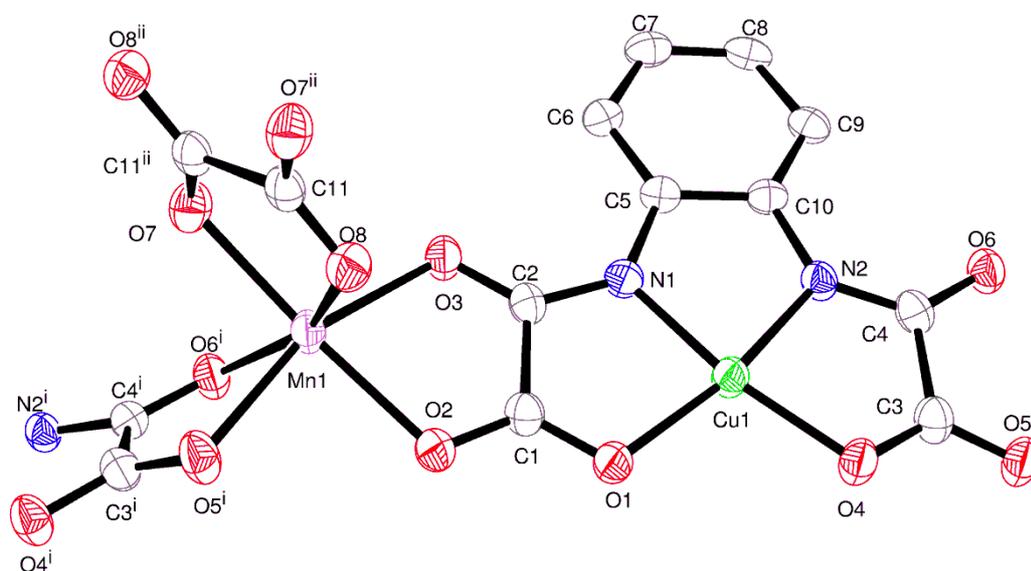
Figura IV.6 - Visão de cima (esquerda) e lateral (direita) das unidades dos decágonos  $Mn_6Cu_4$  do composto **1** mostrando a localização dos cátions de tetrabutilamônio.

A menor distância metal...metal intercadas é  $(Mn(1)\cdots Cu(1)^i)$  9,270(1) Å, valor muito maior que a menor distância metal...metal intracadas [5,389(1), 5,314(1), 5,629(1), e 5,314(1) Å para  $Cu(1)\cdots Mn(1)$ ,  $Mn(1)\cdots Cu(1)^{ii}$ ,  $Mn(1)\cdots Mn(1)^{iii}$ , e  $Cu(1)\cdots Mn(1)^{iv}$ , respectivamente; código de simetria: (i) =  $-1+x, y, z$ ; (ii) =  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ ; (iii) =  $-x+3, -y+1, -z$ ; (iv) =  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ ]. Os ângulos do decágono são definidos pelos ângulos de  $Cu(1)\cdots Mn(1)\cdots Mn(1)^{iii}$ ,  $Cu(1)\cdots Mn(1)\cdots Cu(1)^{ii}$ ,  $Mn(1)\cdots Cu(1)\cdots Mn(1)^{ii}$ , e

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

$Cu(1)ii \cdots Mn(1) \cdots Mn(1)iii$  que são 113,44(1), 147,46(1), 166,80(1), e 96,55(1)°, respectivamente.

Cada íon de cobre(II) apresenta uma geometria quadrática plana distorcida e está coordenado a dois átomos de nitrogênio e dois de oxigênio do grupo opba (figura IV.7). As distâncias Cu-O de 1,933 Å e 1,964 Å são maiores que as distâncias Cu-N que são de 1,907 Å e 1,916 Å, o que está de acordo com outros compostos contendo o ligante opba.<sup>3</sup> Os ângulos em torno do átomo de cobre estão entre 85° e 169°, consistentes com uma geometria quadrática plana bastante distorcida para os valores ideais de 90° e 180°. O íon cobre(II) está deslocado de apenas 0,0259(14) Å acima do plano basal.



**Figura IV.7** – Representação da estrutura cristalina de **1** mostrando a vizinhança dos metais com numeração nos átomos (elipsoides com 50% de probabilidade e átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza).

Cada átomo de  $Mn^{II}$  está coordenado a seis átomos de oxigênio em uma geometria octaédrica distorcida. Os átomos de oxigênio são provenientes de dois ligantes opba e um oxalato. Os pequenos valores dos “ângulos de mordida” do oxamato (76,71(8) e 76,58(9)° para O(2)-Mn(1)-O(3) e O(5)<sup>i</sup>-Mn-O(6)<sup>i</sup> respectivamente) e oxalato (76,96(9) para O(7)-Mn(1)-O(8)) são os principais fatores que levam a esta distorção. O grau de torção do tris-quelato

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

no íon  $Mn(1)$ , calculado pela média de  $\phi_1$  ( $47,0^\circ$ ),  $\phi_2$  ( $35,0^\circ$ ) e  $\phi_3$  ( $44,6^\circ$ ) (figura IV.8) é  $42,2^\circ$  ( $\phi = 0$  e  $60^\circ$  para prisma trigonal e um octaedro, respectivamente). Esta distorção do ambiente octaédrico ( $O_h$ ) do metal para um de prisma trigonal ( $D_{3h}$ ) é também chamado de ângulo de torção de Bailar.<sup>19</sup> O íon de  $Mn^{II}$  ocupa um sítio quiral, porém cada anel na estrutura mostra uma perfeita alternância de sítios quirais  $\Delta$  e  $\Lambda$ , como é mostrado na figura IV.9.

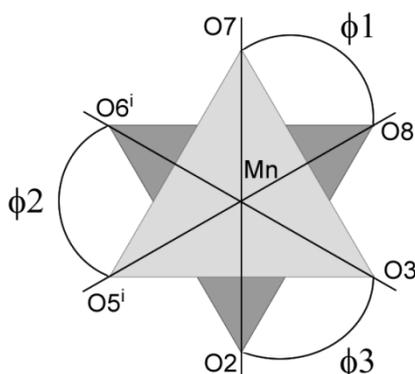


Figura IV.8 – Esquema mostrando ângulos de torção dos trisquelatos ao redor do íon de  $Mn^{II}$

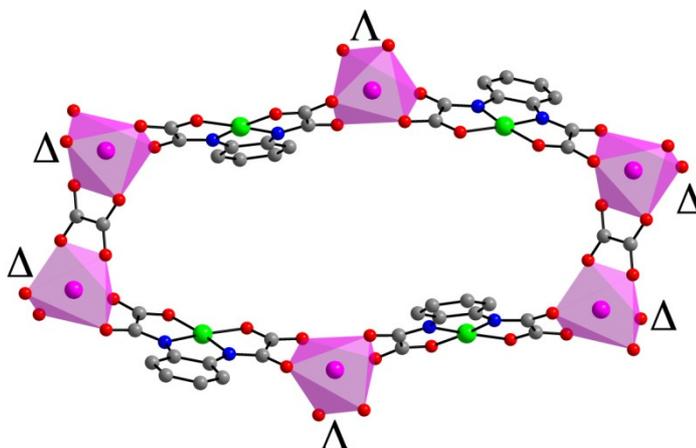


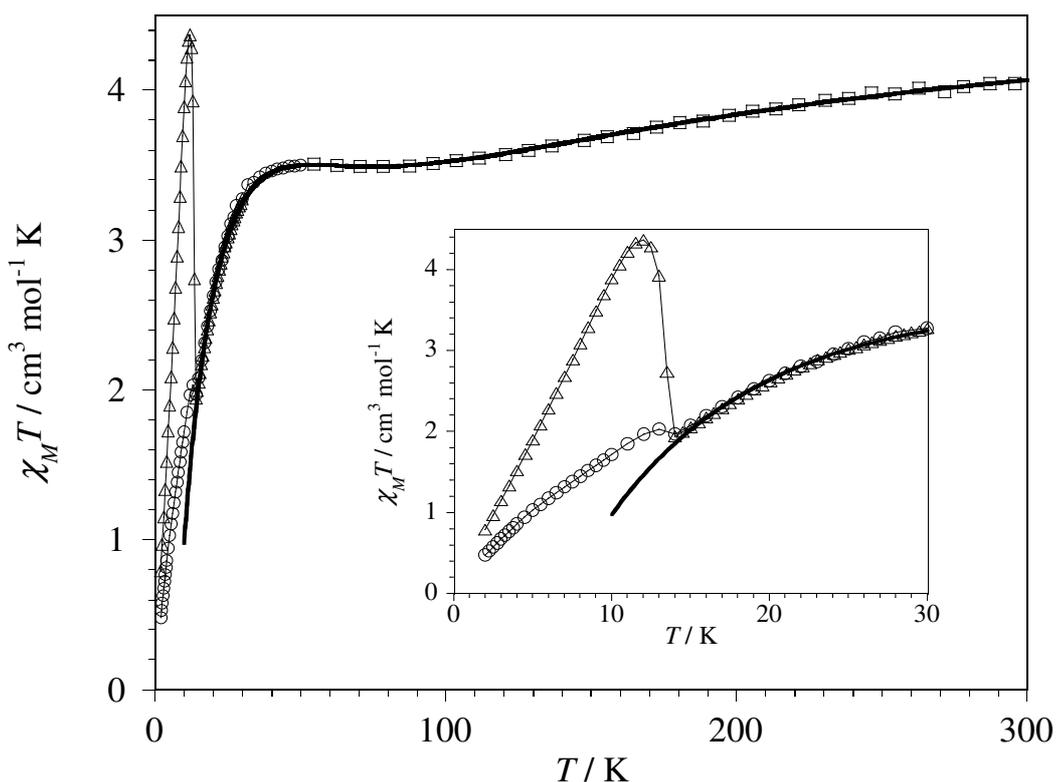
Figura IV.9 – Representação do ciclo  $Mn_6Cu_4$  de **1** mostrando a alternância entre as formas enantioméricas  $\Delta$  e  $\Lambda$  do íon manganês(II) tris-quelato.

### **Estudo das propriedades magnéticas do composto 1**

As propriedades magnéticas de **1** em forma de  $\chi_M T$  versus  $T$  ( $\chi_M$  é a suscetibilidade magnética por unidade  $Cu^{II}Mn^{II}$ ) são mostrados na figura IV.10. A correção diamagnética utilizando-se as constantes de Pascal<sup>20, 21</sup> foi de  $-3,23 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (anexo C).  $\chi_M T$  a 300 K é igual a  $4,03 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , valor que é um pouco abaixo do calculado para soma de um íon de  $Cu^{II}$  quadrático

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

plano e um íon de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  octaédrico de alto spin ( $\chi_{\text{M}}T = 4,75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  com  $g_{\text{Cu}} = g_{\text{Mn}} = 2,0$ ). À medida que a temperatura diminui,  $\chi_{\text{M}}T$  diminui continuamente até atingir um *plateau* em  $3,50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  na faixa de temperatura de 80-45 K. Em seguida,  $\chi_{\text{M}}T$  começa a decrescer mais bruscamente até atingir o mínimo de  $1,97 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 14 K, seguida de uma subida brusca a baixa temperatura. Esta subida é dependente do campo, como mostrado no detalhe da figura IV.10. Duas conclusões podem ser tiradas deste comportamento: (i) a presença de importantes interações antiferromagnéticas entre os centros paramagnéticos, confirmadas pelo fato de que os valores de  $\chi_{\text{M}}T$  no *plateau* e no mínimo estarem bem abaixo para íons de manganês(II) magneticamente isolados; (ii) a ocorrência de *spin canting*, que é responsável pelo aumento de  $\chi_{\text{M}}T$  a temperatura muito baixas, sendo que o ordenamento magnético ocorre a 14 K, como visto na curva de magnetização FC (*field cooled*) (figura IV.11).



**Figura IV.10** – Dependência térmica de  $\chi_{\text{M}}T$  de **1** sob campo aplicado de 3000 Oe (□), 500 Oe (○), e 50 Oe (Δ). A linha sólida é o melhor ajuste, enquanto a linha mais fina é apenas um guia. Dentro da figura pode-se observar a ampliação da região do gráfico à baixa temperatura.

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

Concernente à primeira conclusão, existem dois caminhos possíveis entre os metais dentro de cada plano de **1**: a ponte oxamato entre  $Cu^{II}Mn^{II}$  e a ponte oxalato entre  $Mn^{II}Mn^{II}$ . Baseados em pesquisas magneto-estruturais anteriores, quando estas duas pontes são comparadas, a primeira delas é muito mais eficiente na transmissão de interações magnéticas que a segunda. Os valores de  $-J_{Cu^{II}Mn^{II}}$  através da ponte oxamato variam de 25,2 a 35,2  $cm^{-1}$ ,<sup>3, 7, 8, 10</sup> enquanto que aqueles para  $-J_{Mn^{II}Mn^{II}}$  através do oxalato bis-bidentado variam de 1,7 a 3,0  $cm^{-1}$ .<sup>22-26</sup> Portanto, a diminuição do produto  $\chi_M T$  em temperaturas altas pode ser atribuída ao acoplamento antiferromagnético *via* oxamato, ao passo que o subsequente *plateau* de  $\chi_M T$  seria causado pela compensação entre o aumento esperado de  $\chi_M T$  depois de atingir o mínimo, que é característico em qualquer cadeia  $Cu^{II}Mn^{II}$  ferrimagnética,<sup>3, 8, 10</sup> e a diminuição de  $\chi_M T$  devido à interação entre cadeias *via*  $Mn^{II}-(\mu\text{-oxalato})-Mn^{II}$ . Esta última interação pode levar ao cancelamento dos spins através das cadeias ferrimagnéticas e então ao desaparecimento do sinal de  $\chi_M T$  a baixas temperaturas.

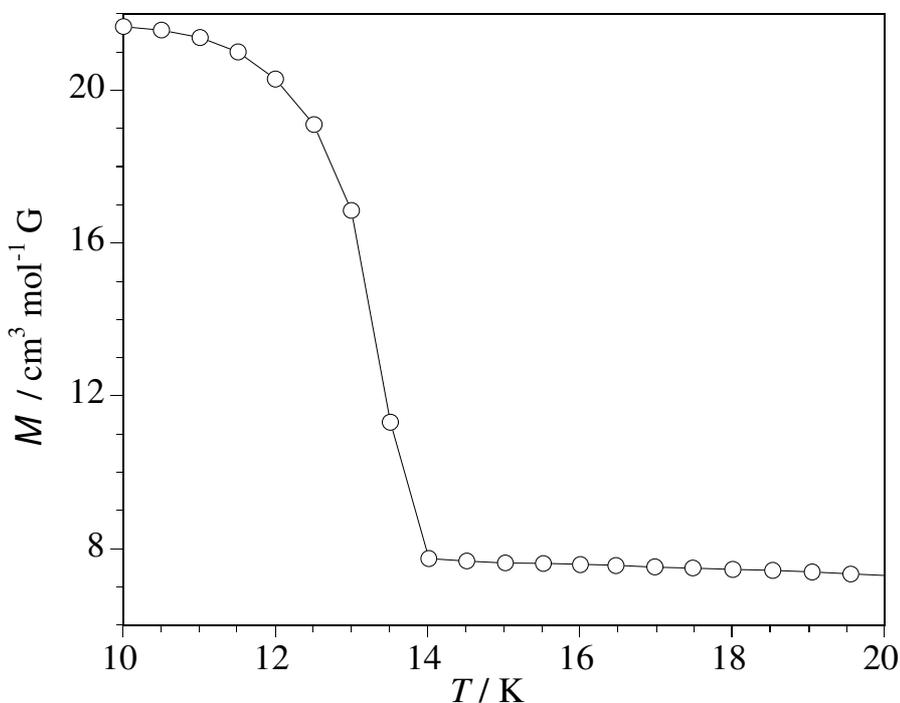
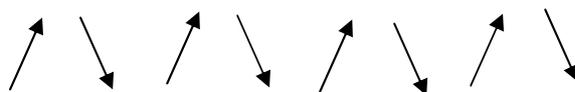


Figura IV.11 - Dependência térmica da magnetização sob campo aplicado de 50 Oe.

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

Ainda não existe modelo teórico desenvolvido para analisar os dados magnéticos de **1**. Entretanto, os dados magnéticos desde a temperatura ambiente até 16 K foram obtidos com sucesso através de simulações quânticas Monte Carlo\* (QMC) usando um modelo estrutural bidimensional  $6^3$ -hcb de manganês(II)-cobre(II). Os melhores ajustes dos dados foram  $g_{Mn} = 2,000(3)$ ,  $g_{Cu} = 2,018(3)$ ,  $J_{CuMn} = -32,5(3) \text{ cm}^{-1}$ , e  $J_{MnMn} = -2,7(3) \text{ cm}^{-1}$ . O fator de concordância para os resultados, definido como  $F = \frac{\sum[(\chi_M T)_{exp} - (\chi_M T)_{calc}]^2}{\sum[(\chi_M T)_{exp}]^2}$ , foi de  $1,3 \times 10^{-5}$ . Os valores de acoplamento magnético obtidos são comparáveis àqueles relatados na literatura para este tipo de ponte em outros compostos mais simples, o que corrobora com a validade da metodologia computacional utilizada para análise dos dados magnéticos de **1**.

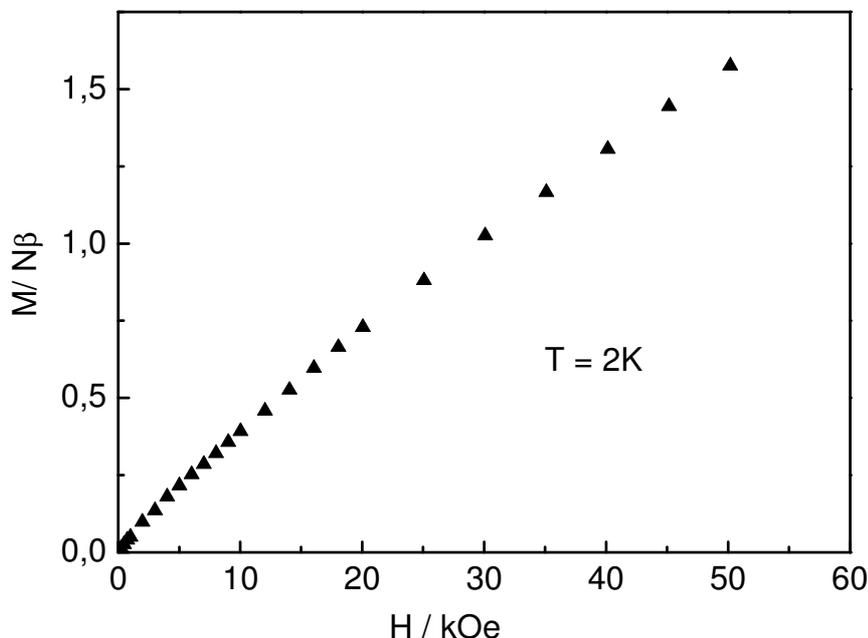
O *spin canting* é um comportamento magnético resultante do alinhamento paralelo ou antiparalelo não perfeito dos spins dos centros metálicos paramagnéticos( ver esquema abaixo).



Este tipo de alinhamento possui um ângulo de inclinação e irá gerar uma resultante de spin, o que leva o composto **1** a comportar-se como um ferromagneto fraco com ordenamento magnético a  $T_c = 14 \text{ K}$  (figura IV.11). Apesar disso, não é possível observar histerese na curva de magnetização *versus* campo a 2,0 K (figura IV.12) devido ao pequeno valor de magnetização remanente ( $M_r = 0,004 \mu_B$ ). O valor aproximado do ângulo de inclinação dos spins ( $\alpha$ ) de  $0,001^\circ$  foi estimado através da expressão  $\sin \alpha = M_r/gM_s$  com  $g = 2$  e  $M_s = 2$ . Este *spin canting* fraco observado para o composto **1** está de acordo com o caráter quase-isotrópico de íons  $Cu^{II}$  e  $Mn^{II}$ .<sup>27-29</sup> Quando a anisotropia dos spins locais é muito baixa, como no caso do  $Fe^{III}$  por exemplo, o *spin canting* tem sua origem nas interações antissimétricas devido a estruturas cristalinas não-centrossimétricas.<sup>30, 31</sup> Entretanto, íons com momento magnético em uma célula unitária não podem ser relacionados por um centro de simetria se o *spin canting* ocorrer por este mecanismo. Sabendo que o composto **1** cristaliza em um grupo de espaço centrossimétrico, o *spin canting*

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

observado está em conflito com a interação antissimétrica. Uma pequena distorção estrutural (transição de fase) a temperaturas muito baixas em **1** pode quebrar este centro de inversão, tornando possível a ocorrência de *spin canting* observado abaixo da  $T_c$ .



**Figura IV.12** – Magnetização *versus* H do composto **1** a 2,0 K.

A curva de magnetização em função do campo aplicado (figura IV.12) mostra que o composto **1** se comporta como um paramagneto. Isso acontece porque pequenos valores de campo aplicado (superiores a 1 kOe) são capazes de vencer o *spin canting*, e como a 2K as interações antiferromagnéticas entre as cadeias ferrimagnéticas através da ponte oxalato já são relevantes, acontece um anulamento dos momentos magnéticos.

---

\*As simulações quânticas Monte Carlo (QMC) foram realizadas pelo professor Joan Cano da Universitat de València

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

---

### ***IV.3 - Conclusões***

Neste trabalho foi preparada uma nova rede bidimensional heterometálica com *spin-canting* de fórmula  $(Bu_4N)[Mn_2\{Cu(opba)\}_2ox]$  (**1**), que representa o único exemplo de plano contendo íons de  $Cu^{II}$ ,  $Mn^{II}$  conectados por grupos oxamato e oxalato. É importante ressaltar que esta é a primeira vez que um magneto bidimensional contendo oxamato de fórmula  $(cátion)_2[M_2\{Cu(opba)\}_2]$  teve a estrutura determinada por difração de raios X de monocristal. O composto **1** pode também tornar-se o primeiro exemplo da nova família de planos heterobimetálicos contendo ligantes mistos que podem ser preparados aproveitando-se do efeito *template* de derivados do cátion tetrabutilamônio. Finalmente, as interações antiferromagnéticas dos spins dentro das camadas foram avaliadas através da análise dos dados de suscetibilidade magnética e pelo uso da metodologia QMC.

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

### IV.4 Referências Bibliográficas

1. Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108* (23), 7428-7430.
2. Vankoningsbruggen, P. J.; Kahn, O.; Nakatani, K.; Yu, P.; Renard, J. P.; Drillon, M.; Legoll, P., *Inorganic Chemistry* **1990**, *29* (18), 3325-3331.
3. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (15), 6738-6745.
4. Gulbrandsen, A.; Sletten, J.; Nakatani, K.; Pei, Y.; Kahn, O., *Inorganica Chimica Acta* **1993**, *212* (1-2), 271-279.
5. Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz, R.; Journaux, Y.; Nakatani, K.; Kahn, O.; Sletten, J., *Inorganic Chemistry* **1993**, *32* (1), 27-31.
6. Pardo, E.; Train, C.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Delgado, F. S.; Ruiz-Garcia, R.; Lloret, F.; Paulsen, C., *Chemical Communications* **2010**, *46* (13), 2322-2324.
7. Ferrando-Soria, J.; Cangussu, D.; Eslava, M.; Journaux, Y.; Lescouezec, R.; Julve, M.; Lloret, F.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Lhotel, E.; Paulsen, C.; Pardo, E., *Chemistry-a European Journal* **2011**, *17* (44), 12482-12494.
8. Pereira, C. L. M.; Doriguetto, A. C.; Konzen, C.; Meira-Belo, L. C.; Leitao, U. A.; Fernandes, N. G.; Mascarenhas, Y. P.; Ellena, J.; Brandl, A. L.; Knobel, M.; Stumpf, H. O., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, (24), 5018-5025.
9. Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., *Inorganic Chemistry* **1987**, *26* (1), 138-143.
10. Nakatani, K.; Bergerat, P.; Codjovi, E.; Mathoniere, C.; Yu, P.; Kahn, O., *Inorganic Chemistry* **1991**, *30* (21), 3977-3978.
11. Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Chavan, S. A.; Yakhmi, J. V., *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *326* (1), 106-110.
12. Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Ouahab, L.; Leberre, F.; Codjovi, E.; Kahn, O., *Inorganic Chemistry* **1993**, *32* (25), 5687-5691.
13. Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Nunes, W. C.; Julve, M.; Journaux, Y.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, (34), 5685-5693.
14. Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Journaux, Y., *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *193-5*, 1069-1117.
15. Verdaguer, M.; Kahn, O.; Julve, M.; Gleizes, A., *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* **1985**, *9* (5), 325-334.
16. Vilela, R. S.; Oliveira, T. L.; Martins, F. T.; Ellena, J. A.; Lloret, F.; Julve, M.; Cangussu, D., *Comptes Rendus Chimie* **2012**, *15* (10), 856-865.

## Capítulo IV – Primeiro Plano Bimetálico do tipo $Mn^{II}_2Cu^{II}_2$ Contendo Ligantes Oxalato e Oxamato

17. De Munno, G.; Armentano, D.; Julve, M.; Lloret, F.; Lescouezec, R.; Faus, J., *Inorganic Chemistry* **1999**, *38* (9), 2234-2237.
18. Marinho, M. V.; Simoes, T. R. G.; Ribeiro, M. A.; Pereira, C. L. M.; Machado, F. C.; Pinheiro, C. B.; Stumpf, H. O.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M., *Inorganic Chemistry* **2013**, *52* (15), 8812-8819.
19. Alvarez, S.; Avnir, D.; Llunell, M.; Pinsky, M., *New Journal of Chemistry* **2002**, *26* (10).
20. Kahn, O., *Molecular Magnetism*. VCH Publishers: New York, 1993.
21. Bain, G. A.; Berry, J. F., *Journal of Chemical Education* **2008**, *85* (4), 532-536.
22. Demunno, G.; Ruiz, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Sessoli, R.; Julve, M., *Inorganic Chemistry* **1995**, *34* (1), 408-411.
23. Glerup, J.; Goodson, P. A.; Hodgson, D. J.; Michelsen, K., *Inorganic Chemistry* **1995**, *34* (25), 6255-6264.
24. Marinescu, G.; Andruh, M.; Lescouezec, R.; Munoz, M. C.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M., *New Journal of Chemistry* **2000**, *24* (7), 527-536.
25. Garcia-Couceiro, U.; Olea, D.; Castillo, O.; Luque, A.; Roman, P.; de Pablo, P. J.; Gomez-Herrero, J.; Zamora, F., *Inorganic Chemistry* **2005**, *44* (23), 8343-8348.
26. Fuller, A. L.; Watkins, R. W.; Dunbar, K. R.; Prosvirin, A. V.; Arif, A. M.; Berreau, L. M., *Dalton Transactions* **2005**, (11), 1891-1896.
27. Chiozzone, R.; Gonzalez, R.; Kremer, C.; Cerda, M. F.; Armentano, D.; De Munno, G.; Martinez-Lillo, J.; Faus, J., *Dalton Transactions* **2007**, (6), 653-660.
28. Huang, Y. G.; Yuan, D. Q.; Pan, L.; Jiang, F. L.; Wu, M. Y.; Zhang, X. D.; Wei, W.; Gao, Q.; Yong, J.; Li, J.; Hong, M. C., *Inorganic Chemistry* **2007**, *46* (23), 9609-9615.
29. Bernot, K.; Luzon, J.; Sessoli, R.; Vindigni, A.; Thion, J.; Richeter, S.; Leclercq, D.; Larionova, J.; van der Lee, A., *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (5), 1619-1627.
30. Dzyaloshinsky, I., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1958**, *4* (4), 241-255.
31. Moriya, T., *Physical Review* **1960**, *117* (3), 635-647.

# Capítulo V

*Complexos Dinucleares de Cu<sup>II</sup>*

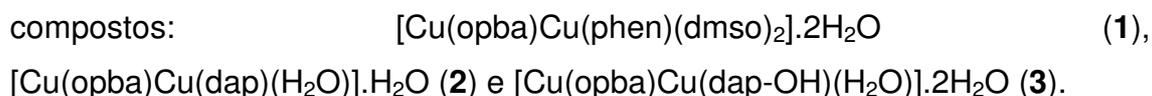
*contendo opba*

### V.1 Introdução

A utilização de blocos construtores no magnetismo molecular facilita a incorporação controlada de metais de transição para obtenção de complexos polimetálicos com propriedades físicas bem definidas.<sup>1-6</sup> Na literatura, complexos mononucleares de metais de transição do tipo bis(oxamato) vêm sendo usados para síntese de sistemas homotrínucleares discretos Cu<sup>2+</sup>Cu<sup>2+</sup>Cu<sup>2+</sup> (tipo A3)<sup>7-9</sup> e sistemas heterotrínucleares (tipo ABA) como, por exemplo, Mn<sup>2+</sup>Cu<sup>2+</sup>Mn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>Cu<sup>2+</sup>Ni<sup>2+</sup>.<sup>10</sup> Entretanto, relatos sobre complexos heterodínucleares do tipo bis(oxamato) com metais de transição são escassos. Em 1991, Ribas<sup>11</sup> obteve os quatro sistemas dinucleares como subprodutos dos sistemas trinucleares. Em 2009, Ruffer<sup>12</sup> relata a síntese controlada dos sistemas [Cu<sub>2</sub>(opba)(pmdta)-(MeOH)].1/2MeOH.dmf e [Cu<sub>2</sub>(nabo)(pmdta)(MeOH)] (opba = *o*-fenilenobis(oxamato), nabo = 2,3-naftaleno-bis(oxamato), pmdta = N,N,N',N'',N''' pentametildietilenotriamina e dmf = dimetilformamida) com altos rendimentos.

A importância da síntese de sistemas dinucleares está ligada à possibilidade de utilizá-los como precursores de materiais com propriedades magnéticas únicas.

Neste trabalho é utilizado um pequeno excesso de [Cu(opba)]<sup>2-</sup> para obtenção de novos sistemas dinucleares contendo o ligante opba e ligantes de terminação do tipo phen = 1,10 – fenantrolina, dap = 1,3 – diaminopropano e dapOH = 2-hidroxi-1,3-diaminopropano. São apresentadas as sínteses, caracterização da estrutura cristalina e estudo magnético de três novos compostos:



### V.2 Parte experimental

#### V.2.1 Síntese do precursor [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>]

A uma solução de 1,10-fenantrolina (495 mg; 2,5 mmol) em thf (20,0 mL) foi adicionada uma solução de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (426 mg; 2,5 mmol) em thf (20,0

mL). Um esquema da reação é mostrado na figura V.1. Obteve-se um sólido verde que foi filtrado, lavado com thf e secado sob vácuo.

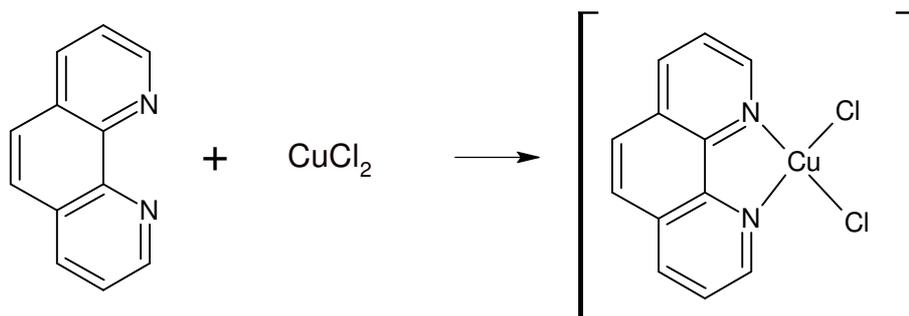


Figura V.1- Esquema de síntese do precursor [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>].

### V.2.2 Síntese de [Cu(opba)Cu(phen)(dmsO)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (composto 1)

A uma solução de (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)] (95,6 mg; 0,12 mmol) em dmsO (20,0 mL) foi adicionada uma solução de [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>] (314 mg; 0,1 mmol) em dmsO (20,0 mL). A solução foi colocada em um cristalizador e após 15 dias observou-se a formação de cristais verde-musgo em forma de agulhas que foram filtradas e secadas sob vácuo. Rendimento: 37 mg (5%). Um esquema desta reação é mostrado na figura V.2.

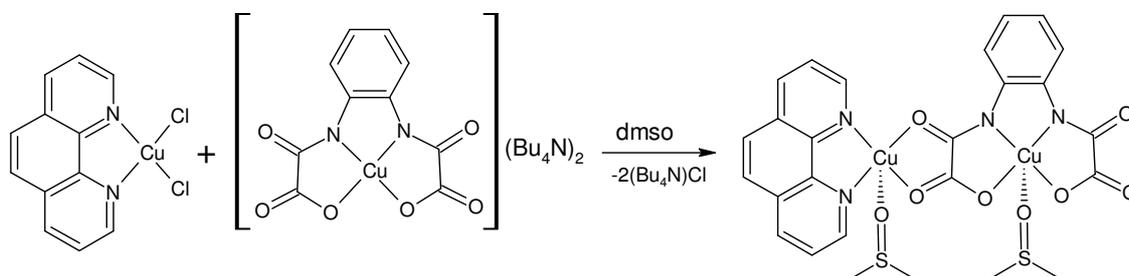


Figura V.2- Esquema de síntese do composto 1

### V.2.3 Síntese de [Cu(opba)Cu(dap)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O (composto 2)

Primeiramente, preparou-se *in situ* [Cu(dap)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> adicionando-se 10 mL de uma solução aquosa contendo 42,5 mg (0,25 mmol) de CuCl<sub>2</sub> à 50 mL de solução aquosa contendo 50 µL (1,25 mmol) de diaminopropano (dap). Esta solução foi adicionada a 25,0 mL de uma solução aquosa contendo 238 mg (0,30 mmol) de (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)]. Formou-se uma solução azul límpida que foi colocada em um cristalizador e permaneceu em repouso por 2 semanas. Cristais verde-azulados em forma de losangos foram obtidos, filtrados, lavados

## Capítulo V – Complexos dinucleares de Cu<sup>II</sup> contendo opba

com água fria e secados sob vácuo. Rendimento = 145 mg (78%). Um esquema desta síntese é mostrado na figura V.3.

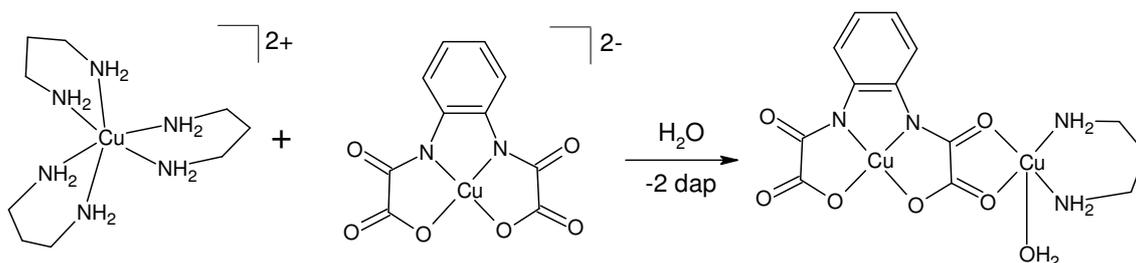


Figura V.3- Esquema de síntese do composto 2

### V.2.4 Síntese de [Cu(opba)Cu(dap-OH)(H<sub>2</sub>O)].2H<sub>2</sub>O (composto 3)

A solução de [Cu(dap-OH)<sub>3</sub>Cl]<sub>2</sub>, em que dap-OH = 2-hidroxi-diaminopropano, foi preparada *in situ* adicionando-se 10 mL de uma solução aquosa contendo 42,5 mg (0,25 mmol) de CuCl<sub>2</sub> a 50 mL de solução aquosa contendo 67,6 mg (0,75 mmol) de 2-hidroxi-diaminopropano. Esta solução foi adicionada a 25,0 mL de uma solução aquosa contendo 238 mg (0,30 mmol) de (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)]. A solução resultante foi colocada em um cristalizador, e após 3 semanas, cristais verdes foram filtrados, lavados com água e secados sob vácuo. Rendimento: 83 mg (64%). Um esquema desta síntese é mostrado na figura V.4.

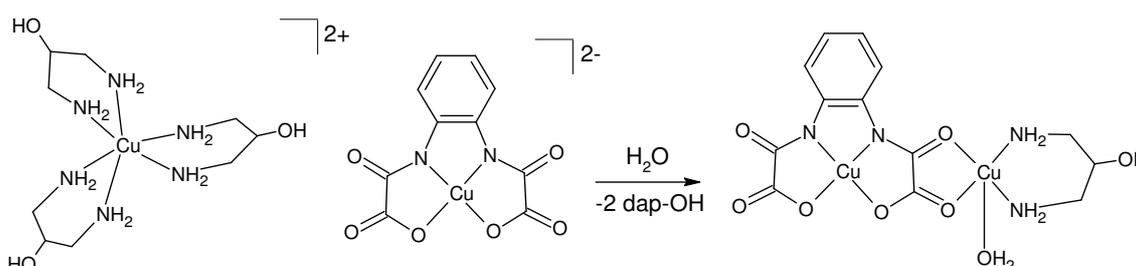


Figura V.4- Esquema de síntese do composto 3

## V.3 Resultados e Discussão

### V.3.1 Caracterização do precursor [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>]

O produto foi caracterizado por absorção na região do infravermelho (figura V.5) e a atribuição das suas bandas é mostrada na tabela V.1.

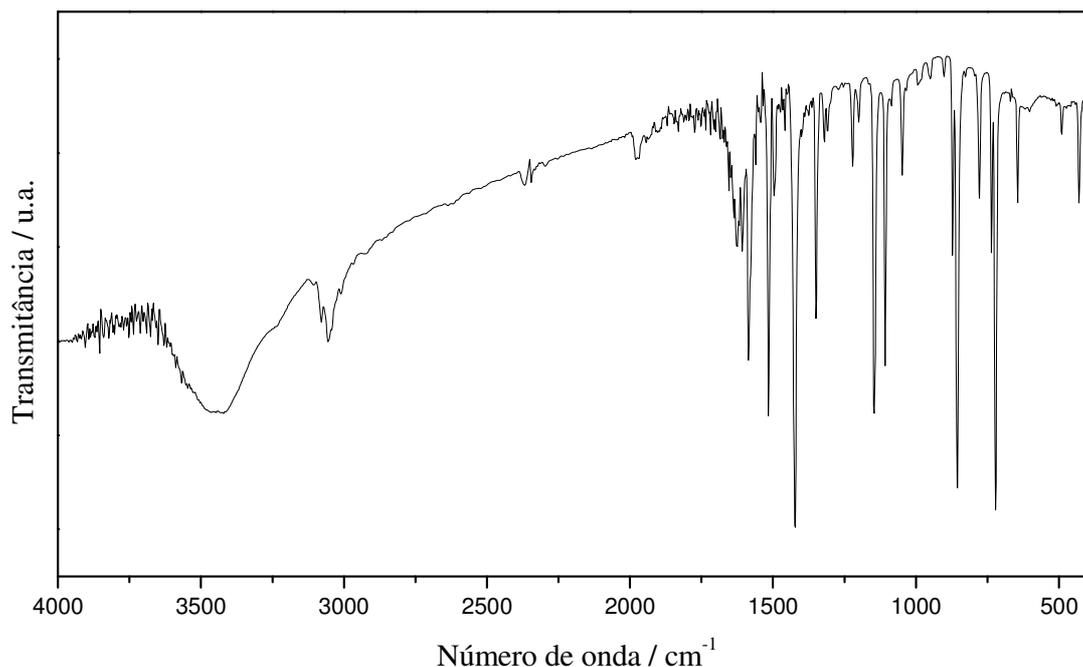


Figura V.5- Espectro de absorção no IV de [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>].

Tabela V.1 Atribuição das principais bandas do espectro de IV de [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>]

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições</b>
3079, 3055	v(C-H)
1586, 1513, 1496, 1424	v(C=C) e v(C=N)
852, 725	δ(C=C) e δ(C=N)
640	δ(C-C-N)

A análise elementar de [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>] é mostrada na tabela V.2.

Tabela V.2 Análise elementar de [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>]

<b>Fórmula proposta</b>		<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%Cu</b>
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>2</sub>	Calc.	45,8	2,6	8,9	20,2
MM = 314,65 g mol <sup>-1</sup>	Exp.	45,3	2,6	8,7	21,2
	Erro	1,1	0	2,2	5,0

V.1.2 Caracterização de [Cu(opba)Cu(phen)(dmsO)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (**1**)

O produto foi caracterizado por absorção na região do infravermelho (figura V.6) e a atribuição de suas principais bandas é mostrada na tabela V.3.

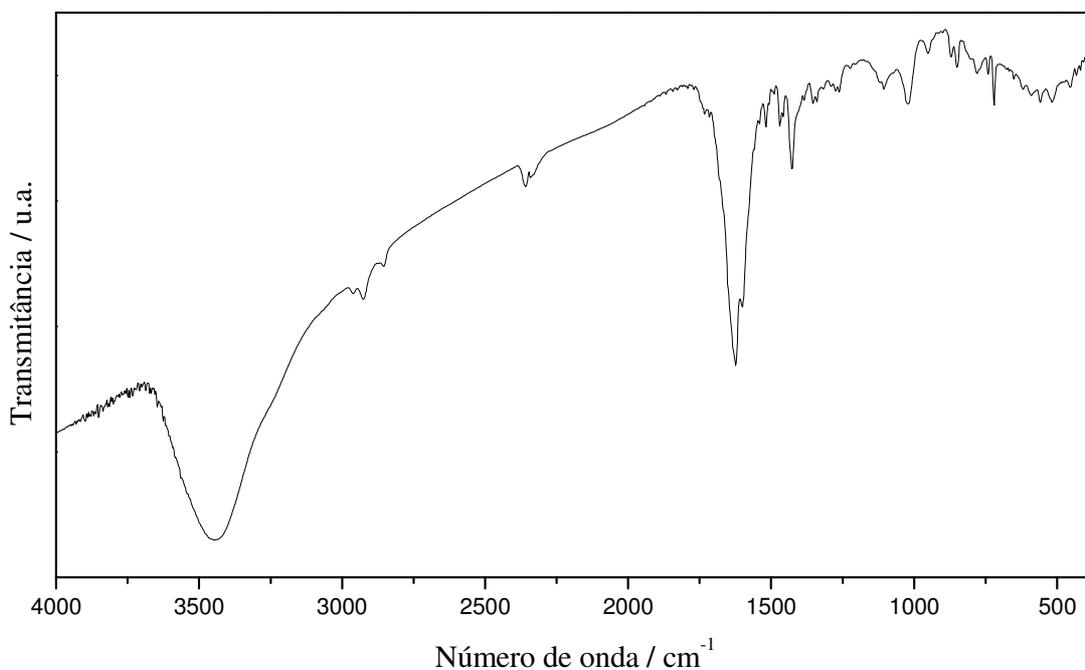


Figura V.6- Espectro de absorção de IV de **1**

Tabela V.3 Atribuição das principais bandas do espectro de IV de **1**

<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Atribuições</i>
3443	v(O-H)
1624	v (C=O) (opba livre)
1600	v (C=O) (opba coord.)
1539, 1517, 1468, 1426	v(C=C) e v(C=N)
1355	v(C-N)
1022	v (S-O)
618	δ(C=N)

A análise elementar do composto **1** é mostrada na tabela V.4.

## Capítulo V – Complexos dinucleares de Cu<sup>II</sup> contendo opba

Tabela V.4 Análise elementar de 1

<b>Fórmula proposta</b>		<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%S</b>	<b>%Cu</b>
C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	Calc.	41,8	3,8	7,5	8,6	17,0
MM = 747,74 g mol <sup>-1</sup>	Exp.	44,8	3,0	8,5	5,5	19,4
	Erro	7,3	21	13	36	14,1

Observando-se a análise elementar pode-se perceber que, apesar de se tratar de uma amostra cristalina, provavelmente nem todos os cristais possuíam a mesma fórmula molecular. Baseado no baixo teor de enxofre, em relação ao calculado, pode-se propor que parte dos cristais, não possuam moléculas de dmsco coordenadas em sua estrutura. Se consideramos que 55% da amostra possua a fórmula proposta [Cu(opba)Cu(phen)(dmsco)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O e 45% não possua moléculas de dmsco, nem moléculas de água de cristalização, [Cu(opba)Cu(phen)], poderíamos considerar que a fórmula molecular como [Cu(opba)Cu(phen)(dmsco)<sub>1,1</sub>] · 1,1H<sub>2</sub>O como é mostrado na tabela V.5.

Tabela V.5 Análise elementar de 1

<b>Fórmula proposta</b>		<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%S</b>	<b>%Cu</b>
C <sub>24,2</sub> H <sub>20,8</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8,2</sub> S <sub>1,1</sub>	Calc.	44,0	3,1	8,5	5,3	19,2
MM = 661,1 g mol <sup>-1</sup>	Exp.	44,8	3,0	8,5	5,5	19,4
	Erro	1,8	3,2	0	1,9	1,0

### **Estrutura cristalina**

As principais informações sobre condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na tabela V.6 e informações adicionais no anexo D.

## Capítulo V – Complexos dinucleares de Cu<sup>II</sup> contendo opba

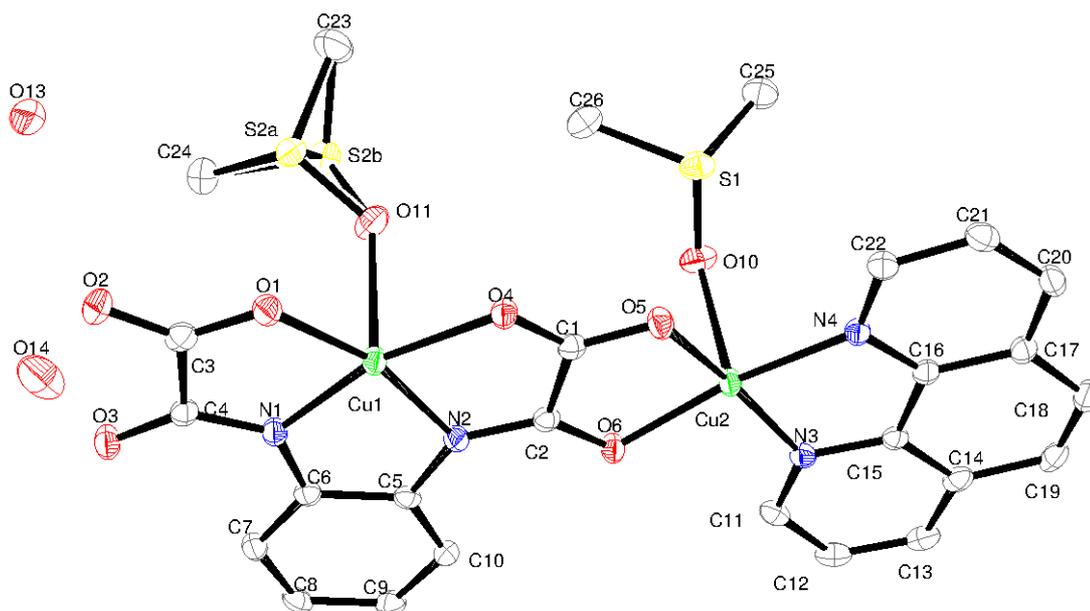
**Tabela V.6** – Dados cristalográficos e condições de refinamento do composto **1**

Fórmula	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>
Massa molar/ g mol <sup>-1</sup>	747,72
Sistema cristalino	Monoclínico
Grup de espaço	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
a/Å	7,335(5)
b/Å	21,789(5)
c/Å	17,829(5)
β/°	94,953(5)
V/Å <sup>3</sup>	2839(2)
Z	4
λ/Å	1,54184
ρ/g cm <sup>-3</sup>	1,754
T/K	110(2)
μ/mm <sup>-1</sup>	3,84
R <sup>a</sup> , wR <sup>b</sup> [I > 2σ(I)]	0,028; 0,074
max, e min pico de difração/e Å <sup>-3</sup>	0,34, -0,29

$${}^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad {}^b wR = [\sum (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2}.$$

A estrutura de **1** apresenta uma unidade de [Cu(phen)]<sup>2+</sup> ligada a um dos sítios de coordenação da unidade [Cu(opba)]<sup>2-</sup>, duas moléculas de dmsco coordenadas e duas moléculas de água de cristalização (figura V.7) formando um composto dinuclear neutro. Por se tratar de um sistema conjugado observa-se que os ligantes e íons de cobre estão praticamente no mesmo plano. Cada íon de cobre(II) apresenta uma geometria piramidal de base quadrada na qual cada posição axial é ocupada por uma molécula de dmsco.

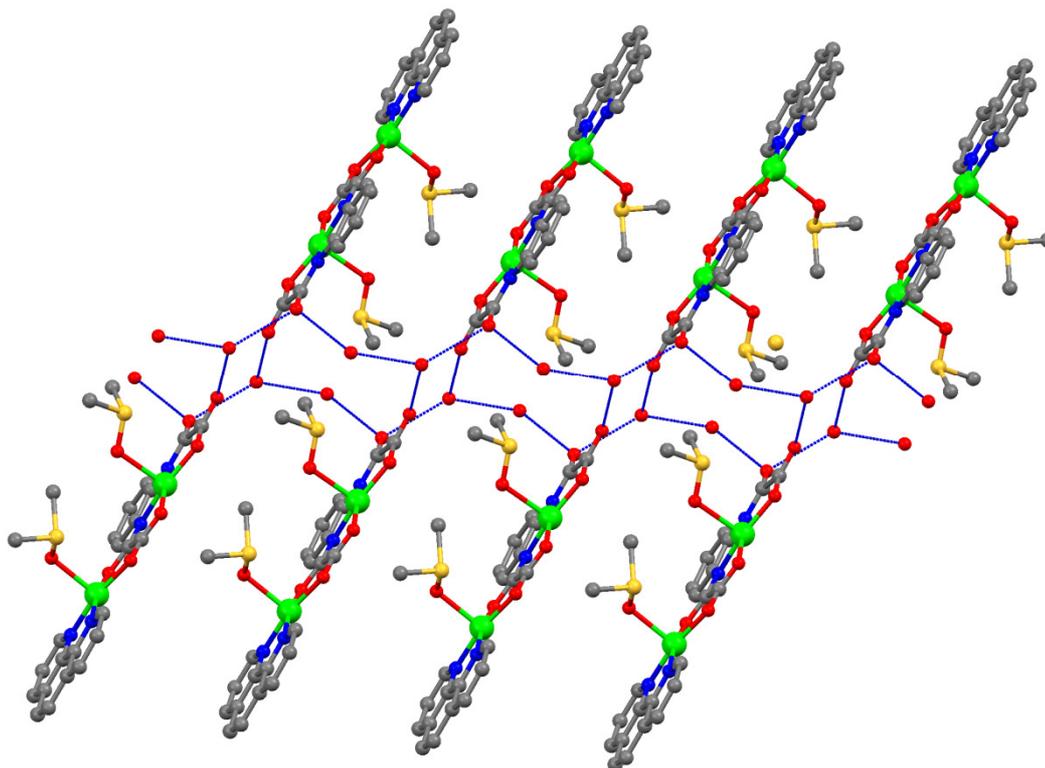
O íon de cobre(II) [Cu(1)] está coordenado a dois átomos de nitrogênio-amidato [N(1) e N(2)] e dois átomos de oxigênio-carboxílico provenientes do ligante opba. As distâncias Cu-N (1,911 e 1,936 Å) e Cu-O (1,949 e 2,019 Å) são menores que a distância Cu-O<sub>dmsco</sub> (2,340 Å) e por isso definem o plano basal em torno de Cu(1).



**Figura V.7** – Estrutura de **1** em que os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

O íon Cu(2) está coordenado a dois átomos de nitrogênio [N(3) e N(4)] do ligante phen, dois átomos de oxigênio [O(5) e O(6)] da unidade [Cu(opba)(dmsopba)]<sup>2-</sup> e um átomo de oxigênio da molécula de dmsopba [O(10)]. A unidade [Cu(opba)(dmsopba)]<sup>2-</sup> atua como ligante bidentado através de um dos grupos oxamato enquanto o outro [O(2) e O(3)] está livre. O átomo de oxigênio da molécula de dmsopba também ocupa posição apical [Cu(2)-O(10) = 2,268 Å] enquanto as ligações Cu-O (1,980 e 1,960 Å) e Cu-N (1,985 e 1,989 Å) definem o plano basal.

As unidades dinucleares são interligadas por ligações de hidrogênio (que envolvem todas as moléculas de água de cristalização e os átomos de oxigênio do grupo oxamato livre). Estas interações intermoleculares fracas levam à estrutura supramolecular unidimensional que cresce ao longo do eixo cristalográfico *a* como se fosse uma cadeia dupla de dinucleares (figura V.8). A menor distância intermolecular Cu...Cu é 8,715 Å, enquanto a distância Cu...Cu intradinuclear é 5,179 Å.



**Figura V.8** – Visão das ligações de hidrogênio (linhas azuis) entre unidades de [Cu(opba)Cu(phen)(dmsso)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O no plano cristalográfico *ac* (átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização). Os átomos são representados pelas seguintes cores: verde (cobre), cinza (carbono), vermelho (oxigênio) e azul (nitrogênio)

### **Medidas magnéticas**

A curva do produto da suscetibilidade magnética molar em função da temperatura ( $\chi_M T$ ) em função da temperatura feita sob a aplicação de um campo de 3 kOe de **1** é apresentada na figura V.9. A correção diamagnética foi realizada utilizando-se as constantes de Pascal,<sup>13</sup> o valor encontrado foi de  $-3,13 \times 10^{-4}$ . Os valores de suscetibilidade também foram corrigidos quanto à contribuição denominada TIP ou paramagnetismo independente da temperatura ( $60 \times 10^{-6}$  por Cu<sup>II</sup>) e também pela magnetização do porta-amostra.

Observa-se que há um decréscimo dos valores de  $\chi_M T$  à medida que a temperatura diminui, o que evidencia interações antiferromagnéticas entre os centros metálicos de **1**. Usando-se a equação *spin-only* (equação II.10), considerando  $g = 2,09$  e  $S = 1/2$  para o íon Cu<sup>2+</sup>,  $\chi_M T = 0,401 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Assim, para o composto **1**, o valor esperado de  $\chi_M T$  total é  $2 \times 0,401 = 0,80 \text{ cm}^3$

K mol<sup>-1</sup> a temperatura ambiente. O valor experimental de  $\chi_M T$  em 300K (0,50 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>) é muito mais baixo que aquele calculado pela equação de *spin-only*, o que evidencia um forte acoplamento antiferromagnético dos centros metálicos mesmo a temperatura ambiente. A curva segue decrescendo até atingir um *plateau* em torno de 50 K em que  $\chi_M T$  é 0,08 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>. Considerando-se apenas a equação de *spin-only*, a baixas temperaturas é esperado que os dois centros metálicos estejam totalmente alinhados de maneira antiparalela ( $\uparrow\downarrow$ ) e, portanto que o valor de  $\chi_M T$  seja igual à zero. Observa-se que este valor de  $\chi_M T$  é pequeno, porém não é nulo. Isto pode estar associado ao não alinhamento perfeito antiparalelo dos spins (devido a fontes de anisotropia diversas) ou a alguma interação ferromagnética de impurezas na amostra. Também é possível que esta pequena variação esteja dentro dos erros de medidas. Após o *plateau* observa-se uma queda brusca dos valores de  $\chi_M T$ , tendendo a zero. Esta queda pode ser explicada pelas interações intermoleculares que começam a ser significativas a estas temperaturas.

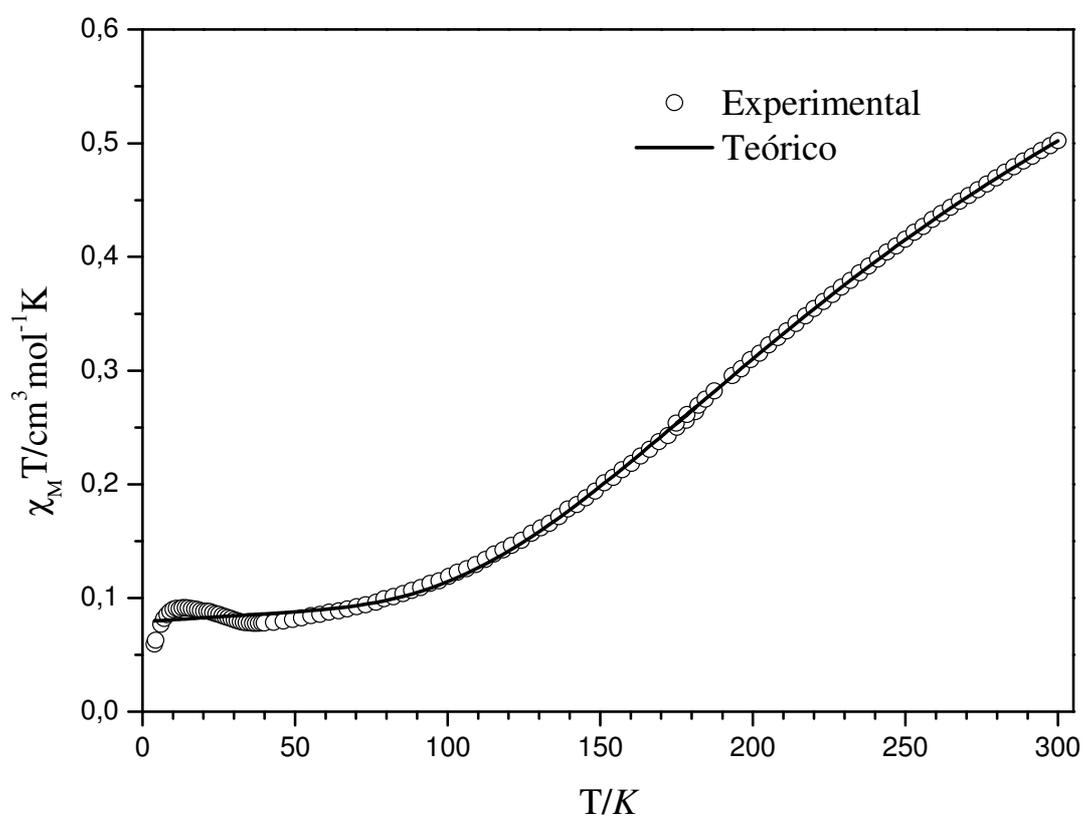


Figura V.9 – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura para composto 1. H = 3kOe.

De acordo com a estrutura de **1**, seus dados magnéticos foram tratados através do modelo de Bleaney-Bowers para um complexo dinuclear de cobre(II) (equação abaixo):

$$\chi_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) [3 + \exp(-J/kT)]^{-1} (1-\rho) + N\beta^2 g^2 / 2kT \rho$$

onde  $J$  é o parâmetro de acoplamento magnético e  $\rho$  foi inserido como fator de impureza. Os melhores parâmetros de ajuste foram  $J = -358,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,14$ ,  $\rho = 0,07$  e  $R = 3,5 \times 10^{-4}$  ( $R$  é o fator de concordância definido como  $\sum[(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2$ ). A forte interação antiferromagnética intradinucleares ( $J = -358,8 \text{ cm}^{-1}$ ) pode ser explicada pela grande sobreposição entre os orbitais magnéticos que definem o elétron desemparelhado em cada íon de cobre(II). Como o valor de  $\rho$  não é zero, existe uma pequena parcela de impurezas no composto, advindas da manipulação da amostra, por exemplo.

### V.3.3 Caracterização de [Cu(opba)Cu(dap)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O (**2**)

O composto **2** foi caracterizado por absorção na região do infravermelho (figura V.10) e a atribuição de suas principais bandas é mostrada na tabela V.7.

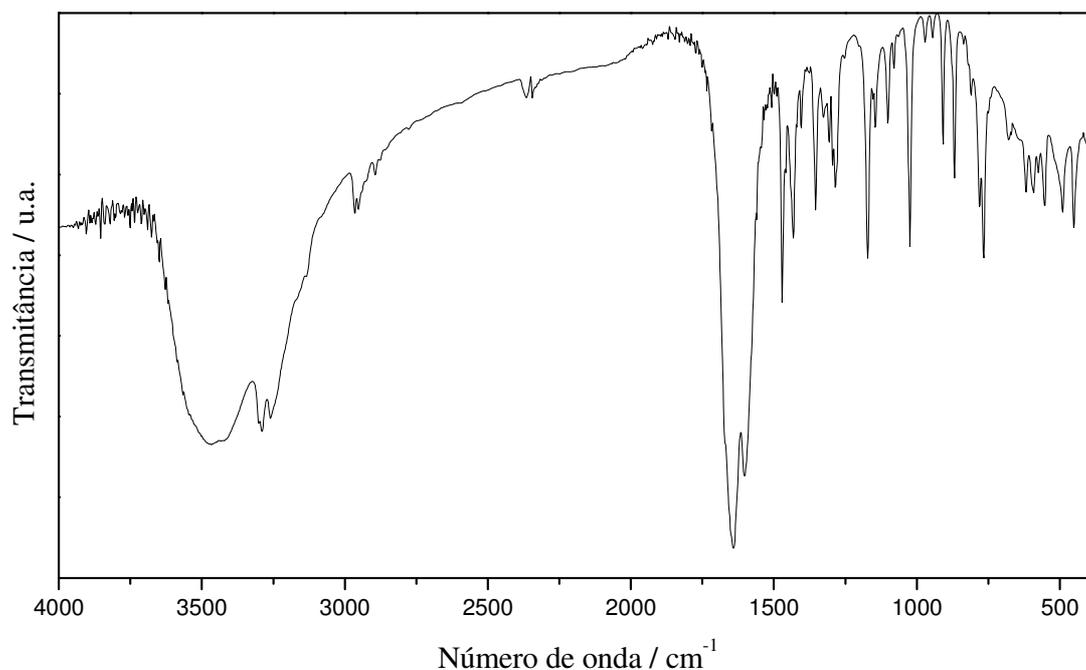


Figura V.10- Espectro de absorção de IV de **2**.

## Capítulo V – Complexos dinucleares de Cu<sup>II</sup> contendo opba

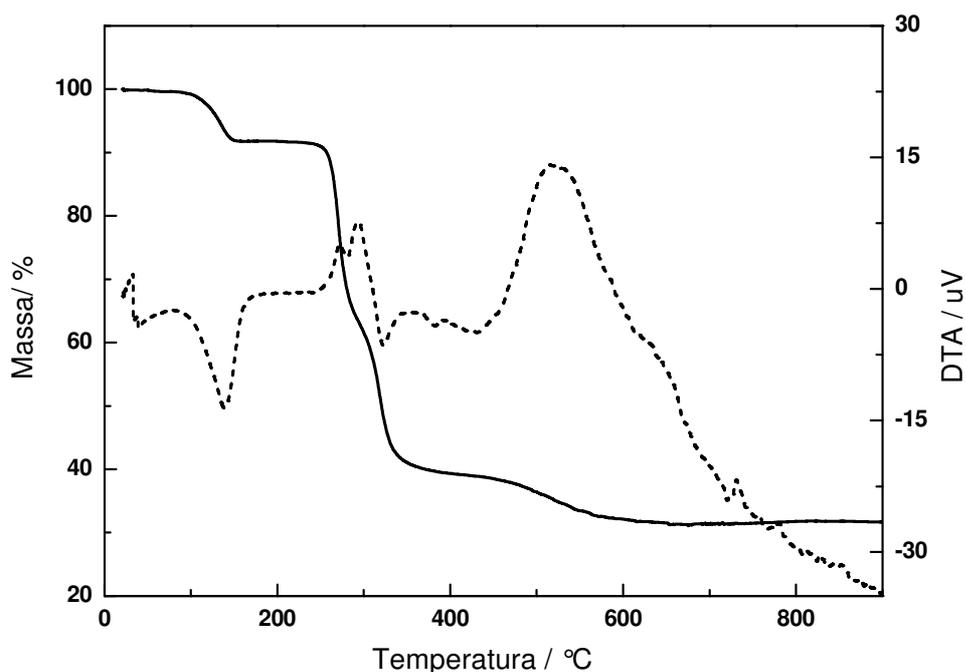
Tabela V.7 - Atribuição das principais bandas do espectro de IV de 2

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições</b>
3448	v(O-H)
3228, 3254	v(N-H)
2966, 2951	v(C-H) alifático
1642	v (C=O) (opba livre)
1602	v (C=O) (opba coord.)
1472,1432	v(C=C)
1353	v(C-N)
782	δ(N-H)
768	δ(C-H)

O produto também foi caracterizado por análise elementar (tabela V.8) e análise térmica (figura V.11) que foram fundamentais para proposta da fórmula molecular.

Tabela V.8 Análise elementar de 2

<b>Fórmula proposta</b>		<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%Cu</b>
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Calc.	32,2	3,7	11,5	26,2
MM = 485,40 g mol <sup>-1</sup>	Exp.	32,2	3,7	11,5	26,4
		0	0	0	0,8



**Figura V.11** Curva TG do composto 2

A curva TG mostra uma perda de 8,1% de massa até uma temperatura de 164,4 °C que corresponde a duas moléculas de água presentes na estrutura (teórico: 7,4%). Esta perda corresponde a um evento endotérmico na curva DTA. A segunda perda juntamente com a terceira perda (52,4%) até 393 °C estão associadas à decomposição dos ligantes dap e opba (teórico: 54,0%) levando a uma possível formação de carbonato de cobre(I). Estas etapas correspondem a dois eventos exotérmicos na curva DTA. A última etapa de perda de massa de 7,8 % está associada à decomposição do carbonato a óxido de Cu(I) (teórico 9,0%), mostrado como evento exotérmico na curva DTA.

### ***Estrutura Cristalina***

As principais informações sobre condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na tabela V.9 e informações adicionais no anexo E.

## Capítulo V – Complexos dinucleares de Cu<sup>II</sup> contendo opba

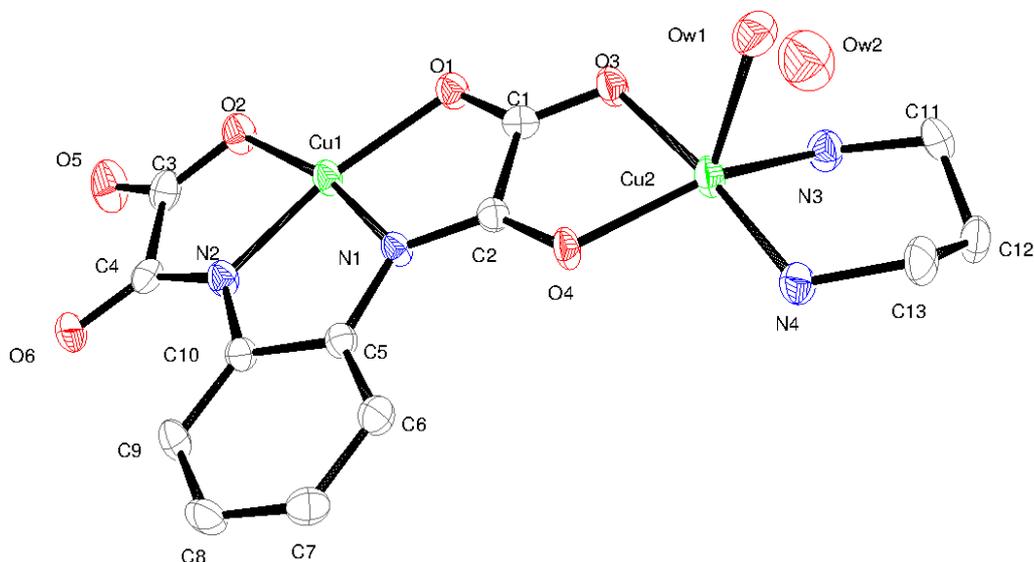
**Tabela V.9** – Dados cristalográficos e condições de refinamento do composto **2**

Fórmula	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
Massa molar/ g mol <sup>-1</sup>	485,41
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo e espaço	<i>P</i> -1
<i>a</i> /	6,9426(5)
<i>b</i> /Å	10,4944(7)
<i>c</i> /Å	11,9846(8)
α°	76,242(5)
β°	88,366(6)
γ°	73,715(6)
V/Å <sup>3</sup>	813,42(10)
Z	2
λ/Å	0,71073
ρ/g cm <sup>-3</sup>	1,982
T/K	270(2)
μ/mm <sup>-1</sup>	2,66
R <sup>a</sup> , wR <sup>b</sup> [I > 2σ(I)]	0,040; 0,090
max, e min pico de difração/e Å <sup>-3</sup>	0,49, -0,47

A estrutura de **2** consiste de um sistema dinuclear neutro contendo uma unidade de [Cu(dap)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> ligada a um dos sítios de coordenação da unidade [Cu(opba)]<sup>2-</sup> e uma água de cristalização (figura V.12). O sistema não é planar devido à presença do ligante dap, que por ser alifático apresenta átomos de carbono com hibridização sp<sup>3</sup>. O íon de cobre(II) [Cu(1)] apresenta geometria quadrática planar distorcida com distâncias Cu-O (1,984 Å e 1,961 Å) maiores que as distâncias Cu-N (1,900 Å e 1,928 Å), o que está de acordo com outros compostos contendo o ligante opba.<sup>2,14,15</sup> Os ângulos em torno do íon de cobre variam de 82,6-109,0° e de 166,6-167,0°, o que evidencia uma grande distorção em relação à geometria quadrática plana ideal (90° e 180°). O íon cobre(II) está deslocado de apenas 0,009Å acima do plano basal.

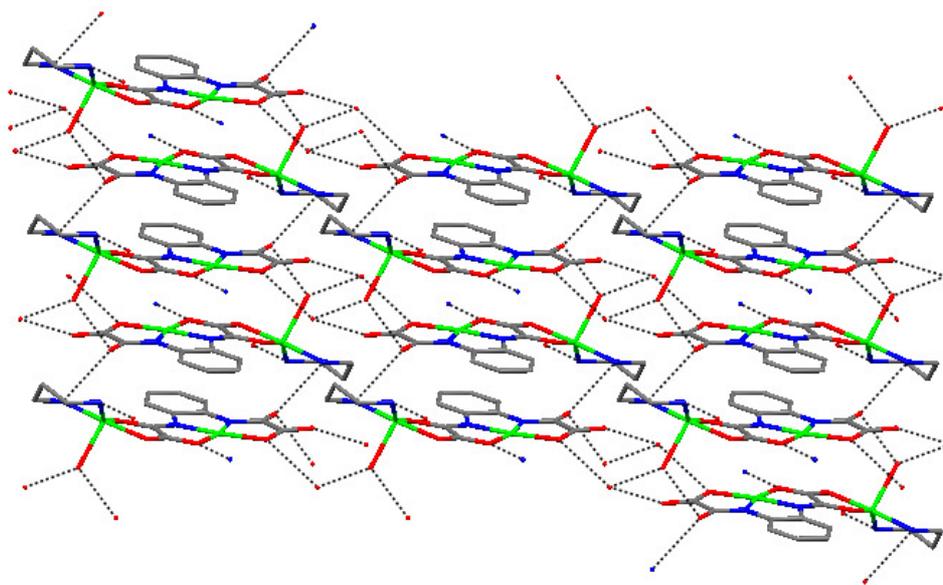
O íon de cobre(II) [Cu(2)] apresenta uma geometria piramidal de base quadrada sendo o parâmetro de trigonalidade τ = 0,35 (τ = 0 e 1 para pirâmide de base quadrada e para bipirâmide trigonal, respectivamente<sup>16</sup>). As posições basais são ocupadas por dois átomos de nitrogênio provenientes do ligante

diaminopropano [N(3) e N(4)] e dois átomos de oxigênio do grupo oxamato [O(3) e O(4)], enquanto a posição apical é ocupada por um átomo de oxigênio de uma molécula de água [O(w1)]. O íon Cu<sup>II</sup> está deslocado de 0,259 Å do plano basal em direção à posição apical. A distância Cu-Cu Å intradinuclear em **2** é de 5,206 Å.



**Figura V.12**– Representação da estrutura cristalina de **2** com numeração nos átomos (elipsoides com 50% de probabilidade e átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza)

Uma extensa rede de ligação de hidrogênio envolvendo as moléculas de água de coordenação e de cristalização, os grupos N-H do ligante dap [N(3) e N(4)], três dos quatro átomos de oxigênio-carboxílico [O(1), O(2) e O(5)] e um dos dois átomos de oxigênio-amida [O(6)] levam a uma estrutura supramolecular bidimensional estendida no plano (101) (figura IV.13). Uma das carbonilas livres faz ligação de hidrogênio com o átomo de nitrogênio da amida do ligante dap da unidade de baixo fazendo com que as unidades se organizem de forma alternada (as carbonilas livres de um dinuclear estão situadas acima das carbonilas coordenadas de outra unidade dinuclear).



**Figura V.13** – Visão da estrutura supramolecular bidimensional do composto **2** no plano ac. Ligações de hidrogênio foram representadas pelas linhas pontilhadas e átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Os átomos são representados pelas seguintes cores: verde (cobre), cinza (carbono), vermelho (oxigênio) e azul (nitrogênio).

### **Medidas magnéticas**

A curva do produto da suscetibilidade magnética molar pela temperatura ( $\chi_M T$ ) em função da temperatura feita sob a aplicação de um campo de 3 kOe é mostrada na figura V.14. A correção diamagnética foi realizada utilizando-se as constantes de Pascal<sup>13</sup>, cujo valor encontrado foi de  $-1,90 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Os valores de suscetibilidade também foram corrigidos do paramagnetismo independente da temperatura ( $60 \times 10^{-6}$  por Cu<sup>II</sup>) e pela magnetização do porta-amostra.

Da mesma maneira como foi calculado para o composto **1**, o valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente esperado para um dímero de cobre utilizando-se a equação de *spin-only* é  $0,80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Observa-se que o valor experimental é de  $0,43 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , bem mais baixo que o valor calculado, mostrando que há um forte acoplamento antiferromagnético entre os spins. A curva segue decrescendo com tendência a um *plateau* a partir de 80 K, temperatura em que  $\chi_M T$  é  $0,022 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Observa-se que a inclinação inicial desta curva é maior que a curva equivalente do composto **1**, mostrando que a interação

antiferromagnética de **2** é ainda mais forte. Considerando-se apenas a equação de *spin-only*, a baixas temperaturas é esperado que os dois centros metálicos estejam totalmente alinhados de maneira antiparalela ( $\uparrow\downarrow$ ) e, portanto que o valor de  $\chi_M T$  seja igual à zero. O pequeno valor de  $\chi_M T$  a 4K ( $0,015 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) é praticamente nulo.

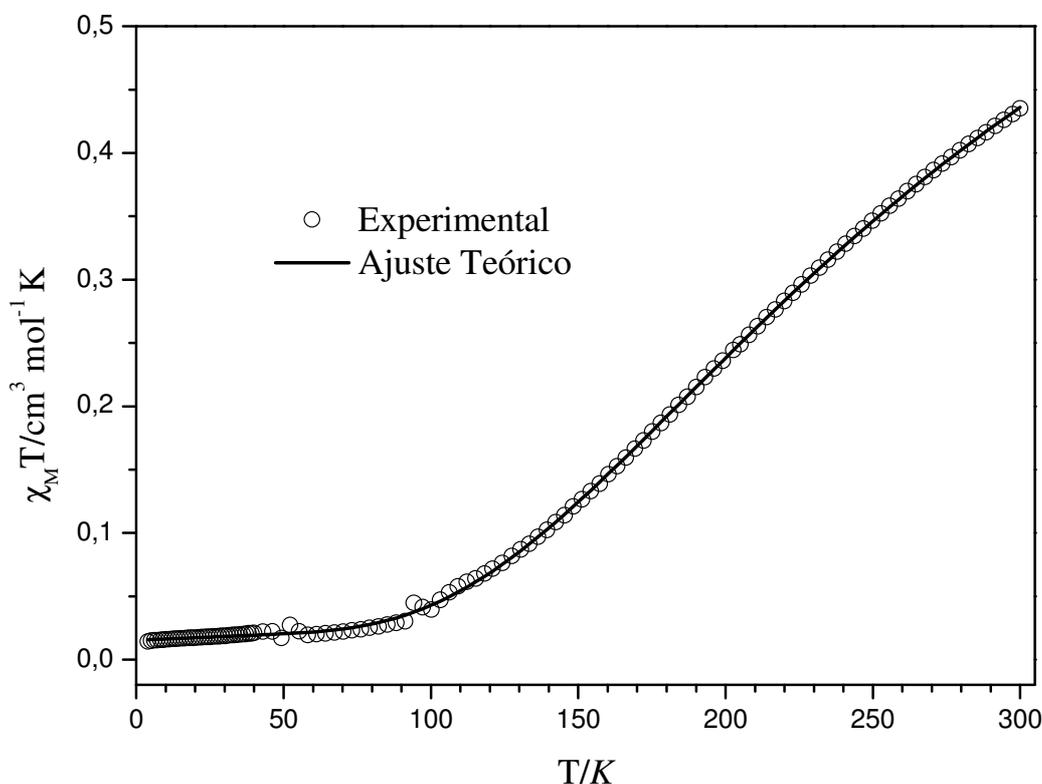


Figura V.14 – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura de  $2 H = 3kOe$

Os dados magnéticos de **2** foram tratados através do mesmo modelo utilizado para **1**. Os melhores parâmetros de ajuste foram  $J = -366,0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,15$ ,  $\rho = 0,01$  e  $R = 6,9 \times 10^{-5}$  ( $R$  é o fator de concordância definido como  $\sum[(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2$ ).

### V.3.4 Caracterização de $[\text{Cu}(\text{opba})\text{Cu}(\text{dap-OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

O composto **3** foi caracterizado por absorção na região do infravermelho (figura V.15) e a atribuição de suas principais bandas é mostrada na tabela V.10.

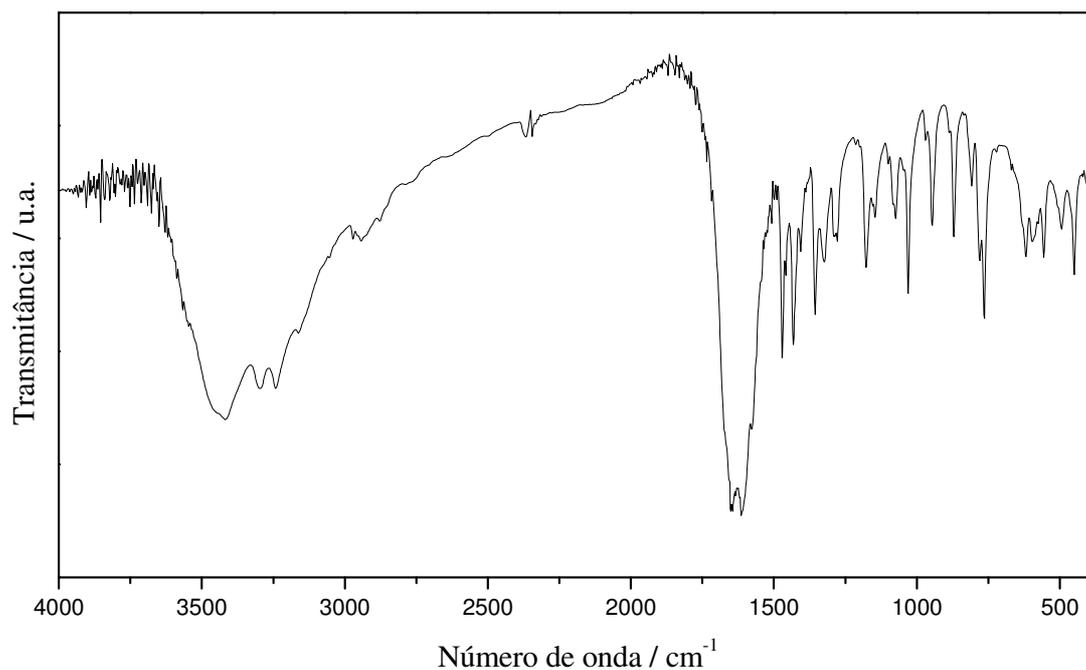


Figura V.15- Espectro de absorção de IV de 3.

Tabela V.10 -Atribuição das principais bandas do espectro de IV de 3

<b>Número de onda (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuições</b>
3434	$\nu(O-H)$
3295, 3240	$\nu(N-H)$
2968, 2942	$\nu(C-H)$ alifático
1647	$\nu(C=O)$ (opba livre)
1611	$\nu(C=O)$ (opba coord.)
1576, 1471, 1432	$\nu(C=C)$
1357	$\nu(C-N)$
782	$\delta(N-H)$
765	$\delta(C-H)$

O produto também foi caracterizado por análise elementar (tabela V.11) e análise térmica (figura V.16), que foram fundamentais para a proposta da fórmula mínima.

Tabela V.11 Análise elementar de 3

<b>Fórmula proposta</b>		<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%Cu</b>
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Calc	30,1	3,9	10,8	24,5
MM = 519,41 g mol <sup>-1</sup>	Exp.	31,6	3,4	11,2	25,7
	Erro	5,0	12,8	3,7	4,9

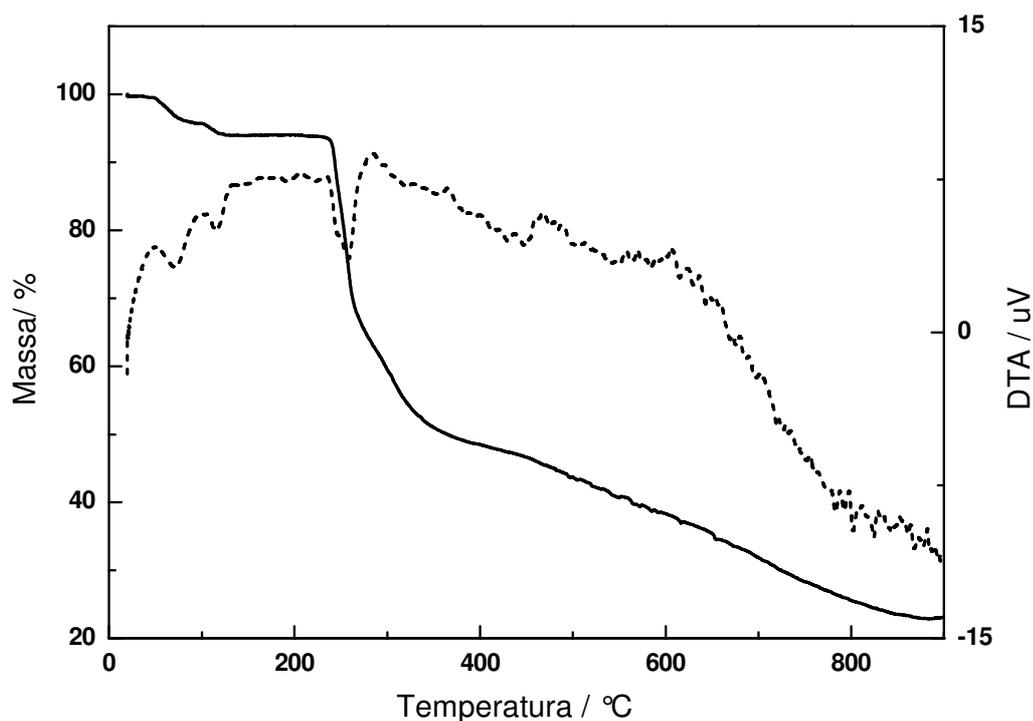


Figura V.16 Curva TG de 3

A curva TG mostra duas perdas até 235°C cuja soma é 6,3%, e corresponde às duas moléculas de água de cristalização presentes na estrutura (teórico: 6,9%). A terceira e quarta perdas, cuja soma é 70,6% estão associadas à saída de uma molécula de água coordenada e à decomposição dos ligantes opba e dap-OH (68,6%) levando à formação de 23,1 % de resíduo que corresponde a 2 mols de Cu<sub>(s)</sub> como resíduo (teórico: 24,4%).

### **Estrutura cristalina**

As principais informações sobre condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na tabela V.12 e informações adicionais no anexo F.

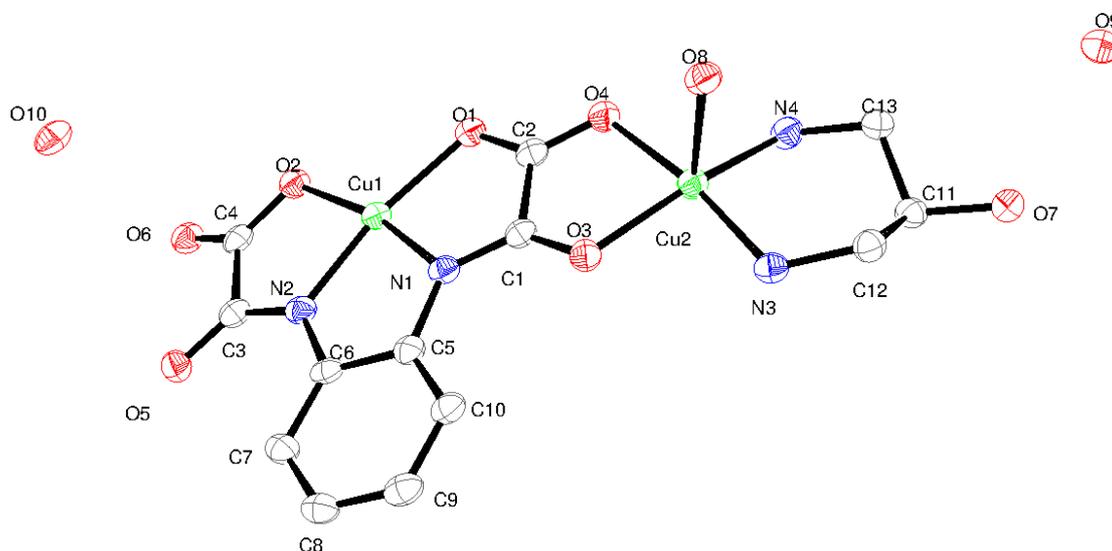
**Tabela V.12** – Dados cristalográficos e condições de refinamento do composto **3**

Fórmula	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
Massa molar/ g mol <sup>-1</sup>	519,40
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo de espaço	C2/c
a/	21,475(5)
b/Å	6,751(5)
c/Å	25,546(5)
β/°	111,423(5)
V/Å <sup>3</sup>	3448(3)
Z	4
λ/Å	1,5418
ρ/g cm <sup>-3</sup>	1,967
T/K	120(2)
μ/mm <sup>-1</sup>	3,64
R <sup>a</sup> ,wR <sup>b</sup> [I > 2σ(I)]	0,038; 0,100
max, e min pico de difração/e Å <sup>-3</sup>	0,61, -0,35

A estrutura de **3** consiste de um sistema dinuclear neutro contendo uma unidade de [Cu(dap-OH)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> ligada a um dos sítios de coordenação bidentado da unidade [Cu(opba)]<sup>2-</sup> e duas moléculas de água de cristalização (figura V.17). O fragmento [Cu(dap-OH)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, por possuir átomos de carbono com hibridização sp<sup>3</sup>, não segue a planaridade do bloco [Cu(opba)]<sup>2-</sup> levando a uma estrutura torcida. Como ocorre no composto **2**, o composto dinuclear **3** apresenta um dos íons de cobre(II) [Cu(1)] com geometria quadrática plana, enquanto o átomo de cobre Cu(2) apresenta uma geometria piramidal de base quadrada distorcida em que a posição axial é ocupada por uma molécula de H<sub>2</sub>O.

O átomo Cu(1) está coordenado por dois átomos de nitrogênios (Cu-N = 1,914 e 1,927 Å) e por dois átomos de oxigênio (Cu-O = 1,959 e 1,983 Å) do

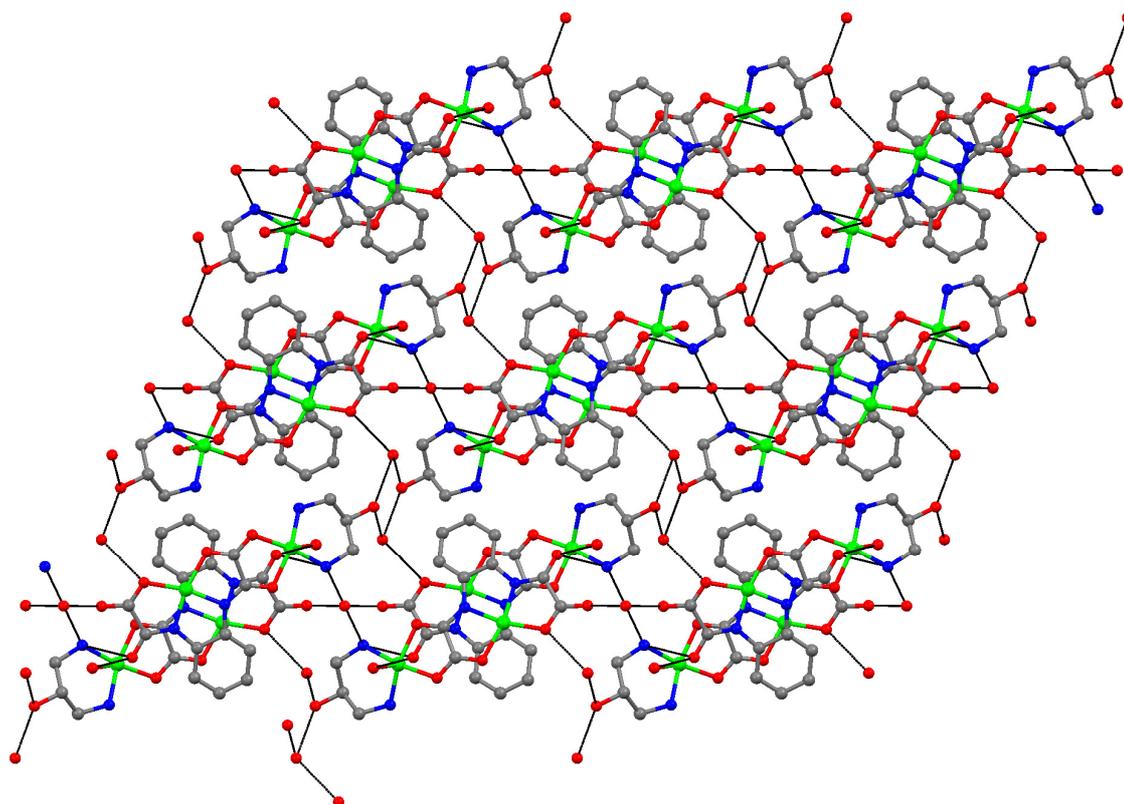
ligante opba. Os ângulos em torno do íon de cobre variam de 82,8-108,0° e de 167,0-167,5°, o que evidencia uma grande distorção em relação à geometria quadrática plana ideal (90° e 180°). O íon cobre(II) está contido no plano basal.



**Figura V.17**– Representação da estrutura cristalina de **3** com numeração nos átomos (elipsoides com 50% de probabilidade e átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza)

O íon de cobre(II) Cu(2) apresenta uma geometria piramidal de base quadrada sendo o parâmetro de trigonalidade  $\tau = 0,16$  ( $\tau = 0$  e 1 para pirâmide de base quadrada e para bipirâmide trigonal, respectivamente<sup>16</sup>). As posições basais são ocupadas por dois átomos de nitrogênio provenientes do ligante dap-OH [Cu(2)-N(3) = 1,992 e Cu(2)-N(4) = 1,990 Å] e dois átomos de oxigênio do grupo oxamato [Cu(2)-O(3) = 2,003 e Cu(2)-O(4) = 2,018 Å], enquanto que a posição apical é ocupada por um átomo de oxigênio de uma molécula de água [Cu(2)-O(8) = 2,228 Å]. O íon Cu<sup>II</sup> está deslocado de 0,190 Å do plano basal em direção à posição apical. A distância Cu...Cu Å intradinuclear em **3** é de 5,205 Å.

Uma extensa rede de ligações de hidrogênio envolvendo as moléculas de água de coordenação e de cristalização, um dos grupos N-H do ligante dap-OH [N(3)], dois dos quatro átomos de oxigênio de grupos carboxílicos [O(2) e O(6)], um dos dois átomos de oxigênio de grupos amida [O(5)] e um átomo de oxigênio do grupo hidroxila do ligante dap-OH levam a uma estrutura supramolecular tridimensional (figura V.18).



**Figura V.18**– Visão no plano *ac* da estrutura supramolecular tridimensional do composto **3**. Ligações de hidrogênio foram representadas pelas linhas finas pretas e átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Os átomos são representados pelas seguintes cores: verde (cobre), cinza (carbono), vermelho (oxigênio) e azul (nitrogênio)

### **Medidas magnéticas**

Na figura V.19 é apresentada a curva do produto da suscetibilidade magnética molar pela temperatura ( $\chi_{MT}$ ) em função da temperatura feita sob a aplicação de um campo de 3 kOe do composto **3**. A correção diamagnética foi realizada utilizando-se as constantes de Pascal<sup>13</sup>, o valor encontrado foi de  $-2,05 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Os valores de suscetibilidade também foram corrigidos pelo paramagnetismo independente da temperatura ( $60 \times 10^{-6}$  por Cu<sup>II</sup>) e pela magnetização do porta amostra.

Da mesma maneira que para os compostos dinucleares anteriores, o valor de  $\chi_{MT}$  a temperatura ambiente esperado para dois íons de cobre(II) isolados utilizando-se a equação de *spin-only* é  $0,80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Observa-se

que na curva de **3**, o valor experimental é de 0,46 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>, o que evidencia um forte acoplamento antiferromagnético entre os spins. A curva segue decrescendo até próximo a 100 K e muda bruscamente sua inclinação decrescendo até atingir um valor de  $\chi_M T$  igual a zero. Este comportamento é esperado, já que em baixas temperaturas os dois centros metálicos devem estar totalmente alinhados de maneira antiparalela ( $\uparrow\downarrow$ ), resultando em um valor de  $\chi_M T$  nulo.

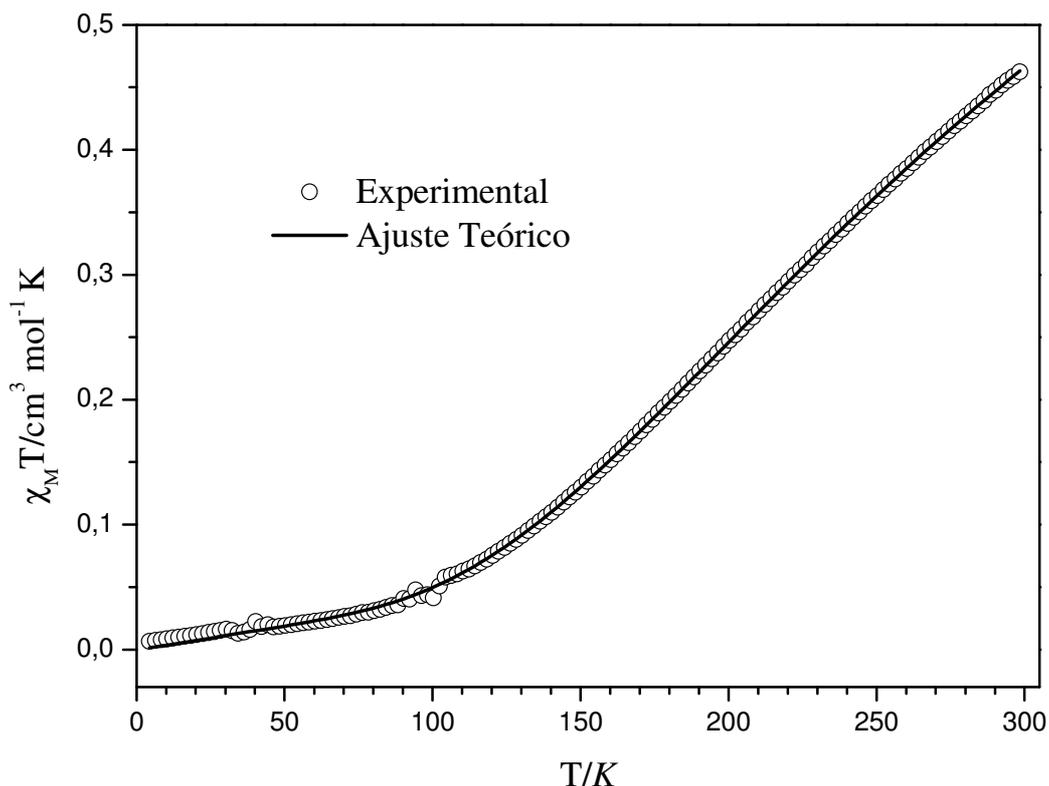


Figura V.19 – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura de **3**. H = 3 kOe.

Os dados magnéticos de **3** também foram tratados através do modelo de Bleaney-Bowers para um complexo dinuclear de cobre(II), porém não foi necessário introduzir o fator  $\rho$  (equação abaixo), já que ao atingir o valor de  $\chi_M T$  igual a zero o composto não apresenta impurezas em quantidade mensurável:

$$\chi_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) [3 + \exp(-J/kT)]^{-1}$$

onde  $J$  é o parâmetro de acoplamento magnético. Os melhores parâmetros de ajuste foram  $J = -392,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,12$  e  $R = 7,6 \times 10^{-5}$  ( $R$  é o fator de concordância definido como  $\sum[(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2$ ).

### V.4 Conclusões

Neste trabalho foram sintetizados três complexos Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> com ponte oxamato utilizando  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  como bloco construtor. Na literatura existem poucos exemplos de sínteses de sistemas dinucleares como estes sem a formação de compostos trinucleares como subproduto. Os ajustes teóricos dos dados magnéticos foram feitos de acordo com a modelo para compostos dinucleares de cobre utilizando-se a expressão de Bleaney-Bowers. Através do tratamento dos dados magnéticos de **1-3** foram obtidos valores de  $J$  de -358,8, -366,0 e -392,1  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Estes valores revelam que os compostos sintetizados possuem forte acoplamento antiferromagnético intramolecular, o que está de acordo com a habilidade bem conhecida da ponte oxamato em transmitir a interação magnética entre centros metálicos quando há forte sobreposição dos orbitais magnéticos.<sup>6</sup>

Os compostos **1-3** são precursores promissores para síntese de complexos homo ou heterotrinucleares não-simétricos do tipo A3 ( $\text{LCu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}\text{L}$ ) em que L e L' representam diferentes ligantes de terminação e M representa metal de transição divalente. Com os sistemas dinucleares sintetizados neste trabalho, a formação de espécies heteropenta e heptanucleares do tipo  $\text{M}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}})_n$ , em que  $n = 2, 3$ , se tornam objetivos possíveis.

### V.5 Referências Bibliográficas

1. Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M., *Dalton Transactions* **2008**, (21), 2780-2805.
2. Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O., *Science* **1993**, *261* (5120), 447-449.
3. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A., *Nature* **1993**, *365* (6442), 141-143.
4. Cangussu, D.; Pardo, E.; Dul, M. C.; Lescouezec, R.; Herson, P.; Journaux, Y.; Pedroso, E. F.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Munoz, M. C.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F., *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361* (12-13), 3394-3402.
5. Unamuno, I.; Gutierrez-Zorrilla, J. M.; Luque, A.; Roman, P.; Lezama, L.; Calvo, R.; Rojo, T., *Inorganic Chemistry* **1998**, *37* (25), 6452-6460.
6. Dul, M. C.; Pardo, E.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Ferrando-Soria, J.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C., *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254* (19-20), 2281-2296.
7. Tercero, J.; Diaz, C.; Ribas, J.; Mahia, J.; Maestro, M. A., *Inorganic Chemistry* **2002**, *41* (21), 5373-5381.
8. Dey, S.; Sarkar, S.; Mukherjee, T.; Mondal, B.; Zangrando, E.; Sutter, J. P.; Chattopadhyay, P., *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *376* (1), 129-135.
9. Tercero, J.; Diaz, C.; El Fallah, M. S.; Ribas, J.; Solans, X.; Maestro, M. A.; Mahia, J., *Inorganic Chemistry* **2001**, *40* (13), 3077-3083.
10. Pei, Y.; Journaux, Y.; Kahn, O., *Inorganic Chemistry* **1988**, *27* (2), 399-404.
11. Ribas, J.; Garcia, A.; Costa, R.; Monfort, M.; Alvarez, S.; Zanchini, C.; Solans, X.; Domenech, M. V., *Inorganic Chemistry* **1991**, *30* (4), 841-845.
12. Ruffer, T.; Brauer, B.; Meva, F. E.; Sorace, L., *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362* (2), 563-569.
13. Earnshaw, A., *Introduction to Magnetochemistry*. Academic Press Inc: London, 1968.
14. Simoes, T. R. G.; Mambri, R. V.; Reis, D. O.; Marinho, M. V.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Ferrando-Soria, J.; Deniz, M.; Ruiz-Perez, C.; Cangussu, D.; Stumpf, H. O.; Lloret, F.; Julve, M., *Dalton Transactions* **2013**, *42* (16), 5778-5795.
15. Marinho, M. V.; Simoes, T. R. G.; Ribeiro, M. A.; Pereira, C. L. M.; Machado, F. C.; Pinheiro, C. B.; Stumpf, H. O.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M., *Inorganic Chemistry* **2013**, *52* (15), 8812-8819.
16. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Vanrijn, J.; Verschoor, G. C., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1984**, (7), 1349-1356.

# Capítulo VI

*Interconversão de complexos  
contendo  $Cu^{II}$ , bipy e  $H_2mpba$*

### VI.1 Introdução

A química metalosupramolecular é atualmente um campo de pesquisa atraente por causa de possibilidade de aplicação de sistemas polimetálicos em campos de pesquisa relevantes como eletroquímica, fotofísica, catálise e magnetismo.<sup>1</sup> Um dos maiores desafios nesta área é a compreensão da automontagem dos blocos construtores dos sistemas desejados.<sup>1, 2</sup> O planejamento e o controle da dimensionalidade do produto desejado pode ser feito levando-se em conta importantes fatores como: estereoquímica dos íons metálicos, natureza dos átomos doadores de elétrons, denticidade dos ligantes e forma, tamanho e carga dos contraíons utilizados. Entretanto, vários fatores secundários (ligação de hidrogênio, interação  $\pi$ - $\pi$  e interações de van der Waals) e condições experimentais (temperatura, pH e solventes) podem atuar como forças diretoras nesta automontagem.<sup>1, 3-5</sup>

Nesta parte do trabalho, mostramos que ligantes contendo grupos oxamato podem ilustrar o papel destes fatores secundários. A variedade dos modos de coordenação destes ligantes (bis(bidentado), bis(monodentado) e bidentado/monodentado) é a razão da sua versatilidade química permitindo formação de sistemas com várias estruturas distintas.<sup>6-12</sup> Neste capítulo é descrita a síntese controlada por solventes de um composto dinuclear [Cu(bipy)(H<sub>2</sub>mpba)]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**1**) e uma cadeia unidimensional neutra [Cu(bipy)(H<sub>2</sub>mpba)]·dmsO (**2**) [bipy = 2,2'-bipiridina e H<sub>4</sub>mpba = ácido *N,N'*-1,3-phenilenobis(oxâmico)] inéditos. É descrito também a caracterização estrutural, estudo magnético e a interconversão reversível entre **1** e **2**.<sup>13</sup>

### VI.2 Parte experimental

#### VI.2.1 Síntese de K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba

Para sintetizar o sal K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba foi necessário sintetizar primeiramente o pré-ligante dietiléster Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba, conforme descrito na literatura<sup>12</sup> (figura VI.1).

O sal K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba é obtido através da adição de 2,0 mmol de KOH a uma suspensão de 1,0 mmol Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba em água com posterior retirada do solvente em evaporador rotatório (figura VI.1). Rendimento: 311 mg (95%).

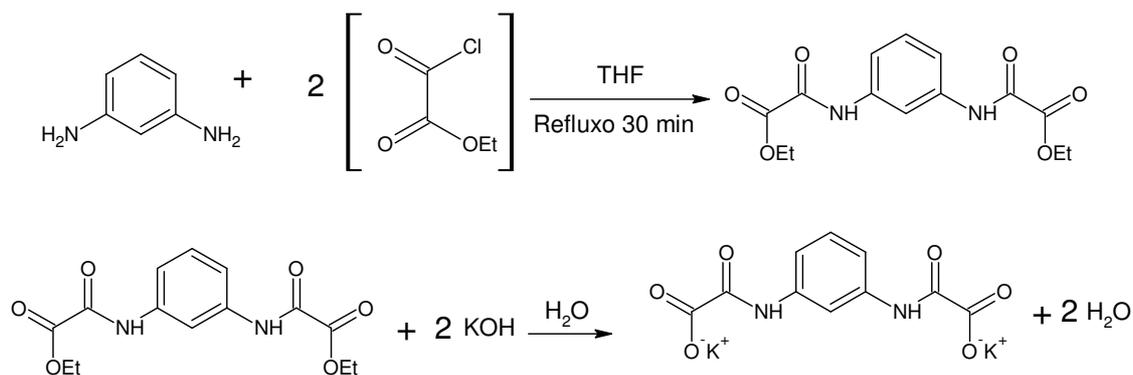


Figura VI.1 – Esquema de síntese do pré-ligante Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba e do sal K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba

### VI.2.2 Síntese de [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>]

A síntese de [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] foi feita seguindo o método proposto na literatura<sup>14</sup> (figura VI.2).

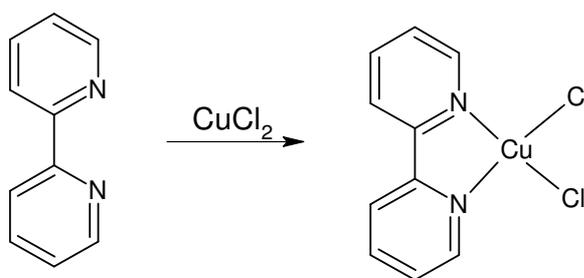


Figura VI.2 - Esquema mostrando a formação de [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>].

### VI.2.3 Síntese de [Cu(bipy)(H<sub>2</sub>mpba)]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (composto 1)

Este composto foi obtido na forma de pó e de monocristais e um esquema da síntese é mostrado na figura VI.3.

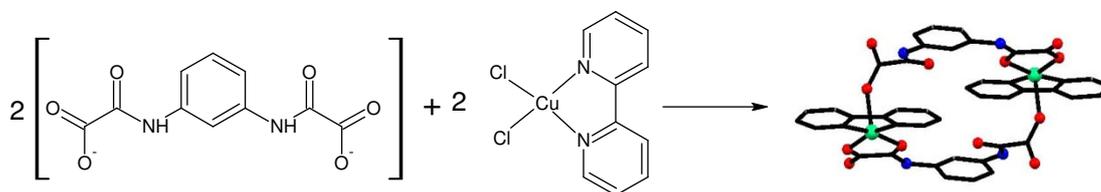


Figura VI.3 - Esquema mostrando a formação do dímero (composto 1) Os átomos representados são ● O, ● N e ● Cu.

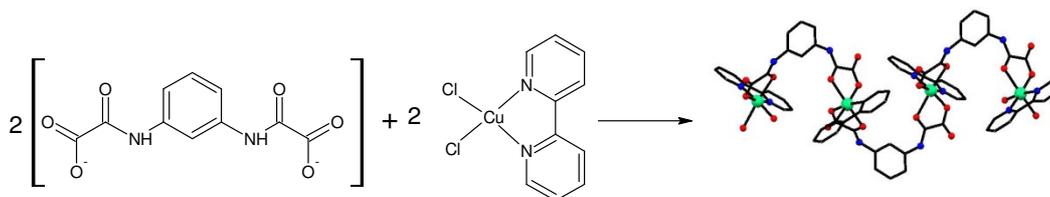
Para a obtenção do sólido policristalino, a uma solução aquosa (3 mL) de K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba (66 mg, 0,20 mmol) foi adicionada lentamente uma solução em dmsO (3 mL) contendo [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] (58 mg, 0,20 mmol). O sólido azul-

esverdeado policristalino foi filtrado, lavado com uma solução de H<sub>2</sub>O:dmsO (1:1 v/v) e secado ao ar. Rendimento: 175 mg (90%).

Monocristais verdes prismáticos de **1** adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal, foram obtidos a temperatura ambiente por difusão lenta em tubo H de vidro. Em um lado do tubo foi adicionada uma solução de [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] (22 mg, 0,075 mmol) em dmsO e do outro lado uma solução aquosa de K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba. Em seguida, o tubo foi preenchido com água, e depois de três semanas os cristais formados foram coletados e secados ao ar. Rendimento: 30 mg (31%).

### VI.2.4 Síntese de [Cu(bipy)(H<sub>2</sub>mpba)]·dmsO (composto 2)

Cristais do composto **2** foram obtidos por difusão lenta através do seguinte sistema de três fases: (i) uma solução de [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] (44 mg, 0,15 mmol) em 2 mL de dmsO foi colocada em um tubo de ensaio; (ii) 3 mL de uma solução de dmsO/H<sub>2</sub>O (1:1 v/v) foi adicionada cuidadosamente pelas paredes do tubo e; (iii) 2 mL de uma solução aquosa de K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba (33 mg, 0,10 mmol) foi colocada por último. O tubo foi deixado em repouso e depois de 4 semanas cristais azuis em forma de agulha foram recolhidos, lavados com uma solução de dmsO/H<sub>2</sub>O (1:1 v/v) e secados ao ar. Rendimento: 21 mg (39%). Um esquema da síntese é mostrado na figura VI.4.



**Figura VI.4** - Esquema mostrando a formação da cadeia (composto 2). Os átomos representados são ● O, ● N e ● Cu.

### VI.2.5 Conversão de monocristais de 2 em 1

A solução-mãe do tubo contendo monocristais do composto **2** foi removida, deixando-se apenas os monocristais, aos quais adicionou-se água cuidadosamente. Após 3 dias, a cor dos cristais mudou de azul para verde e eles foram coletados para medidas de difração de raios X de pó (**1a**).

### VI.2.6 Conversão de monocristais de 1 em 2

Monocristais do composto **1** foram suspensos em dmso e submetidos a agitação e aquecimento (60 °C) por uma hora. O sólido obtido foi filtrado, secado ao ar e coletado para medidas de difração de raios X de pó. (**2a**)

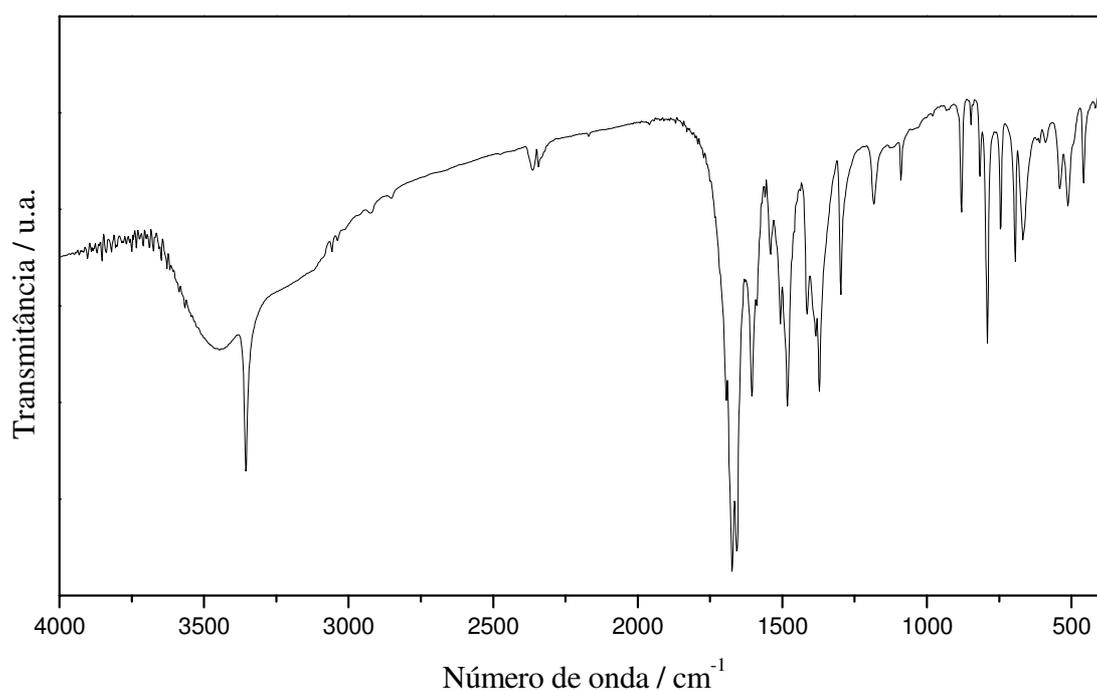
### VI.2.7 Interconversão de policristais de 1 e 2

O sólido policristalino de **1** (obtido por adição direta) foi suspenso em dmso e submetido a agitação e aquecimento (60 °C) por uma hora. O sólido obtido foi filtrado, secado a ar e parte foi separado para medidas de difração de raios X de pó (**2b**). O sólido (**2b**) foi suspenso em água e submetido à agitação e aquecimento (60 °C) por uma hora. O sólido obtido foi filtrado, secado ao ar e separado para medidas de difração de raios X de pó (**1b**).

## VI.3 Resultados e Discussão

### VI.3.1 Caracterização de K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba

O ligante K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba foi caracterizado por absorção na região do infravermelho (figura VI.5 e tabela VI.1) e análise elementar (tabela VI.2).



**Figura VI.5** Espectro de absorção na região do infravermelho de K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba.

Tabela VI.1 – Atribuição das principais bandas de K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba no espectro de IV

<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Atribuições</i>
3358	v(N-H)
3058, 3037	v (C-H) (aromático)
1694, 1673, 1656	v (C=O) (opba)
1605, 1540, 1505 e 1481	v(C=C)
1370	v (C-N)
1297, 1183	δ(C-H) no plano
790, 742	δ(C-H) fora do plano

Tabela VI.2 – Análise elementar de K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba

<i>Fórmula determinada</i>		<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>
C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> K <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Calc	36,6	1,8	8,5
MM = 328,36 g.mol <sup>-1</sup>	Exp	36,3	1,4	8,6
	Erro	0,8	22	1,1

Apesar do erro relativo ao teor de hidrogênio ser elevado, a análise elementar do composto, de um modo geral, é aceitável, pois a dosagem deste elemento é mais complicada devido a sua baixa massa atômica.

### VI.3.1 Caracterização do composto 1

O composto **1** foi caracterizado por absorção na região do infravermelho (figura VI.6 e tabela VI.3), análise elementar (tabela VI.4) e análise térmica (figura VI.7).

O conjunto de bandas relacionados ao estiramento C=O do grupo oxamato pode ser explicado pela existência de diferentes tipos de grupos carbonila no composto **1** (v(C=O) de grupo carboxilato coordenado e não coordenado; v(C=O) de grupo amida coordenado e não coordenado). Outras bandas relacionadas ao ligante opba v(C=C) e também à presença de bipyridina (v(C=C) e v(C=N)) são evidentes no espectro de infravermelho.

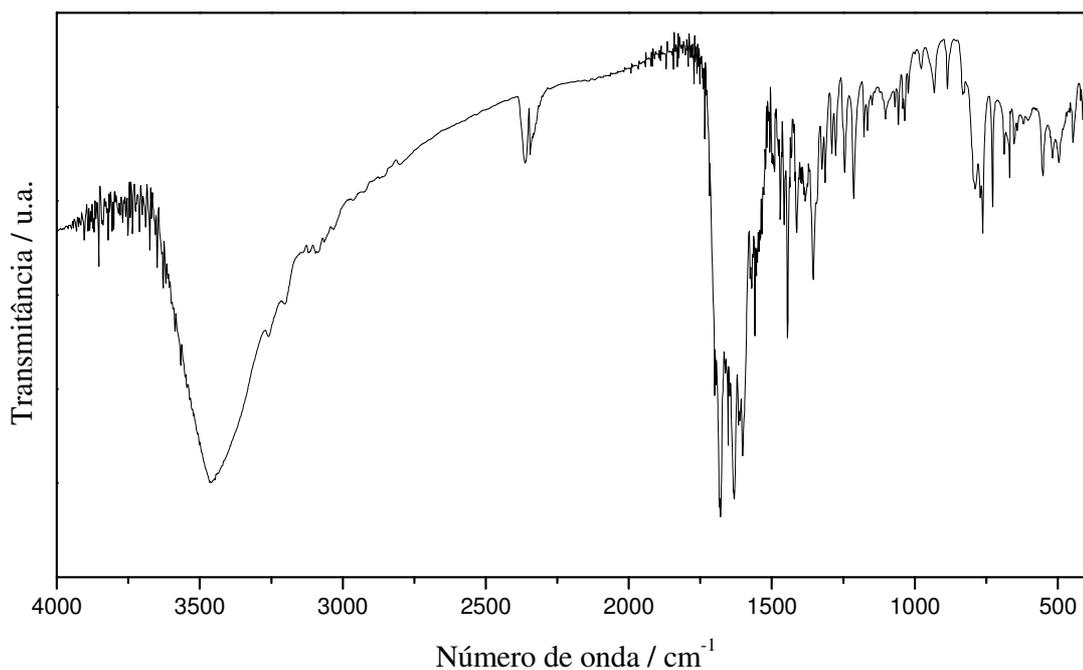


Figura VI.6 Espectro de absorção na região do infravermelho do composto 1.

Tabela VI.3 – Atribuição das principais bandas do composto 1 no espectro de IV

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições</b>
3461	v(O-H)
3085	v (C-H) (aromático)
1682, 1633, 1602	v (C=O) (opba)
1568, 1445	v(C=C) e v(C=N)
1353	v (C-N)
763, 726	δ(C=C) e δ(C=N)

Tabela VI.4 – Análise elementar do composto 1

<b>Fórmula determinada</b>		<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%Cu</b>
C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>14</sub>	Calc	49,2	3,3	11,5	13,0
MM = 975,82 g.mol <sup>-1</sup>	Exp	48,9	3,4	11,2	14,0
	Erro	0,6	3,0	2,6	7,6

Na curva TG de 1, feita sob atmosfera de N<sub>2</sub>, observa-se a primeira perda de massa na faixa de temperatura de 18 a 205 °C corresponde à saída

das águas de cristalização (Experimental: 3,9% e Calculado: 3,7%). A segunda perda de massa na faixa de temperatura de 205 a 264 °C corresponde à perda de massa de 46,4% que pode ser associada à decomposição das bipyridinas e à saída dos anéis aromáticos dos ligantes opba (calculado: 47,6 %). A última perda de massa na faixa de 264 a 900 °C corresponde a 37,5 %, e pode ser associada à decomposição do restante do ligante opba (calculado: 35,6%) e o resíduo de 12,3% sugere a formação de 2 mols de Cu<sub>(s)</sub>(calculado: 13%)

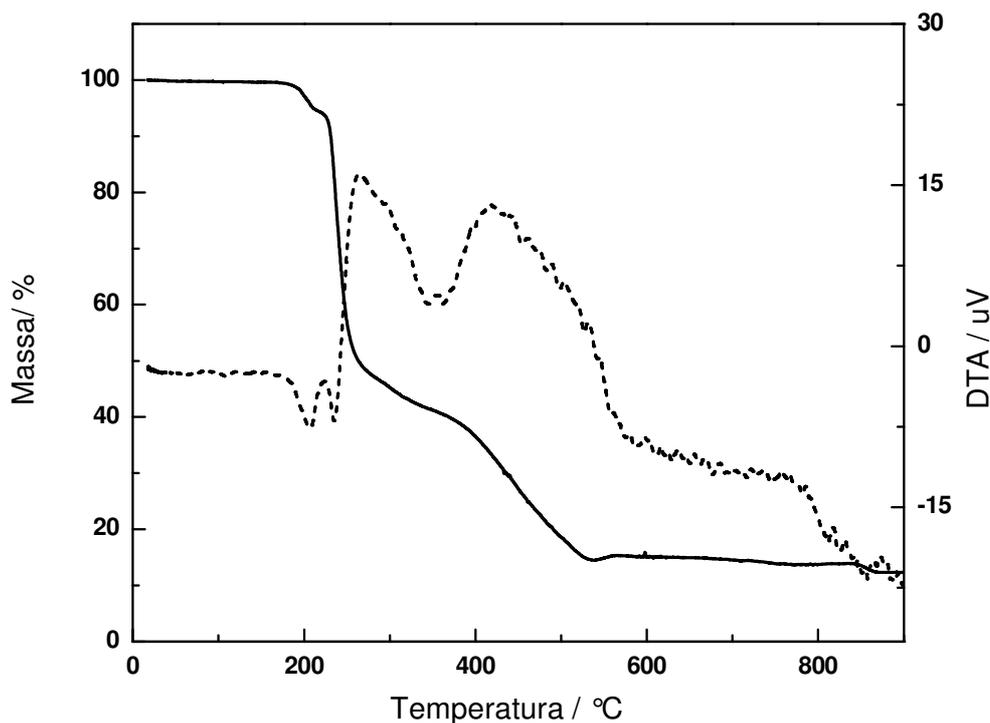


Figura VI.7 – Curva TG (linha contínua) e DTA (linha pontilhada) do composto 1.

### **Estrutura Cristalina do composto 1**

As principais informações sobre condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na tabela VI.5 e adicionais no artigo publicado.<sup>13</sup>

A estrutura cristalina de **1** consiste de uma unidade dinuclear, neutra e centrossimétrica de fórmula [Cu(bipy)(H<sub>2</sub>mpba)]<sub>2</sub> (figura VI.8) e duas moléculas de água de cristalização. Em cada unidade dinuclear, o ligante bipy apresenta o modo de coordenação bidentado, enquanto o ligante bi-desprotonado H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup> atua como um ligante em ponte adotando simultaneamente os modos de coordenação bidentado [através dos átomos de oxigênio O(1) e O(3)] e

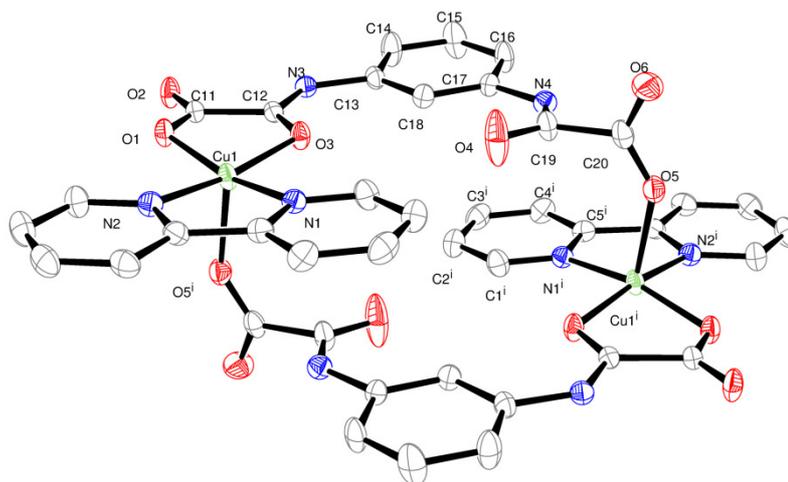
## Capítulo VI – Interconversão de complexos contendo Cu<sup>II</sup>, bipy e H<sub>2</sub>mpba

monodentado [através do átomo de oxigênio O(5)]. Cada íon de cobre está coordenado a cinco átomos (CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que estão dispostos em uma geometria piramidal de base quadrada, sendo o parâmetro de trigonalidade  $\tau = 0,05$  ( $\tau = 0$  e 1 para pirâmide de base quadrada e para bipirâmide trigonal, respectivamente<sup>15</sup>). As posições basais são ocupadas por dois átomos de nitrogênio provenientes da bipyridina [N(1) e N(2)] e dois átomos de oxigênio do grupo oxamato [O(1) e O(3)] enquanto a posição apical é ocupada por um átomo de oxigênio-carboxílico [O(5)<sup>l</sup>] de um oxamato do outro ligante mpba da unidade dinuclear. O íon Cu<sup>II</sup> está deslocado de 0,2082 Å do plano basal em direção a posição apical.

**Tabela VI.5** – Dados cristalográficos e condições de refinamento do composto **1**

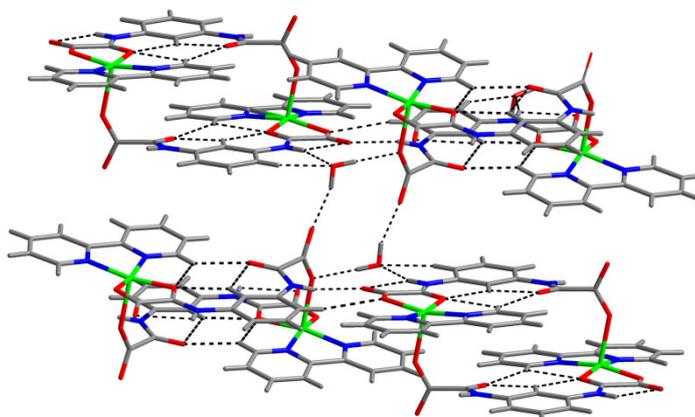
	1
Fórmula	C <sub>40</sub> H <sub>28</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Massa molar/ g mol <sup>-1</sup>	975,82
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo de espaço	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	11,030 (2)
<i>b</i> /Å	13,570 (3)
<i>c</i> /Å	13,623 (3)
$\beta$ /°	113,40 (3)°
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1871,4 (6)
<i>Z</i>	2
$\lambda$ /Å	1,732
T/K	150(2)
<i>D</i> <sub>calc</sub> /g cm <sup>-3</sup>	1,732
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2,158
<i>F</i> (000)	996
Reflexões coletadas	33041
Reflexões independentes	3253 [R(int) = 0.062]
R ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0379
R <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0903

$${}^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad {}^b wR = [\sum (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2}.$$



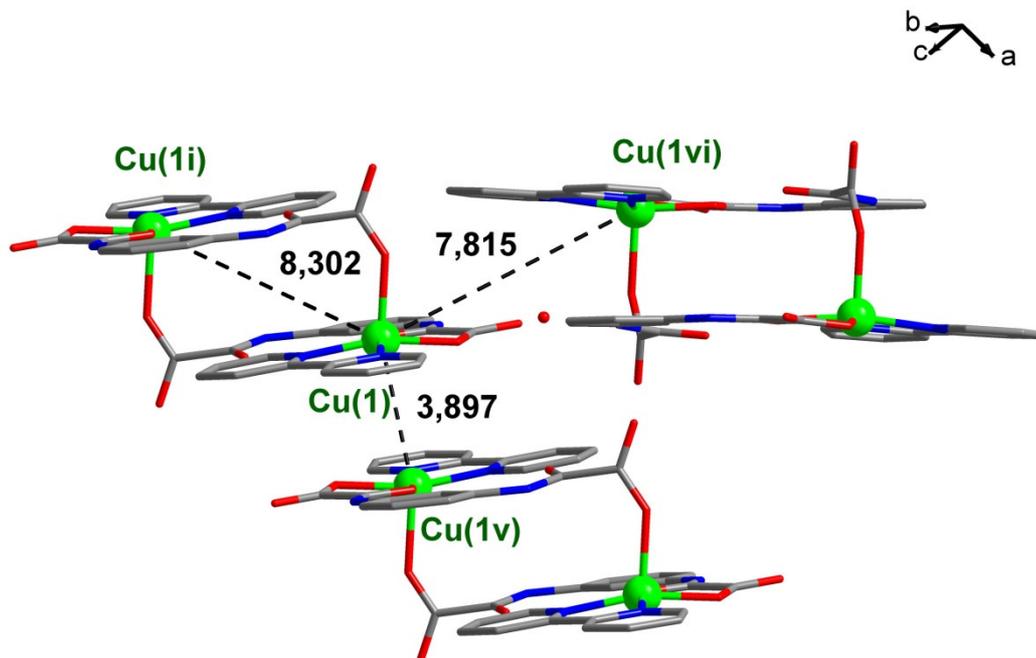
**Figura VI.8** – Representação da estrutura cristalina de **1** mostrando vizinhança dos metais com numeração nos átomos (elipsoides com 50% de probabilidade e átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza)

Uma extensa rede de ligação de hidrogênio envolvendo as moléculas de água, os grupos N-H das amidas, três dos quatro átomos de oxigênio-carboxílico [O(2), O(5) e O(6)] e interações do tipo C-H...O levam a uma estrutura supramolecular bidimensional estendida no plano (101) (figura IV.9). Estas interações intermoleculares explicam o fato das moléculas de água de cristalização serem perdidas somente a 205°C na curva TG de **1**. Adicionalmente, interações fracas do tipo  $\pi$ - $\pi$  *stacking* ocorrem entre os anéis piridínicos e aromáticos, e a distância entre os centróides dos anéis aromáticos e o ângulo diedral entre seus planos principais é 3,916(17) Å e 4,16(24)°, respectivamente.



**Figura VI.9** – Representação das ligações de hidrogênio e das interações do tipo C-H...O (linhas pontilhadas) levando à rede bidimensional supramolecular.

A distância intramolecular entre os íons de cobre no composto **1** é de 8,302(19) Å [Cu(1)⋯Cu(1<sup>i</sup>)], valor que é maior que as menores distâncias intermoleculares [3,897(3) e 7,8154(14) Å para Cu(1)⋯Cu(1)<sup>v</sup> e Cu(1)⋯Cu(1)<sup>vi</sup>, respectivamente (ver figura VI.10).

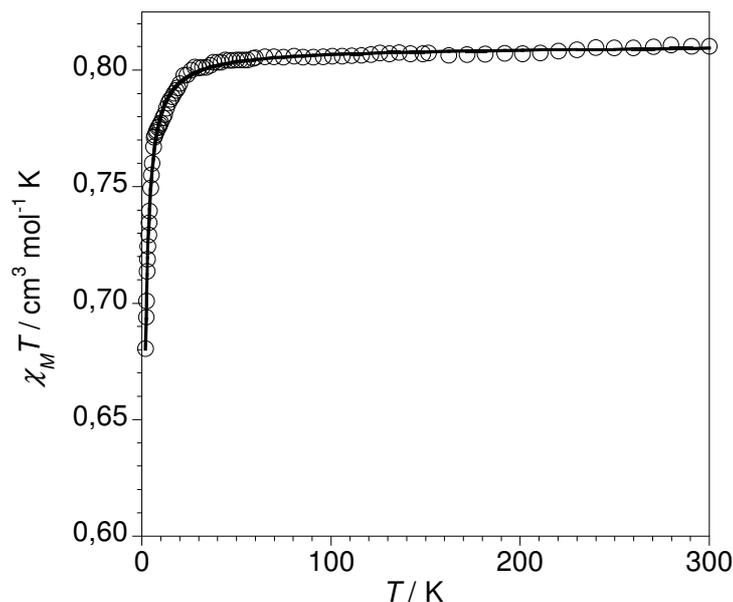


**Figura VI.10** – Distâncias intra e intermoleculares dos íons de Cu no composto **1**; códigos de simetria (i) = -x, -y+1, -z+2; (v) = 1-x, 1-y, 2-x and (vi) = 1/2-x, -1/2+y, 3/2-z.

O grupo oxamato bidentado do ligante H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup> é quase plano e o valor do ângulo diedro entre os planos formados pelo carboxilato [O(1)C(11)O(2)] e pela amida [N(3)C(12)O(3)] é 5,19(98)°. Este não é o caso do outro fragmento de oxamato [N(4)C(19)O(4)O(5)C(20)O(6)] que apresenta uma significativa torção, sendo o valor do ângulo diedral entre os planos formados entre os grupos carboxilato e amina de 80,78(32)°. A coordenação monodentada desta unidade de oxamato através de um átomo de oxigênio do grupo carboxilato, juntamente com as ligações de hidrogênio entre os grupos carboxilatos e as moléculas de água de cristalização devem ser responsáveis por esta característica estrutural. Uma torção comparável [71,06(8)°] foi observada no composto {[Cu(bpca)]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>opba)}<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, descrito no capítulo III desta tese.

**Estudo das propriedades magnéticas do composto 1**

As propriedades magnéticas de **1** em forma de  $\chi_M T$  versus T ( $\chi_M$  é a suscetibilidade por dois mols de íons Cu<sup>II</sup>) são mostrados na figura VI.11. A correção diamagnética foi realizada utilizando-se as constantes de Pascal<sup>16</sup>, o valor encontrado foi de  $-4,19 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (anexo C). Os valores de suscetibilidade também foram corrigidos quanto à contribuição denominada TIP ( $60 \times 10^{-6}$  por Cu<sup>II</sup>) e também pela magnetização do porta-amostra.



**Figura VI.11** – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura para o composto **1**, em um campo de 1000 Oe ( $T \geq 100$  K) e 250 Oe ( $T < 100$  K): (○) dados experimentais (—) ajuste teórico.

O valor de  $\chi_M T$  a 300 K é  $0,81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , valor que é esperado para dois dubletos de spin isolados. À medida que a temperatura diminui, os valores de  $\chi_M T$  permanecem praticamente constantes até 80 K, quando ele diminui até atingir  $0,68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1,9 K. O formato da curva é típico de ocorrência de interações antiferromagnéticas fracas entre os dupletos de spin. Este fato é comprovado pela curva de magnetização em função do campo aplicado a 2,0K (figura VI.12).

De acordo com a estrutura de **1**, seus dados magnéticos foram tratados através do modelo de Bleaney-Bowers para um complexo dinuclear de cobre(II) (equação abaixo):

$$\chi_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) [3 + \exp(-J/kT)]^{-1}$$

onde  $J$  é o parâmetro de acoplamento magnético. Os melhores parâmetros de ajuste foram  $J = -0,81 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,08$  e  $R = 1,3 \times 10^{-5}$  ( $R$  é o fator de concordância definido como  $\sum[(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2$ ). Alternativamente, os dados magnéticos de **1** (por mol de cobre(II)) foram analisados através da expressão da lei de Curie  $\chi_M = [N\beta^2 g_{\text{Cu}}^2 / (T-\theta)] [S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}} + 1)]$  onde o termo  $\theta$  foi introduzido para considerar as interações intermoleculares. O valor do parâmetro  $\theta$  obtido pelo ajuste é igual a  $-0,37\text{K}$ , e os valores de  $g_{\text{Cu}}$  e  $R$  são praticamente idênticos aos anteriores.

As fracas interações antiferromagnéticas intradinucleares ( $J = -0,81 \text{ cm}^{-1}$ ) podem ser facilmente entendidas pela pobre sobreposição entre os orbitais magnéticos que definem o elétron desemparelhado em cada íon de cobre(II). Este elétron desemparelhado está localizado essencialmente no plano equatorial de cada íon de Cu<sup>II</sup> (orbital do tipo  $d_{x^2-y^2}$ ; eixos  $x$  e  $y$  aproximadamente definidos pelas ligações Cu-N<sub>bipy</sub>). A pequena densidade de spin na posição apical [O(5)] e o longo caminho através do esqueleto H<sub>2</sub>mpba com os valores de separação Cu...Cu (8,3 Å) explicam a fraca interação antiferromagnética observada.

A curva de magnetização em função do campo aplicado a 2 K de **1** é mostrada na figura IV.12. Observa-se que a curva segue uma tendência de saturação em  $2,0 N\beta$  a um campo de 65 kOe. Este valor está de acordo com a magnetização de saturação calculada por  $M_s = g S N \beta$ , considerando-se  $g = 2$  e  $S = 1$  para dois íons metálicos Cu<sup>2+</sup> ( $2N\beta$ ).

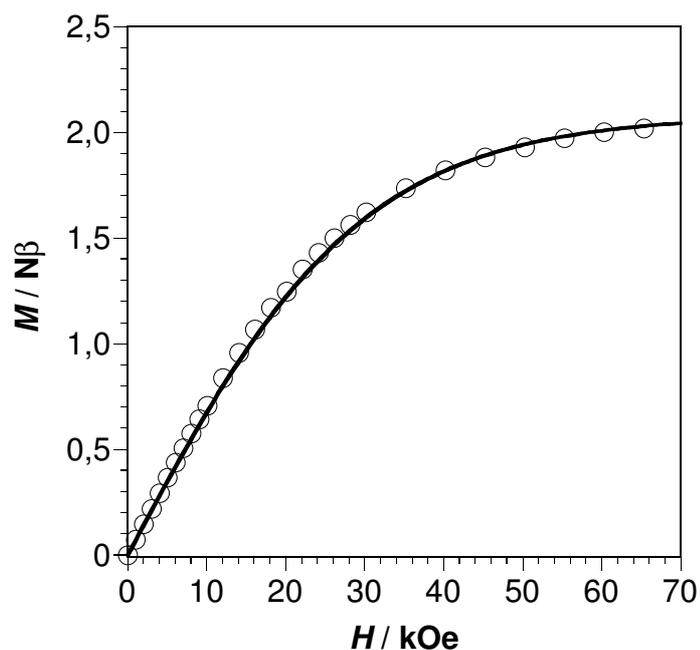


Figura VI.12 – Magnetização versus H do composto 1 a 2,0 K.

### VI.3.1 Caracterização do composto 2

O composto 2 foi caracterizado por absorção na região do infravermelho (figura VI.13 e tabela VI.6), análise elementar (tabela VI.7) e análise térmica (figura VI.14).

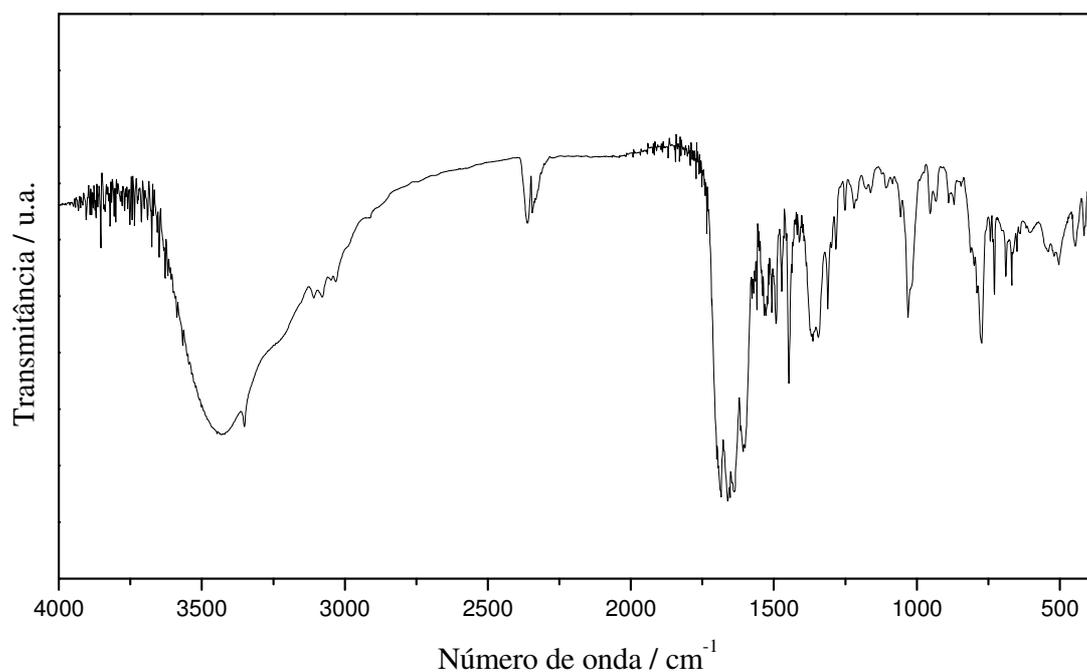


Figura VI.13 Espectro de absorção na região do infravermelho do composto 2. Tabela VI.6 – Atribuição das principais bandas do composto 2 no espectro de IV

<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Atribuições</i>
3351	v(N-H)
3075	v (C-H) (aromático)
1685, 1636, 1359, 1605	v (C=O) (opba)
1447	v(C=C) e v(C=N)
1361	v (C-N)
1031	v (S-O) (dmsO)
774, 728	δ(C=C) e δ(C=N)

Da mesma maneira que ocorre no composto **1**, neste espectro na região do infravermelho observa-se um conjunto de bandas relacionados ao estiramento C=O do grupo oxamato devido a existência de diferentes tipos de grupos carbonila no composto **2** (v(C=O) de carboxilato coordenado e não coordenado e v(C=O) de amida coordenado). Além das bandas relacionadas ao ligante opba v(C=C) e à bipyridina (v(C=C) e v(C=N)) observa-se uma banda em 1031 cm<sup>-1</sup> relacionada com a presença de dmsO na estrutura.

**Tabela VI.7** – Análise elementar do composto **2**

<i>Fórmula determinada</i>		<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>	<i>%Cu</i>
C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S	Calc	48,2	3,7	10,2	11,6
MM = 532,99 g.mol <sup>-1</sup>	Exp	47,5	3,8	9,9	11,1
	Erro	1,4	2,6	2,9	4,3

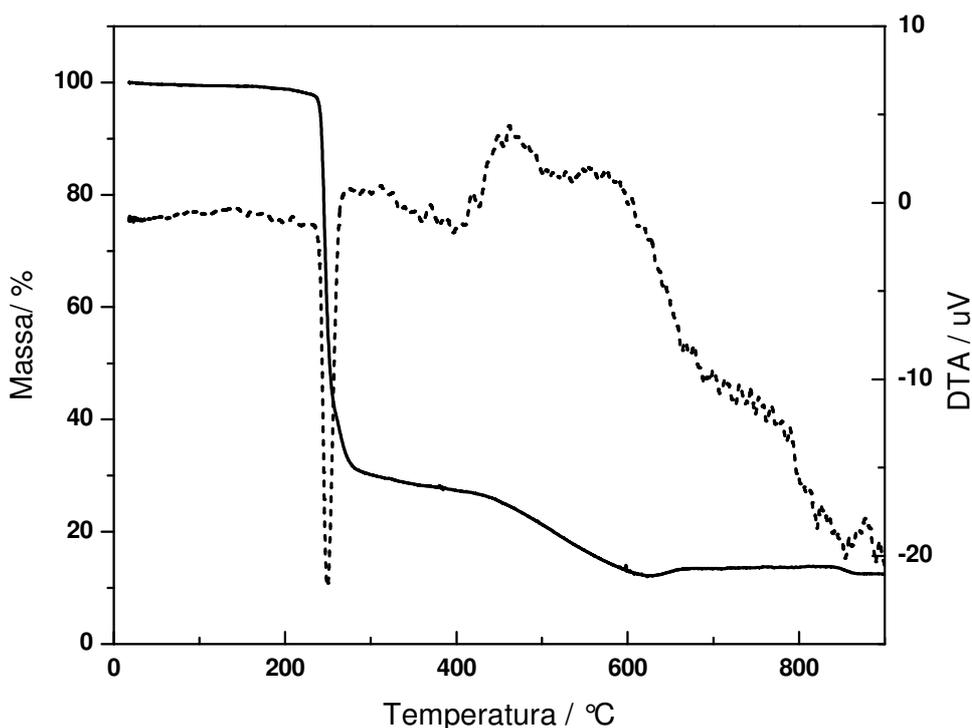


Figura VI.14 – Curva TG (linha contínua) e DTA (linha pontilhada) do composto 2.

Na curva TG de **2**, feita sob atmosfera de N<sub>2</sub>, observa-se a primeira perda de massa na faixa de temperatura de 18 a 324 °C corresponde à saída de uma molécula de dmso, uma molécula de bipyridina juntamente com uma molécula de *meta*-fenilenodiamina e uma molécula de CO<sub>2</sub> decorrente da decomposição parcial do ligante mpba (experimental: 70,8% e calculado: 70,1%). A segunda perda de massa na faixa de temperatura de 324 a 900 °C corresponde à perda de massa de 17,0% e está associada à continuação da decomposição do ligante mpba (calculado: 16,8 %). A última perda de massa na faixa de 264 a 900 °C corresponde a 37,5 % gerando um resíduo de 12,2%, o que sugere conter 1/2 mol de Cu<sub>2</sub>O (calculado: 13%).

### ***Estrutura Cristalina do composto 2***

As principais informações sobre condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na tabela VI.8 e as informações adicionais no artigo publicado.<sup>13</sup> A estrutura cristalina de **2** consiste de cadeias neutras e lineares de cobre(II) que crescem paralelas ao eixo cristalográfico *a* (figura VI.15) e moléculas de dmso de cristalização. As

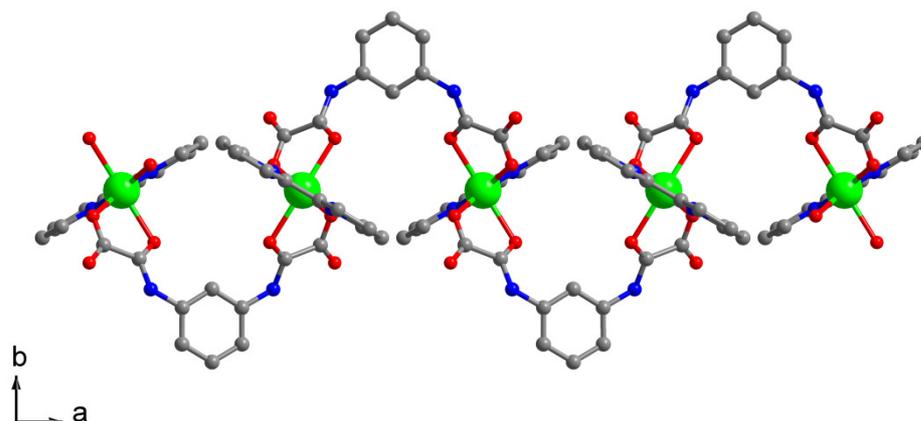
## Capítulo VI – Interconversão de complexos contendo Cu<sup>II</sup>, bipy e H<sub>2</sub>mpba

unidades de [Cu(bipy)]<sup>2+</sup> estão conectadas através do ligante H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup>, que adota o modo de coordenação bis(bidentado).

**Tabela VI.8** – Dados cristalográficos e condições de refinamento do composto 2

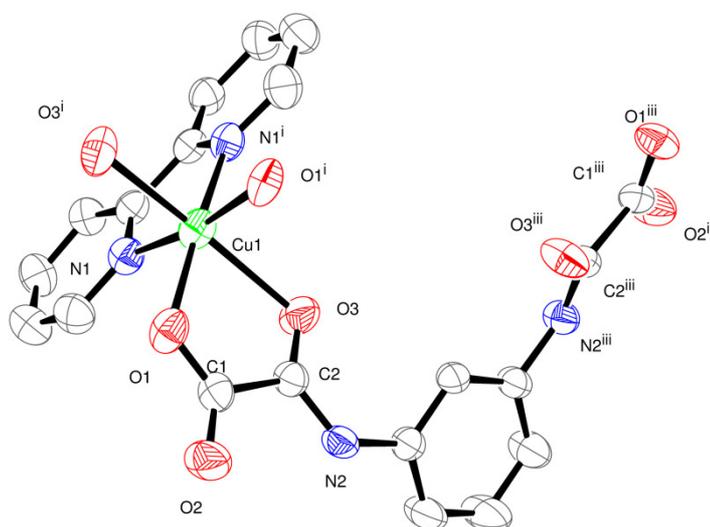
Fórmula	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S
Massa molar/ g mol <sup>-1</sup>	532,99
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo de espaço	<i>Pcca</i>
a/Å	293 K
b/Å	13,5402 (8)
c/Å	11,3945 (7)
Fórmula	16,0434 (9)
V (Å <sup>3</sup> )	2475,2 (3)
Z	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,430
μ/mm <sup>-1</sup>	1,013
F(000)	1088
Reflexões coletadas	13505
Reflexões independentes	2536
R (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0,0484
R <sub>w</sub> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0,1289

Cada íon de cobre(II) está coordenado no modo trisquelato por uma molécula bidentada de bipy e por duas unidades de grupos oxamato bidentados, provenientes de dois ligantes H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup>, resultando um ambiente octaédrico alongado (CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). As posições equatoriais de cada íon de cobre(II) são ocupadas pelos átomos de nitrogênio N(1) e N(1<sup>i</sup>) do ligante bipy e pelo átomos de oxigênio-carboxilato de dois grupos de oxamatos distintos [Cu-N(1) = 2,005(3) Å e Cu-O(1) = 1,983(2) Å], enquanto as posições axiais são ocupadas por átomos de oxigênio de amida O(3) e O(3<sup>i</sup>) [Cu-O(3) = 2,333(2) Å; código de simetria: (i) = -x+3/2, -y+1, z] (figura VI.16).



**Figura VI.15** – Fragmento de cadeia neutra de **2** crescendo paralela ao eixo cristalográfico *a*.

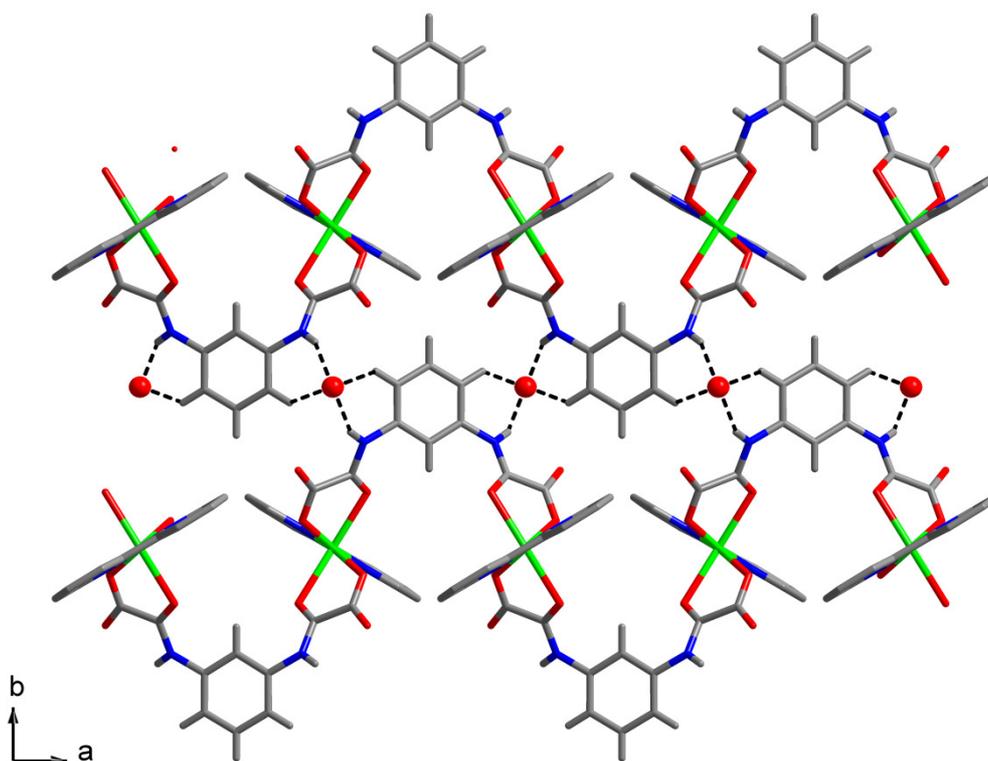
Os átomos representados são: ● O, ● N, ● C, e ● Cu.



**Figura VI.16** – Representação da estrutura cristalina de **2** mostrando vizinhança dos metais com numeração nos átomos (elipsóides com 50% de probabilidade e átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza; códigos de simetria: (i) =  $-x+3/2, -y+1, z$  (iii) =  $-x+2, y, -z+1/2$ ).

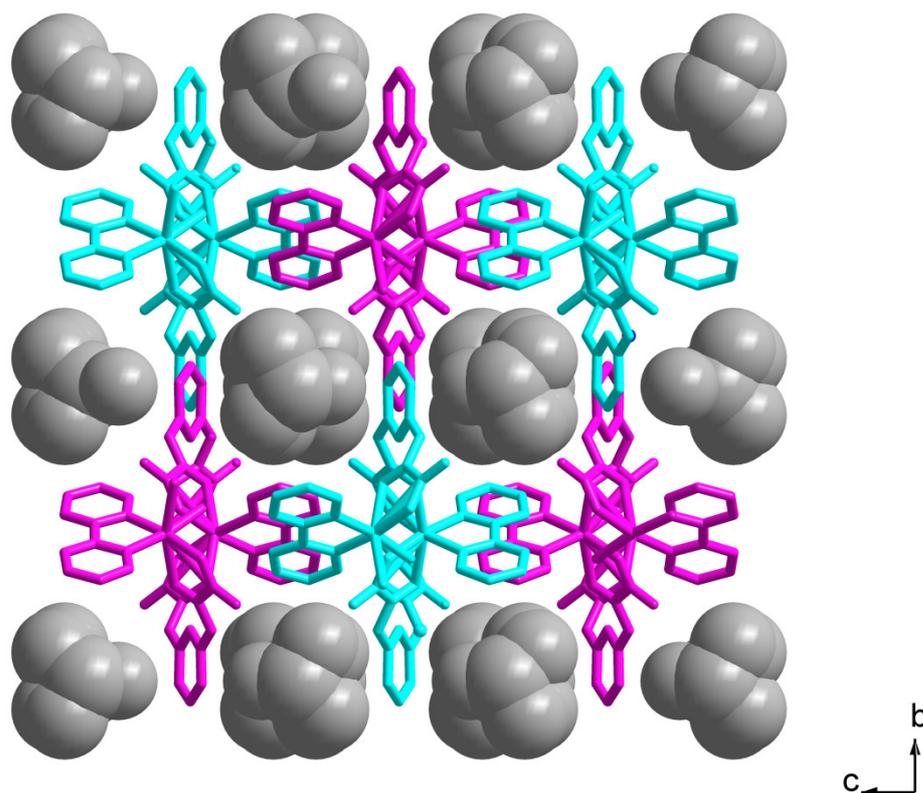
Os dois grupos oxamato monodesprotonados do ligante H<sub>2</sub>mpba em **2** adotam um modo de coordenação bidentado em contraste do que ocorre em **1**, em que um dos grupos oxamato monodesprotonado exibe um modo de coordenação monodentado. Como em **1**, os átomos de oxigênio-carboxílico e nitrogênio de amida dos dois fragmentos do ligante H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup> não estão coordenados em **2** devido a seu baixo caráter básico. A menor distância Cu⋯Cu intracadeia é 7,0263(14) Å [Cu(1)⋯Cu(1<sup>iv</sup>); código de simetria: (iv) =  $x+1/2, y, -z+1/2$ ], que é menor que a menor distância metal⋯metal intercadeias [11,3945(23) Å para Cu(1) ⋯Cu(1<sup>vi</sup>): (vi) =  $x, y+1, z$ ].

As cadeias são conectadas entre si por ligações de hidrogênio envolvendo os grupos N-H das amidas e as moléculas de dmsu, levando à formação de uma rede bidimensional no plano (110) (figura VI.17). Estas interações intermoleculares em **2** explicam o fato de que a molécula de dmsu seja perdida em temperaturas elevadas, acima de 250 °C, juntamente com a decomposição do composto na curva TG.



**Figura VI.17** – Arranjo de duas cadeias no plano (110) mostrando interações intercadeias do tipo N-H...O<sub>dmsu</sub> and C-H...O<sub>dmsu</sub>.

A figura VI.18 mostra a ocupação das moléculas de dmsu entre as cadeias que crescem ao longo de eixo cristalográfico *a* (entrando na folha de papel).



**Figura VI.18** – Visão do empacotamento de **2** mostrando a ocupação das moléculas de dmsO (representadas em "space-filling").

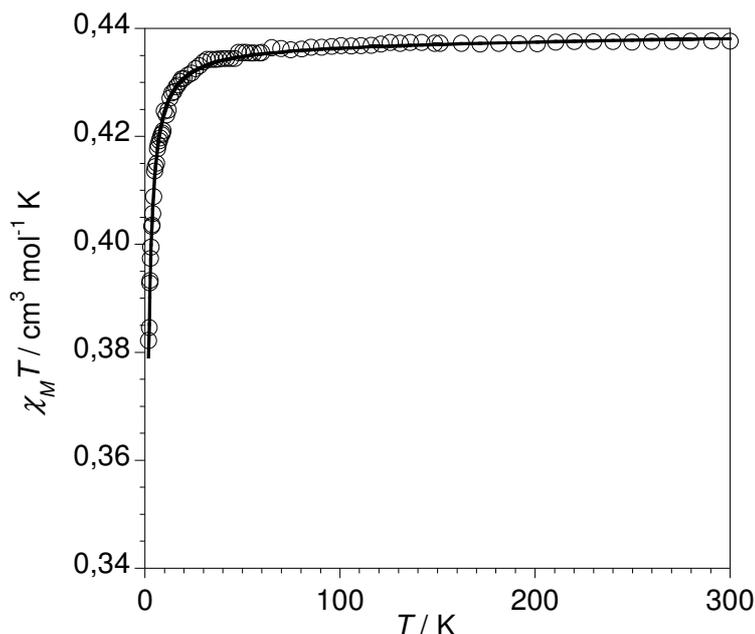
### ***Estudo das propriedades magnéticas do composto 2***

As propriedades magnéticas de **2** em forma de  $\chi_M T$  versus  $T$  ( $\chi_M$  é a suscetibilidade por mol de Cu<sup>II</sup>) são mostrados na figura VI.19. A correção diamagnética foi realizada utilizando-se as constantes de Pascal,<sup>16</sup> o valor encontrado foi de  $-2,48 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Os valores de suscetibilidade também foram corrigidos quanto à contribuição denominada TIP ( $60 \times 10^{-6}$  por Cu<sup>II</sup>) e também pela magnetização do porta-amostra.

O valor de  $\chi_M T$  a 300 K é  $0,44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , valor que é o esperado para um duplete de spin isolado. À medida que a temperatura diminui, os valores de  $\chi_M T$  permanecem praticamente constantes até 80K, em seguida diminuem até atingir  $0,38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1,9K. O formato da curva também é típico de ocorrência de interações antiferromagnéticas fracas entre os dupletos de spin.

Os dados magnéticos da cadeia linear de **2** foram analisadas através da expressão teórica proposta por Hall<sup>17</sup> (expressão utilizada no capítulo III desta tese). Esta expressão foi derivada de um resultado numérico de Bonner e

Fisher<sup>18</sup> e tem sido amplamente usada no tratamento de dados magnéticos de cadeias uniformes de cobre(II). Os parâmetros de melhor ajuste desta equação foram:  $J = -0,22 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,10$  e  $R = 1,1 \times 10^{-5}$  que é o fator de concordância definido como  $\sum[(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2$ . A mesma qualidade de ajuste foi obtida pelo tratamento dos dados magnéticos acima através da expressão da lei de Curie com valores de  $g_{\text{Cu}} = 2,10$  e  $\theta = -0,32 \text{ K}$ .



**Figura VI.19** – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura para o composto **2**, em um campo de 1000 Oe ( $T \geq 100 \text{ K}$ ) e 250 Oe ( $T < 100 \text{ K}$ ): (○) dados experimentais (—) ajuste teórico

A fraca interação antiferromagnética intracadeia ( $J = -0,22 \text{ cm}^{-1}$ ) também é devida à pobre sobreposição entre os orbitais magnéticos que definem o elétron desemparelhado no íon de cobre(II) (localizado essencialmente no plano equatorial do íon Cu(II)). A pequena densidade de spin nas posições axiais [O(3) e O(3<sup>i</sup>)] e o longo caminho através do esqueleto H<sub>2</sub>mpba com os valores de separação Cu...Cu (7,0 Å) explicam a fraca interação antiferromagnética observada.

A curva de magnetização em função do campo aplicado a 2 K de **2** é mostrada na figura IV.20. Observa-se que a curva segue uma tendência de saturação em  $1,08 N\beta$  a um campo de 70 kOe. Este valor está próximo da

magnetização de saturação calculada por  $M_s = g S N \beta$ , considerando-se  $g = 2$  e  $S = 1/2$  para um íon metálico Cu<sup>2+</sup> ( $1 N\beta$ ).

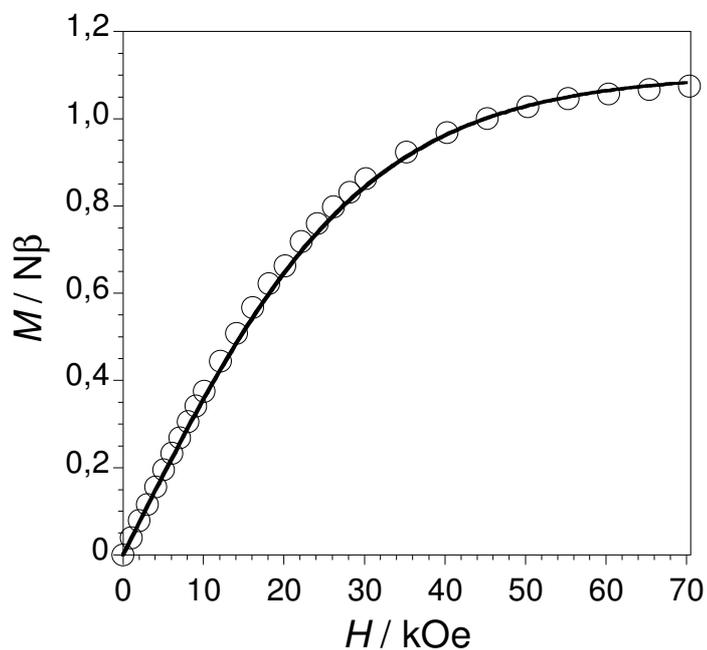
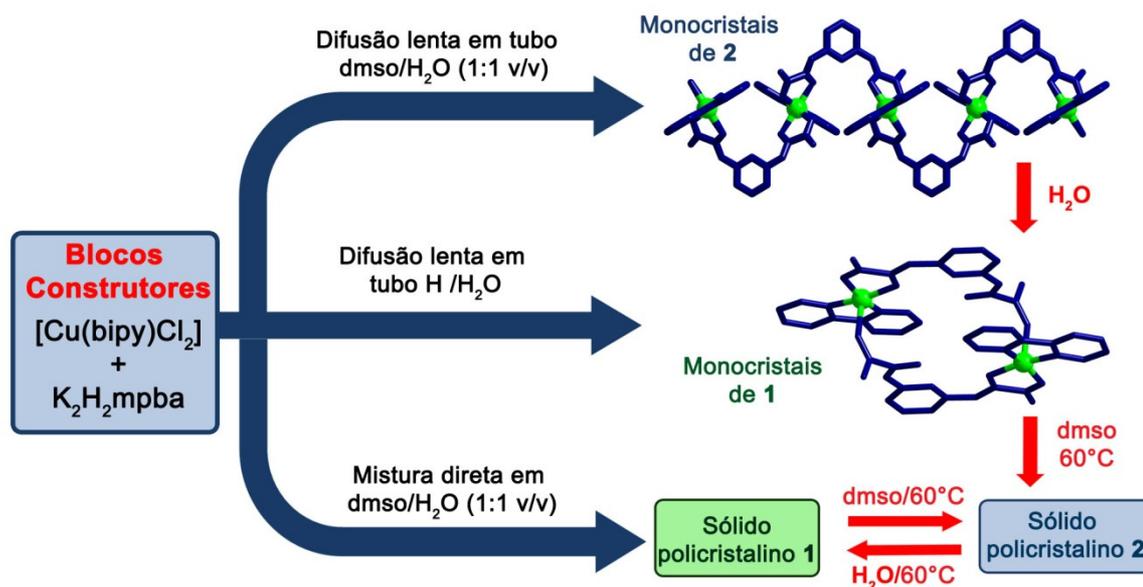


Figura VI.20 – Magnetização *versus* H do composto **2** a 2.0 K.

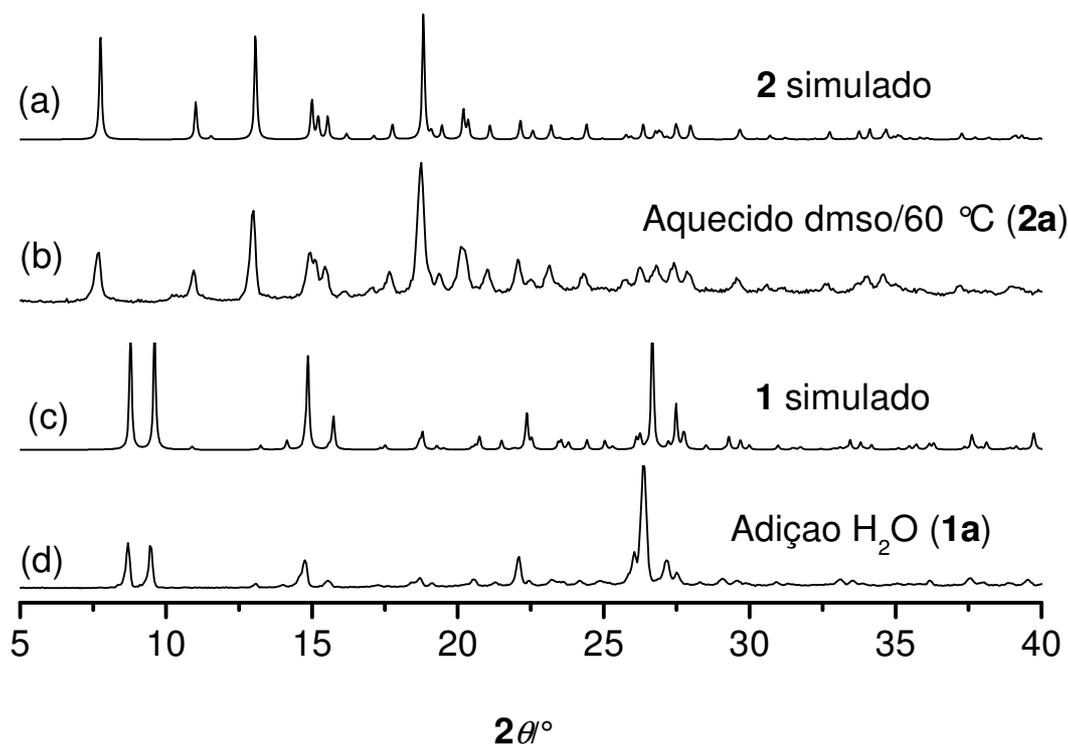
### VI.3.3 Interconversão de **1** e **2**

Conforme descrito na parte experimental, a formação de cristais de **1** ou de **2** dependem de razão de solventes usados na difusão lenta bem como o tipo de método de cristalização utilizado (figura VI.21).



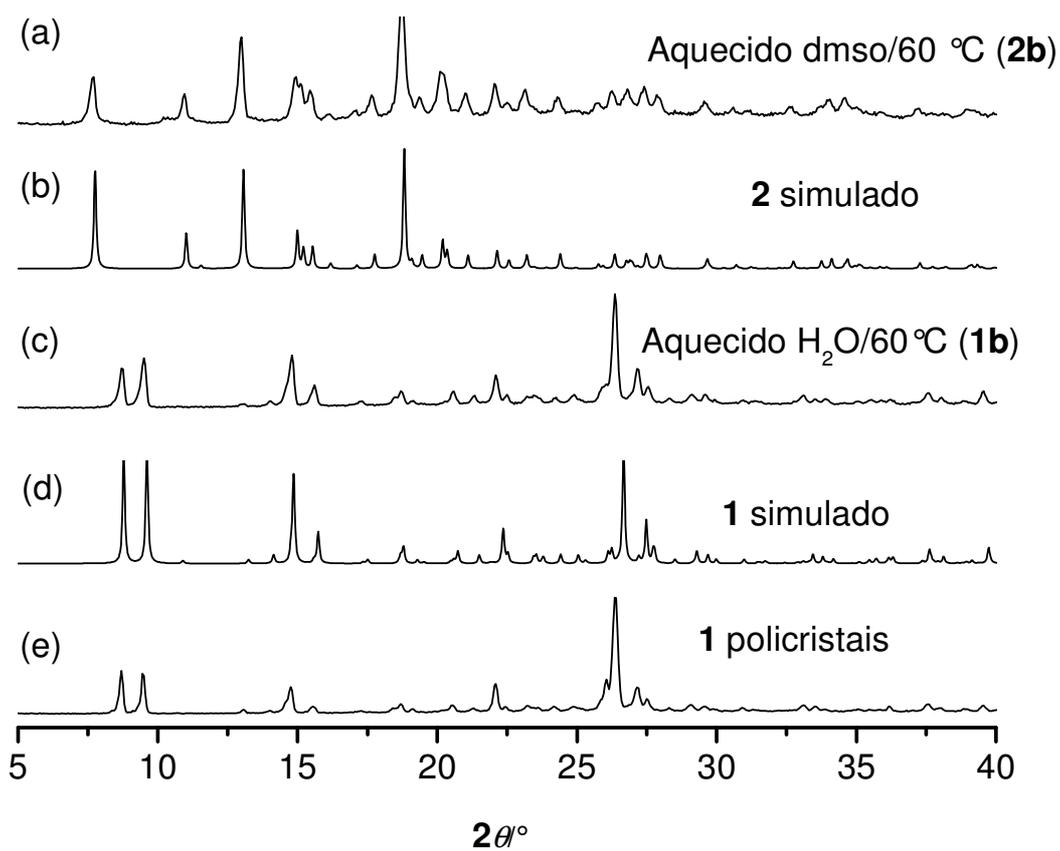
**Figura VI.21** – Esquema mostrando a síntese dos compostos **1** e **2** e a interconversão dos produtos formados.

A fim de estudar-se o efeito dos solventes na interconversão dos produtos, utilizou-se a técnica de difração de raios X de pó juntamente com a simulação de raios X de pó dos monocristais de **1** e de **2** obtidos pelo programa Mercury 2.2<sup>®</sup>. Monocristais de **2** foram convertidos em monocristais de **1** pela remoção da água-mãe do sistema com posterior adição de água. O padrão de difração do produto obtido (figura VI.22d) possui picos muito parecidos ao padrão simulado para o cristal de **1** (figura VI.22c). Este produto foi então suspenso em dmsO a 60°C e submetido à agitação por 1 hora. Após este tratamento, o produto (figura VI.19b) apresentou picos semelhantes ao padrão de difração simulado para o cristal de **2** (figura VI.22a).



**Figura IV.22.** Padrões de difração de raios X de pó mostrando as transformações cristalinas dos compostos **1** e **2** partindo-se de cristais.

O mesmo teste foi realizado partindo-se do produto policristalino de **1**, obtido por adição direta (figura VI.23e). A amostra policristalina de **1** foi suspensa em dmsO a 60°C e agitada por 1 hora. Após este tratamento, o produto (figura VI.23a) apresentou picos semelhantes ao padrão de difração simulado para o cristal de **2** (figura VI.23b). Este produto foi então suspenso em água e submetido a aquecimento (60°C) e agitação por 1 hora. Após este tratamento, o composto (figura VI.23c) apresentou padrão de difração similar ao simulado para cristais de **1**, comprovando a interconversão dos compostos.



**Figure IV.23.** Padrões de difração de raios X de pó mostrando as transformações cristalinas dos compostos **1** e **2** partindo-se de amostra policristalina.

### VI.4 - Conclusões

Neste trabalho, um sistema discreto dinuclear de cobre(II) e uma cadeia uniforme de cobre(II) com ponte H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup> foram preparados alterando-se a proporção da mistura de solventes utilizados. Além disso, a interconversão entre eles foi estudada. O ligante H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup> apresentou tipos de ponte inéditos: dois grupos oxamato monodesprotonados atuando como ligante bidentado em **2**, enquanto em **1**, um grupo oxamato atua como ligante monodentado e o outro como bidentado. Também demonstramos como o solvente utilizado na síntese pode ser um fator crucial para determinação da estrutura, não somente alterando moléculas de cristalização, mas também a dimensionalidade do sistema.

Os ajustes teóricos foram feitos de acordo com a estrutura dos sistemas. Para o composto **1**, utilizou-se a expressão de Bleaney-Bowers para uma espécie dinuclear e para o composto **2** utilizou-se uma expressão teórica proposta por Hall para cadeia uniforme de spins locais  $S = \frac{1}{2}$ . Ambos sistemas foram alternativamente ajustados com a expressão da lei de Curie. As fracas interações magnéticas intradinuclear ( $J = -0,81 \text{ cm}^{-1}$  para **1**) e intracadeia ( $J = -0,22 \text{ cm}^{-1}$  para **2**), podem ser compreendidas pela pequena densidade de spin nas posições apical (**1**)/ axial (**2**) e o longo caminho magnético através da ponte H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup> (distância Cu...Cu = 8,3Å (**1**)/ 7,0Å (**2**)). Os pequenos valores obtidos para o parâmetro  $\theta$  através do ajuste alternativo dos dados magnéticos de **1** e **2** através da lei de Curie são explicados devido às grandes distâncias interdinucleares (**1**) e intercadeias (**2**).

Os complexos descritos neste capítulo podem ser utilizados como blocos construtores, pois apresentam sítios de coordenação livres (carbonilas e amidas do grupo oxamato). Os grupos N-H podem ser desprotonados para aumento de sua basicidade permitindo a coordenação com outros íons metálicos.

### VI.5 Referências Bibliográficas

1. Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*. Wiley-VCH: Weinheim, 1995.
2. Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M., *Dalton Transactions* **2008**, (21), 2780-2805.
3. Banerjee, S.; Adarsh, N. N.; Dastidar, P., *Crystal Growth & Design* **2012**, *12* (12), 6061-6067.
4. Rao, K. P.; Higuchi, M.; Duan, J. G.; Kitagawa, S., *Crystal Growth & Design* **2013**, *13* (3), 981-985.
5. Bolligarla, R.; Das, S. K., *Crystengcomm* **2010**, *12* (11), 3409-3412.
6. Dul, M. C.; Pardo, E.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Ferrando-Soria, J.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C., *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254* (19-20), 2281-2296.
7. Ferrando-Soria, J.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Stiriba, S. E.; Vallejo, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Amoros, P.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Journaux, Y.; Pardo, E., *Chemistry-a European Journal* **2012**, *18* (6), 1608-1617.
8. Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O., *Science* **1993**, *261* (5120), 447-449.
9. Vaz, M. G. F.; Pedroso, E. F.; Speziali, N. L.; Novak, M. A.; Alcantara, A. F. C.; Stumpf, H. O., *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *326* (1), 65-72.
10. Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Stumpf, H. O.; Novak, M. A.; Ricard, L.; Ruiz-Garcia, R.; Riviere, E.; Journaux, Y., *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43* (8), 955-958.
11. Verdaguer, M.; Kahn, O.; Julve, M.; Gleizes, A., *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* **1985**, *9* (5), 325-334.
12. Fernandez, I.; Ruiz, R.; Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Journaux, Y.; Munoz, M. C., *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40* (16), 3039-3042.
13. Simões, 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*, 10165-10170.
14. Mohr, F.; Binfield, S. A.; Fettingner, J. C.; Vedernikov, A. N., *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70* (12), 4833-4839.
15. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Vanrijn, J.; Verschoor, G. C., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1984**, (7), 1349-1356.
16. Earnshaw, A., *Introduction to Magnetochemistry*. Academic Press Inc: London, 1968.
17. Hall, J. W. PhD thesis, University of North Carolina, Chapel Hill, 1977.
18. Bonner, J. C.; Fisher, M. E., *Physical Review a-General Physics* **1964**, *135* (3A), A640-&

# Capítulo VII

*Conclusões gerais e perspectivas*

### VII.1- Conclusões gerais

Os compostos obtidos neste trabalho com suas principais características foram resumidos na tabela VII.1.

Os resultados mostraram que o ligante opba é bastante versátil, pois dependendo do seu grau de desprotonação pode atuar em diferentes modos de coordenação, levando à formação de sistemas de diferentes dimensionalidades. Também foi possível avaliar a influência que os diferentes modos de coordenação do ligante opba, e a geometria dos ligantes ao redor dos íons  $\text{Cu}^{\text{II}}$  influenciam no acoplamento magnético entre as espécies portadoras de spin. Isso acontece porque estes fatores interferem diretamente na sobreposição dos orbitais magnéticos e no tamanho da “ponte” entre os centros paramagnéticos.

A nova rede bidimensional heterobimetálica de fórmula  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{ox}]$  (**1**) representa um importante avanço na síntese de MOFs pois é o único exemplo de plano contendo íons de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  conectados por grupos oxamato e oxalato. É importante ressaltar que esta é a primeira vez que um magneto bidimensional contendo oxamato de fórmula  $(\text{cátion})_2[\text{M}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2]$  teve a estrutura determinada por difração de raios X de monocristal. A análise dos dados magnéticos mostrou que o composto apresenta *spin-canting*.

Na terceira parte deste trabalho constatou-se que é possível isolar compostos dinucleares  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  através da técnica de utilização de pequeno excesso do precursor  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  deixando que um dos seus sítios de coordenação livre. Também foi possível verificar que dinucleares com ponte oxamato possuem forte acoplamento antiferromagnético intramolecular, o que está de acordo com a habilidade bem conhecida da ponte oxamato em transmitir a interação magnética entre centros metálicos quando há forte sobreposição dos orbitais magnéticos. A variação dos ligantes de terminação alterou pouco os valores de  $J$ .

Este trabalho também consistiu no estudo da interconversão entre um sistema discreto dinuclear e uma cadeia uniforme de cobre(II). Demonstramos como o solvente utilizado na síntese pode ser um fator crucial para determinação da estrutura, não somente alterando moléculas de cristalização,

mas também a dimensionalidade do sistema. Também foi estudado o papel relevante do solvente para interconversão das espécies. Este estudo mostrou que a ponte inédita  $H_2mpba$  transmite de maneira fraca as interações magnéticas, o que pode ser compreendido pela pequena densidade de spin nas posições apical/axial e o longo caminho magnético através do esqueleto do ligante.

Os compostos sintetizados ainda apresentam limitação quanto à sua futura aplicação tecnológica devido ao rendimento relativamente baixo de amostras com alto grau de pureza (monocristais). Em geral, os sistemas magnéticos moleculares apresentam propriedades interessantes à baixa temperatura o que ainda é uma limitação deste tipo de sistemas.

Apesar disso, o estudo foi de grande valia, pois além de trazer a compreensão de fatores que influenciam na síntese deste tipo de sistema, também foi possível a determinação de valores de acoplamento magnético de pontes inéditas. Este conhecimento pode ser aplicado para estudos futuros de sistemas similares bimetálicos, o que gerará um saldo de spin não-nulo.

Assim, a realização deste trabalho contribuiu para mostrar que a química supramolecular possui um papel fundamental na obtenção de magnetos moleculares. Pequenas modificações no processo de síntese podem afetar as interações covalentes e forças de van Der Waals, além de conduzir na obtenção de diversas estruturas químicas, com diferentes exemplos de arquiteturas de rede e acoplamentos magnéticos entre as unidades portadoras de spin.

## Capítulo VII – Conclusões gerais e perspectiva

Estrutura	Modelo do ajuste	(J/ cm <sup>-1</sup> )	Observações
[Cu(bpca)(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O	-	-	Novo monômero de cobre
{[Cu(bpca)] <sub>2</sub> [Cu(opba)(H <sub>2</sub> O)]}	Hamiltôniano de spin de um trinuclear de cobre(II)	-65,8	Trinuclear em que Cu(opba)] <sup>2-</sup> atua como ligante bis(bidentado) frente a dois fragmentos de [Cu(bpca)] <sup>+</sup>
[Cu <sub>2</sub> (bpca) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> opba)] <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Bleaney-Bowers + Lei de Curie	-2,36	Tetranuclear em que H <sub>2</sub> opba atua como ligante bis(monodentado)/bidentado
{[Cu(bpca)(EtHopba)] <sub>n</sub> }	Expressão de Hall	-0,17	Cadeia neutra em que ligante EtHopba atua como ligantes bidentado/monodentado
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mn <sub>2</sub> {Cu(opba)} <sub>2</sub> ox]	QMC	CuMn = -32,5 MnMn = -2,7	Plano bimetálico contendo oxamato e oxalato que apresentou <i>spin canting</i>
[Cu(opba)Cu(phen)(dmsO) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Bleaney-Bowers	-358,8	Dinuclear com um dos sítios de coordenação do [Cu(opba)] <sup>2-</sup> livre
[Cu(opba)Cu(dap)(H <sub>2</sub> O)].H <sub>2</sub> O	Bleaney-Bowers	366,0	Dinuclear com um dos sítios de coordenação do [Cu(opba)] <sup>2-</sup> livre
[Cu(opba)Cu(dap-OH)(H <sub>2</sub> O)].2H <sub>2</sub> O	Bleaney-Bowers	-392,1	Dinuclear com um dos sítios de coordenação do [Cu(opba)] <sup>2-</sup> livre
[Cu(bipy)(H <sub>2</sub> mpba)] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Bleaney-Bowers	-0,81	Dinuclear com a ponte inédita H <sub>2</sub> mpba
[Cu(bipy)(H <sub>2</sub> mpba)]·dmsO	Expressão de Hall	-0,22	Cadeia com a ponte inédita H <sub>2</sub> mpba

### VII.2- Perspectivas

Os complexos neste trabalho, com exceção do plano bimetálico, podem ser utilizados como blocos construtores, pois apresentam sítios de coordenação livres (carbonilas dos ligantes bpca e opba nos compostos da primeira etapa, carbonilas do ligante opba nos compostos da terceira etapa e carbonilas e amidas do ligante mpba nos compostos da quarta etapa). Nos casos dos compostos que possuem os átomos de nitrogênio protonados, estes podem ser desprotonados para aumento de sua basicidade permitindo a coordenação com outros íons metálicos.

Utilizando-se da experiência obtida na síntese do plano misto, tem-se como objetivos futuros a obtenção de novos planos heterobimetálicos contendo ligantes mistos que podem ser preparados aproveitando-se do efeito *template* de derivados do cátion tetrabutylamônio. Estudos de absorção de gás poderão ser realizados no plano bimetálico obtido neste trabalho. O objetivo deste estudo é a utilização deste sistema para estocagem, absorção seletiva e liberação controlada de gases.

Os compostos dinucleares apresentados no capítulo V também são precursores promissores do ponto de vista magnético, pois através deles podem ser obtidos complexos não-simétricos trinucleares do tipo  $\{LCu^{II}Cu^{II}M^{II}L'\}$  em que L e L' = ligantes de terminação distintos e M = metal de transição. Com os sistemas dinucleares sintetizados neste trabalho, a formação de espécies heteropenta- e heptanucleares do tipo  $M(Cu^{II}Cu^{II})_n$ , em que  $n = 2, 3$ , também se tornam objetivos possíveis.

Outras propriedades como atividade catalítica e biológica poderão ser estudadas nos compostos sintetizados neste trabalho.

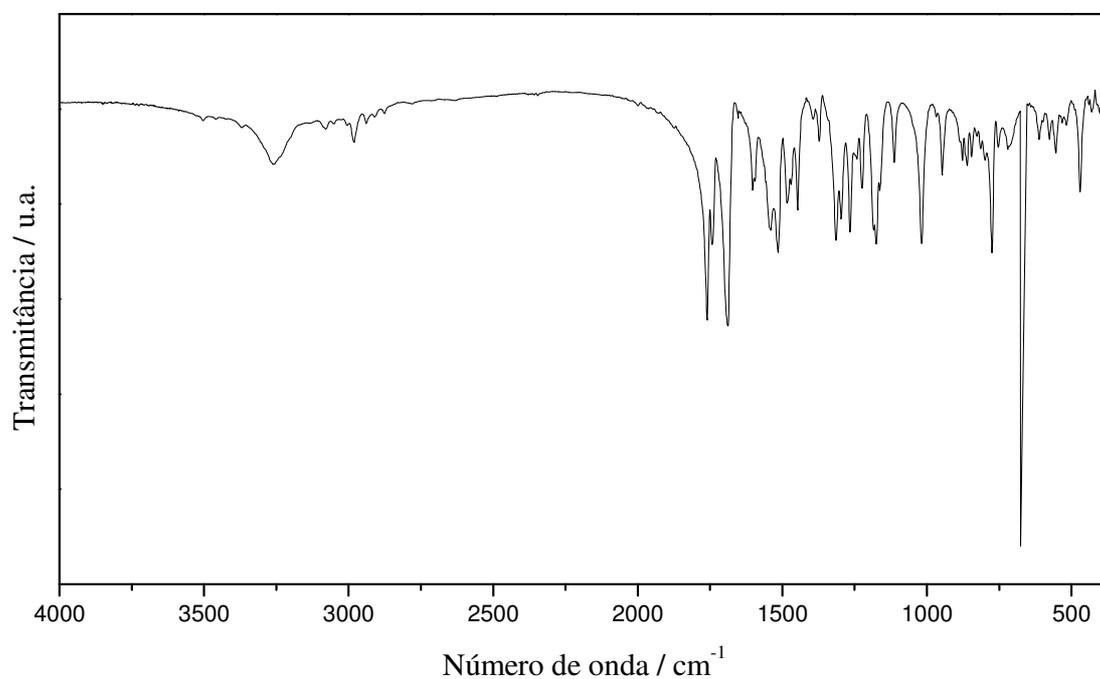
# Anexos

## Anexo A - Caracterização dos pré-ligantes

### Anexo A.1 - Caracterização de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>opba

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

Na figura A.1 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba) e a atribuição das principais bandas é apresentada na tabela A.1.



**Figura A.1** - Espectro de absorção na região do infravermelho de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba).

Tabela A.1 – Atribuição das principais bandas de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba) no espectro de IV

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3260	v N-H
3080-2900	v C-H <sub>arom.</sub> e alif.
1763	v C=O
1687	v C=O (amida)
1500-1550	v C=C <sub>aromático</sub>
1300-1000	v C-O
1180	v <sub>ass</sub> O-C=C
1262	δ N-H
750	δ C-H <sub>aromático</sub>
673	δ (CH <sub>2</sub> )

A figura A.2 mostra o espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba), empregando-se dmsO-d<sub>6</sub> como solvente. Na tabela A.2 estão relacionados os hidrogênios do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN de <sup>1</sup>H.

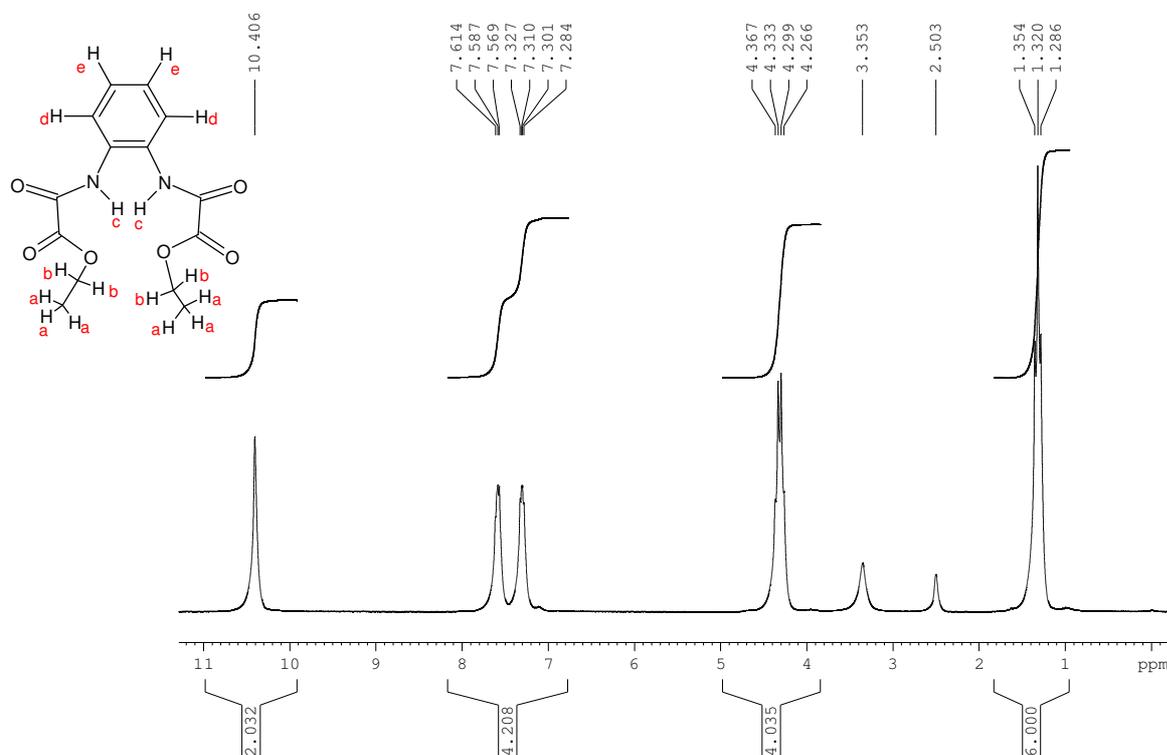


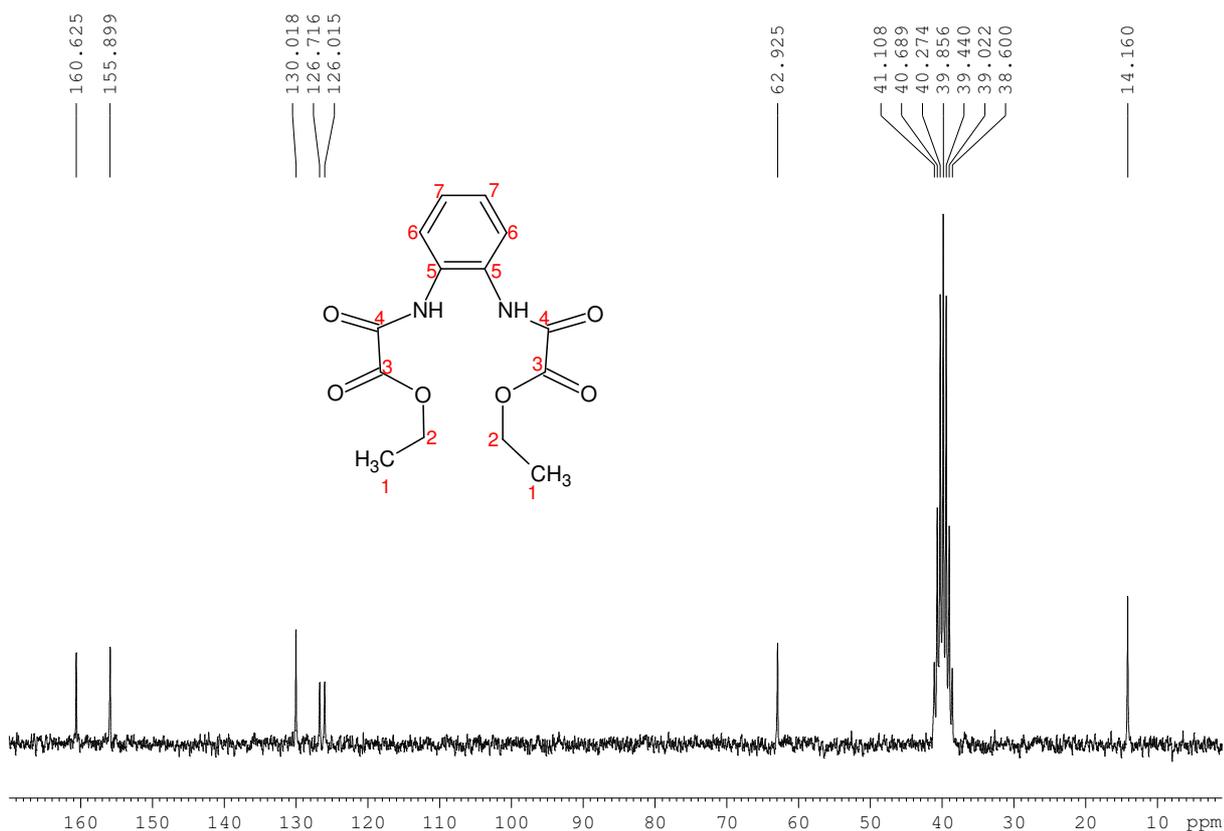
Figura A.2 – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba).

## Anexos

**Tabela A.2** – Deslocamentos químicos dos hidrogênios de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba) no espectro de RMN<sup>1</sup>H

Hidrogênios	Deslocamento Químico
	$\delta_H$
Hidrogênios “a” (grupo CH <sub>3</sub> )	1,32
Hidrogênios “b” (grupo CH <sub>2</sub> )	4,30
Hidrogênios “e” (anel aromático)	7,31
Hidrogênios “d” (anel aromático)	7,59
Hidrogênios “c” (grupo NH)	10,41

A figura A.3 mostra o espectro de RMN de <sup>13</sup>C de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba). Na tabela A.3 estão relacionados os carbonos do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.



**Figura. A.3** – Espectro de RMN de <sup>13</sup>C de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba).

## Anexos

**Tabela A.3** – Deslocamentos químicos dos carbonos de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba) no espectro de RMN<sup>13</sup>C

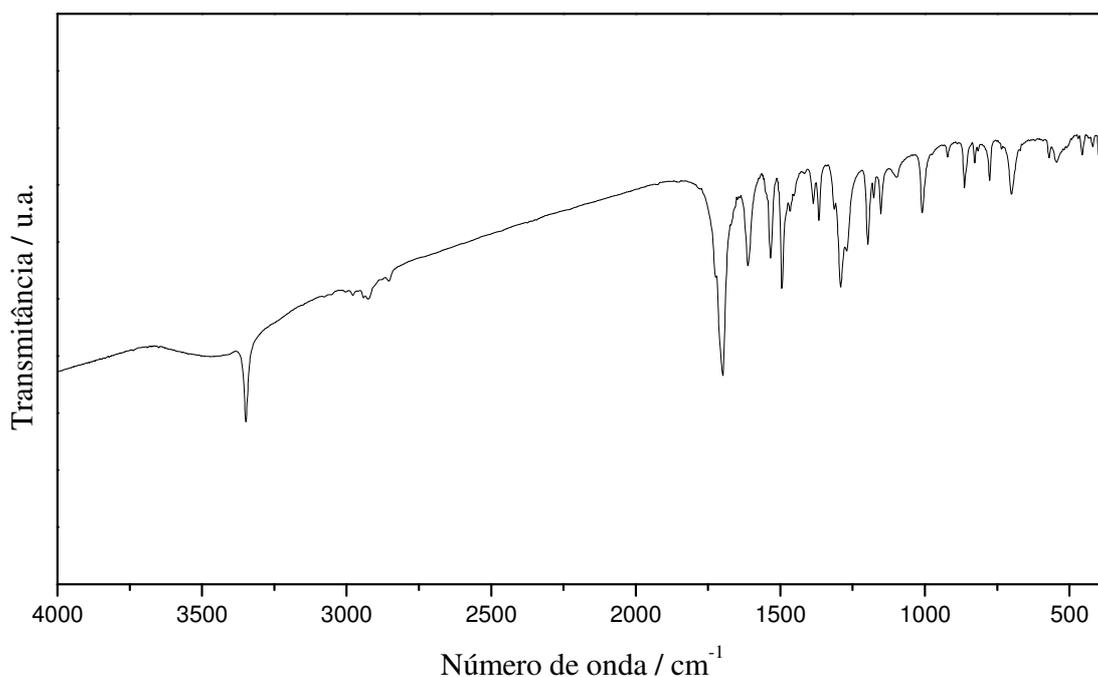
Carbonos	Deslocamento Químico $\delta_c$
Carbono 1	14,16
Carbono 2	62,92
Carbonos 6 e 7 (aromáticos)	126,02 e 126,72
Carbono 5	130,02
Carbonos 4 (amida)	155,90
Carbonos 3 (éster)	160,62

Ao analisar os deslocamentos químicos dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C, bem como a integração referente aos picos do espectro de <sup>1</sup>H, é possível observar a coerência entre os resultados e a estrutura de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(opba).

### Anexo A.2- Caracterização de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba

O composto fundiu em um intervalo de 151,5 a 152,5°C coerente com o da literatura (152 a 154 °C)<sup>50</sup>. A pequena faixa de temperatura indica que o composto possui alto grau de pureza.

O espectro de absorção na região do infravermelho é mostrado na figura A.4 e as atribuições das bandas presentes neste espectro estão apresentadas na tabela A.4.



**Figura A.4**– Espectro de absorção na região do Infravermelho de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba.

## Anexos

**Tabela A.4** - Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba

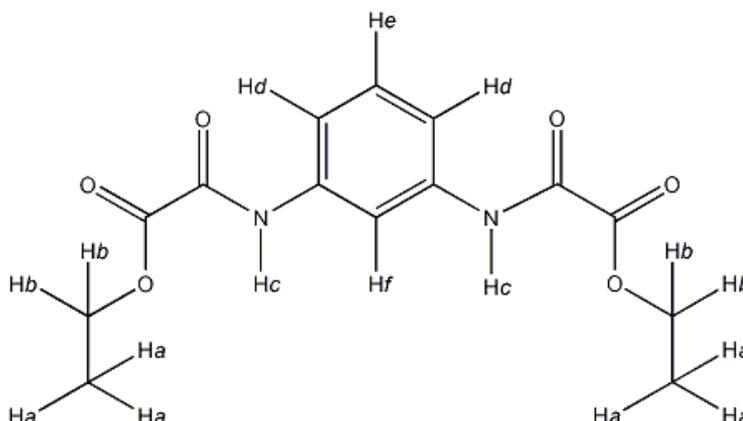
Número de onda / cm <sup>-1</sup>	Atribuições
3347	v N-H
2984 e 2934	v C-H <sub>alifático</sub>
1702	v C=O
1615	v C=O amida
1535 e 1495	v C=C <sub>aromático</sub>
1386	v C-N
1295, 1198, 1153	δ C-H (no plano)
862, 777, 700	δ C-H (fora do plano)

O resultado da análise elementar de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba está indicado na tabela A.5.

**Tabela A.5** - Análise elementar do pré-ligante Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba

<b>Fórmula Proposta</b>		%C	%H	%N
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Calculado	54,6	5,2	9,0
MM = 308,287 g mol <sup>-1</sup>	Experimental	54,3	5,0	8,7
	Erro	0,5	3,8	3,3

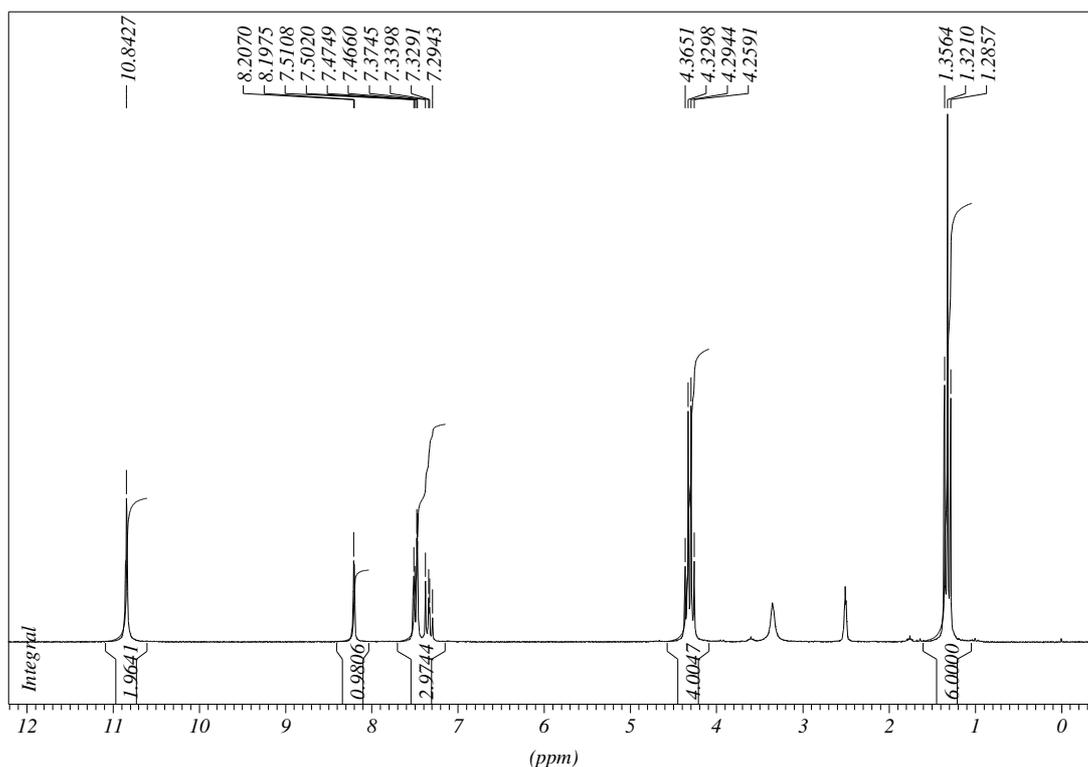
Na figura A.5 é mostrado um esquema de identificação dos hidrogênios de 1,3-fenilenobis(oxamato) dietil éster, cuja finalidade é auxiliar na interpretação do espectro de RMN<sup>1</sup>H.



**Figura A.5** - Estrutura de Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba<sub>2</sub> com diferentes hidrogênios identificados.

## Anexos

O experimento de RMN  $^1\text{H}$  foi realizado dissolvendo-se aproximadamente 30 mg de amostra em 0,7 mL de dms $o$ -d $_6$ . Os picos encontrados no espectro (figura A.6) comprovam a presença do pré-ligante  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{mpba}_2$  e nenhum outro composto. Na tabela A.6 estão relacionados os hidrogênios do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .



**Figura A.6** - Espectro RMN  $^1\text{H}$  do mpba éster.

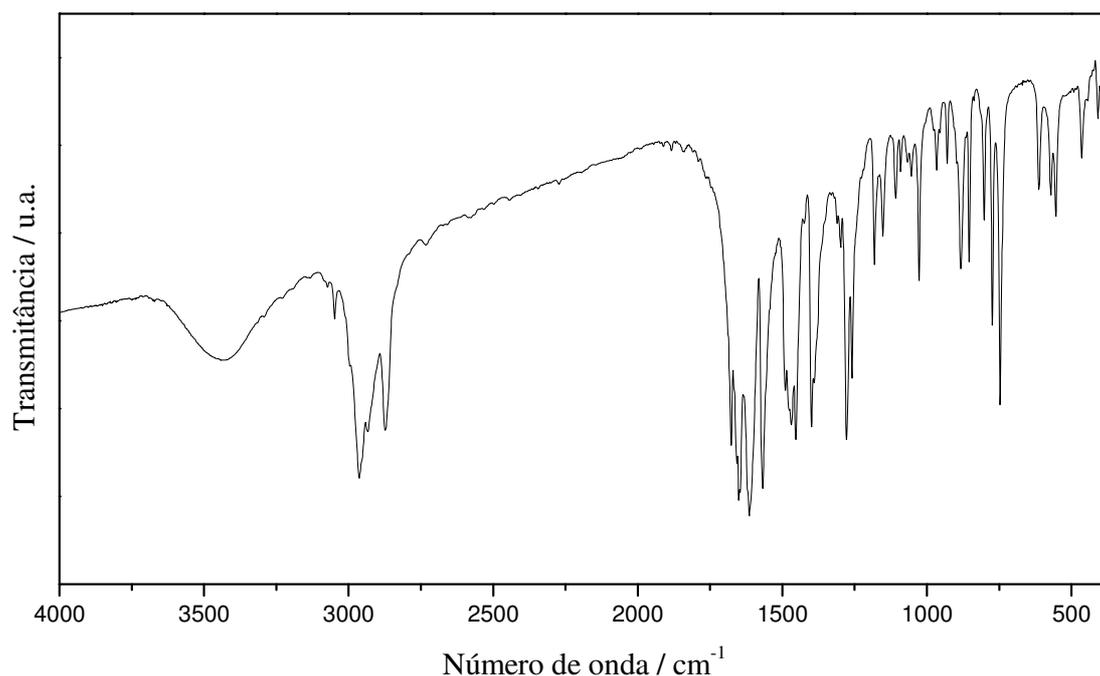
**Tabela A.6** – Deslocamentos químicos dos hidrogênios de  $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{mpba})$  no espectro de RMN  $^1\text{H}$

Hidrogênios	Deslocamento Químico
	$\delta_{\text{H}}$
Hidrogênios "a" (grupo $\text{CH}_3$ )	1,3
Hidrogênios "b" (grupo $\text{CH}_2$ )	4,3
Hidrogênios "d" e "e" (anel aromático)	7,5 (m)
Hidrogênios "f" (anel aromático)	8,2
Hidrogênios "c" (grupo NH)	11,0

## Anexo B - Caracterização dos precursores

### Anexo B.1 Caracterização de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$

O espectro de absorção na região do infravermelho é mostrado na figura B.1 e as atribuições das bandas presentes neste espectro estão apresentadas na tabela B.1.



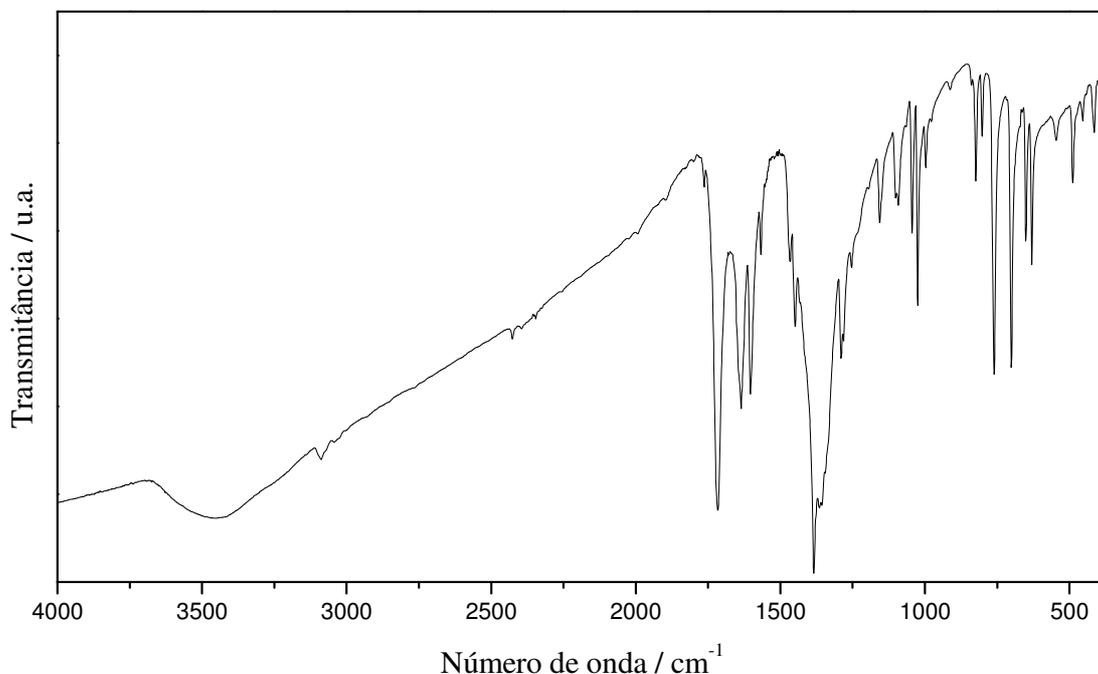
**Figura B.1** – Espectro de absorção na região do infravermelho de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ .

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

Número de onda / $\text{cm}^{-1}$	Atribuições
3048-2875	$\nu$ C-H aromático e alifático
1650	$\nu$ C=O
1612	$\nu$ C=O de amida
1400	$\nu$ C=C de anel aromático
1300 a 1000	$\nu$ C-O
780	$\delta_a$ C-H <sub>arom</sub> (fora do plano)
661	$\delta$ C-H

## Anexo B.2 Caracterização de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O espectro de absorção na região do infravermelho é mostrado na figura B.2 e as atribuições das bandas presentes neste espectro estão apresentadas na tabela B.2.



**Figura B.2** – Espectro de absorção na região do infravermelho de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

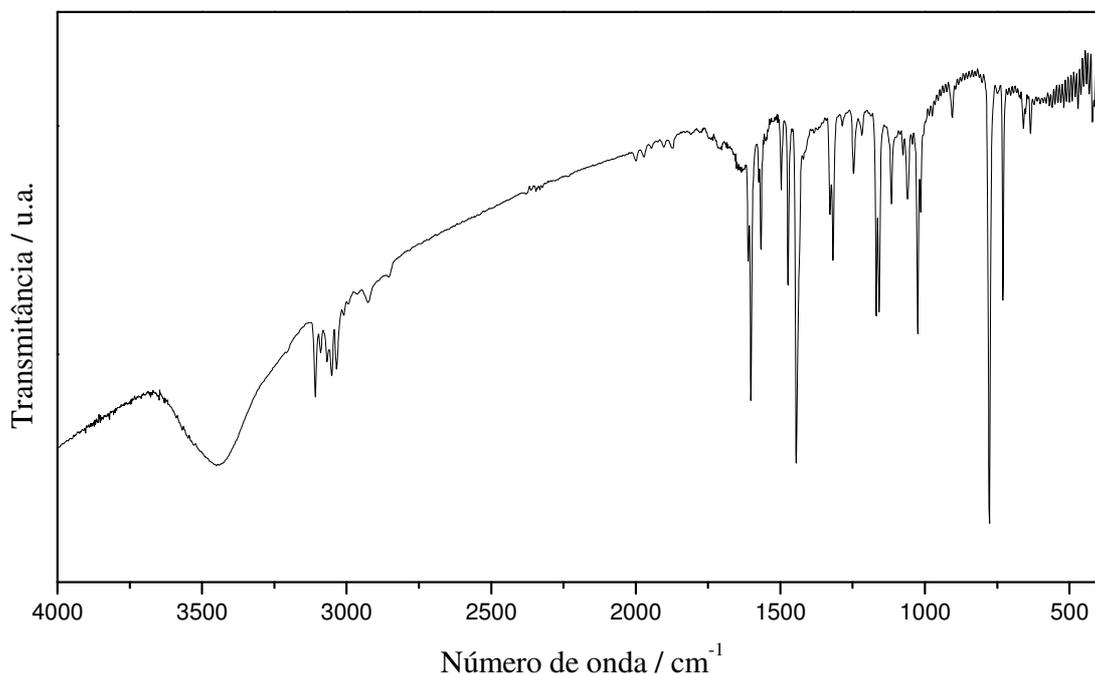
**Tabela B.2** – Atribuição das principais bandas de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  no espectro de IV

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3446	$\nu$ O-H
2430, 1384, 824	$\nu$ e $\delta$ N-O ( $\text{NO}_3^-$ )
1716	$\nu$ C=O (bpca)
1635	$\nu$ C=N
1465	$\nu$ C=C <sub>aromático</sub>
760	$\delta$ C-H <sub>aromático</sub>

## Anexo B.3 Caracterização de $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$

O composto  $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$  decompõe em 289 °C. Este se apresentou solúvel em água e em dimetilsulfóxido. O espectro de absorção na região do

infravermelho é apresentado na figura B.3 e a atribuição das suas bandas na tabela B.3. O resultado de análise elementar está indicado na tabela B.4.



**Figura B.3** - Espectro de absorção na região do Infravermelho de  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ .

**Tabela B.3** - Atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$

Número de onda/ $\text{cm}^{-1}$	Tipo de absorção
3449	$\nu$ O-H
3110 e 3051	$\nu$ C-H <sub>aromático</sub>
1602, 1567 e 1474	$\nu$ C=C e C=N
1318, 1248, 1169, 1027	$\delta$ C-H (no plano)
776, 729	$\delta$ C-H (fora do plano)

**Tabela B.4** - Análise elementar do  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$

<b>Fórmula Proposta</b>		%C	%H	%N	%Cu
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Cu}$	Calculado	41,3	2,8	9,6	21,9
MM = 290,55 $\text{g mol}^{-1}$	Experimental	40,9	2,9	9,3	20,9
	Erro	1,0	3,5	3,1	4,5

### Anexo C – Cálculo da suscetibilidade

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

<b><math>\{[Cu(bpca)]_2[Cu(opba)(H_2O)]\}</math></b>	Fórmula – $C_{34}H_{24}Cu_3N_8O_{12}$
8 C = $8 \times (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -48 \cdot 10^{-6}$	4 N (anel) = $4 \times (-4,6 \cdot 10^{-6}) = -18,4 \cdot 10^{-6}$
26 C <sub>anel</sub> = $26 \times (-6,24 \cdot 10^{-6}) = -162 \cdot 10^{-6}$	12 O = $12 \times (-4,6 \cdot 10^{-6}) = -55,2 \cdot 10^{-6}$
24 H = $24 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -70,3 \cdot 10^{-6}$	1 Benzeno = $1 \times (-1,4 \cdot 10^{-6}) = -1,4 \cdot 10^{-6}$
3 Cu <sup>2+</sup> = $3 \times (-11 \cdot 10^{-6}) = -33,3 \cdot 10^{-6}$	4 Piridina = $4 \times (0,5 \cdot 10^{-6}) = 2,0 \cdot 10^{-6}$
4 N = $4 \times (-5,57 \cdot 10^{-6}) = -22,3 \cdot 10^{-6}$	8 (C=O) = $8 \times (6,3 \cdot 10^{-6}) = 50,4 \cdot 10^{-6}$
<b>Total = <math>-359 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}</math></b>	

*A partir daqui, o resultado das multiplicações serão omitidos.*

<b><math>[Cu_2(bpca)_2(H_2opba)]_2 \cdot 3H_2O</math></b>	Fórmula – $C_{68}H_{56}Cu_4N_{16}O_{26}$
16 C = $16 \times (-6,00 \cdot 10^{-6})$	8 N (anel) = $8 \times (-4,61 \cdot 10^{-6})$
52 C <sub>anel</sub> = $52 \times (-6,24 \cdot 10^{-6})$	26 O = $26 \times (-4,6 \cdot 10^{-6})$
56 H = $56 \times (-2,93 \cdot 10^{-6})$	2 Benzeno = $2 \times (-1,4 \cdot 10^{-6})$
4 Cu <sup>2+</sup> = $4 \times (-11 \cdot 10^{-6})$	8 Piridina = $8 \times (0,5 \cdot 10^{-6})$
8 N = $8 \times (-5,57 \cdot 10^{-6})$	16 (C=O) = $16 \times (6,3 \cdot 10^{-6})$
<b>Total = <math>-728 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}</math></b>	

<b><math>\{[Cu(bpca)(EtHopba)]\}</math></b>	Fórmula – $C_{24}H_{19}CuN_5O_8$
8 C = $8 \times (-6,00 \cdot 10^{-6})$	2 N (anel) = $2 \times (-4,61 \cdot 10^{-6})$
16 C <sub>anel</sub> = $16 \times (-6,24 \cdot 10^{-6})$	8 O = $8 \times (-4,6 \cdot 10^{-6})$
19 H = $19 \times (-2,93 \cdot 10^{-6})$	1 Benzeno = $1 \times (-1,4 \cdot 10^{-6})$
1 Cu <sup>2+</sup> = $1 \times (-11 \cdot 10^{-6})$	2 Piridina = $2 \times (0,5 \cdot 10^{-6})$
3 N = $3 \times (-5,57 \cdot 10^{-6})$	6 (C=O) = $6 \times (6,3 \cdot 10^{-6})$
<b>Total = <math>-240 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}</math></b>	

## Anexos

<b>(Bu<sub>4</sub>N)[Mn{Cu(opba)}ox<sub>0,5</sub>]</b>	Fórmula – C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> CuMnN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
21 C = 21 x (-6,00.10 <sup>-6</sup> )	3 N = 3 x (-5,57.10 <sup>-6</sup> )
6 C <sub>anel</sub> = 6 x (-6,24.10 <sup>-6</sup> )	8 O = 8 x (-4,6.10 <sup>-6</sup> )
40 H = 40 x (-2,93.10 <sup>-6</sup> )	1 Benzeno = 1 x (-1,4.10 <sup>-6</sup> )
1 Cu <sup>2+</sup> = 1 x (-11.10 <sup>-6</sup> )	6 (C=O) = 6 x (6,3 .10 <sup>-6</sup> )
1 Mn <sup>2+</sup> = 1 x (-14.10 <sup>-6</sup> )	
<i>Total</i> = -323.10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	
<b>[Cu(opba)Cu(phen)(dmsO)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O</b>	Fórmula – C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>
4 C = 4 x (-6,00.10 <sup>-6</sup> )	10 O = 10 x (-4,6.10 <sup>-6</sup> )
18 C <sub>anel</sub> = 18 x (-6,24.10 <sup>-6</sup> )	2 S = 2 x (-15,0.10 <sup>-6</sup> )
28 H = 28 x (-2,93.10 <sup>-6</sup> )	2 Benzeno = 2 x (-1,4.10 <sup>-6</sup> )
2 Cu <sup>2+</sup> = 2 x (-11.10 <sup>-6</sup> )	2 Piridina = 2 x (0,5 .10 <sup>-6</sup> )
2 N = 2 x (-5,57.10 <sup>-6</sup> )	4 (C=O) = 4 x (6,3 .10 <sup>-6</sup> )
2 N (anel) = 2 x (- 4,61.10 <sup>-6</sup> )	
<i>Total</i> = -313.10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	
<b>[Cu(opba)Cu(dap)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O</b>	Fórmula – C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
6 C = 6 x (-6,00.10 <sup>-6</sup> )	6 C = 6 x (-6,00.10 <sup>-6</sup> )
7 C <sub>anel</sub> = 7 x (-6,24.10 <sup>-6</sup> )	7 C <sub>anel</sub> = 7 x (-6,24.10 <sup>-6</sup> )
18 H = 18 x (-2,93.10 <sup>-6</sup> )	18 H = 18 x (-2,93.10 <sup>-6</sup> )
2 Cu <sup>2+</sup> = 2 x (-11.10 <sup>-6</sup> )	2 Cu <sup>2+</sup> = 2 x (-11.10 <sup>-6</sup> )
<i>Total</i> = -190.10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	
<b>[Cu(opba)Cu(dap-OH)(H<sub>2</sub>O)].2H<sub>2</sub>O</b>	Fórmula – C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
6 C = 6 x (-6,00.10 <sup>-6</sup> )	4 N = 4 x (-5,57.10 <sup>-6</sup> )
7 C <sub>anel</sub> = 7 x (-6,24.10 <sup>-6</sup> )	10 O = 10 x (-4,6.10 <sup>-6</sup> )
20 H = 20 x (-2,93.10 <sup>-6</sup> )	1 Benzeno = 1 x (-1,4.10 <sup>-6</sup> )
2 Cu <sup>2+</sup> = 2 x (-11.10 <sup>-6</sup> )	4 (C=O) = 4 x (6,3 .10 <sup>-6</sup> )
<i>Total</i> = -205.10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	

## Anexos

---

<b>[Cu(bipy)(H<sub>2</sub>mpba)]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	Fórmula – C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>14</sub>
8 C = 8 x (-6,00.10 <sup>-6</sup> )	4 N (anel) = 4 x (- 4,61.10 <sup>-6</sup> )
32 C <sub>anel</sub> = 32 x (-6,24.10 <sup>-6</sup> )	14 O = 14 x (-4,6.10 <sup>-6</sup> )
32 H = 32 x (-2,93.10 <sup>-6</sup> )	2 Benzeno = 2 x (-1,4.10 <sup>-6</sup> )
2 Cu <sup>2+</sup> = 2 x (-11.10 <sup>-6</sup> )	4 Piridina = 4 x (0,5 .10 <sup>-6</sup> )
4 N = 4 x (-5,57.10 <sup>-6</sup> )	8 (C=O) = 8 x (6,3 .10 <sup>-6</sup> )
<i>Total</i> = -419.10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	

---

<b>[Cu(bipy)(H<sub>2</sub>mpba)]·dmsO</b>	Fórmula – C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S
6 C = 6 x (-6,00.10 <sup>-6</sup> )	7 O = 7 x (-4,6.10 <sup>-6</sup> )
16 C <sub>anel</sub> = 16 x (-6,24.10 <sup>-6</sup> )	1 S = 1 x (-15,0.10 <sup>-6</sup> )
20 H = 20 x (-2,93.10 <sup>-6</sup> )	1 Benzeno = 1 x (-1,4.10 <sup>-6</sup> )
1 Cu <sup>2+</sup> = 1 x (-11.10 <sup>-6</sup> )	2 Piridina = 2 x (0,5 .10 <sup>-6</sup> )
2 N = 2 x (-5,57.10 <sup>-6</sup> )	4 (C=O) = 4 x (6,3 .10 <sup>-6</sup> )
2 N (anel) = 2 x (- 4,61.10 <sup>-6</sup> )	
<i>Total</i> = -248.10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	

---

**Anexos**

**Anexo D – Dados cristalográficos de [Cu(opba)Cu(phen)(dms<sub>o</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O**

**Tabela D.1.** Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos isotrópicos de [Cu(opba)Cu(phen)(dms<sub>o</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub> */ <i>U</i> <sub>eq</sub>	Occ. (<1)
Cu2	0.25823 (4)	0.11585 (2)	0.51823 (2)	0.01513 (9)	
Cu1	-0.09594 (4)	0.04256 (2)	0.27053 (2)	0.01565 (9)	
O11	0.1517 (2)	0.07847 (8)	0.20863 (9)	0.0246 (4)	
O2	-0.3663 (2)	0.01348 (7)	0.07565 (8)	0.0229 (3)	
O3	-0.2218 (2)	-0.09628 (7)	0.13096 (8)	0.0214 (3)	
O5	0.0823 (2)	0.15078 (7)	0.43912 (8)	0.0176 (3)	
O1	-0.2636 (2)	0.06045 (7)	0.18242 (8)	0.0188 (3)	
O6	0.1959 (2)	0.03652 (6)	0.47097 (8)	0.0171 (3)	
O4	-0.0750 (2)	0.11987 (6)	0.33307 (8)	0.0169 (3)	
N4	0.2850 (2)	0.19373 (8)	0.57632 (10)	0.0149 (4)	
N1	-0.1102 (2)	-0.04053 (8)	0.23622 (10)	0.0158 (4)	
C16	0.3762 (3)	0.18469 (10)	0.64507 (11)	0.0153 (4)	
N3	0.3929 (2)	0.07992 (8)	0.60916 (10)	0.0156 (4)	
C5	0.0565 (3)	-0.05797 (9)	0.35415 (12)	0.0144 (4)	
C2	0.0928 (3)	0.04458 (9)	0.41052 (12)	0.0148 (4)	
C10	0.1465 (3)	-0.09514 (10)	0.40886 (12)	0.0163 (4)	
H10	0.1960	-0.0784	0.4541	0.020*	
C14	0.5298 (3)	0.11032 (10)	0.73255 (12)	0.0189 (5)	
C12	0.5402 (3)	0.00553 (11)	0.69143 (13)	0.0217 (5)	
H12	0.5742	-0.0352	0.7000	0.026*	
C7	-0.0051 (3)	-0.14622 (10)	0.27296 (12)	0.0178 (4)	
H7	-0.0551	-0.1637	0.2282	0.021*	
N2	0.0304 (2)	0.00589 (8)	0.35926 (10)	0.0148 (4)	
C15	0.4349 (3)	0.12340 (10)	0.66280 (12)	0.0149 (4)	

## Anexos

---

C22	0.2272 (3)	0.24977 (10)	0.55747 (12)	0.0179 (4)	
H22	0.1651	0.2560	0.5104	0.021*	
C21	0.2570 (3)	0.29988 (10)	0.60633 (13)	0.0204 (5)	
H21	0.2154	0.3387	0.5917	0.025*	
C11	0.4445 (3)	0.02235 (10)	0.62337 (13)	0.0181 (4)	
H11	0.4161	-0.0076	0.5870	0.022*	
C13	0.5841 (3)	0.04905 (11)	0.74562 (13)	0.0216 (5)	
H13	0.6493	0.0381	0.7907	0.026*	
C17	0.4122 (3)	0.23216 (10)	0.69756 (12)	0.0177 (4)	
C1	0.0267 (3)	0.11029 (9)	0.39205 (12)	0.0148 (4)	
C3	-0.2855 (3)	0.01349 (10)	0.13882 (12)	0.0180 (4)	
C4	-0.2005 (3)	-0.04885 (10)	0.16927 (12)	0.0165 (4)	
C23	0.2942 (4)	0.14414 (13)	0.10513 (16)	0.0371 (6)	
H23A	0.2761	0.1832	0.1282	0.056*	0.812 (2)
H23B	0.2936	0.1493	0.0516	0.056*	0.812 (2)
H23C	0.4096	0.1273	0.1247	0.056*	0.812 (2)
H23D	0.1760	0.1606	0.0888	0.056*	0.188 (2)
H23E	0.3634	0.1383	0.0624	0.056*	0.188 (2)
H23F	0.3578	0.1721	0.1398	0.056*	0.188 (2)
C19	0.5652 (3)	0.15981 (11)	0.78548 (12)	0.0211 (5)	
H19	0.6280	0.1517	0.8320	0.025*	
C9	0.1617 (3)	-0.15755 (10)	0.39526 (12)	0.0191 (5)	
H9	0.2226	-0.1827	0.4314	0.023*	
C8	0.0864 (3)	-0.18271 (10)	0.32800 (12)	0.0191 (4)	
H8	0.0975	-0.2246	0.3197	0.023*	
C6	-0.0217 (3)	-0.08360 (10)	0.28500 (12)	0.0152 (4)	
C20	0.3483 (3)	0.29103 (10)	0.67604 (13)	0.0198 (5)	
H20	0.3679	0.3239	0.7090	0.024*	
C18	0.5091 (3)	0.21777 (11)	0.76887 (12)	0.0215 (5)	
H18	0.5337	0.2488	0.8042	0.026*	
C24	0.1764 (4)	0.02983 (12)	0.07295 (14)	0.0323 (6)	

---

## Anexos

H24A	0.3003	0.0184	0.0886	0.048*	0.812 (2)
H24B	0.1667	0.0402	0.0204	0.048*	0.812 (2)
H24C	0.0964	-0.0039	0.0811	0.048*	0.812 (2)
H24D	0.1618	-0.0110	0.0918	0.048*	0.188 (2)
H24E	0.2578	0.0290	0.0336	0.048*	0.188 (2)
H24F	0.0595	0.0455	0.0534	0.048*	0.188 (2)
O10	0.4936 (2)	0.13896 (7)	0.44860 (9)	0.0236 (3)	
S1	0.46882 (7)	0.19796 (3)	0.40315 (3)	0.02157 (13)	
C25	0.6814 (3)	0.23809 (11)	0.41693 (14)	0.0249 (5)	
H25A	0.6731	0.2759	0.3891	0.037*	
H25B	0.7772	0.2132	0.3996	0.037*	
H25C	0.7081	0.2468	0.4695	0.037*	
C26	0.4845 (4)	0.17505 (12)	0.30750 (13)	0.0314 (6)	
H26A	0.4705	0.2104	0.2753	0.047*	
H26B	0.3897	0.1459	0.2932	0.047*	
H26C	0.6018	0.1566	0.3027	0.047*	
O13	-0.4291 (2)	0.10648 (7)	-0.03472 (9)	0.0287 (4)	
H13A	-0.5259	0.0995	-0.0632	0.043*	
H13B	-0.4169	0.0792	-0.0006	0.043*	
O14	0.0617 (2)	-0.14925 (7)	0.04752 (12)	0.0471 (5)	
H14A	-0.0070	-0.1288	0.0743	0.071*	
H14B	0.1670	-0.1327	0.0496	0.071*	
S2A	0.11436 (9)	0.09322 (3)	0.12532 (4)	0.0188 (2)	0.812 (2)
S2B	0.2691 (4)	0.07797 (13)	0.14702 (16)	0.0201 (10)	0.188 (2)

**Tabela D.2.** Parâmetros de deslocamentos atômico para [Cu(opba)Cu(phen)(dms<sub>o</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu2	0.01937 (17)	0.01232 (16)	0.01321 (16)	0.00086 (11)	-0.00151 (12)	-0.00188 (11)
Cu1	0.02011 (17)	0.01260 (17)	0.01351 (17)	0.00109 (12)	-0.00262 (12)	-0.00057 (12)

## Anexos

---

O11	0.0215 (8)	0.0359 (10)	0.0163 (8)	-0.0016 (7)	0.0014 (6)	0.0036 (7)
O2	0.0257 (8)	0.0266 (9)	0.0154 (8)	-0.0006 (7)	-0.0042 (6)	0.0009 (6)
O3	0.0254 (8)	0.0200 (8)	0.0179 (8)	-0.0008 (6)	-0.0028 (6)	-0.0048 (6)
O5	0.0212 (7)	0.0138 (7)	0.0173 (7)	0.0019 (6)	-0.0020 (6)	-0.0026 (6)
O1	0.0207 (8)	0.0173 (8)	0.0177 (8)	-0.0007 (6)	-0.0035 (6)	0.0014 (6)
O6	0.0221 (8)	0.0140 (7)	0.0143 (7)	0.0013 (6)	-0.0037 (6)	-0.0015 (6)
O4	0.0226 (8)	0.0132 (7)	0.0142 (7)	0.0024 (6)	-0.0022 (6)	-0.0001 (6)
N4	0.0151 (8)	0.0159 (9)	0.0137 (8)	-0.0012 (7)	0.0013 (7)	-0.0011 (7)
N1	0.0183 (9)	0.0145 (9)	0.0143 (9)	0.0000 (7)	-0.0005 (7)	-0.0011 (7)
C16	0.0129 (10)	0.0184 (11)	0.0150 (10)	-0.0027 (8)	0.0043 (8)	-0.0009 (8)
N3	0.0154 (9)	0.0156 (9)	0.0160 (9)	-0.0022 (7)	0.0032 (7)	-0.0004 (7)
C5	0.0142 (10)	0.0131 (10)	0.0166 (10)	-0.0012 (8)	0.0051 (8)	0.0003 (8)
C2	0.0158 (10)	0.0143 (10)	0.0146 (10)	0.0005 (8)	0.0038 (8)	0.0005 (8)
C10	0.0176 (10)	0.0179 (11)	0.0136 (10)	-0.0021 (8)	0.0023 (8)	-0.0005 (8)
C14	0.0148 (10)	0.0256 (12)	0.0165 (11)	-0.0033 (9)	0.0033 (8)	0.0027 (9)
C12	0.0197 (11)	0.0191 (11)	0.0269 (12)	0.0017 (9)	0.0055 (9)	0.0087 (9)
C7	0.0190 (11)	0.0175 (11)	0.0170 (11)	-0.0031 (9)	0.0023 (8)	-0.0033 (8)
N2	0.0173 (9)	0.0124 (9)	0.0145 (9)	0.0002 (7)	0.0009 (7)	-0.0009 (7)
C15	0.0131 (10)	0.0174 (11)	0.0146 (10)	-0.0028 (8)	0.0034 (8)	0.0006 (8)
C22	0.0172 (10)	0.0180 (11)	0.0186 (11)	-0.0006 (8)	0.0022 (8)	0.0008 (9)
C21	0.0211 (11)	0.0155 (11)	0.0254 (12)	0.0002 (8)	0.0061 (9)	0.0005 (9)
C11	0.0156 (10)	0.0151 (11)	0.0239 (12)	-0.0023 (8)	0.0037 (9)	0.0003 (9)
C13	0.0170 (11)	0.0284 (13)	0.0195 (11)	-0.0018 (9)	0.0016 (9)	0.0084 (9)
C17	0.0167 (10)	0.0209 (11)	0.0162 (11)	-0.0037 (9)	0.0061 (8)	-0.0030 (9)
C1	0.0154 (10)	0.0144 (11)	0.0150 (10)	0.0015 (8)	0.0041 (8)	0.0003 (8)
C3	0.0136 (10)	0.0231 (12)	0.0177 (11)	-0.0017 (9)	0.0027 (8)	0.0022 (9)
C4	0.0146 (10)	0.0210 (11)	0.0143 (10)	-0.0023 (8)	0.0041 (8)	-0.0007 (9)
C23	0.0493 (16)	0.0313 (14)	0.0330 (14)	-0.0177 (13)	0.0159 (12)	-0.0046 (11)
C19	0.0195 (11)	0.0322 (13)	0.0114 (10)	-0.0029 (9)	0.0004 (8)	0.0008 (9)
C9	0.0212 (11)	0.0173 (11)	0.0186 (11)	0.0007 (9)	0.0010 (9)	0.0052 (9)
C8	0.0226 (11)	0.0105 (10)	0.0246 (11)	-0.0016 (8)	0.0048 (9)	-0.0005 (9)

---

## Anexos

C6	0.0145 (10)	0.0159 (10)	0.0155 (10)	-0.0011 (8)	0.0029 (8)	0.0002 (8)
C20	0.0206 (11)	0.0178 (11)	0.0219 (11)	-0.0044 (9)	0.0066 (9)	-0.0066 (9)
C18	0.0211 (11)	0.0278 (13)	0.0160 (11)	-0.0050 (9)	0.0042 (9)	-0.0055 (9)
C24	0.0441 (15)	0.0295 (14)	0.0228 (13)	-0.0068 (11)	0.0000 (11)	-0.0033 (10)
O10	0.0263 (8)	0.0222 (8)	0.0230 (8)	0.0036 (7)	0.0071 (6)	0.0069 (7)
S1	0.0220 (3)	0.0189 (3)	0.0242 (3)	0.0038 (2)	0.0044 (2)	0.0048 (2)
C25	0.0248 (12)	0.0219 (12)	0.0279 (12)	0.0026 (9)	0.0014 (10)	0.0033 (10)
C26	0.0420 (15)	0.0306 (14)	0.0208 (12)	-0.0027 (11)	-0.0022 (10)	0.0061 (10)
O13	0.0314 (9)	0.0324 (10)	0.0211 (8)	-0.0100 (7)	-0.0039 (7)	0.0045 (7)
O14	0.0450 (12)	0.0412 (12)	0.0582 (13)	-0.0118 (9)	0.0228 (10)	-0.0167 (10)
S2A	0.0211 (4)	0.0185 (4)	0.0171 (4)	0.0019 (3)	0.0031 (3)	0.0011 (2)
S2B	0.0167 (16)	0.0227 (16)	0.0207 (16)	0.0026 (11)	0.0007 (11)	-0.0009 (11)

**Tabela D.3** – Comprimentos de ligação (Å) para o composto [Cu(opba)Cu(phen)(dmso)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O

Cu2—O6	1.9597 (15)	C5—N2	1.408 (3)
Cu2—O5	1.9800 (16)	C5—C6	1.428 (3)
Cu2—N3	1.9849 (18)	C2—N2	1.297 (3)
Cu2—N4	1.9887 (18)	C2—C1	1.538 (3)
Cu2—O10	2.2683 (18)	C10—C9	1.388 (3)
Cu1—N1	1.9109 (18)	C14—C15	1.401 (3)
Cu1—N2	1.9356 (18)	C14—C13	1.407 (3)
Cu1—O1	1.9490 (16)	C14—C19	1.442 (3)
Cu1—O4	2.0186 (15)	C12—C13	1.372 (3)
Cu1—O11	2.3399 (19)	C12—C11	1.398 (3)
O11—S2B	1.453 (3)	C7—C6	1.388 (3)
O11—S2A	1.5214 (17)	C7—C8	1.390 (3)
O2—C3	1.227 (3)	C22—C21	1.402 (3)
O3—C4	1.241 (3)	C21—C20	1.373 (3)
O5—C1	1.261 (3)	C17—C20	1.407 (3)

## Anexos

O1—C3	1.287 (3)	C17—C18	1.437 (3)
O6—C2	1.274 (3)	C3—C4	1.572 (3)
O4—C1	1.253 (3)	C23—S2B	1.641 (4)
N4—C22	1.326 (3)	C23—S2A	1.784 (3)
N4—C16	1.359 (3)	C19—C18	1.353 (3)
N1—C4	1.327 (3)	C9—C8	1.389 (3)
N1—C6	1.400 (3)	C24—S2A	1.749 (3)
C16—C17	1.405 (3)	C24—S2B	1.775 (4)
C16—C15	1.430 (3)	O10—S1	1.5221 (16)
N3—C11	1.328 (3)	S1—C25	1.786 (3)
N3—C15	1.362 (3)	S1—C26	1.790 (3)
C5—C10	1.390 (3)		

**Tabela D.4** – Ângulos das ligações (°) para o composto  $[\text{Cu}(\text{opba})\text{Cu}(\text{phen})(\text{dms})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O6—Cu2—O5	85.37 (6)	C15—C14—C13	116.9 (2)
O6—Cu2—N3	94.84 (7)	C15—C14—C19	118.5 (2)
O5—Cu2—N3	168.88 (7)	C13—C14—C19	124.7 (2)
O6—Cu2—N4	170.18 (7)	C13—C12—C11	120.0 (2)
O5—Cu2—N4	94.13 (7)	C6—C7—C8	119.8 (2)
N3—Cu2—N4	83.77 (7)	C2—N2—C5	130.23 (18)
O6—Cu2—O10	96.93 (6)	C2—N2—Cu1	114.98 (14)
O5—Cu2—O10	90.28 (7)	C5—N2—Cu1	114.40 (13)
N3—Cu2—O10	100.72 (7)	N3—C15—C14	123.1 (2)
N4—Cu2—O10	92.87 (7)	N3—C15—C16	116.66 (18)
N1—Cu1—N2	83.09 (7)	C14—C15—C16	120.21 (19)
N1—Cu1—O1	85.31 (7)	N4—C22—C21	122.0 (2)
N2—Cu1—O1	164.93 (7)	C20—C21—C22	119.4 (2)
N1—Cu1—O4	165.21 (7)	N3—C11—C12	121.8 (2)
N2—Cu1—O4	83.39 (7)	C12—C13—C14	119.6 (2)

## Anexos

---

O1—Cu1—O4	106.91 (6)	C16—C17—C20	116.8 (2)
N1—Cu1—O11	100.89 (7)	C16—C17—C18	118.6 (2)
N2—Cu1—O11	100.78 (7)	C20—C17—C18	124.6 (2)
O1—Cu1—O11	90.83 (7)	O4—C1—O5	125.22 (19)
O4—Cu1—O11	87.50 (6)	O4—C1—C2	119.24 (18)
S2B—O11—Cu1	152.72 (15)	O5—C1—C2	115.54 (18)
S2A—O11—Cu1	116.72 (9)	O2—C3—O1	125.5 (2)
C1—O5—Cu2	111.01 (13)	O2—C3—C4	117.57 (19)
C3—O1—Cu1	111.41 (13)	O1—C3—C4	116.96 (18)
C2—O6—Cu2	109.96 (13)	O3—C4—N1	129.7 (2)
C1—O4—Cu1	109.62 (13)	O3—C4—C3	120.15 (18)
C22—N4—C16	118.92 (18)	N1—C4—C3	110.19 (18)
C22—N4—Cu2	129.69 (15)	C18—C19—C14	121.4 (2)
C16—N4—Cu2	111.39 (14)	C10—C9—C8	120.4 (2)
C4—N1—C6	129.49 (18)	C9—C8—C7	121.0 (2)
C4—N1—Cu1	115.26 (14)	C7—C6—N1	127.21 (19)
C6—N1—Cu1	115.24 (14)	C7—C6—C5	118.95 (19)
N4—C16—C17	122.9 (2)	N1—C6—C5	113.84 (18)
N4—C16—C15	116.74 (18)	C21—C20—C17	120.0 (2)
C17—C16—C15	120.31 (19)	C19—C18—C17	121.0 (2)
C11—N3—C15	118.65 (18)	S1—O10—Cu2	114.67 (9)
C11—N3—Cu2	129.92 (15)	O10—S1—C25	106.12 (10)
C15—N3—Cu2	111.43 (14)	O10—S1—C26	104.90 (11)
C10—C5—N2	126.10 (19)	C25—S1—C26	98.06 (12)
C10—C5—C6	120.60 (19)	O11—S2A—C24	108.73 (12)
N2—C5—C6	113.30 (18)	O11—S2A—C23	104.75 (12)
O6—C2—N2	130.8 (2)	C24—S2A—C23	98.76 (13)
O6—C2—C1	117.55 (18)	O11—S2B—C23	115.8 (2)
N2—C2—C1	111.63 (18)	O11—S2B—C24	110.7 (2)
C9—C10—C5	119.3 (2)	C23—S2B—C24	103.4 (2)

---

## Anexos

**Tabela D.5** – Ligações de hidrogênio para [Cu(opba)Cu(phen)(dmsO)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O13—HW2A···O2 <sup>iv</sup>	0,85	2,59	3,070 (2)	117
O13—HW2A···O3 <sup>iv</sup>	0,85	2,12	2,965 (3)	171
O13—HW2B···O2	0,85	1,99	2,834 (2)	175
O14—HW1A···O3	0,85	2,07	2,899 (3)	165
O14—HW1B···O13 <sup>iii</sup>	0,85	2,05	2,879 (3)	167

Códigos de simetria: (iii)  $-x, -y, -z$ ; (iv)  $-x-1, -y, -z$ .

**Anexo E – Dados cristalográficos de [Cu(opba)Cu(dap)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O**

**Tabela E.1.** Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes ( $\text{Å}^2$ ) para o composto [Cu(opba)Cu(dap)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0,16008 (6)	0,07601 (4)	0,89996 (3)	0,02011 (12)
Cu2	0,14728 (6)	0,29022 (4)	1,25078 (3)	0,02241 (13)
O1	0,0278 (3)	0,2516 (2)	0,94087 (19)	0,0227 (5)
O4	0,2235 (3)	0,1004 (2)	1,22387 (19)	0,0226 (5)
N1	0,2391 (4)	0,0127 (2)	1,0611 (2)	0,0174 (6)
O3	0,0169 (3)	0,3406 (2)	1,09300 (19)	0,0253 (5)
O2	0,1155 (3)	0,0984 (2)	0,73476 (19)	0,0258 (5)
O6	0,4110 (3)	-0,2450 (2)	0,7708 (2)	0,0257 (6)
N2	0,3070 (4)	-0,1057 (3)	0,8975 (2)	0,0205 (6)
C2	0,1869 (5)	0,1055 (3)	1,1200 (3)	0,0185 (7)
O5	0,2299 (4)	-0,0148 (2)	0,6000 (2)	0,0377 (7)
C6	0,4488 (5)	-0,1913 (3)	1,2023 (3)	0,0235 (7)
H6	0,4278	-0,1475	1,2624	0,028*
C1	0,0673 (5)	0,2438 (3)	1,0446 (3)	0,0199 (7)
C10	0,3972 (4)	-0,1899 (3)	1,0029 (3)	0,0176 (7)
C5	0,3636 (4)	-0,1237 (3)	1,0948 (3)	0,0183 (7)
C4	0,3231 (5)	-0,1351 (3)	0,7954 (3)	0,0207 (7)
C7	0,5670 (5)	-0,3261 (3)	1,2203 (3)	0,0272 (8)
H7	0,6259	-0,3725	1,2927	0,033*
C8	0,5973 (5)	-0,3918 (3)	1,1313 (3)	0,0254 (8)
H8	0,6757	-0,4822	1,1445	0,030*
C9	0,5126 (5)	-0,3244 (3)	1,0233 (3)	0,0239 (8)
H9	0,5331	-0,3695	0,9640	0,029*
C3	0,2132 (5)	-0,0075 (4)	0,7013 (3)	0,0253 (8)
N4	0,2920 (4)	0,2201 (3)	1,4032 (3)	0,0244 (6)

## Anexos

N3	0,1798 (4)	0,4772 (3)	1,2256 (3)	0,0256 (7)
C13	0,2611 (5)	0,3135 (4)	1,4814 (3)	0,0287 (8)
H13B	0,3511	0,2699	1,5486	0,034*
H13A	0,1245	0,3296	1,5071	0,034*
C11	0,1525 (5)	0,5375 (3)	1,3268 (3)	0,0297 (9)
H11A	0,0159	0,5477	1,3516	0,036*
H11B	0,1735	0,6275	1,3055	0,036*
C12	0,2978 (5)	0,4485 (4)	1,4250 (3)	0,0297 (8)
H12B	0,4325	0,4309	1,3964	0,036*
H12A	0,2931	0,4996	1,4832	0,036*
OW1	-0,1507 (4)	0,3372 (3)	1,3329 (2)	0,0299 (6)
OW2	-0,2061 (4)	0,1905 (3)	1,5467 (2)	0,0432 (7)
HW2	-0,170 (6)	0,302 (4)	1,399 (2)	0,052*
HW4	-0,116 (5)	0,170 (4)	1,597 (3)	0,052*
HW1	-0,226 (5)	0,306 (4)	1,302 (4)	0,052*
HW3	-0,206 (6)	0,127 (2)	1,515 (2)	0,052*
H1	0,275 (6)	0,142 (3)	1,447 (3)	0,052*
H2	0,419 (3)	0,198 (4)	1,385 (4)	0,052*
H3	0,091 (5)	0,534 (3)	1,174 (3)	0,052*
H4	0,295 (4)	0,479 (4)	1,197 (3)	0,052*

**Tabela E.2.** Parâmetros de deslocamentos atômico para [Cu(opba)Cu(dap)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0,0267 (2)	0,0179 (2)	0,0148 (2)	-0,00288 (17)	-0,00127 (17)	-0,00594 (17)
Cu2	0,0318 (2)	0,0180 (2)	0,0177 (2)	-0,00475 (18)	-0,00080 (18)	-0,00712 (18)
O1	0,0276 (13)	0,0211 (12)	0,0180 (12)	-0,0030 (10)	-0,0016 (10)	-0,0064 (10)
O4	0,0360 (13)	0,0167 (12)	0,0143 (12)	-0,0023 (10)	-0,0036 (10)	-0,0078 (10)
N1	0,0235 (14)	0,0151 (13)	0,0115 (13)	-0,0013 (11)	0,0008 (11)	-0,0040 (11)
O3	0,0334 (13)	0,0205 (12)	0,0199 (13)	-0,0004 (10)	-0,0039 (10)	-0,0089 (10)
O2	0,0375 (14)	0,0217 (12)	0,0167 (12)	-0,0057 (11)	-0,0028 (11)	-0,0041 (10)

## Anexos

O6	0,0295 (13)	0,0254 (13)	0,0250 (14)	-0,0043 (10)	0,0023 (11)	-0,0157 (11)
N2	0,0267 (15)	0,0189 (14)	0,0154 (14)	-0,0040 (12)	-0,0002 (12)	-0,0060 (12)
C2	0,0192 (16)	0,0181 (16)	0,0195 (17)	-0,0061 (13)	0,0017 (14)	-0,0058 (14)
O5	0,0652 (19)	0,0331 (15)	0,0158 (13)	-0,0128 (13)	-0,0014 (13)	-0,0086 (12)
C6	0,0278 (18)	0,0245 (18)	0,0177 (17)	-0,0046 (15)	-0,0022 (15)	-0,0069 (15)
C1	0,0197 (16)	0,0202 (17)	0,0185 (17)	-0,0058 (13)	0,0014 (14)	-0,0021 (14)
C10	0,0193 (16)	0,0178 (16)	0,0163 (17)	-0,0058 (13)	0,0016 (13)	-0,0046 (13)
C5	0,0194 (16)	0,0174 (16)	0,0193 (17)	-0,0070 (13)	0,0025 (14)	-0,0049 (14)
C4	0,0193 (16)	0,0255 (18)	0,0211 (18)	-0,0110 (14)	0,0011 (14)	-0,0073 (15)
C7	0,0299 (19)	0,0237 (18)	0,0230 (19)	-0,0033 (15)	-0,0079 (15)	-0,0002 (15)
C8	0,0281 (19)	0,0156 (17)	0,027 (2)	0,0002 (14)	-0,0027 (16)	-0,0013 (15)
C9	0,0289 (18)	0,0208 (17)	0,0240 (19)	-0,0048 (15)	0,0042 (15)	-0,0123 (15)
C3	0,034 (2)	0,0288 (19)	0,0179 (18)	-0,0136 (16)	0,0000 (15)	-0,0081 (16)
N4	0,0280 (15)	0,0277 (16)	0,0178 (15)	-0,0050 (14)	0,0017 (13)	-0,0097 (13)
N3	0,0330 (17)	0,0207 (15)	0,0229 (17)	-0,0070 (13)	-0,0027 (14)	-0,0049 (13)
C13	0,038 (2)	0,034 (2)	0,0165 (18)	-0,0083 (17)	0,0021 (16)	-0,0131 (16)
C11	0,034 (2)	0,0197 (18)	0,038 (2)	-0,0040 (15)	0,0020 (17)	-0,0161 (17)
C12	0,034 (2)	0,032 (2)	0,031 (2)	-0,0130 (16)	0,0003 (17)	-0,0191 (18)
OW1	0,0279 (14)	0,0363 (15)	0,0288 (15)	-0,0132 (11)	0,0019 (12)	-0,0093 (13)
OW2	0,0521 (19)	0,0411 (17)	0,0319 (17)	-0,0056 (15)	-0,0004 (14)	-0,0091 (14)

**Tabela E.3** – Comprimentos de ligação (Å) para o composto [Cu(opba)Cu(dap)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O

Cu1—N2	1,900 (3)	C4—C3	1,552 (5)
Cu1—N1	1,928 (3)	C7—C8	1,383 (4)
Cu1—O2	1,960 (2)	C7—H7	0,9300
Cu1—O1	1,983 (2)	C8—C9	1,377 (5)
Cu2—N4	1,984 (3)	C8—H8	0,9300
Cu2—N3	1,988 (3)	C9—H9	0,9300
Cu2—O3	2,007 (2)	N4—C13	1,481 (4)

## Anexos

Cu2—O4	2,014 (2)	N4—H1	0,895 (19)
Cu2—OW1	2,244 (3)	N4—H2	0,884 (19)
O1—C1	1,259 (4)	N3—C11	1,481 (4)
O4—C2	1,263 (4)	N3—H3	0,870 (19)
N1—C2	1,301 (4)	N3—H4	0,867 (19)
N1—C5	1,418 (4)	C13—C12	1,506 (5)
O3—C1	1,249 (4)	C13—H13B	0,9700
O2—C3	1,277 (4)	C13—H13A	0,9700
O6—C4	1,243 (4)	C11—C12	1,513 (5)
N2—C4	1,326 (4)	C11—H11A	0,9700
N2—C10	1,404 (4)	C11—H11B	0,9700
C2—C1	1,535 (5)	C12—H12B	0,9700
O5—C3	1,234 (4)	C12—H12A	0,9700
C6—C5	1,373 (4)	OW1—HW2	0,813 (18)
C6—C7	1,391 (4)	OW1—HW1	0,822 (19)
C6—H6	0,9300	OW2—HW4	0,827 (19)
C10—C9	1,380 (4)	OW2—HW3	0,843 (18)
C10—C5	1,418 (4)		

**Tabela E.4** – Ângulos das ligações (°) para o composto [Cu(opba)Cu(dap)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O

N2—Cu1—N1	82,60 (11)	C8—C7—H7	119,8
N2—Cu1—O2	84,36 (10)	C6—C7—H7	119,8
N1—Cu1—O2	166,96 (10)	C9—C8—C7	120,6 (3)
N2—Cu1—O1	166,61 (10)	C9—C8—H8	119,7
N1—Cu1—O1	84,02 (9)	C7—C8—H8	119,7
O2—Cu1—O1	109,01 (9)	C8—C9—C10	120,0 (3)
N4—Cu2—N3	95,16 (12)	C8—C9—H9	120,0
N4—Cu2—O3	173,52 (10)	C10—C9—H9	120,0

## Anexos

N3—Cu2—O3	89,78 (11)	O5—C3—O2	125,0 (3)
N4—Cu2—O4	90,75 (10)	O5—C3—C4	117,9 (3)
N3—Cu2—O4	152,12 (11)	O2—C3—C4	117,1 (3)
O3—Cu2—O4	82,94 (9)	C13—N4—Cu2	117,9 (2)
N4—Cu2—OW1	91,47 (11)	C13—N4—H1	105 (3)
N3—Cu2—OW1	95,86 (11)	Cu2—N4—H1	117 (3)
O3—Cu2—OW1	92,20 (9)	C13—N4—H2	110 (3)
O4—Cu2—OW1	111,24 (10)	Cu2—N4—H2	103 (3)
C1—O1—Cu1	110,6 (2)	H1—N4—H2	104 (4)
C2—O4—Cu2	110,2 (2)	C11—N3—Cu2	116,1 (2)
C2—N1—C5	129,5 (3)	C11—N3—H3	105 (3)
C2—N1—Cu1	115,0 (2)	Cu2—N3—H3	110 (3)
C5—N1—Cu1	115,08 (19)	C11—N3—H4	110 (3)
C1—O3—Cu2	111,9 (2)	Cu2—N3—H4	110 (3)
C3—O2—Cu1	111,8 (2)	H3—N3—H4	105 (4)
C4—N2—C10	127,7 (3)	N4—C13—C12	112,5 (3)
C4—N2—Cu1	116,2 (2)	N4—C13—H13B	109,1
C10—N2—Cu1	115,99 (19)	C12—C13—H13B	109,1
O4—C2—N1	131,1 (3)	N4—C13—H13A	109,1
O4—C2—C1	117,4 (3)	C12—C13—H13A	109,1
N1—C2—C1	111,4 (3)	H13B—C13—H13A	107,8
C5—C6—C7	119,2 (3)	N3—C11—C12	111,2 (3)
C5—C6—H6	120,4	N3—C11—H11A	109,4
C7—C6—H6	120,4	C12—C11—H11A	109,4
O3—C1—O1	125,4 (3)	N3—C11—H11B	109,4
O3—C1—C2	116,0 (3)	C12—C11—H11B	109,4
O1—C1—C2	118,7 (3)	H11A—C11—H11B	108,0
C9—C10—N2	127,1 (3)	C13—C12—C11	115,8 (3)
C9—C10—C5	119,2 (3)	C13—C12—H12B	108,3
N2—C10—C5	113,7 (3)	C11—C12—H12B	108,3
C6—C5—N1	127,0 (3)	C13—C12—H12A	108,3

## Anexos

C6—C5—C10	120,5 (3)	C11—C12—H12A	108,3
N1—C5—C10	112,6 (3)	H12B—C12—H12A	107,4
O6—C4—N2	128,8 (3)	Cu2—OW1—HW2	124 (3)
O6—C4—C3	121,2 (3)	Cu2—OW1—HW1	108 (3)
N2—C4—C3	110,1 (3)	HW2—OW1—HW1	96 (4)
C8—C7—C6	120,5 (3)	HW4—OW2—HW3	114 (4)

**Tabela E.5** – Ligações de hidrogênio para o composto [Cu(opba)Cu(dap)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
C6—H6...O4	0,93	2,53	3,090 (4)	119
C9—H9...O6	0,93	2,42	2,990 (4)	120
OW1—HW2...OW2	0,81 (2)	1,93 (2)	2,735 (4)	170 (4)
OW2—HW4...O2 <sup>i</sup>	0,83 (2)	2,18 (2)	3,007 (4)	175 (4)
OW2—HW4...O5 <sup>i</sup>	0,83 (2)	2,62 (4)	3,164 (4)	124 (3)
OW1—HW1...O6 <sup>ii</sup>	0,82 (2)	1,91 (2)	2,726 (3)	176 (4)
OW2—HW3...O5 <sup>ii</sup>	0,84 (2)	2,05 (2)	2,871 (4)	165 (3)
N4—H1...O5 <sup>i</sup>	0,90 (2)	2,24 (2)	3,098 (4)	161 (4)
N4—H2...O6 <sup>iii</sup>	0,88 (2)	2,21 (3)	2,909 (4)	136 (4)
N4—H2...O5 <sup>iii</sup>	0,88 (2)	2,62 (3)	3,418 (4)	150 (4)
N3—H3...O1 <sup>iv</sup>	0,87 (2)	2,28 (3)	3,053 (4)	148 (4)

Código de simetria: (i)  $x, y, z+1$ ; (ii)  $-x, -y, -z+2$ ; (iii)  $-x+1, -y, -z+2$ ; (iv)  $-x, -y+1, -z+2$ .

**Anexo F – Dados cristalográficos de [Cu(opba)Cu(dap-OH)(H<sub>2</sub>O)].2H<sub>2</sub>O**

**Tabela F.1.** Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes ( $\text{Å}^2$ ) para o composto [Cu(opba)Cu(dap-OH)(H<sub>2</sub>O)].2H<sub>2</sub>O

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0,03806 (2)	0,19743 (6)	0,04414 (2)	0,02152 (16)
O1	0,12409 (11)	0,1599 (3)	0,03319 (9)	0,0231 (4)
N2	-0,05202 (13)	0,2523 (4)	0,03734 (11)	0,0227 (5)
O2	0,05342 (11)	0,1499 (3)	0,12355 (9)	0,0250 (5)
N1	0,00331 (13)	0,2554 (4)	-0,03522 (10)	0,0215 (5)
C4	0,00121 (17)	0,1925 (4)	0,13488 (13)	0,0242 (7)
C6	-0,09565 (16)	0,3058 (4)	-0,01691 (13)	0,0220 (6)
C2	0,11777 (16)	0,2027 (4)	-0,01675 (13)	0,0219 (6)
C1	0,04774 (15)	0,2569 (4)	-0,05897 (12)	0,0215 (6)
C5	-0,06483 (16)	0,3106 (4)	-0,05763 (13)	0,0229 (6)
C3	-0,06419 (16)	0,2434 (4)	0,08425 (13)	0,0230 (6)
O4	0,16416 (11)	0,2093 (3)	-0,03516 (9)	0,0255 (5)
O3	0,04212 (11)	0,2976 (3)	-0,10872 (9)	0,0247 (5)
O5	-0,11765 (11)	0,2717 (3)	0,09186 (9)	0,0269 (5)
O6	-0,00093 (12)	0,1961 (3)	0,18217 (9)	0,0276 (5)
C8	-0,19885 (16)	0,4123 (4)	-0,08828 (14)	0,0269 (7)
H8	-0,2437	0,4472	-0,0989	0,032*
C10	-0,10137 (16)	0,3671 (5)	-0,11260 (13)	0,0262 (7)
H10	-0,0811	0,3703	-0,1392	0,031*
C7	-0,16344 (16)	0,3545 (4)	-0,03305 (14)	0,0252 (6)
H7	-0,1846	0,3482	-0,0072	0,030*
C9	-0,16850 (17)	0,4190 (5)	-0,12782 (14)	0,0284 (7)
H9	-0,1930	0,4582	-0,1645	0,034*
Cu2	0,13274 (2)	0,32234 (6)	-0,11370 (2)	0,02342 (16)
N3	0,08966 (13)	0,4454 (4)	-0,18927 (11)	0,0236 (5)

## Anexos

H3A	0,0517	0,3635	-0,2104	0,028*
H3B	0,0720	0,5729	-0,1839	0,028*
C13	0,24557 (16)	0,4355 (5)	-0,14904 (13)	0,0259 (6)
H13A	0,2460	0,3062	-0,1654	0,031*
H13B	0,2904	0,4900	-0,1372	0,031*
N4	0,22542 (13)	0,4149 (4)	-0,09974 (11)	0,0261 (6)
H4A	0,2312	0,5426	-0,0811	0,031*
H4B	0,2562	0,3233	-0,0736	0,031*
C11	0,19735 (16)	0,5705 (5)	-0,19274 (12)	0,0239 (6)
H11	0,1907	0,6908	-0,1740	0,029*
C12	0,12931 (16)	0,4781 (5)	-0,22500 (13)	0,0250 (6)
H12A	0,1046	0,5642	-0,2560	0,030*
H12B	0,1358	0,3523	-0,2407	0,030*
O7	0,22813 (11)	0,6237 (3)	-0,23193 (9)	0,0281 (5)
O8	0,14171 (11)	0,0307 (3)	-0,15556 (10)	0,0274 (5)
O9	0,34694 (12)	0,4621 (3)	-0,22963 (10)	0,0293 (5)
O10	0,0000	-0,1251 (5)	0,2500	0,0329 (7)
H9A	0,3163 (16)	0,538 (6)	-0,2251 (17)	0,049*
H9B	0,3833 (14)	0,436 (6)	-0,2006 (13)	0,049*
H8B	0,130 (2)	0,035 (6)	-0,1918 (8)	0,049*
H8A	0,131 (2)	-0,066 (5)	-0,1384 (15)	0,049*
H10A	0,003 (2)	-0,036 (5)	0,2273 (17)	0,049*
H7A	0,211 (2)	0,733 (4)	-0,2460 (19)	0,049*

**Tabela F.2.** Parâmetros de deslocamentos atômico para [Cu(opba)Cu(dap-OH)(H<sub>2</sub>O)].2H<sub>2</sub>O

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0,0226 (3)	0,0199 (3)	0,0214 (3)	0,00163 (16)	0,00727 (19)	0,00132 (16)
O1	0,0236 (11)	0,0217 (11)	0,0228 (11)	0,0007 (8)	0,0070 (9)	0,0016 (8)
N2	0,0239 (14)	0,0167 (12)	0,0265 (13)	0,0002 (10)	0,0080 (11)	-0,0009 (10)
O2	0,0270 (12)	0,0240 (11)	0,0237 (11)	0,0018 (9)	0,0088 (9)	0,0022 (8)

## Anexos

N1	0,0217 (13)	0,0177 (12)	0,0230 (12)	0,0003 (10)	0,0058 (11)	0,0005 (9)
C4	0,0321 (18)	0,0129 (14)	0,0276 (16)	-0,0011 (12)	0,0110 (14)	0,0002 (11)
C6	0,0247 (16)	0,0126 (14)	0,0257 (15)	0,0014 (11)	0,0056 (13)	0,0007 (11)
C2	0,0266 (17)	0,0126 (14)	0,0254 (16)	-0,0023 (11)	0,0080 (13)	-0,0035 (11)
C1	0,0252 (16)	0,0143 (14)	0,0239 (15)	-0,0015 (11)	0,0079 (13)	-0,0009 (11)
C5	0,0236 (16)	0,0153 (15)	0,0289 (16)	-0,0018 (11)	0,0086 (13)	-0,0004 (11)
C3	0,0286 (17)	0,0143 (14)	0,0254 (15)	-0,0011 (12)	0,0089 (13)	-0,0014 (11)
O4	0,0233 (11)	0,0264 (12)	0,0262 (11)	0,0016 (8)	0,0082 (9)	0,0038 (9)
O3	0,0223 (11)	0,0274 (12)	0,0236 (11)	0,0006 (8)	0,0076 (9)	0,0027 (8)
O5	0,0271 (12)	0,0264 (11)	0,0300 (11)	0,0001 (9)	0,0139 (10)	0,0003 (9)
O6	0,0339 (13)	0,0254 (12)	0,0247 (12)	0,0026 (9)	0,0120 (10)	0,0015 (8)
C8	0,0219 (16)	0,0196 (16)	0,0342 (17)	-0,0002 (12)	0,0045 (13)	-0,0030 (13)
C10	0,0288 (17)	0,0194 (15)	0,0287 (16)	0,0000 (12)	0,0084 (14)	0,0031 (12)
C7	0,0243 (16)	0,0189 (15)	0,0325 (16)	0,0003 (12)	0,0104 (13)	-0,0031 (12)
C9	0,0281 (17)	0,0210 (16)	0,0290 (16)	-0,0013 (13)	0,0018 (13)	0,0007 (12)
Cu2	0,0223 (3)	0,0238 (3)	0,0238 (3)	0,00026 (17)	0,00808 (19)	0,00188 (17)
N3	0,0238 (13)	0,0206 (13)	0,0248 (13)	0,0011 (10)	0,0072 (11)	-0,0006 (10)
C13	0,0270 (16)	0,0227 (16)	0,0300 (16)	0,0025 (12)	0,0129 (13)	0,0009 (12)
N4	0,0255 (14)	0,0256 (14)	0,0257 (13)	0,0001 (11)	0,0075 (11)	0,0027 (10)
C11	0,0264 (16)	0,0225 (15)	0,0236 (14)	0,0027 (12)	0,0101 (13)	-0,0008 (12)
C12	0,0295 (17)	0,0237 (16)	0,0225 (15)	0,0022 (12)	0,0102 (13)	0,0005 (12)
O7	0,0309 (12)	0,0262 (12)	0,0299 (12)	0,0034 (9)	0,0141 (10)	0,0052 (9)
O8	0,0277 (12)	0,0229 (11)	0,0301 (12)	0,0010 (9)	0,0088 (10)	0,0023 (9)
O9	0,0256 (12)	0,0297 (12)	0,0311 (12)	0,0020 (9)	0,0084 (10)	-0,0018 (9)
O10	0,049 (2)	0,0223 (17)	0,0269 (17)	0,000	0,0130 (15)	0,000

**Tabela F.3** – Comprimentos de ligação (Å) para o composto [Cu(opba)Cu(dap-OH)(H<sub>2</sub>O)].2H<sub>2</sub>O

Cu1—N2	1,914 (3)	C1—O3	1,262 (4)
Cu1—N1	1,927 (3)	C5—C10	1,389 (5)
Cu1—O2	1,959 (2)	C3—O5	1,247 (4)

## Anexos

Cu1—O1	1,983 (2)	O4—Cu2	2,018 (2)
O1—C2	1,266 (4)	O3—Cu2	2,003 (2)
N2—C3	1,318 (4)	C8—C9	1,388 (5)
N2—C6	1,407 (4)	C8—C7	1,392 (5)
O2—C4	1,289 (4)	C10—C9	1,394 (5)
N1—C1	1,305 (4)	Cu2—N4	1,990 (3)
N1—C5	1,413 (4)	Cu2—N3	1,992 (3)
C4—O6	1,226 (4)	Cu2—O8	2,282 (3)
C4—C3	1,561 (5)	N3—C12	1,474 (4)
C6—C7	1,400 (5)	C13—N4	1,480 (4)
C6—C5	1,423 (5)	C13—C11	1,518 (4)
C2—O4	1,248 (4)	C11—O7	1,432 (4)
C2—C1	1,541 (4)	C11—C12	1,524 (5)

**Tabela F.4** – Ângulos das ligações (°) para o composto [Cu(opba)Cu(dap-OH)(H<sub>2</sub>O)].2H<sub>2</sub>O

N2—Cu1—N1	82,81 (11)	N1—C5—C6	112,8 (3)
N2—Cu1—O2	84,73 (10)	O5—C3—N2	129,4 (3)
N1—Cu1—O2	167,54 (10)	O5—C3—C4	120,4 (3)
N2—Cu1—O1	167,04 (10)	N2—C3—C4	110,3 (3)
N1—Cu1—O1	84,29 (10)	C2—O4—Cu2	111,41 (19)
O2—Cu1—O1	108,17 (9)	C1—O3—Cu2	110,13 (19)
C2—O1—Cu1	110,50 (19)	C9—C8—C7	121,2 (3)
C3—N2—C6	128,7 (3)	C5—C10—C9	119,7 (3)
C3—N2—Cu1	116,0 (2)	C8—C7—C6	119,2 (3)
C6—N2—Cu1	115,2 (2)	C8—C9—C10	120,1 (3)
C4—O2—Cu1	111,40 (19)	N4—Cu2—N3	97,04 (11)
C1—N1—C5	129,4 (3)	N4—Cu2—O3	161,11 (10)
C1—N1—Cu1	115,0 (2)	N3—Cu2—O3	88,75 (10)
C5—N1—Cu1	115,2 (2)	N4—Cu2—O4	89,50 (10)

## Anexos

O6—C4—O2	125,1 (3)	N3—Cu2—O4	171,60 (10)
O6—C4—C3	117,8 (3)	O3—Cu2—O4	83,41 (9)
O2—C4—C3	117,1 (3)	N4—Cu2—O8	96,01 (10)
C7—C6—N2	126,6 (3)	N3—Cu2—O8	89,69 (10)
C7—C6—C5	119,4 (3)	O3—Cu2—O8	102,01 (9)
N2—C6—C5	113,9 (3)	O4—Cu2—O8	94,87 (9)
O4—C2—O1	125,5 (3)	C12—N3—Cu2	119,6 (2)
O4—C2—C1	115,9 (3)	N4—C13—C11	110,5 (2)
O1—C2—C1	118,5 (3)	C13—N4—Cu2	117,5 (2)
O3—C1—N1	130,7 (3)	O7—C11—C13	107,4 (2)
O3—C1—C2	117,8 (3)	O7—C11—C12	108,7 (2)
N1—C1—C2	111,4 (3)	C13—C11—C12	114,4 (3)
C10—C5—N1	127,0 (3)	N3—C12—C11	112,5 (2)
C10—C5—C6	120,3 (3)		

**Tabela F.5** – Ligações de hidrogênio para o composto [Cu(opba)Cu(dap-OH)(H<sub>2</sub>O)].2H<sub>2</sub>O

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
C10—H10...O3	0,93	2,52	3,083 (4)	119
C7—H7...O5	0,93	2,46	3,028 (4)	119
N3—H3A...O10 <sup>i</sup>	0,97	2,01	2,934 (4)	159
N3—H3B...O5 <sup>ii</sup>	0,97	2,43	3,018 (3)	119
N3—H3B...O6 <sup>ii</sup>	0,97	2,19	3,126 (4)	161
N4—H4B...O1 <sup>iii</sup>	0,97	2,40	3,094 (3)	128
C11—H11...O8 <sup>iv</sup>	0,98	2,64	3,579 (4)	161
O9—H9A...O7	0,87 (2)	1,93 (2)	2,756 (3)	158 (4)
O9—H9B...O2 <sup>iii</sup>	0,88 (2)	2,03 (2)	2,874 (3)	163 (4)
O9—H9B...O6 <sup>iii</sup>	0,88 (2)	2,56 (3)	3,259 (3)	138 (3)
O8—H8B...O9 <sup>v</sup>	0,87 (2)	2,29 (3)	3,066 (3)	149 (4)
O8—H8A...O5 <sup>i</sup>	0,86 (2)	1,92 (2)	2,774 (3)	173 (4)
O10—H10A...O6	0,85 (2)	1,93 (2)	2,771 (4)	169 (5)

## Anexos

---

---

O7—H7A...O9 <sup>vi</sup>	0,84 (2)	1,94 (2)	2,762 (3)	164 (5)
---------------------------	----------	----------	-----------	---------

---

Códigos de simetria: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z$ ; (iii)  $-x+1/2, -y+1/2, -z$ ; (iv)  $x, y+1, z$ ; (v)  $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$ ; (vi)  $-x+1/2, y+1/2, -z-1/2$ .

## **Anexo G – Produção Científica**

### **Artigos completos publicados em periódicos**

1. Safar, G. A. M., Simões, T. R. G., Paula, A. M., Gratens, X., Chitta, V. A., Stumpf, H. O. “A luminescent supramolecular assembly composed of a single-walled carbon nanotube and a molecular magnet precursor”. *Journal of Nanoparticle Research* (Online), v.15, p.1436, **2013**.
2. Marinho, M. V., Simões, T. R. G., Ribeiro, M. A., Pereira, C. L. M., Machado, F. C., Pinheiro, C. B., Stumpf, H. O., Cano, J., Lloret, F., Julve, M. “A Two-Dimensional Oxamate- and Oxalate-Bridged Cu<sup>II</sup> Mn<sup>II</sup> Motif: Crystal Structure and Magnetic Properties of (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mn<sub>2</sub>{Cu(opba)}<sub>2</sub>ox]”. *Inorganic Chemistry*, v.52, p.8812 - 8819, **2013**.
3. Simões, T. R. G., Mambrini, R. V., Reis, D. O., Marinho, M. V., Ribeiro, M. A., Pinheiro, C. B., Ferrando-Soria, J., Déniz, M., Ruiz-Pérez, C., Cangussu, D., Stumpf, H. O., Lloret, F., Julve, M. “Copper(II) assembling with bis(2-pyridylcarbonyl)amidate and N,N--2,2-phenylenebis(oxamate). *Dalton Transactions* (2003. Print), v.42, p.5778 - 5795, **2013**.
4. Simões, 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. Solvent-Driven Dimensionality Control in Molecular Systems Containing Cu<sup>I</sup>, 2,2'-Bipyridine and an Oxamato-Based Ligand. *CrystEngComm* (Cambridge. Online). , p.10165 - 10170, **2013**.
5. Souza, G.P., Konzen, C., Simões, T. R. G., Rodrigues, B. L., Alcântara, A.F.C., Stumpf, H.O. “Structural characterization of a new dioxamic acid derivative by experimental (FT-IR, NMR, and X-ray) analyses and theoretical (HF and DFT) investigations.” *Journal of Molecular Structure* (Print)., v.1016, p.13 - 21, **2012**.

### **Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)**

1. Silva, I. F., Simões, T. R. G., do Pim, W. D., Oliveira, W. X. C., Pinheiro,

- C. B., Pereira, C. L. M., Stumpf, H. O. "Controle da Dimensionalidade de Sistemas Moleculares Contendo CuII, 2,2'-Bipiridina e Ligante do Tipo Oxamato Via Solvente" XXXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. Anais da XXXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2013.
2. Marinho, M. V., Simões, T. R. G., Ribeiro, M. A., Pinheiro, C. B., Lloret, F., Julve, M., Stumpf, H. O. "Primeiro exemplo de sistema bidimensional Cu<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup> com ligantes oxalato e oxamato exibindo ferromagnetismo fraco e T<sub>c</sub> = 14 K" XXXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. XXXVI RASBQ. , 2013.
  3. Simões, 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. Tuning the dimensionality of ternary copper(II), 2,2'-bipyridine and oxamate system by the solvent XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, 2013, Santander. Anais XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. , 2013.
  4. Simões, T. R. G., Reis, N. V., do Pim, W. D., Souza, G.P., Ribeiro, M. A., Pinheiro, C. B., Pereira, C. L. M., Stumpf, H. O. "A Dinuclear Complex Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> Containing Oxamate Bridge and 1,10-Phenanthroline. XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2012, Florianópolis. Proceedings of XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry. , 2012.
  5. Simões, T. R. G., Marinho, M. V., Ribeiro, M. A., Pereira, C. L. M., Pinheiro, C. B., Julve, M., Machado, F. C., Stumpf, H. O. "A Two-Dimensional Oxamate and Oxalate-Bridged Cu<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup> Motif: Crystal Structure and Magnetic Properties" International Conference on Molecule-based Magnets, 2012, Orlando. Proceedings of The 13th International Conference on Molecule-Based Magnets. , 2012.
  6. do Pim, W. D., Simões, T. R. G., Souza, G. P., Ribeiro, M. A., Pinheiro, C. B., Stumpf, H.O. "Síntese, Caracterização e Propriedades Magnéticas de um Composto Dinuclear Cu(II)Cu(II) Contendo Oxamato e Ligante 1,3-

- diaminopropano” 35<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. Anais da 35<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2012.
7. Marinho, M. V., Simões, T. R. G., Ribeiro, M. A., Pinheiro, C. B., Stumpf, H. O., Machado, F. C. “Síntese hidrotérmica de sistema bidimensional de Cu<sup>II</sup> Contendo oxalato e sulfeto de di(4-Piridila)”. XXXV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. Anais da XXXV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2012.
  8. Sáfar, G. M. S., Barros, W. P., do Pim, W. D., Ribeiro, M. A., Simões, T. R. G., de Paula, A. M., Stumpf, H. O. “Arranjos Supramoleculares de Nanotubos de Carbono” XXXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Anais da XXXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2011.
  9. Sáfar, G. M. S., Barros, W. P., do Pim, W. D., Ribeiro, M. A., Simões, T. R. G. “Nanotubos de carbono e nanomagnetos moleculares em arranjos supramoleculares” II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (EnBraER), 2011, Belo Horizonte. Anais do II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (EnBraER). , 2011.
  10. Reis, D. O., Simões, T. R. G., Mambrini, R. V., Stumpf, H. O. “Síntese e caracterização de complexo trinuclear de Cu(II) contendo ponte do tipo oxamato e bis(2-piridilcarbonil)-amida” In: XXXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Anais da XXXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2011.
  11. do Pim, W. D., da Cunha, T. T., Simões, T. R. G., Stumpf, H. O., Pereira, C. L. M. “Síntese e Caracterização de um Precursor de Magnetos Moleculares Contendo Pontes do Tipo Oxamato”. XXXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Anais da XXXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. ,

2011.

12. Simões, T. R. G., do Pim, W. D., Souza, G. P., Stumpf, H. O. "Síntese e caracterização de um sistema heptanuclear bimetálico contendo oxamato e bipyridina". XXXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Anais da XXXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2011.
13. Simões, T. R. G., Mambrini, R. V., Reis, D. O., Stumpf, H. O., Pinheiro, C. B., Ribeiro, M. A., Julve, M., Cangussu, D. G. Synthesis Investigation of oxamato-based compounds containig Cu<sup>II</sup> and 2-bis(pyridylcarbonyl)amidate. III Simpósio Latinoamericano de Química de Coordinación y organometálica, 2011, La Serena. III Simpósio Latinoamericano de Química de Coordinación y organometálica. , 2011.
14. Simões, T. R. G., Mambrini, R. V., Barros, W. P., do PIM, W. D., Souza, G. P., Cangussu, D. G., Julve, M., Stumpf, H. O. "Molecular Nanomagnets Containing Oxamato and bis(2-Pyridylcarbonyl)-amidate" XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis. Proceedings of XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010.
15. do Pim, W. D., Nascimento, G. M., Simões, T. R. G., Reis, D. O., Ribeiro, L. P., Stumpf, H.O. "Molecular Structure Characterization of Magnetic Ionic Liquids Formed by Imidazolium and Anionic Copper Complexes" IX Encontro da SBPMat, 2010, Ouro Preto. Anais do IX Encontro da SBPMat, 2010.
16. Stumpf, H. O., Simões, T. R. G., Mambrini, R. V., Barros, W. P., do Pim, W. D., Souza, G. P., Cangussu, D. G., Julve, M. "Síntese e Propriedades Físicas de Nanomagnetos Moleculares Contendo Oxamato e Ligantes de Terminação". XXXIII Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Anais da XXXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

Copper(II) assembling with bis(2-pyridylcarbonyl)-  
amidate and *N,N'*-2,2-phenylenebis(oxamate)<sup>†</sup>Cite this: *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 5778Tatiana R. G. Simões,<sup>a</sup> Raquel V. Mambrini,<sup>a</sup> Daniella O. Reis,<sup>a</sup> Maria V. Marinho,<sup>b</sup> Marcos A. Ribeiro,<sup>a,c</sup> Carlos B. Pinheiro,<sup>c</sup> Jesús Ferrando-Soria,<sup>b</sup> Mariadel Déniz,<sup>d</sup> Catalina Ruiz-Pérez,<sup>d</sup> Danielle Cangussu,<sup>e</sup> Humberto O. Stumpf,<sup>\*a</sup> Francesc Lloret<sup>b</sup> and Miguel Julve<sup>\*b</sup>

We herein present the synthesis and X-ray structures of five copper(II) complexes of formulae [Cu(bpca)-(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (**1**), [Cu(bpca)(Phpr)(H<sub>2</sub>O)]·3/2H<sub>2</sub>O (**2**), {[Cu(bpca)]<sub>2</sub>[Cu(opba)(H<sub>2</sub>O)]}·H<sub>2</sub>O (**3**), {[Cu(bpca)]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>opba)}<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (**4**) and [Cu(bpca)(EtH<sub>2</sub>opba)]<sub>n</sub> (**5**), where bpca = bis(2-pyridylcarbonyl)amidate, Phpr = 3-phenylpropionate, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> = triflate (anion of the trifluoromethanesulphonic acid), H<sub>4</sub>opba = *N,N'*-1,2-phenylenebis(oxamic acid), and EtH<sub>3</sub>opba = monoethyl ester derivative of the H<sub>4</sub>opba. **1** and **2** are mononuclear copper(II) complexes where the copper atom is five-coordinate in distorted square pyramidal surroundings with a tridentate bpca and a water molecule (**1**)/carboxylate oxygen (**2**) building the basal plane and a triflate oxygen (**1**)/water molecule (**2**) filling the apical position. **3** is a neutral tricopper(II) complex where the [Cu(opba)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup> unit acts as a bis-bidentate ligand toward two peripheral [Cu(bpca)]<sup>+</sup> fragments. The three crystallographically independent copper(II) ions in **3** are five-coordinate with two nitrogen and two oxygen atoms (inner copper atom)/three bpca-nitrogen and an oxamate oxygen (outer copper atom) building the basal plane plus a water molecule (inner copper)/an oxamate oxygen (outer copper) in the apical position (inner copper atom) of somewhat distorted square pyramidal surroundings. **4** is a centrosymmetric tetracopper(II) compound where four [Cu(bpca)]<sup>+</sup> fragments are assembled by two H<sub>2</sub>opba<sup>2-</sup> groups adopting an unusual bidentate/bis-monodentate bridging mode. The two crystallographically independent copper(II) ions in **4** are also five-coordinate having the three bpca-nitrogens in basal positions, the other two sites of the distorted square pyramid being filled by two oxygens of either a bidentate oxamate (at one copper centre) or two bis-monodentate oxamates (at the other copper atom). **5** is a zigzag chain of [Cu(bpca)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> units which are connected through the EtH<sub>2</sub>opba<sup>-</sup> ligand adopting a bidentate/monodentate bridging mode across the monodeprotonated oxamate group. Each copper(II) ion in **5** is six-coordinate in an elongated octahedral CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> chromophore. The magnetic properties of **3–5** were investigated in the temperature range 1.9–300 K. **3** exhibits an intermediate intramolecular antiferromagnetic interaction [ $J = -65.8(2) \text{ cm}^{-1}$  with the Hamiltonian  $H = -J(S_{\text{Cu}_1} \cdot S_{\text{Cu}_2} + S_{\text{Cu}_2} \cdot S_{\text{Cu}_3})$ ] which leads to a low-lying spin doublet at low temperatures. A weak antiferromagnetic coupling between the inner copper(II) ions occurs in **4** [ $J = -2.36(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $H = -J S_1 \cdot S_2$ ] and a very small intrachain antiferromagnetic interaction is observed in **5** [ $J = -0.17(1) \text{ cm}^{-1}$  with  $H = -J \sum_i S_i \cdot S_{i+1}$ ]. These values are analyzed by means of simple orbital symmetry considerations and compared with those previously reported for parent systems.

Received 8th December 2012,

Accepted 10th February 2013

DOI: 10.1039/c3dt32949f

www.rsc.org/dalton

<sup>a</sup>Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte-MG, 31270-901, Brazil. E-mail: stumpf@ufmg.br<sup>b</sup>Departament de Química Inorgànica/Institut de Ciència Molecular, Facultat de Química de la Universitat de València, C/Catedrático José Beltrán 2, 46980-Paterna (València), Spain. E-mail: miguel.julve@uv.es<sup>c</sup>Departamento de Física, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte-MG, 31270-901, Brazil<sup>d</sup>Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares, Departamento de Física Fundamental II, Facultad de Física de la Universidad de La Laguna, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n, 38204 La Laguna, Tenerife, Spain<sup>e</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, Goiânia-GO, 74001-970, Brazil<sup>†</sup>CCDC 909388 (**1**), 909389 (**2**), 909390 (**3**), 909391 (**4**) and 909392 (**5**). For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c3dt32949f

## Introduction

Substituted *s*-triazines such as tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (tpyt) and tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (tpymt) undergo copper(II)-assisted hydrolysis under mild conditions yielding the [bis(2-pyridylcarbonyl)amido]copper(II) ([Cu(bpca)]<sup>+</sup>) and 2-pyridylformamide fragments in the case of tpyt and [bis(2-pyrimidylcarbonyl)amido]copper(II) ([Cu(bpcam)]<sup>+</sup>) and 2-pyrimidylformamide when using tpymt (see Scheme 1).<sup>1</sup> Interestingly, these fragments could be characterized by single crystal X-ray diffraction occurring as ligands in the same copper(II) complex or apart from each other in two different copper(II) species, the composition of the products being monitored by modifying the starting triazine : Cu(II) molar ratio.<sup>2</sup>

According to kinetic and thermodynamic data,<sup>3,4</sup> this hydrolytic reaction could take place through a nucleophilic attack at the triazine ring by the OH<sup>-</sup> or H<sub>2</sub>O and geometrical constraints have been pointed out to be highly significant on the basis of the structural data obtained for the mononuclear species [Cu(bpcam)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O and [Cu(bpca)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O.<sup>1b,2b</sup> Although first-row transition metal ions other than Cu(II) have been unable to cause this hydrolytic reaction, the heavier Rh(III)/Rh(II) ions have been demonstrated to be able to hydrolyze tpyt affording the same fragments.<sup>5</sup> In this latter case, the authors suggest that an electron-withdrawing effect of the metal ion, rather than the angular strain, would be responsible for the metal-promoted hydrolysis of the tpyt. Theoretical molecular orbital calculations of M(tpyt) [M = Ru(II), Cu(II) and Rh(III)] support that the main hydrolytic effect is the electron-withdrawing effect of the metal ions.<sup>6</sup>

The stability of the [Cu(bpca)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> and [Cu(bpcam)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> species in solution together with the easy replacement

of the coordinated water molecules by better donor atoms have made possible their use as Lewis bases against potential mono- or polyatomic bridges (organic linkers) and preformed complexes acting as donors in order to prepare homo-<sup>7-9</sup> and heteropolymetallic compounds.<sup>10,11</sup> The isolation of the Hbpca monoprotic acid<sup>12</sup> conducted for the preparation of mononuclear compounds such as [M(bpca)<sub>x</sub>]<sup>(m-x)+</sup> (M = 3d metal ion).<sup>12-15</sup> Their use as ligands has afforded heterodinuclear complexes,<sup>16</sup> homo- and heterotrimeric compounds,<sup>12a,14b,17,18</sup> chains<sup>15,17b,19,20</sup> as well as honeycomb layered materials<sup>17b,21</sup> whose magnetic properties have been investigated, some of them being examples of single molecule magnets (SMMs)<sup>16,18</sup> and single chain magnets (SCMs).<sup>19</sup>

Having in mind the good coordinating properties of the oxamato-containing complexes and the remarkable ability of the oxamato to mediate strong magnetic interactions,<sup>22</sup> we explored the possibility of preparing polynuclear [Cu(bpca)]<sup>+</sup>/oxamate polynuclear compounds by using preformed oxamate-containing complexes as ligands towards the [Cu(bpca)]<sup>+</sup> unit. Our first results through this approach are presented herein and they concern the synthesis and X-ray structures of the compounds [Cu(bpca)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (1), [Cu(bpca)(Phpr)(H<sub>2</sub>O)]·3/2H<sub>2</sub>O (2), {[Cu(bpca)]<sub>2</sub>[Cu(opba)(H<sub>2</sub>O)]}·H<sub>2</sub>O (3), {[Cu(bpca)]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>opba)}<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (4) and [Cu(bpca)(EtH<sub>2</sub>opba)]<sub>n</sub> (5) [Phpr = 3-phenylpropionate, H<sub>4</sub>opba = *N,N'*-1,2-phenylenebis(oxamic acid) and EtH<sub>3</sub>opba = monoethyl ester derivative of the H<sub>4</sub>opba molecule] together with the variable-temperature magnetic study of 3-5.

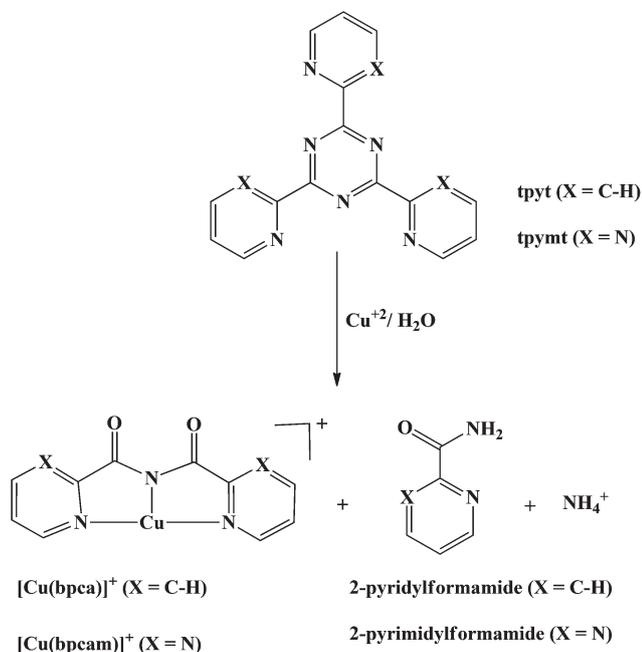
## Experimental

### Materials

Tpyt, copper(II) triflate and 3-phenylpropionic acid were purchased from commercial sources and they were used without further purification. (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)], Me<sub>4</sub>N[Mn(opba)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] and the Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>opba proligand [Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> = tetra-*n*-butylammonium, Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup> = tetramethylammonium and Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>opba = diethyl ester derivative of H<sub>4</sub>opba] were prepared according to procedures reported elsewhere.<sup>23-25</sup> Elemental analyses (C, H, N) were performed with a Perkin Elmer 2400 analyzer and the copper contents were determined by means of a Hitachi-Z8200 spectrophotometer.

### Preparation of the complexes

[Cu(bpca)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (1). The addition of solid tpyt (0.156 g, 0.49 mmol) to a warm (50 °C) aqueous solution (30 cm<sup>3</sup>) of copper(II) triflate (0.534 g, 1.48 mmol) led to a blue solution that was heated at 70 °C for half an hour under continuous stirring. The resulting dark blue solution was filtered and allowed to evaporate in a hood at room temperature. X-ray quality crystals of 1 as deep blue squares were obtained after a few days. They were collected on a filter paper, washed with a small amount of cold water (10 °C) and dried in the open air. Yield is *ca.* 70%. The 3 : 1 Cu(II) : tpyt molar ratio used in the synthesis of 1 avoids the formation of the heteroleptic



Scheme 1

[Cu(bpca)(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONH<sub>2</sub>)]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> complex which is the only product when a 1 : 1 Cu(II) : tpyt molar ratio is used.<sup>2b</sup> Anal. Calcd for C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>CuF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S (1): C, 32.89; H, 2.53; N, 8.85; Cu, 13.38. Found: C, 32.65; H, 2.48; N, 8.67; Cu, 13.28%.

[Cu(bpca)(Phpr)(H<sub>2</sub>O)]·3/2H<sub>2</sub>O (2). Solid sodium hydroxide was added to an aqueous solution (20 cm<sup>3</sup>) of 3-phenylpropionic acid (0.042 g, 0.28 mmol) under continuous stirring until pH *ca.* 9.0. This solution was poured into another aqueous solution (10 cm<sup>3</sup>) of **1** (0.133 g, 0.28 mmol) with stirring and gentle warming (60 °C) for half an hour. Slow evaporation of the resulting solution under ambient conditions afforded deep blue hexagons of **2** which were suitable for X-ray diffraction. They were collected on a filter paper, washed with a small amount of cold water (10 °C) and dried in the open air. Yield is *ca.* 50%. Calcd for C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>CuF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> (2): C, 52.14; H, 4.55; N, 8.68; Cu, 13.13. Found: C, 52.03; H, 4.41; N, 8.53; Cu, 13.05%.

{[Cu(bpca)]<sub>2</sub>[Cu(opba)(H<sub>2</sub>O)]}·H<sub>2</sub>O (3). Compound **3** was obtained as a blue polycrystalline powder in a practically quantitative yield by mixing concentrated aqueous solutions of **1** (0.095 g, 0.20 mmol) and (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)] (0.080 g, 0.10 mmol). Blue needles of **3** suitable for X-ray diffraction were grown by slow diffusion in an H-shaped tube (*h* = 10 cm; *w* = 4 cm; *d* = 1 cm) of aqueous solutions of the complex **1** at one arm and the (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)] species at the other one. The crystals were collected, washed with a small amount of cold water (10 °C) and air dried. Calcd for C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>Cu<sub>3</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub> (3): C, 44.05; H, 2.59; N, 12.08; Cu, 20.56. Found: C, 43.95; H, 2.48; N, 11.96; Cu, 20.44%.

{[Cu(bpca)]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>opba)}<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (4). An aqueous solution (85 cm<sup>3</sup>) of **1** (0.095 g, 0.20 mmol) was poured into an aqueous solution (12 cm<sup>3</sup>) of Me<sub>4</sub>N[Mn(opba)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (0.124 g, 0.27 mmol) under continuous stirring. The resulting blue solution was allowed to evaporate at 20 °C. X-ray quality crystals of **4** as blue needles were grown after 20 days. Yield is *ca.* 11%. This compound was obtained in a practically quantitative yield by reacting H<sub>2</sub>opba<sup>2-</sup> (generated *in situ*) and **1** in water: solid hydroxide (0.040 g, 1.0 mmol) dissolved in a minimum amount of water was added to a suspension of Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>opba (0.154 g, 0.5 mmol) in 10 cm<sup>3</sup> of a 9 : 1 water–ethanol (v/v) mixture; the mixture was stirred at 60 °C for 5 min. Then, a warm aqueous solution (20 cm<sup>3</sup>) of **1** (0.474 g, 1.0 mmol) was added under continuous stirring. Compound **4** separates as a blue polycrystalline solid on standing. Calcd for C<sub>68</sub>H<sub>56</sub>Cu<sub>4</sub>N<sub>16</sub>O<sub>26</sub> (4): C, 46.22; H, 3.17; N, 12.68; Cu, 14.39. Found: C, 46.01; H, 3.09; N, 12.39; Cu, 14.10%.

[Cu(bpca)(EtH<sub>2</sub>opba)]<sub>n</sub> (5). An aqueous solution (50 cm<sup>3</sup>) of **1** (0.266 g, 0.56 mmol) was added dropwise to an acetone solution (10 cm<sup>3</sup>) of Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>opba (0.088 g, 0.56 mmol) and the resulting blue solution (pH *ca.* 3.7) was filtered and allowed to evaporate under ambient conditions. Plate-like blue plates of **5** were grown after seven days. They were collected by filtration, washed with a small amount of cold water (10 °C) and air dried. Yield is *ca.* 34%. Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>CuN<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (5): C, 50.68; H, 3.34; N, 12.31; Cu, 11.17. Found: C, 50.45; H, 3.25; N, 12.23; Cu, 11.02%.

## Physical techniques

Infrared spectra were recorded with Bruker IF S55 (1 and 2) and Perkin-Elmer FTIR (3–5) spectrometers as KBr pellets in the 4000–400 cm<sup>-1</sup> region. The magnetic susceptibility measurements were carried out on polycrystalline samples of 3–5 in the temperature range 1.9–295 K with a Quantum Design SQUID susceptometer and using applied magnetic fields of 0.1 T (*T* ≥ 100 K) and 0.025 T (*T* < 100 K). The complex (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O was used as a susceptibility standard. Diamagnetic corrections of the constituent atoms were calculated from Pascal's constants<sup>26</sup> and found to be  $-372 \times 10^{-6}$  (3),  $-627 \times 10^{-6}$  (4) and  $-337 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (5) per three (3), four (4) and one (5) mole of copper(II) ions. Experimental susceptibilities were also corrected for the temperature-independent paramagnetism of  $[60 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> per Cu(II)] and the magnetization of the sample holder.

## Crystallography

X-ray data for **1** and **2** were collected on an Agilent Supernova X-ray source at 293(2) K with mirror monochromated Cu radiation ( $\lambda = 1.5418$  Å) whereas those for 3–5 were performed using an Oxford-Diffraction GEMINI diffractometer by using graphite-monochromated Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å) at 293 (3), 260 (4) and 120 K (5). Accurate cell dimensions and orientation matrices were determined by least-squares refinement of the reflections obtained by  $\theta - \chi$  scans for 1–5. The data for 1–5 were indexed and scaled with the *CrysalisPro* program.<sup>27</sup> Analytical absorption corrections of the diffracted intensities based on a multifaceted crystal model using *CrysalisPro*<sup>27</sup> were applied in 1–5. The indexes of the data collection were  $-12 \leq h \leq 18$ ,  $-9 \leq k \leq 9$ ,  $-15 \leq l \leq 17$  (1),  $-33 \leq h \leq 34$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $-24 \leq l \leq 19$  (2),  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-17 \leq l \leq 17$  (3),  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-22 \leq l \leq 22$  (4) and  $-17 \leq h \leq 16$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $-24 \leq l \leq 24$  (5). Of the 3296 (1), 4151 (2), 6982 (3), 7869 (4) and 5254 (5) measured independent reflections in the  $\theta$  range 3.99–71.83° (1), 4.32–73.50° (2), 3.0–26.4 (3), 2.7–27.5° (4) and 3.1–27.5° (5), 2873 (1), 3955 (2), 5451 (3), 6221 (4) and 4722 (5) were considered as observed [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]. The crystal structure of **1** was solved by using the *SIR92* software,<sup>28</sup> while those of 2–5 were solved by direct methods using the *SHELX-97* package.<sup>29</sup> The structures of 1–5 were refined by a full-matrix least-squares technique on  $F^2$  using the *SHELX-97* programs<sup>29</sup> included in the *WINGX* software package.<sup>30</sup> All non-hydrogen atoms in 1–5 were refined anisotropically. The crystallization water molecule O(3W) in **2** is in a special position and the free water molecule O(12W) in **3** was found to be disordered in two positions and partial occupancy factors of 0.5 [O(2W1)] and 0.5 [O(2W2)] were assigned. The hydrogen atoms of the organic ligands in 1–5 were placed in calculated positions and refined with a riding model. However, those of the coordinated (1–5) and free (1 and 2) water molecules were located from Fourier differences although their hydrogen isotropic displacement has been constrained to their respective oxygen atom. The final geometrical calculations were carried out with *PARST*,<sup>31</sup>

whereas the graphical manipulations were performed with the DIAMOND<sup>32</sup> and ORTEP<sup>33</sup> programs. The crystal data and structure refinements of **1**–**5** are listed in Table 1. Selected bond lengths and angles and hydrogen bonds are given in Tables 2 (1), 3 (2), 4 (3) 5 (4) and 6 (5).

## Results and discussion

### Synthesis and IR characterization

The copper(II)-promoted hydrolysis of tpyt in aqueous solution affords the [Cu(bpca)]<sup>+</sup> fragment (see Scheme 1) which is isolated as the mononuclear compounds **1** and **2** where the positive charge has been neutralized by the trifluoromethanesulphonate (**1**) and 3-phenylpropionate (**2**). The strong peak at 1717 (**1**) and 1708 cm<sup>-1</sup> (**2**) in the infrared spectra of these complexes, which corresponds to an imide group, is diagnostic of the presence of the bpca ligand in them.<sup>1,2,34</sup> Another common feature in the i.r. spectra of **1** and **2** is the occurrence of a strong and broad absorption in the high-frequency region [continuous absorption in the range 3600–3250 cm<sup>-1</sup> with maxima centered at *ca.* 3435 (**1**) and 3450 cm<sup>-1</sup> (**2**)] which is indicative of the presence of hydrogen bonded coordinated/free water molecules.<sup>35,36</sup> Evidence for unidentate sulphonate coordination of the triflate group (*C*<sub>3v</sub>, symmetry) in **1** is provided by the set of peaks due to this anion:<sup>37–39</sup> two SO<sub>3</sub> stretching modes at 1282s and 1254s cm<sup>-1</sup> [ $\nu_4(\text{E})$ ], an SO<sub>3</sub> deformation mode at 520m cm<sup>-1</sup> [ $\nu_5(\text{E})$ ] plus three absorptions at 1032s [ $\nu_1(\text{A}_1)$ ], 800w [ $\nu_2(\text{A}_1)$ ] and 650s cm<sup>-1</sup> [ $\nu_3(\text{A}_1)$ ] to be compared with the set of peaks for the ionic CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> as the Na<sup>+</sup> salt [stretching vibrations of the SO<sub>3</sub> at 1280 and 1240 cm<sup>-1</sup> and the CF<sub>3</sub> stretching modes at 1175 and 1035 cm<sup>-1</sup>].<sup>40</sup> As far as the 3-phenylpropionate group in **2** is

concerned the  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  and  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  appear at 1570s and 1392m cm<sup>-1</sup> respectively, the value of  $\Delta$  being 178 cm<sup>-1</sup> [ $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ]. These last values suggest a chelating coordination of the carboxylate group having in mind that the  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  and  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  for the phenylpropionate as Na<sup>+</sup> salt are 1556 and 1354 cm<sup>-1</sup>, respectively [ $\Delta = 202 \text{ cm}^{-1}$ ].<sup>41,42</sup>

The use of the [Cu(opba)]<sup>2-</sup> unit as a ligand towards the [Cu(bpca)]<sup>+</sup> in aqueous solution yields compound **3** as a polycrystalline blue solid. Single crystals of this complex were grown by slow diffusion in an H-shape tube. The broad absorption centered at *ca.* 3400 cm<sup>-1</sup> [ $\nu(\text{OH})$ ] and the strong peak at 1717 cm<sup>-1</sup> [ $\nu(\text{CO})_{\text{imide}}$ ] in the i.r. spectrum of **3** are due to the presence of water molecules and the [Cu(bpca)]<sup>+</sup> fragment, respectively. Interestingly, the pattern of peaks in the 1700–1600 cm<sup>-1</sup> region from the i.r. spectrum of the mononuclear (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)] complex [1676sh, 1648s and 1614s cm<sup>-1</sup>] is simplified to only one strong peak at 1619 cm<sup>-1</sup> with a shoulder at 1600 cm<sup>-1</sup> in the i.r. spectrum of **3**. These features are consistent with the different coordination mode of the carbonyl groups of the opba ligand in **3** (bridging bis-bidentate) *versus* that in the mononuclear complex (bidentate).

The reaction of stoichiometric amounts of **1** and Me<sub>4</sub>N[Mn(opba)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] in aqueous solution afforded a small amount of single crystals of **4** where four [Cu(bpca)]<sup>+</sup> fragments are assembled through two H<sub>2</sub>opba<sup>2-</sup> ligands. The partial decomposition of the [Mn(opba)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> species in aqueous solution (after the mixture of the starting chemicals in the preparation of **4**, the pH of the resulting solution was 5.6) accounts for the formation of single crystals of **4** in a low yield. Anyway, this compound was obtained as a blue polycrystalline solid in a good yield by the reaction of stoichiometric amounts of **1** and H<sub>2</sub>opba<sup>2-</sup> (generated *in situ*) in a water-ethanol mixture. The i.r. spectrum of **4** exhibits a strong and broad

**Table 1** Summary of the crystal data and refinement details for **1**–**5**

Compound	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Formula	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> CuF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> S	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>3</sub> O <sub>6.5</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>56</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>16</sub> O <sub>26</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub>
Fw	474.86	483.95	927.23	1767.49	568.98
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> ( $\bar{1}$ )	<i>P</i> ( $\bar{1}$ )	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	14.6006(3)	28.5694(7)	11.6502(3)	9.4297(4)	13.2927(3)
<i>b</i> /Å	8.0694(2)	10.23660(10)	13.4289(4)	11.2189(9)	9.66889(15)
<i>c</i> /Å	14.7344(3)	20.1856(5)	13.6461(5)	17.0787(13)	18.7558(4)
$\alpha$ /°	90.0	90.0	61.971(3)	75.037(7)	90.0
$\beta$ /°	98.067(2)	134.242(4)	65.206(3)	80.294(5)	107.619(2)
$\gamma$ /°	90.0	90.0	80.022(3)	89.324(5)	90.00
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1718.80(7)	4229.2(3)	1710.05(11)	1719.6(2)	2297.52(8)
<i>Z</i>	4	8	2	1	4
$\lambda$ /Å	1.54184	1.54184	0.71073	0.71073	0.71073
$\rho$ /g cm <sup>-3</sup>	1.835	1.867	1.797	1.707	1.645
<i>T</i> /K	293(2)	293(2)	293(2)	260(1)	120(1)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	3.667	1.867	19.1	13.2	10.1
No. parameters	253	288	544	531	350
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.033	1.044	1.06	1.02	1.04
<i>R</i> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sup>b</sup> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.037, 0.100	0.036, 0.099	0.027, 0.075	0.039, 0.084	0.027, 0.068
<i>R</i> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sup>b</sup> (all data)	0.042, 0.106	0.037, 0.101	0.037, 0.077	0.057, 0.091	0.031, 0.071
Largest diffraction peak and hole/e Å <sup>-3</sup>	0.27, -0.43	0.38, -0.46	0.78, -0.47	0.63, -0.47	0.43, -0.42

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR = [\sum (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2}.$$

**Table 2** Selected bond distances (Å) and angles (°) for **1**<sup>a</sup>

Copper(II) environment				
Cu(1)–N(1)	2.002(3)	Cu(1)–O(1W)	1.971(2)	
Cu(1)–N(2)	1.931(2)	Cu(1)–O(3)	2.297(2)	
Cu(1)–N(3)	2.001(2)			
N(1)–Cu(1)–N(2)	82.32(9)	N(2)–Cu(1)–O(1W)	172.14(8)	
N(1)–Cu(1)–N(3)	163.33(8)	N(2)–Cu(1)–O(3)	102.08(8)	
N(1)–Cu(1)–O(1W)	95.50(8)	N(3)–Cu(1)–O(1W)	99.01(8)	
N(1)–Cu(1)–O(3)	99.37(8)	N(3)–Cu(1)–O(1W)	99.01(8)	
N(2)–Cu(1)–N(3)	82.20(8)	O(1W)–Cu(1)–O(3)	85.71(8)	
Bpca ligand				
N(2)–C(6)	1.359(3)	N(2)–C(7)	1.370(3)	
C(6)–O(1)	1.219(3)	C(7)–O(2)	1.214(3)	
C(5)–C(6)	1.508(4)	C(7)–C(8)	1.500(3)	
C(4)–C(5)	1.374(4)	C(8)–C(9)	1.373(4)	
C(3)–C(4)	1.382(5)	C(9)–C(10)	1.385(4)	
C(2)–C(3)	1.373(5)	C(10)–C(11)	1.366(5)	
C(1)–C(2)	1.383(4)	C(11)–C(12)	1.384(4)	
C(1)–N(1)	1.324(4)	C(12)–N(3)	1.334(3)	
N(1)–C(5)	1.352(3)	N(3)–C(8)	1.352(3)	
N(2)–C(6)–O(1)	128.9(3)	N(2)–C(7)–O(2)	128.3(2)	
N(2)–C(6)–C(5)	111.1(2)	N(2)–C(7)–C(8)	111.09(19)	
O(1)–C(6)–C(5)	120.0(2)	O(2)–C(7)–C(8)	120.6(2)	
C(6)–C(5)–C(4)	122.3(2)	C(7)–C(8)–C(9)	121.8(2)	
C(6)–C(5)–N(1)	115.8(2)	C(7)–C(8)–N(3)	115.9(2)	
C(4)–C(5)–N(1)	121.8(3)	C(9)–C(8)–N(3)	122.3(2)	
C(5)–N(1)–Cu(1)	112.66(17)	C(8)–N(3)–Cu(1)	112.97(15)	
C(5)–N(1)–C(1)	119.2(2)	C(8)–N(3)–C(12)	118.7(2)	
C(1)–N(1)–Cu(1)	128.02(18)	C(12)–N(3)–Cu(1)	128.09(17)	
N(1)–C(1)–C(2)	121.7(3)	N(3)–C(12)–C(11)	121.6(3)	
C(1)–C(2)–C(3)	119.4(3)	C(12)–C(11)–C(10)	119.6(3)	
C(2)–C(3)–C(4)	118.9(3)	C(11)–C(10)–C(9)	119.3(3)	
C(3)–C(4)–C(5)	118.9(3)	C(10)–C(9)–C(8)	118.5(3)	
Cu(1)–N(2)–C(6)	117.60(17)	Cu(1)–N(2)–C(7)	117.49(16)	
C(6)–N(2)–C(7)	124.9(2)			
Hydrogen bonds <sup>b,c</sup>				
D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)
O(1W)–H(1WA)...O(2Wa <sub>1</sub> )	0.87(2)	2.00(2)	2.777(3)	149.50(13)
O(1W)–H(1WB)...O(2W)	0.87(2)	1.84(2)	2.696(3)	170.90(14)
O(2W)–H(2WB)...O(2b <sub>1</sub> )	0.88(2)	2.13(2)	2.761(3)	127.80(14)
O(2W)–H(2WB)...O(1b <sub>1</sub> )	0.90(2)	2.00(2)	2.815(3)	149.6(2)

<sup>a</sup> Estimated standard deviations in the last significant digits are given in parentheses. <sup>b</sup> D and A stand for donor and acceptor, respectively.

<sup>c</sup> Symmetry code: (a<sub>1</sub>) =  $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$ ; (b<sub>1</sub>) =  $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$ .

absorption in the range 3600–3100 cm<sup>-1</sup> due to the OH stretching of the water molecules that masks the observation of the expected N–H amide of the H<sub>2</sub>opba<sup>2-</sup> ligand around 3200 cm<sup>-1</sup>. As for the preceding compounds, the peak at 1711s,sh supports the presence of the [Cu(bpca)]<sup>+</sup> fragment in **4**. Finally, four medium intensity peaks at 1690, 1660, 1640 and 1608 cm<sup>-1</sup> are tentatively attributed to amide and carboxylate stretching vibration of the H<sub>2</sub>opba<sup>2-</sup> group.

The partial hydrolysis of the Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>opba proligand (the pH of the initial mixture of **1** and Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>opba is *ca.* 3.8) which is assisted by the subsequent coordination of its resulting monohydrogenoxamate arm to the [Cu(bpca)]<sup>+</sup> unit would account for the formation of **5**. The i.r. spectra of **5** also exhibit the strong absorption at 1710 cm<sup>-1</sup> characteristic of the  $\nu(\text{CO})_{\text{imide}}$  vibration from the bpca ligand. The presence of a medium intensity peak at 3164 cm<sup>-1</sup> [ $\nu(\text{N-H})_{\text{amide}}$ ] together with the set of peaks at 1738m, 1665m, 1643s and 1615m cm<sup>-1</sup> [ $\nu(\text{COO})_{\text{ester}}$  and  $\nu(\text{CO})_{\text{amide}}$ ] supports the occurrence in **5** of the monoethyl ester derivative EtH<sub>2</sub>opba<sup>-</sup>. All these spectroscopic features for **1**–**5** were confirmed by their X-ray structures (see below).

## Description of the structures

[Cu(bpca)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (**1**). The structure of **1** consists of neutral [Cu(bpca)(H<sub>2</sub>O)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)] mononuclear units and crystallization water molecules (Fig. 1) which are interlinked by hydrogen bonds involving all the water molecules and the carbonyl-oxygens (see the end of Table 2) and  $\pi$ – $\pi$  type interactions between the pyridyl rings of the bpca ligands. These weak intermolecular interactions lead to a supramolecular two-dimensional structure growing in the diagonal of the *ac* plane (Fig. 2). Additional weak  $\pi$ – $\pi$  type stacking interactions between pyridyl rings of pairs of bpca ligands [N(1)C(1)–C(2)C(3)C(4)C(5)/N(3c<sub>1</sub>)C(8c<sub>1</sub>)C(9c<sub>1</sub>)C(10c<sub>1</sub>)C(11c<sub>1</sub>)C(12c<sub>1</sub>)] with a centroid–centroid distance of 3.769(2) Å; symmetry operation: (c<sub>1</sub>) =  $-x + 2, -y, -z + 1$ ] contribute to the stabilization of the resulting supramolecular layered structure. The shorter intermolecular copper–copper separation in **1** is 4.6006(4) [Cu(1)···Cu(1c<sub>1</sub>)].

Each copper(II) ion in **1** is five-coordinate in a somewhat distorted square pyramidal CuN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> environment, the value of

**Table 3** Selected bond distances (Å) and angles (°) for **2**<sup>a</sup>

Copper(II) environment				
Cu(1)–N(1)	2.012(2)	Cu(1)–O(3)	1.9365(13)	
Cu(1)–N(2)	1.9391(13)	Cu(1)–O(1W)	2.365(2)	
Cu(1)–N(3)	2.007(2)	Cu(1)–O(4)	2.852(2)	
N(1)–Cu(1)–N(2)	81.64(6)	N(2)–Cu(1)–O(3)	175.22(6)	
N(1)–Cu(1)–N(3)	163.10(6)	N(2)–Cu(1)–O(1W)	90.88(6)	
N(1)–Cu(1)–O(3)	97.05(6)	N(3)–Cu(1)–O(3)	99.44(7)	
N(1)–Cu(1)–O(1W)	90.60(6)	N(3)–Cu(1)–O(1W)	92.01(6)	
N(2)–Cu(1)–N(3)	81.63(6)	O(3)–Cu(1)–O(1W)	93.73(6)	
Bpca ligand				
N(2)–C(6)	1.360(2)	N(2)–C(7)	1.360(2)	
C(6)–O(1)	1.215(2)	C(7)–O(2)	1.215(2)	
C(5)–C(6)	1.511(2)	C(7)–C(8)	1.508(2)	
C(4)–C(5)	1.375(3)	C(8)–C(9)	1.370(3)	
C(3)–C(4)	1.389(3)	C(9)–C(10)	1.384(3)	
C(2)–C(3)	1.368(3)	C(10)–C(11)	1.376(3)	
C(1)–C(2)	1.378(3)	C(11)–C(12)	1.371(3)	
C(1)–N(1)	1.337(2)	C(12)–N(3)	1.338(2)	
N(1)–C(5)	1.339(2)	N(3)–C(8)	1.344(2)	
N(2)–C(6)–O(1)	128.61(16)	N(2)–C(7)–O(2)	128.13(17)	
N(2)–C(6)–C(5)	111.00(14)	N(2)–C(7)–C(8)	111.07(14)	
O(1)–C(6)–C(5)	120.38(16)	O(2)–C(7)–C(8)	120.80(16)	
C(6)–C(5)–C(4)	121.74(17)	C(7)–C(8)–C(9)	122.00(16)	
C(6)–C(5)–N(1)	115.84(15)	C(7)–C(8)–N(3)	115.62(15)	
C(4)–C(5)–N(1)	122.41(17)	C(9)–C(8)–N(3)	122.38(17)	
C(5)–N(1)–Cu(1)	113.37(11)	C(8)–N(3)–Cu(1)	113.53(12)	
C(5)–N(1)–C(1)	118.67(16)	C(8)–N(3)–C(12)	118.21(16)	
C(1)–N(1)–Cu(1)	127.80(13)	C(12)–N(3)–Cu(1)	128.15(13)	
N(1)–C(1)–C(2)	122.07(19)	N(3)–C(12)–C(11)	122.59(19)	
C(1)–C(2)–C(3)	119.13(19)	C(12)–C(11)–C(10)	118.93(19)	
C(2)–C(3)–C(4)	119.27(19)	C(11)–C(10)–C(9)	119.0(2)	
C(3)–C(4)–C(5)	118.42(19)	C(10)–C(9)–C(8)	118.86(19)	
Cu(1)–N(2)–C(6)	117.79(11)	Cu(1)–N(2)–C(7)	117.92(11)	
C(6)–N(2)–C(7)	124.12(14)			
Hydrogen bonds <sup>b,c</sup>				
D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)
O(1W)–H(1WB)...O(1a <sub>2</sub> )	0.87(2)	2.55(3)	2.872(4)	102.71(14)
O(1W)–H(1WB)...O(2Wb <sub>2</sub> )	0.87(2)	2.40(2)	2.873(2)	114.00(13)
O(2W)–H(2WA)...O(4)	0.89(2)	1.94(2)	2.808(2)	164.80(15)
O(2W)–H(2WB)...O(2c <sub>2</sub> )	0.87(3)	2.39(2)	3.065(3)	134.56(13)
O(3W)–H(3WA)...O(3d <sub>2</sub> )	0.89(2)	2.09(2)	2.885(2)	149.35(4)

<sup>a</sup> Estimated standard deviations in the last significant digits are given in parentheses. <sup>b</sup> D and A stand for donor and acceptor, respectively.

<sup>c</sup> Symmetry code: (a<sub>2</sub>) =  $-x, -y, -z + 2$ ; (b<sub>2</sub>) =  $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$ ; (c<sub>2</sub>) =  $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 5/2$ ; (d<sub>2</sub>) =  $-x, y, -z + 3/2$ .

the trigonality parameter  $\tau$  being 0.2 ( $\tau = 0$  and 1 for square pyramidal and trigonal bipyramidal surroundings, respectively).<sup>43</sup> The basal positions are occupied by the three bpca-nitrogen atoms and a water molecule whereas the apical site is filled by a sulphonate-oxygen atom from the triflate group. The Cu–N bond distances [1.931(2)–2.002(3) Å] are close to those reported for previous structural reports concerning [bis(2-aryl-carbonyl)amido]copper(II) complexes<sup>1,2,7b-d,8-11,15</sup> and the remaining basal Cu–O<sub>w</sub> bond length [1.971(2) Å] is shorter than the apical Cu–O<sub>triflate</sub> interaction [2.297(2) Å]. The copper(II) ion is shifted by 0.0114(3) Å from the mean basal plane towards the apical site. The reduced bite of the two fused five-membered chelate rings subtended at the copper(II) ion by the tridentate bpca ligand accounts for significant departure of the values of the angles N(1)–Cu(1)–N(2) [82.32(9)°] and N(2)–Cu(1)–N(3) [82.20(8)°] from the ideal value of 90°.

The two pyridylcarbonyl halves of the bpca ligand form a dihedral angle of 3.38(6)°, a value which is in the range of those reported for other [bis(2-arylcarbonyl)amido]copper(II)

complexes (1.5–8.6°).<sup>1,2,7b-d,8-11,15</sup> The bonding parameters of the CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>−</sup> ligand are similar to those found in other complexes and it adopts a staggered-ethane conformation about the S–C bond and the O–S–O angles are greater than the C–S–O ones. The S(1)–O(3) bond length [1.440(2) Å] is somewhat longer than those involving the terminally bound oxygen atoms [mean value 1.429(2) Å] because of the monodentate coordination through O(3) to the copper(II) ion.

[Cu(bpca)(Phpr)(H<sub>2</sub>O)]·3/2H<sub>2</sub>O (**2**). The structure of **2** is made up of discrete neutral [Cu(bpca)(Phpr)(H<sub>2</sub>O)] units and water of crystallization (Fig. 3) which are interlinked by van der Waals forces and hydrogen bonds (see the end of Table 3) leading to a supramolecular three-dimensional network (Fig. 4).

Each copper(II) ion in **2** exhibits a somewhat distorted square pyramidal CuN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> chromophore ( $\tau = 0.20$ ) comprising a tridentate bpca ligand [values of the Cu–N bond lengths in the range 1.9391(13)–2.012(2) Å], a carboxylate-oxygen atom [Cu(1)–O(3) = 1.9365 Å] forming the equatorial plane and a

**Table 4** Selected bond distances (Å) and angles (°) for **3<sup>a</sup>**

Copper(II) environments				
Cu(1)–N(1)	1.9956(19)	Cu(2)–O(6)	1.9766(14)	
Cu(1)–N(2)	1.9163(17)	Cu(2)–O(1W)	2.425(2)	
Cu(1)–N(3)	2.0111(19)	Cu(3)–N(6)	2.0129(17)	
Cu(1)–O(4)	1.9683(14)	Cu(3)–N(7)	1.9293(17)	
Cu(1)–O(3)	2.3277(15)	Cu(3)–N(8)	1.9894(17)	
Cu(2)–N(4)	1.9221(16)	Cu(3)–O(7)	1.9553(14)	
Cu(2)–N(5)	1.9177(16)	Cu(3)–O(8)	2.3201(14)	
Cu(2)–O(5)	1.9846(15)			
N(1)–Cu(1)–N(2)	82.54(8)	N(5)–Cu(2)–O(5)	165.65(7)	
N(1)–Cu(1)–N(3)	162.39(7)	N(5)–Cu(2)–O(1W)	96.35(7)	
N(1)–Cu(1)–O(3)	94.19(7)	O(5)–Cu(2)–O(6)	107.77(6)	
N(1)–Cu(1)–O(4)	99.71(7)	O(5)–Cu(2)–O(1W)	91.41(7)	
N(2)–Cu(1)–N(3)	82.40(8)	O(6)–Cu(2)–O(1W)	90.07(7)	
N(2)–Cu(1)–O(3)	108.52(7)	N(6)–Cu(3)–N(7)	81.99(8)	
N(2)–Cu(1)–O(4)	172.86(7)	N(6)–Cu(3)–N(8)	163.48(7)	
N(3)–Cu(1)–O(3)	99.21(6)	N(6)–Cu(3)–O(7)	96.16(7)	
N(3)–Cu(1)–O(4)	94.21(7)	N(6)–Cu(3)–O(8)	92.47(6)	
O(3)–Cu(1)–O(4)	78.17(5)	N(7)–Cu(3)–N(8)	82.51(8)	
N(4)–Cu(2)–N(5)	82.99(7)	N(7)–Cu(3)–O(7)	173.86(7)	
N(4)–Cu(2)–O(5)	83.76(6)	N(7)–Cu(3)–O(8)	106.89(6)	
N(4)–Cu(2)–O(6)	164.46(7)	N(8)–Cu(3)–O(7)	98.66(7)	
N(4)–Cu(2)–O(1W)	100.24(7)	N(8)–Cu(3)–O(8)	97.46(6)	
N(5)–Cu(2)–O(6)	84.34(6)	O(7)–Cu(3)–O(8)	78.99(x)	
<i>N,N'</i> -Phenylenebis(oxamate) ligand				
C(13)–O(3)	1.240(2)	C(17)–C(18)	1.382(3)	
C(13)–O(5)	1.266(3)	C(18)–C(19)	1.381(3)	
C(13)–C(14)	1.552(3)	C(19)–C(20)	1.396(3)	
C(14)–O(4)	1.266(2)	N(5)–C(20)	1.397(3)	
C(14)–N(4)	1.293(2)	C(21)–N(5)	1.315(2)	
N(4)–C(15)	1.408(3)	C(21)–O(8)	1.244(2)	
C(15)–C(16)	1.381(3)	C(21)–C(22)	1.556(3)	
C(15)–C(20)	1.417(3)	C(22)–O(6)	1.253(2)	
C(16)–C(17)	1.337(2)	C(22)–O(7)	1.255(2)	
C(13)–O(3)–Cu(1)	106.87(13)	C(17)–C(18)–C(19)	120.4(2)	
C(14)–O(4)–Cu(1)	116.28(13)	C(18)–C(19)–C(20)	119.94(19)	
O(3)–C(13)–O(5)	125.98(19)	C(19)–C(20)–N(5)	126.96(18)	
O(3)–C(13)–C(14)	116.92(18)	C(19)–C(20)–C(15)	119.10(19)	
O(5)–C(13)–C(14)	117.09(18)	N(5)–C(20)–C(15)	113.92(17)	
C(13)–O(5)–Cu(2)	111.39(13)	C(20)–N(5)–Cu(2)	114.99(12)	
C(13)–C(14)–O(4)	118.79(17)	C(20)–N(5)–C(21)	129.61(17)	
C(13)–C(14)–N(4)	111.74(17)	C(21)–N(5)–Cu(2)	115.37(13)	
O(4)–C(14)–N(4)	129.45(19)	N(5)–C(21)–O(8)	131.20(19)	
C(14)–N(4)–Cu(2)	115.51(14)	N(5)–C(21)–C(22)	109.69(17)	
C(14)–N(4)–C(15)	129.84(17)	O(8)–C(21)–C(22)	119.12(17)	
C(15)–N(4)–Cu(2)	114.64(13)	C(21)–O(8)–Cu(3)	104.19(12)	
N(4)–C(15)–C(16)	126.25(18)	C(21)–C(22)–O(6)	119.23(18)	
N(4)–C(15)–C(20)	113.45(17)	C(21)–C(22)–O(7)	117.17(17)	
C(16)–C(15)–C(20)	120.27(18)	O(6)–C(22)–O(7)	123.60(18)	
C(15)–C(16)–C(17)	119.44(19)	C(22)–O(6)–Cu(2)	110.31(13)	
C(16)–C(17)–C(18)	120.8(2)	C(22)–O(7)–Cu(3)	116.11(12)	
Hydrogen bonds <sup>b,c</sup>				
D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)
O(2W2)–H(222)...O(5a <sub>3</sub> )	0.89(2)	2.06(4)	2.885(6)	154(7)
O(2W2)–H(221)...O(9b <sub>3</sub> )	0.91(2)	2.12(6)	2.773(6)	128(6)
O(1W)–H(1W1)...O(3a <sub>3</sub> )	0.891(10)	2.071(12)	2.945(2)	167(3)
O(1W)–H(2W1)...O(2W2)	0.891(10)	2.02(2)	2.867(19)	159(3)

<sup>a</sup> Estimated standard deviations in the last significant digits are given in parentheses. <sup>b</sup> D and A stand for donor and acceptor, respectively.

<sup>c</sup> Symmetry code: (a<sub>3</sub>) =  $-x + 2, -y + 1, -z$ ; (b<sub>3</sub>) =  $-x + 2, -y, -z + 1$ .

water molecule [Cu(1)–O(1W) = 2.365(2) Å] in the apical position. In fact, although the copper(II) ion in **2** can be considered as basically five-coordinate, the O(4) carboxylate-oxygen atom is occupying a sixth coordinating position at a distance of 2.852(2) Å. As in **1**, some of the angles subtended at the ligating atoms are far from the ideal 90 and 180° [81.64(6), 81.63(6) and 163.10(6)° for N(1)–Cu(1)–N(2), N(2)–

Cu(1)–N(3) and N(1)–Cu(1)–N(3), respectively]. The rigidity of the tridentate bpca ligand is at the origin of these deviations. The copper atom is displaced by 0.0071(3) Å from the mean basal plane toward O(1W).

No unusual bonds lengths and angles are observed in the bpca ligand and the dihedral angle between its two pyridyl-carbonyl halves is 6.63(8)°. The C(14)C(13)(O3)O(4) set of

Table 5 Selected bond distances (Å) and angles (°) for **4**<sup>a</sup>

Copper(II) environments					
Cu(1)–N(1)	1.994(2)	Cu(2)–N(6)	1.990(2)		
Cu(1)–N(2)	1.9053(19)	Cu(2)–N(7)	1.9253(18)		
Cu(1)–N(3)	1.996(2)	Cu(2)–N(8)	2.007(2)		
Cu(1)–O(3)	1.9271(16)	Cu(2)–O(7)	1.9300(16)		
Cu(1)–O(3a <sub>4</sub> )	2.6692(19)	Cu(2)–O(8)	2.2386(17)		
N(1)–Cu(1)–N(2)	82.66(8)	N(6)–Cu(2)–N(7)	82.26(8)		
N(1)–Cu(1)–N(3)	164.61(8)	N(6)–Cu(2)–N(8)	160.99(8)		
N(1)–Cu(1)–O(3)	97.06(8)	N(6)–Cu(2)–O(7)	97.07(8)		
N(1)–Cu(1)–O(3a <sub>4</sub> )	93.60(7)	N(6)–Cu(2)–O(8)	95.79(7)		
N(2)–Cu(1)–N(3)	82.58(8)	N(7)–Cu(2)–N(8)	82.01(8)		
N(2)–Cu(1)–O(3)	176.44(9)	N(7)–Cu(2)–O(7)	177.46(8)		
N(2)–Cu(1)–O(3a <sub>4</sub> )	99.28(8)	N(7)–Cu(2)–O(8)	102.41(7)		
N(3)–Cu(1)–O(3)	97.95(8)	N(8)–Cu(2)–O(7)	98.17(8)		
N(3)–Cu(1)–O(3a <sub>4</sub> )	93.05(7)	N(8)–Cu(2)–O(8)	97.96(7)		
O(3)–Cu(1)–O(3a <sub>4</sub> )	77.19(7)	O(7)–Cu(2)–O(8)	80.09(6)		
Hydrogen bonds <sup>b,c</sup>					
D–H⋯A	D–H (Å)	H⋯A (Å)	D⋯A (Å)	D–H⋯A (°)	
N(5)–H(5)⋯O(9b <sub>4</sub> )	0.86	2.29	3.026(3)	144.3	
N(5)–H(5)⋯O(10b <sub>4</sub> )	0.86	2.26	2.877(3)	128.6	
N(4)–H(4)⋯O(9b <sub>4</sub> )	0.86	2.15	2.990(3)	164.6	
O(1W)–H(11A)⋯O(4c <sub>4</sub> )	0.856(18)	2.80(4)	2.890(4)	87(3)	
O(2W)–H(12A)⋯O(2d <sub>4</sub> )	0.850(18)	2.03(2)	2.858(3)	165(3)	
O(2W)–H(12B)⋯O(1)	0.850(18)	2.17(3)	2.875(3)	141(3)	
O(3W)–H(13B)⋯O(6e <sub>4</sub> )	0.819(13)	2.376(19)	3.046(4)	140(3)	
O(3W)–H(13A)⋯O(4b <sub>4</sub> )	0.815(13)	2.419(18)	3.045(4)	134(2)	
O(3W)–H(13B)⋯O(7e <sub>4</sub> )	0.819(13)	2.47(2)	3.162(3)	143(3)	

<sup>a</sup> Estimated standard deviations in the last significant digits are given in parentheses. <sup>b</sup> D and A stand for donor and acceptor, respectively.

<sup>c</sup> Symmetry code: (b<sub>4</sub>) = 1 + x, +y, +z; (c<sub>4</sub>) = 1 – x, 1 – y, 1 – z; (d<sub>4</sub>) = 2 – x, 1 – y, 1 – z; (e<sub>4</sub>) = 1 – x, –y, 2 – z; (e<sub>4</sub>) = 1 – x, –y, 2 – z;

atoms from the Phpr ligand are planar and the different C–O values [1.284(2) and 1.220(2) Å for C(13)–O(3) and C(13)–O(4), respectively] are consistent with its equatorial and pseudo-axial coordination through O(3) and O(4) atoms, respectively. A supramolecular one-dimensional arrangement of the mononuclear copper(II) units involving the coordinated water molecule O(1W), the crystallization water molecule O(2W) and the carboxylate-oxygen O(4) [O(1W)⋯O(2W<sub>b2</sub>) = 2.873(2) Å and O(2W)⋯O(4) = 2.808(2) Å] is observed in the crystal packing of **2** (see Fig. 4a). These chains are interlinked through an additional hydrogen bond between the coordinated water molecule [O(1W)] and the bpca carbonyl-oxygen O(1) [O(1W)⋯O(1a<sub>2</sub>) = 2.872(4) Å] affording layered motifs, which are in turn connected through another hydrogen bond between the free water molecule O(3W) and the carboxylate-oxygen O(3d<sub>2</sub>) [O(3W)⋯O(3d<sub>2</sub>) = 2.885(2) Å] to afford a supramolecular three-dimensional structure (see Fig. 4b). Finally, weak π–π type interactions between the phenyl ring of the Phpr ligand and the pyridyl-bpca rings [values of the angle between the normal to the phenyl-Phpr and centroid pyridyl-bpca rings of 21.82(6) and 18.35(6)° and centroid–centroid distances of 3.9401(3) and 3.7825(3) Å] contribute to the stabilization of the supramolecular arrangement of **2**.

The shorter intermolecular copper–copper separation in **2** is 6.6474(6) Å [Cu(1)⋯Cu(1d<sub>2</sub>)].

{[Cu(bpca)]<sub>2</sub>[Cu(opba)(H<sub>2</sub>O)]}·H<sub>2</sub>O (**3**). The structure of **3** consists of the neutral tricopper(II) unit of formula {[Cu(bpca)]<sub>2</sub>[Cu(opba)(H<sub>2</sub>O)]} and a crystallization water molecule [O(2W)] (Fig. 5), the inner [Cu(opba)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2–</sup> unit from each

trinuclear entity acting as a bis-bidentate ligand towards two peripheral [Cu(bpca)]<sup>+</sup> fragments. Centrosymmetric bis-trinuclear motifs result by hydrogen bonds involving the coordinated water molecule [O(1W)] and one oxamate-oxygen [O(3a<sub>3</sub>)], the disordered water molecule O(2W) contributing also to the stabilization of this supramolecular assembling by additional hydrogen bonds (see Fig. 6 and the end of Table 4).

The central copper(II) ion [Cu(2)] in **3** is five-coordinate in distorted square pyramidal surroundings with τ = 0.02. Two deprotonated amidate-nitrogens and two carboxylate-oxygen atoms from the opba ligand build the basal plane and a water molecule [O(1W)] fills the apical position. The average Cu(2)–N and Cu(2)–O bond lengths in the basal plane [1.919(2) and 1.981(2) Å, respectively] agree with those previously reported for the [Cu(opba)]<sup>2–</sup> unit in other structurally characterized tri-copper(II) compounds where this entity adopts the bis-chelating coordination mode,<sup>44</sup> the shorter value for the copper–nitrogen interaction being due to the stronger basicity of the amidate-nitrogen compared to that of the carboxylate-oxygen.<sup>45</sup> Cu(2) is shifted by 0.1385(9) Å from the mean basal plane towards O(1W). The geometrical constraints caused by the occurrence of the three fused five-membered chelate rings subtended by the opba ligand at the Cu(2) account for the severe distortion of the ideal basal square at the copper environment: an opening of the less constrained O(5)–Cu(2)–O(6) angle [107.77(6)°] whereas the bite angles at the 5–5–5 fused chelate rings are smaller than 90° [82.99(7), 83.76(6) and 84.34(6)° for N(4)–Cu(2)–N(5), N(4)–Cu(2)–O(5) and N(4)–Cu(2)–O(6), respectively].

**Table 6** Selected bond distances (Å) and angles (°) for **5**<sup>a,b</sup>

Copper environment				
Cu(1)–N(3)	1.9937(13)	Cu(1)–O(5)	1.9583(11)	
Cu(1)–N(4)	1.9438(13)	Cu(1)–O(4)	2.4649(11)	
Cu(1)–N(5)	1.9987(13)	Cu(1)–O(6a <sub>5</sub> )	2.4255(11)	
N(3)–Cu(1)–N(4)	87.71(5)	N(4)–Cu(1)–O(6a <sub>5</sub> )	95.28(5)	
N(3)–Cu(1)–N(5)	162.71(5)	N(5)–Cu(1)–O(5)	98.71(5)	
N(3)–Cu(1)–O(5)	96.82(5)	N(5)–Cu(1)–O(4)	100.79	
N(3)–Cu(1)–O(4)	90.41(5)	N(5)–Cu(1)–O(6a <sub>5</sub> )	86.02(5)	
N(3)–Cu(1)–O(6a <sub>5</sub> )	86.29(5)	O(5)–Cu(1)–O(4)	75.46(4)	
N(4)–Cu(1)–N(5)	82.61(5)	O(5)–Cu(1)–O(6a <sub>5</sub> )	90.52(4)	
N(4)–Cu(1)–O(5)	174.13(5)	O(4)–Cu(1)–O(6a <sub>5</sub> )	165.13(4)	
N(4)–Cu(1)–O(4)	98.69(5)			
EtH <sub>2</sub> opba <sup>−</sup> ligand				
C(23)–C(24)	1.448(3)	C(6)–C(7)	1.384(2)	
C(23)–O(2)	1.470(2)	C(7)–C(8)	1.386(2)	
C(1)–O(2)	1.322(2)	C(8)–C(9)	1.387(2)	
C(1)–O(1)	1.198(2)	C(9)–C(10)	1.388(2)	
C(1)–C(2)	1.544(2)	C(10)–N(2)	1.4302(19)	
C(2)–O(3)	1.215(2)	N(2)–C(4)	1.3375(19)	
C(2)–N(1)	1.349(2)	C(4)–O(4)	1.2351(18)	
C(5)–N(1)	1.418(2)	C(3)–C(4)	1.556(2)	
C(5)–C(10)	1.402(2)	C(3)–O(5)	1.2720(18)	
C(5)–C(6)	1.397(2)	C(3)–O(6)	1.2275(18)	
C(3)–O(5)–Cu(1)	122.52(9)	C(6)–C(7)–C(8)	120.38(15)	
C(3)–O(6)–Cu(1b <sub>5</sub> )	128.35(10)	C(7)–C(8)–C(9)	119.51(16)	
O(5)–C(3)–O(6)	127.27(14)	C(8)–C(9)–C(10)	120.80(15)	
O(5)–C(3)–C(4)	115.19(13)	C(10)–C(5)–N(1)	119.64(14)	
O(6)–C(3)–C(4)	117.53(13)	C(6)–C(5)–N(1)	121.34(14)	
C(3)–C(4)–O(4)	120.78(13)	C(5)–N(1)–C(2)	125.27(14)	
C(3)–C(4)–N(2)	113.68(12)	N(1)–C(2)–O(3)	127.18(16)	
O(4)–C(4)–N(2)	125.52(14)	N(1)–C(2)–C(1)	111.23(14)	
C(4)–N(2)–C(10)	126.96(13)	O(3)–C(2)–C(1)	121.56(15)	
N(2)–C(10)–C(5)	123.78(14)	C(2)–C(1)–O(2)	110.00(14)	
N(2)–C(10)–C(9)	116.39(13)	C(2)–C(1)–O(1)	123.71(15)	
C(9)–C(10)–C(5)	119.78(14)	O(1)–C(1)–O(2)	126.29(16)	
C(10)–C(5)–C(6)	118.97(15)	C(1)–O(2)–C(23)	116.01(14)	
C(5)–C(6)–C(7)	120.54(15)	O(2)–C(23)–C(24)	106.38(15)	
Hydrogen bonds <sup>c</sup>				
D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)
N(1)–H(1)...O(1)	0.887(10)	2.32(3)	2.7114(19)	107(2)
N(1)–H(1)...O(4)	0.887(10)	2.014(19)	2.7704(17)	142(3)
N(2)–H(2)...O(8a <sub>5</sub> )	0.891(10)	2.012(17)	2.8149(17)	149(3)

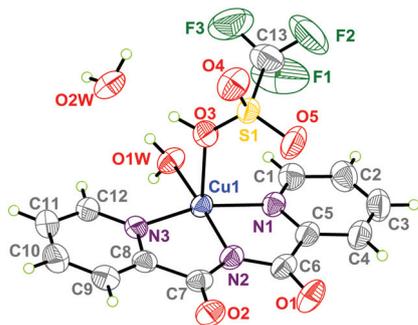
<sup>a</sup> Estimated standard deviations in the last significant digits are given in parentheses. <sup>b</sup> D and A stand for donor and acceptor, respectively.

<sup>c</sup> Symmetry code: (a<sub>5</sub>) = x, y + 1, z.

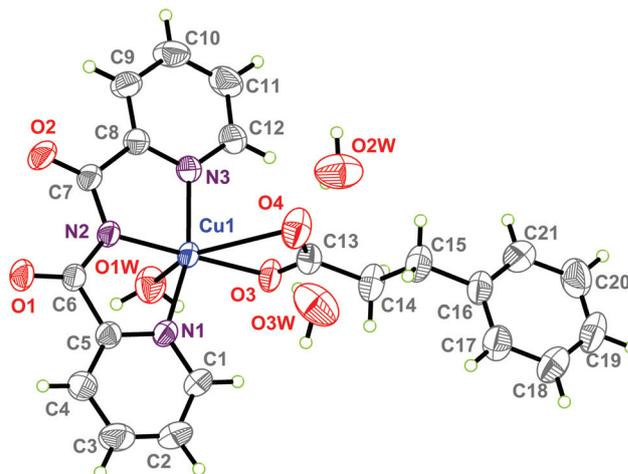
The terminal copper(II) ions [Cu(1) and Cu(3)] are also five-coordinate in distorted square pyramidal surroundings with  $\tau = 0.17$  [Cu(1) and Cu(3)]. The basal positions at each peripheral copper(II) ion are occupied by the three bpca-nitrogen atoms [N(1), N(2) and N(3) at Cu(1) and N(6), N(7) and N(8) at Cu(3)] and one outer carboxylate-oxygen [O(7) at Cu(3)] and an oxamate-oxygen [O(4) at Cu(1)] from the [Cu(2)(opba)] fragment whereas the apical position is filled by the remaining oxamate- [O(8) at Cu(3)] and carboxylate-oxygen [O(3) at Cu(1)] atoms of such a fragment. The supramolecular bis-trinuclear assembling through the O(1W)...O(3a<sub>3</sub>) and its symmetry-related pair (see Fig. 6) is most likely responsible for the axial coordination of O(3) towards Cu(1) *versus* the equatorial one of O(7) towards Cu(3). The pattern of the Cu–N<sub>bpca</sub> bond lengths [the Cu–N<sub>imido</sub> bond being shorter than the two Cu–N<sub>pyridyl</sub> ones] is as observed in **1** and **2**. Cu(1) and Cu(3) are shifted by 0.1419(0) and 0.1068(8) Å respectively, from the mean basal plane towards the apical position.

The central [Cu(2)(opba)]<sup>2−</sup> moiety is quite flat indicating a  $\pi$ -conjugating system extended to the CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> chromophore. Within a trinuclear unit the dihedral angles between the central Cu(2) and the terminal Cu(1) and Cu(3) basal planes are 83.98(6) and 78.24(5)°, respectively. The values of the intramolecular copper–copper separation are 5.3492(4) [Cu(1)–...Cu(2)] and 5.2507(4) Å [Cu(2)–...Cu(3)], whereas that of the shortest intermolecular metal–metal distance is 5.3936(5) Å [Cu(3)–...Cu(3c<sub>3</sub>); symmetry code: (c<sub>3</sub>) = −x + 3, −y, −z + 1].

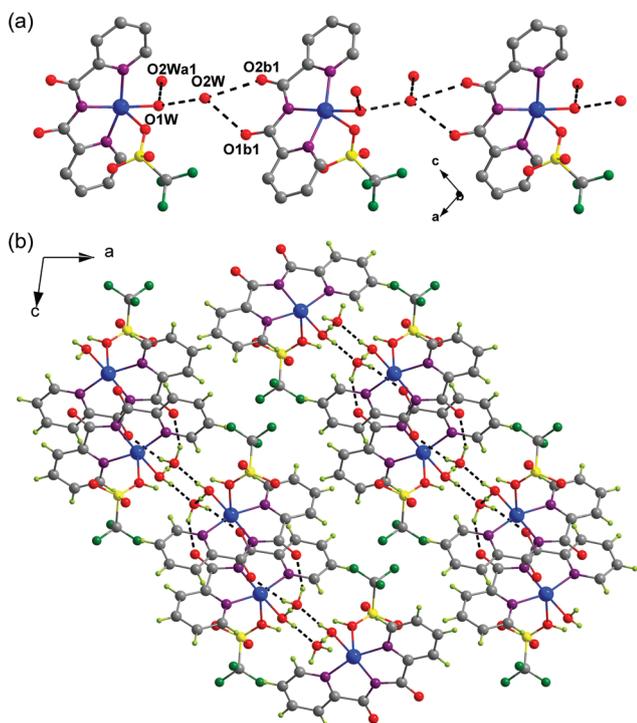
**{[Cu(bpca)]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>opba)}<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (4)**. The crystal structure of **4** consists of centrosymmetric, neutral {[Cu(bpca)]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>opba)}<sub>2</sub> tetrameric units and crystallization water molecules (Fig. 7). Within each tetracopper(II) unit, the dideprotonated H<sub>2</sub>opba<sup>2−</sup> entity acts as a bridging ligand adopting simultaneously bidentate [through the oxamate O(7) and O(8) oxygen atoms towards Cu(2)] and bis-monodentate [through the carboxylate-oxamate O(3) towards Cu(1) and Cu(1a<sub>4</sub>)] coordination modes, whereas the bpca exhibits the usual tridentate coordination at



**Fig. 1** ORTEP view of complex **1** with the atom numbering scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

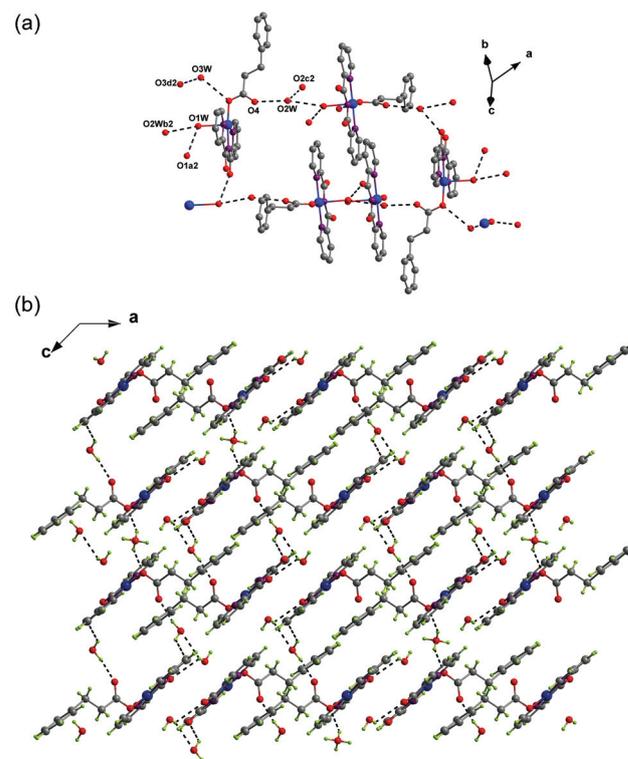


**Fig. 3** ORTEP view of complex **2** with the atom numbering scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.



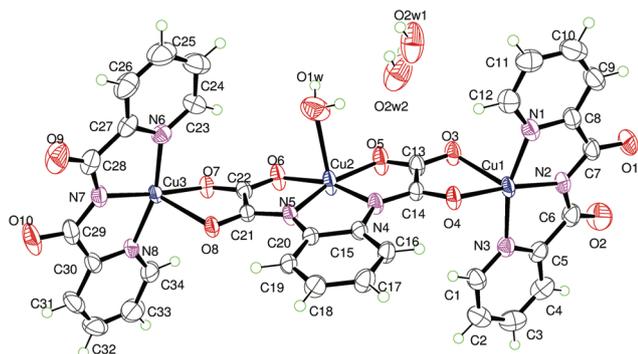
**Fig. 2** (a) View of fragments of the supramolecular chain growing in the [101] direction. (b) View of the supramolecular two-dimensional structure of **1** extending in the (101) plane. The hydrogen bonds are drawn as dashed lines.

each copper(II) ion. An extensive network of hydrogen bonds involving all the water molecules and the two N–H amide groups as donors and the carbonyl-oxygens from the bpa ligands plus three of the four carboxylate-oxygen atoms from the two oxamate groups as acceptors lead to a supramolecular two-dimensional structure (see the end of Table 5 and Fig. 8).  $\pi$ - $\pi$  type interactions between the planes defined by N(6)C(27)C(26)C(25)C(24)C(13) and N(3c<sub>3</sub>)C(8c<sub>3</sub>)C(9c<sub>3</sub>)C(10c<sub>3</sub>)C(11c<sub>3</sub>)C(12c<sub>3</sub>) also occur [symmetry operation: (c<sub>3</sub>) = 1 + x, +y, +z]. The distance of each aromatic ring centroid is 3.6181(4) Å. The least-square planes defined by aromatic rings are 6.6(2)° from each other showing the formation of  $\pi$ ... $\pi$  interaction.

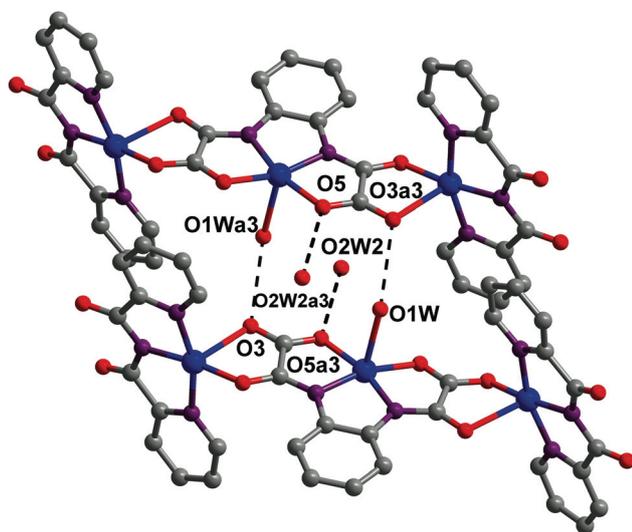


**Fig. 4** (a) Details of the hydrogen bonding pattern in **2** leading to a supramolecular three-dimensional arrangement. (b) A view of the packing in **2** down the crystallographic *b* axis. The hydrogen bonds are drawn as dashed lines.

Two crystallographically independent copper(II) ions [Cu(1) and Cu(2)] occur in **4**. They are both five-coordinate in distorted square pyramidal CuN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> surroundings with values of the trigonality parameter of 0.20 [Cu(1)] and 0.27 [Cu(2)]. The bpa-nitrogen atoms [N(1), N(2) and N(3) at Cu(1) and N(6), N(7) and N(8) at Cu(2)] and the carboxylate(oxamate)-oxygens from an opba<sup>2-</sup> ligand [O(3) at Cu(1) and O(7) at Cu(2)] build the basal plane whereas the apical position is occupied by



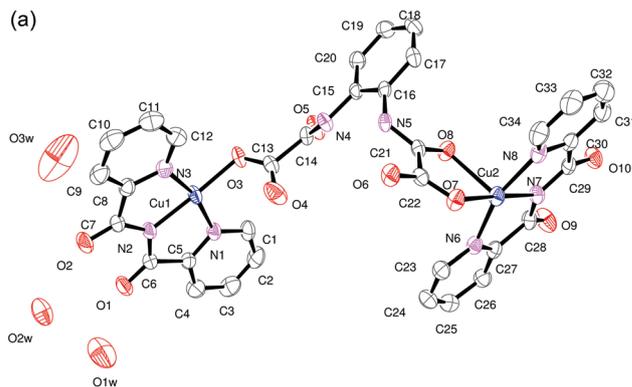
**Fig. 5** ORTEP view of complex **3** with the atom numbering scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.



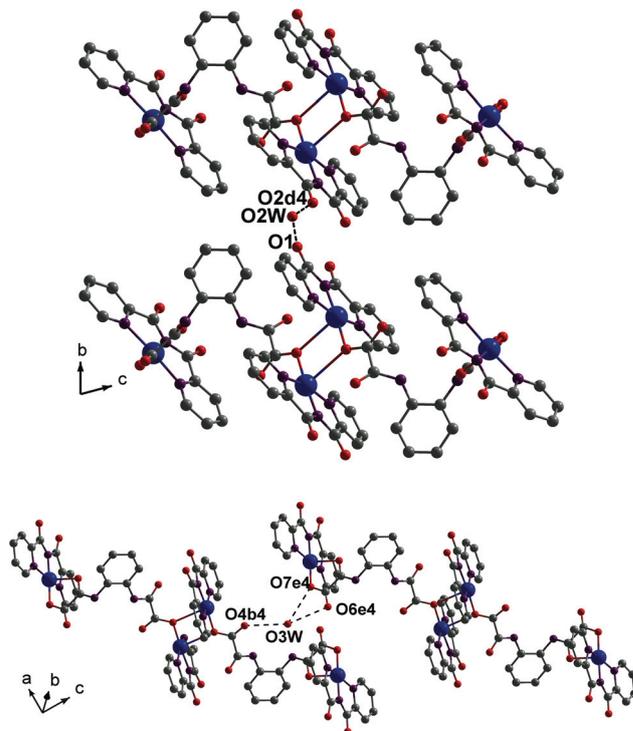
**Fig. 6** View of the supramolecular bis-trinuclear assembling in **3**. The hydrogen bonds are represented as dashed lines and the hydrogen atoms are omitted for clarity.

either one carbonyl-oxygen from this bis-oxamate ligand [O(8) at Cu(2)] or a carboxylate(oxamate)-oxygen atom from a symmetry-related  $\text{opba}^{2-}$  ligand [O(3a<sub>4</sub>) at Cu(1)]. The Cu–N<sub>bpca</sub> bond lengths vary in the ranges 1.9053(19)–1.9996(2) and 1.9253(18)–2.007(2) Å around Cu(1) and Cu(2) respectively, values which agree with those observed in **1**–**3**. The values of the basal copper to carboxylate(oxamate) bond distance in **4** [1.9271(16) and 1.9300(16) Å] are very close to the equatorial copper to carboxylate(3-phenylpropionate) in **2** [Cu(1)–O(3) = 1.9365(13) Å]. Whereas Cu(1) lies in the basal plane defined by the N(1)N(2)N(3)O(3) set of atoms, Cu(2) is shifted by 0.1106 Å from its mean basal plane towards the apical O(8) atom.

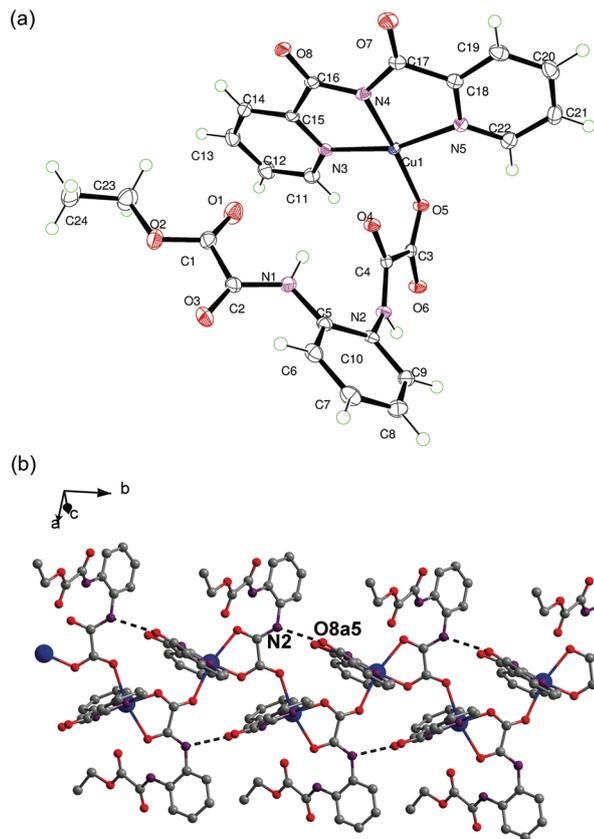
The phenyl ring of the  $\text{H}_2\text{opba}^{2-}$  ligand and one of its two oxamate arms [O(3)C(13)O(4)C(14)N(4)O(5)] are quasi-planar and their mean planes form a dihedral angle of 17.0(1)°. However, the other oxamate fragment [N(5)C(21)O(8)C(22)O(6)–O(7)] exhibits a significant twisting, the value of the dihedral angle between the planes of the carboxylate and amide groups being 71.06(8)°. This structural flexibility of the  $\text{H}_2\text{opba}^{2-}$



**Fig. 7** (a) ORTEP view of the crystallographically independent unit of **4** with the atom numbering scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level and the hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) Perspective view of the tetranuclear motif of **4**.



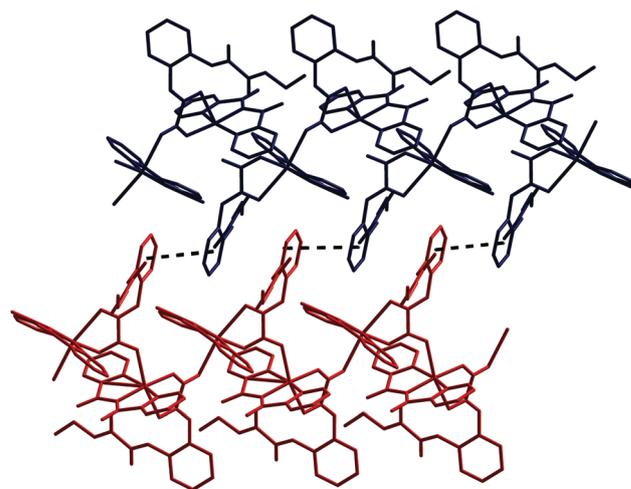
**Fig. 8** View of the assembling of the tetranuclear units of **4** along two different directions. The hydrogen bonds are drawn as dashed lines and the hydrogen atoms are omitted for clarity.



**Fig. 9** (a) ORTEP view of the crystallographically independent unit of **5** with the atom numbering scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. (b) View of a fragment of the neutral chain of **5** running parallel to the crystallographic *b* axis (hydrogen bonds are drawn as dashed lines and the hydrogen atoms are omitted for clarity).

ligand in **4** compared to the planarity of its fully deprotonated  $\text{opba}^{4-}$  form in **3** is due to the different coordination modes that they exhibit which are related to their different protonation degrees. The low basicity of the amide-nitrogen atoms of the  $\text{H}_2\text{opba}^{2-}$  ligand accounts for the coordination to the  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  fragments through its carboxylate-oxygen atoms. The two crystallographically independent bpca ligands are practically planar [max. deviation from the mean plane being 0.1207(27) Å at the C(32) atom]. The intramolecular copper-copper distances amount to 3.6220(7) Å [Cu(1)⋯Cu(1<sub>a</sub>)] and 10.2014(9) Å [Cu(1)⋯Cu(2)] whereas the shortest intermolecular metal-metal separation is 4.8312(7) Å [Cu(2)⋯Cu(2f<sub>4</sub>); symmetry code: (*f*<sub>4</sub>) =  $-x - 1, -y, -z + 2$ ].

**[Cu(bpca)(EtH<sub>2</sub>opba)]<sub>n</sub> (5).** The crystal structure of **5** is made up of neutral zigzag chains of copper(II) ions where the [Cu(bpca)] units are connected through the EtH<sub>2</sub>opba<sup>-</sup> ligand which adopts a bidentate/outer monodentate bridging mode (Fig. 9). Intra- and interchain hydrogen bonds involving N-H and opba/bpca carbonyl-oxygens are observed (see the end of Table 6 and Fig. 9b). There are two types of  $\pi\cdots\pi$  interactions that contribute to stabilize the structure of **5** leading to a supramolecular two-dimensional structure. One of them is between phenyl rings of EtH<sub>2</sub>opba [C(5)C(6)C(7)C(8)C(9)C(10)]/

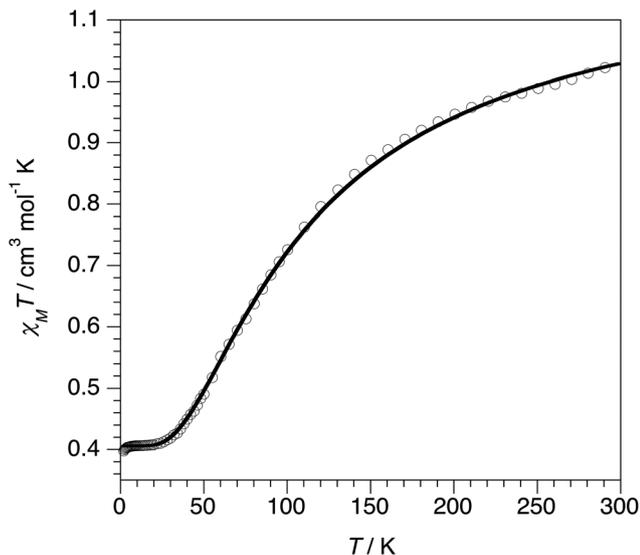


**Fig. 10** View of the packing in **5** showing interchain  $\pi$ - $\pi$  type interactions.

[C(5d<sub>5</sub>)C(6d<sub>5</sub>)C(7d<sub>5</sub>)C(8d<sub>5</sub>)C(9d<sub>5</sub>)C(10d<sub>5</sub>)] with a centroid-centroid distance of 3.8730 Å [symmetry code: (*d*<sub>5</sub>) =  $1 - x, 2 - y, 1 - z$ ] (see Fig. 10). An additional  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction arises from pyridyl rings of pairs of bpca ligand [N(5)C(18)-C(19)C(20)C(21)C(22)/N(5e<sub>5</sub>)C(18e<sub>5</sub>)C(19e<sub>5</sub>)C(20e<sub>5</sub>)C(21e<sub>5</sub>)C(22e<sub>5</sub>)] with a centroid-centroid distance of 3.8225 Å [symmetry code: (*e*<sub>5</sub>) =  $2 - x, 1 - y, 1 - z$ ].

The crystallographically independent copper(II) ion is six-coordinate in a somewhat distorted elongated octahedral CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> environment. Three equatorial positions at each copper(II) ion are occupied by the N(3), N(4) and N(5) nitrogen atoms from the tridentate bpca ligand whereas the remaining equatorial site and one of the axial positions are filled by the O(5) carboxylate- and the O(4) carbonyl-oxygen atoms respectively, from the monodeprotonated oxamate group of the EtH<sub>2</sub>opba<sup>-</sup> monoester derivative. The other axial position is occupied by the O(6a<sub>5</sub>) carboxylate-oxygen from a symmetry-related EtH<sub>2</sub>opba<sup>-</sup> ligand. The copper atom is shifted by only 0.0220(6) Å from the mean equatorial plane towards the axial O(4) atom. The Cu-N<sub>bpca</sub> [values in the range [1.9438(13)–1.9987(13) Å] and Cu-O<sub>eq</sub> [Cu(1)–O(5) = 1.9583(11) Å] bond lengths agree with those reported for the above structures.

The monodeprotonated oxamate group in **5** exhibits a bidentate/outer monodentate bridging mode, the N(2) amide-nitrogen being not involved in the coordination given its low basicity. This non-coordination of the amide nitrogen is also observed in the two monoprotonated oxamate groups in the structure of compound **4**, the difference being that these act as bidentate (one of them) and bridging bis-monodentate (the other one) in **4**. The bpca ligand and the bridging monoprotonated oxamate group are practically planar [max. deviation from the mean planes being 0.2963(16) Å at the C(13) atom and  $-0.1452(10)$  Å at the O(5) atom, respectively]. The values of the dihedral angle between the bridging monoprotonated oxamate [O(5)O(4)O(6)C(4)C(3)N(2)] and the mean equatorial planes of two adjacent copper(II) ions [O(5)N(5)N(4)N(3)] within each chain are 86.28(3) and 89.99(3)°. The intrachain



**Fig. 11**  $\chi_M T$  versus  $T$  plot for compound **3**: (O) experimental; (–) best-fit curve through eqn. (2) (see text).

copper–copper separation is 5.5356(2) Å [Cu(1)–Cu(1b<sub>5</sub>); symmetry code: (b<sub>5</sub>) = 2 – x, –0.5 + y, 1.5 – z], a value which is smaller than the shortest interchain metal–metal separation [7.9459(4) Å for Cu(1)⋯Cu(1c<sub>5</sub>); symmetry code: (c<sub>5</sub>) = 2 – x, 1 – y, 1 – z].

### Magnetic properties of 3–5

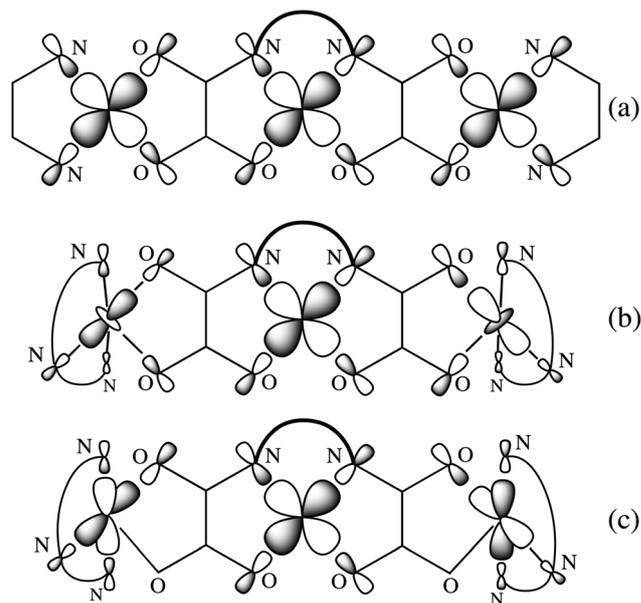
The magnetic properties of **3** in the form of the  $\chi_M T$  versus  $T$  plot [ $\chi_M$  is the magnetic susceptibility per three copper(II) ions] are shown in Fig. 11. At room temperature,  $\chi_M T$  is equal to 1.03 cm<sup>3</sup> mol<sup>–1</sup> K, a value which is smaller than that expected for three magnetically isolated copper(II) ions ( $\chi_M T = 1.20$  cm<sup>3</sup> mol<sup>–1</sup> K with  $g_{\text{Cu}} = 2.09$ ). Upon cooling,  $\chi_M T$  continuously decreases to reach a plateau in the temperature range 20–6.0 K with  $\chi_M T = 0.406$  cm<sup>3</sup> mol<sup>–1</sup> K, a value which is as expected for a spin doublet state with  $g = 2.08$ . Finally,  $\chi_M T$  exhibits a very small decrease in the very low temperature range attaining a value of 0.395 cm<sup>3</sup> mol<sup>–1</sup> K at 1.9 K. These features are indicative of a relatively strong intramolecular antiferromagnetic interaction leading to a low lying spin doublet, the incipient decrease of  $\chi_M T$  at very low temperatures being due to an extremely weak intermolecular magnetic interaction.

The spin Hamiltonian appropriate to describe the magnetic properties of the tricopper(II) unit of **1** is given by eqn (1)

$$H = -J_{12} \mathbf{S}_{\text{Cu}_1} \cdot \mathbf{S}_{\text{Cu}_2} - J_{23} \mathbf{S}_{\text{Cu}_2} \cdot \mathbf{S}_{\text{Cu}_3} \quad (1)$$

where  $J_{12}$  and  $J_{23}$  denote the exchange coupling parameters between the central and peripheral copper(II) ions. The expression for the magnetic susceptibility deduced from this Hamiltonian is given by eqn (2)

$$\chi_M = (Ng^2\beta^2/4kT) [A/B] \quad (2)$$



**Scheme 2** Relative orientations of magnetic orbitals for the oxamato bridges.

with

$$A = \{1 + \exp[-J/kT] + 10 \exp[J/2kT]\}$$

and

$$B = \{1 + \exp[-J/kT] + 2 \exp[J/2kT]\}$$

where  $g$  is the average Landé factor for the three copper(II) ions and it has been assumed that  $J_{12} = J_{23} = J$ . The quasi negligible deviation of the Curie law behaviour for a spin doublet in the very low temperature range, which can be seen in Fig. 11, accounts for the lack of magnetic coupling between peripheral copper(II) ions in **3**. Excellent agreement between calculated and experimental magnetic data has been obtained with the parameters  $J = -65.8(2)$  cm<sup>–1</sup>,  $g = 2.08(1)$  cm<sup>–1</sup> and  $R = 2.1 \times 10^{-5}$  ( $R$  is the agreement factor defined as  $\sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i) - (\chi_M T)_{\text{calcd}}(i)]^2 / \sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i)]^2$ ).

Two families of oxamato-bridged trinuclear copper(II) complexes have been magneto-structurally characterized: one with bidentate diamines as capping ligands and the other one with tridentate triamines as blocking ligands. Both families exhibit intramolecular antiferromagnetic couplings, but they are much larger in the former one [ $-J$  values in the ranges 330–380 cm<sup>–1</sup> (diamines) and 84–196 cm<sup>–1</sup> (triamines)].<sup>44,46–48</sup> The type of interacting magnetic orbitals [that is the molecular orbital which describes the unpaired electron on each copper(II) ion] and their relative orientation account for these two extreme situations. In the case where a bidentate diamine acts as the terminal ligand, the peripheral copper(II) ions exhibit a square pyramidal surrounding. The involved magnetic orbitals are of the  $d_{x^2-y^2}$  type and they are localized in the basal plane (see Scheme 2a). The good  $\sigma$  in-plane overlap between the peripheral magnetic orbitals and the central one through the OCN and OCO arms of the two oxamato bridges is responsible for the strong antiferromagnetic coupling observed ( $-J$  values

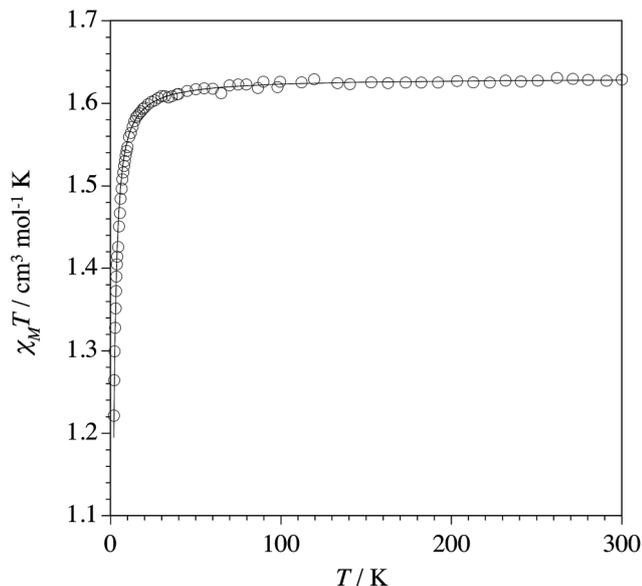


Fig. 12  $\chi_M T$  versus  $T$  plot for compound **4**: (O) experimental; (–) best-fit curve through eqn. (3) (see text).

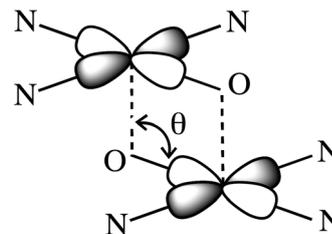
of ca. 330–380  $\text{cm}^{-1}$ ). Subtle structural factors such as the deviation of the coplanarity of the three basal planes or the shift of the copper(II) ion from the basal plane are at the origin of small changes of the value of the antiferromagnetic coupling in this family. Concerning the second family, the magnetic orbital at each peripheral copper(II) ion can be described by  $d_{z^2}$  (Scheme 2b) or  $d_{x^2-y^2}$  (Scheme 2c) type magnetic orbitals or by an intermediate situation. In the two cases, the overlap is reduced ( $\sigma$  pathway through the OCN arm of each oxamate bridge) and then, the antiferromagnetic coupling is decreased, the weakening of the magnetic coupling being greater for the case of Scheme 2c, as discussed in a previous contribution.<sup>46c,49</sup> The situation in **3** corresponds to Scheme 2c and the value of the observed magnetic coupling ( $J = -65.8 \text{ cm}^{-1}$ ) is close to the lowest value previously reported for this family [ $J = -84 \text{ cm}^{-1}$  for the compound  $\{[\text{Cu}(\text{terpy})]_2\text{Cu}(\text{pba})\}(\text{ClO}_4)_2$  with  $\text{terpy} = 2,2':6',2''\text{-terpyridine}$  and  $\text{H}_4\text{pba} = N,N'-1,3\text{-propylenebis(oxamic acid)}$ ].<sup>46c</sup>

The magnetic properties of **4** in the form of the  $\chi_M T$  versus  $T$  plot [ $\chi_M$  is the magnetic susceptibility per four copper(II) ions] are shown in Fig. 12. At room temperature,  $\chi_M T$  is 1.63  $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , a value which is as expected for four magnetically isolated spin doublets ( $\chi_M T = 1.65 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  with  $g_{\text{Cu}} = 2.1$ ). Upon cooling, this value remains constant until ca. 60 K and then, it decreases smoothly to 1.22  $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  at 1.9 K. This behaviour agrees with an overall weak antiferromagnetic interaction.

Following the tetranuclear structure of **4**, its magnetic data were treated through eqn (3)

$$\chi_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) [3 + \exp(-J/kT)]^{-1} + N\beta^2 g^2 / 2kT \quad (3)$$

where the first term is the Bleaney–Bowers expression for a coupled binuclear copper(II) species and the second term is



Scheme 3 Equatorial–axial pathway through the parallel  $d_{x^2-y^2}$  magnetic orbitals.

the Curie law for two magnetically non-interacting spin doublets.  $N$ ,  $\beta$ ,  $g$  and  $k$  have their usual meaning and  $J$  is the magnetic coupling between the inner copper(II) ions [Cu(1) and Cu(1a<sub>4</sub>)]. A common  $g$  factor has been assumed for the two crystallographically independent Cu(1) and Cu(2) centers. Best-fit parameters are:  $J = -2.36(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.08(1)$  and  $R = 1.7 \times 10^{-6}$  ( $R$  is the agreement factor defined as  $\sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i) - (\chi_M T)_{\text{calcd}}(i)]^2 / \sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i)]^2$ ).

The weak intramolecular antiferromagnetic coupling between the symmetry-related Cu(1) and Cu(1a<sub>4</sub>) centers in **4** can be understood by simple orbital symmetry considerations. The unpaired electron on each copper(II) ion is of the  $d_{x^2-y^2}$  type with the  $x$  and  $y$  axes being roughly defined by the short equatorial bonds [mainly located on the N(1)N(2)N(3)O(3) (at Cu(1)) and N(1a<sub>4</sub>)N(2a<sub>4</sub>)N(3a<sub>4</sub>)O(3a<sub>4</sub>) (at Cu(1a<sub>4</sub>)) basal planes]. These magnetic orbitals are parallel to each other and they are connected in an equatorial–axial pathway by a double oxo-carboxylate bridge (see Scheme 3), the poor overlap between them allows the prediction of a weak antiferromagnetic interaction which could be ferromagnetic in the case of accidental orthogonality. Well known magneto-structural examples of this out-of-plane exchange pathway have been observed in other di- $\mu$ -chloro,<sup>50</sup> di- $\mu$ -oximate,<sup>51</sup> di- $\mu$ -1,1-azido/cyanato<sup>52</sup> and di- $\mu$ -oxo-carboxylato bridged dicopper(II) units (see Table 7), the sign and magnitude of the magnetic coupling depending mainly on the value of the bond angle at the bridgehead atom ( $\theta$ ) and the basal to apical Cu–X bond length ( $R_{\text{ax}}$ ). The values of these parameters for **4** [102.81(7)° and 2.6692(19) Å, respectively] are at the origin of the weak antiferromagnetic coupling ( $J = -2.36(2) \text{ cm}^{-1}$ ) observed in this compound.

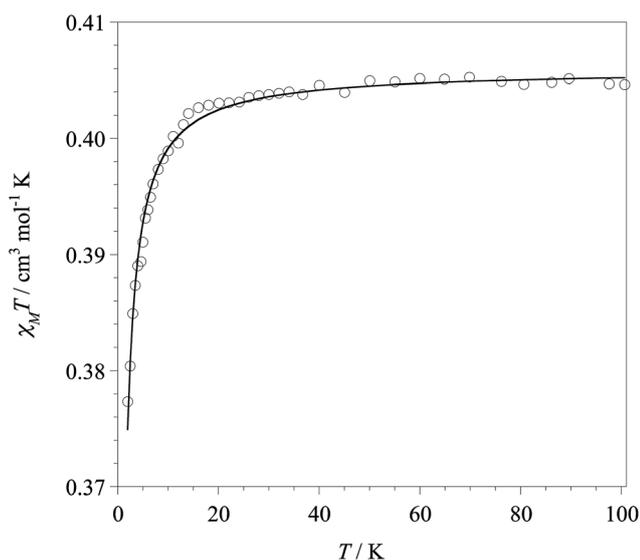
The magnetic properties of compound **5** in the form of the  $\chi_M T$  versus  $T$  plot [ $\chi_M$  is the magnetic susceptibility per copper(II) ion] are shown in Fig. 13.  $\chi_M T$  at room temperature is equal to 0.405  $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , a value which is as expected for a magnetically isolated spin doublet. Upon cooling, this value remains constant until ca. 40 K and then decreases smoothly to 0.377  $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  at 1.9 K. The occurrence of a weak intra-chain antiferromagnetic interaction accounts for this slight decrease of the  $\chi_M T$  product at low temperature.

Bearing in mind that the structure of **5** is made up of a zigzag chain of copper(II) ions bridged by a monodeprotonated oxamate group exhibiting the bidentate/outer monodentate coordination mode, its magnetic data were analyzed through

**Table 7** Selected magneto-structural data for double  $\mu$ -oxo carboxylate-bridged copper(II) complexes

Compound <sup>a</sup>	$R_{\text{ax}}/\text{\AA}$	$\theta/^\circ$	$J/\text{cm}^{-1}$	Ref.
$\{\{\text{CuL}^1(\text{MeCO}_2)_2\}_2\}$	2.665(4)	96.3(5)	-1.84	53
$\{\{\text{CuL}^2(\text{MeCO}_2)_2\}_2\}$	2.577(2)	96.1(1)	-1.51	53
$\{\{\text{CuL}^3(\text{MeCO}_2)_2\}_2\}$	2.512(5)	96.9(2)	-1.33	54, 55
$\{\{\text{CuL}^4(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n\}$	2.498(8)	98.1(3)	-1.54 (-2.26) <sup>b</sup>	55
$\{\{\text{CuL}^5(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 2\text{MeOH}\}_n\}$	2.495(6)	98.3(5)	-1.50 (-7.88) <sup>b</sup>	56
$\{\{\text{CuL}^6(\text{MeCO}_2)_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}\}$	2.446(2)	95.7(1)	+0.63 <sup>c</sup>	57
	2.651(1)	102.6(1)		
$\{\{\text{Cu}(\text{PhCONHCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$	2.37(1)	107.0(59)	-2.15	58, 59
$\{\{\text{CuL}^7(\text{MeCO}_2)_2\}_2\}$	2.490(1)	95.34(5)	-0.25	60
$\{\{\text{Cu}(\text{tzq})_2(\text{HCO}_2)_2(\mu\text{-HCO}_2)_2\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$	2.331(4)	102.2(2)	-0.52	61
$\{\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Cu}(\text{Phmal})_2]\}_n\}$	2.443(2)	97.38(7)	+1.95 <sup>d</sup>	62
$\{\{\text{Cu}(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{opba})_2\}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$	2.669(2)	102.81(7)	-2.36(2)	This work

<sup>a</sup>  $\text{HL}^1 = N$ -(5-Bromosalicylidene)- $N$ -methylpropane-1,3-diamine,  $\text{HL}^2 = N$ -methyl- $N'$ -(5-nitrosalicylidene)propane-1,3-diamine,  $\text{HL}^3 = N$ -methyl- $N'$ -salicylidenepropane-1,3-diamine,  $\text{HL}^4 = N$ -(5-methoxysalicylidene)- $N'$ -methylpropane-1,3-diamine,  $\text{HL}^5 = N,N'$ -[bis(2-*o*-hydroxybenzylideneamino)-ethyl]ethane-1,2-diamine,  $\text{HL}^6 = N$ -(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)-salicyleneamine,  $\text{HL}^7 = 7$ -amino-4-methyl-5-azahept-3-en-2-onate and  $\text{H}_2\text{Phmal}$  = phenylmalonic acid. <sup>b</sup> Magnetic analysis through an alternating chain model. <sup>c</sup> This is the only compound whose  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  core is non-centrosymmetric. <sup>d</sup> This value is  $zJ$  and it has derived from a molecular mean field term.



**Fig. 13**  $\chi_M T$  versus  $T$  plot for compound **5**: (O) experimental; (—) best-fit curve through eqn. (4) (see text).

the theoretical expression proposed by Hall<sup>63a</sup> for a uniform chain of local spins  $S = 1/2$  [eqn. (4)]

$$\chi_M = (N\beta^2 g^2 / kT) [A/B] \quad (4)$$

with

$$A = 0.25 + 0.14995x + 0.30094x^2$$

and

$$B = 1 + 1.9862x + 0.68854x^2 + 6.0626x^3$$

the Hamiltonian being  $H = -J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$  and  $x = |J|/kT$ . This expression was derived from the numerical results from Bonner and Fisher<sup>63b</sup> and it has been widely used for the treatment of the magnetic data of uniform copper(II) chains. Best-

fit parameters through eqn. (4) are:  $J = -0.17(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.08$  and  $R = 3.2 \times 10^{-5}$  ( $R$  is the agreement factor defined as  $\sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i) - (\chi_M T)_{\text{calcd}}(i)]^2 / \sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i)]^2$ ).

The intrachain magnetic coupling in **5** is very weak. This can be understood having in mind the equatorial-axial exchange pathway involved through the monodeprotonated oxamate ligand that adopts the bidentate/outer monodentate coordination mode. Just focusing on the  $\text{Cu}(1)\text{-O}(5)\text{-C}(3)\text{-O}(6)\text{-Cu}(1a_5)$  skeleton, one can see that the carboxylate bridge exhibits the *anti-syn* conformation (equatorial-axial), a pathway which is well known to mediate very weak ferro- or antiferromagnetic interactions.<sup>64</sup> Anyway, we would like to outline that to our mind, **5** is the first structurally characterized example where the monodeprotonated oxamate group acts as a bridge.

## Conclusions

In this work we report on the synthesis and structural characterization of five copper(II) complexes on the basis of rational design and serendipity: two mononuclear (**1** and **2**) bpca-based compounds, a trinuclear (**3**) containing two building blocks  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  and  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ , a tetranuclear (**4**) with  $\text{H}_2\text{opba}^{2-}$  bridging  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  units, and an unusual zigzag chain (**5**). The magnetic studies of the polynuclear compounds (**3**–**5**) show antiferromagnetic couplings dependent on the opba bridging mode. For **3**, that presents the  $[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  unit acting as a bis-bidentate ligand toward two peripheral  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  fragments, relatively strong intramolecular antiferromagnetic interaction leads to a low lying spin doublet, although the  $J$  value found [ $J = -65.8(2) \text{ cm}^{-1}$ ] is an intermediate in relation to the family of compounds with diamines as terminal ligands ( $-J$  values in the ranges 330–380  $\text{cm}^{-1}$ ). The weak intramolecular antiferromagnetic coupling [ $J = -2.36(2) \text{ cm}^{-1}$ ] in **4** can be understood by simple orbital symmetry

considerations. The magnetic  $d_{x^2-y^2}$  orbitals on each copper(II) are parallel and present poor overlap between them due to the equatorial-axial connection through the double oxo-carboxylate bridge promoted by the  $H_2O_pba^{2-}$  ligand. It is worthy of note that besides this bis-monodentate coordination mode,  $H_2O_pba^{2-}$  acts simultaneously as a bidentate ligand in **4**. The present work has also demonstrated that the opba ligand can still provide us with more bridging modes in spite of the numerous compounds described in the literature with these building blocks and derivatives. In fact, within the 5 zigzag chain the monodeprotonated  $EtH_2O_pba^-$  oxamate group acts as a bidentate/monodentate bridge connecting unconventional six-coordinate copper(II) of  $[Cu(bpca)(H_2O)]^+$  units. The magnetic properties for **5** reveal an isolated spin doublet behaviour [the  $\chi_M T$  value almost constant at  $0.405 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ] with weak intrachain antiferromagnetic interaction [ $\chi_M T$  decreases smoothly below 40 K;  $J = -0.17(1) \text{ cm}^{-1}$ ] as a consequence of the equatorial-axial [*anti-syn* conformation] exchange pathway involved through the monodeprotonated oxamate ligand. Finally, for all the complexes herein described, theoretically a further application as building blocks is possible since they present free coordination sites (principally the carbonyl-oxygens of bpca or opba ligands), even when considering the inherent difficulty of the solubility decrease with increasing nuclearity.

## Acknowledgements

The authors thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), the Fundação de Amparo à Pesquisa do estado da Minas Gerais (FAPEMIG), the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and the Ministerio Español de Ciencia e Innovación (Projects CTQ2010-15364, MAT2010-19681 and Consolider-Ingenio CSD2006-00015) for financial support. One of us, H. O. Stumpf, acknowledges the University of Valencia for a Visiting Professorship.

## References

- (a) E. I. Lerner and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 5397; (b) E. I. Lerner and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1546.
- (a) A. Cantarero, J. M. Amigó, J. Faus, M. Julve and T. Debaerdemaeker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 2033; (b) J. Faus, M. Julve, J. M. Amigó and T. Debaerdemaeker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 1681; (c) I. Castro, J. Faus, M. Julve, J. M. Amigo, J. Sletten and T. Debaerdemaeker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 891.
- V. M. S. Gil, R. D. Gillard, P. A. Williams, R. S. Vagg and E. C. Walton, *Transition Met. Chem.*, 1979, **4**, 14.
- R. D. Gillard and P. A. Williams, *Transition Met. Chem.*, 1979, **4**, 18.
- (a) P. Paul, B. Tyagi, M. M. Bhadbhade and E. Suresh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2273; (b) P. Paul, B. Tyagi, A. K. Bilakhiya, M. M. Bhadbhade, E. Suresh and G. Ramachandiraiah, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5733; (c) P. Paul, B. Tyagi, A. K. Bilakhiya, M. M. Bhadbhade and E. Suresh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2009.
- X. P. Zhou, D. Li, S. L. Zheng, X. Zhang and T. Wu, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 7119.
- (a) J. V. Folgado, E. Escrivá, A. Beltrán-Porter and D. Beltrán-Porter, *Transition Met. Chem.*, 1987, **12**, 306; (b) J. V. Folgado, E. Coronado, D. Beltrán-Porter, R. Burriel, A. Fuertes and C. Miratvilles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 3041; (c) J. V. Folgado, E. Martínez-Tamayo, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, A. Fuertes and C. Miratvilles, *Polyhedron*, 1989, **8**, 1077; (d) G. Madariaga, F. J. Zúñiga, T. Rojo and J. V. Folgado, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1991, **47**, 1632.
- (a) I. Castro, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux and J. Sletten, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 2533; (b) I. Castro, J. Sletten, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F. Lloret and S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1889; (c) J. Sletten, M. Julve, F. Lloret, I. Castro, G. Seitz and K. Mann, *Inorg. Chim. Acta*, 1996, **250**, 219; (d) I. Castro, M. L. Calatayud, J. Sletten, F. Lloret, J. Cano, M. Julve, G. Seitz and K. Mann, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4680; (e) M. L. Calatayud, I. Castro, J. Sletten, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **300–302**, 846; (f) B. Vangdal, J. Carranza, F. Lloret, M. Julve and J. Sletten, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 566.
- (a) D. Cangussu de Castro Gomes, H. O. Stumpf, F. Lloret, M. Julve, V. González, H. Adams and J. A. Thomas, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 1113; (b) D. Cangussu, H. O. Stumpf, H. Adams, J. A. Thomas, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 2292; (c) D. Cangussu de Castro Gomes, L. M. Toma, H. O. Stumpf, H. Adams, J. A. Thomas, F. Lloret and M. Julve, *Polyhedron*, 2008, **27**, 559; (d) C. Yuste, D. Cangussu de Castro Gomes, H. Adams, J. A. Thomas, F. Lloret and M. Julve, *Polyhedron*, 2008, **27**, 2577.
- R. Lescouëzec, G. Marinescu, J. Vaissermann, F. Lloret, J. Faus, M. Andruh and M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **350**, 131.
- L. M. Toma, R. Lescouëzec, D. Cangussu, R. Llusar, J. Mata, S. Spey, J. A. Thomas, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 382.
- (a) A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara and T. Ito, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 507; (b) S. Wocadlo, W. Massa and J. V. Folgado, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **207**, 199.
- (a) D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. V. Folgado, A. Beltrán-Porter and D. Beltrán-Porter, *Inorg. Chim. Acta*, 1989, **159**, 11; (b) D. Marcos, J. V. Folgado, D. Beltrán-Porter, M. T. Do Prado-Gambardella, S. H. Pulcinelli and R. H. De Almeida-Santos, *Polyhedron*, 1990, **22**, 2699.
- (a) T. Kajiwara and T. Ito, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2000, **56**, 22; (b) T. Kajiwara, R. Sensui, T. Noguchi, A. Kamiyama and T. Ito, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **337**, 299.

- 15 H. Casellas, F. Constantino, A. Mandonnet, A. Caneschi and D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 177.
- 16 M. Ferbinteanu, T. Kajiwara, K. Y. Choi, H. Nojiri, A. Nakamoto, N. Kojima, F. Cimpoesu, Y. Fujimura, S. Takaishi and A. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9008.
- 17 (a) T. Kajiwara and T. Ito, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 3351; (b) A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara and T. Ito, *CrystEngComm*, 2003, **5**, 231.
- 18 F. Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli and D. Gatteschi, *Chem.-Eur. J.*, 2007, **13**, 1602.
- 19 (a) T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Kaneko, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, A. Igashira-Kamiyama, H. Nojiri, Y. Ono and N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10150; (b) Y. Kaneko, T. Kajiwara, H. Yamane and M. Yamashita, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2074; (c) H. Tanaka, T. Kajiwara, Y. Kaneko, S. Takaishi and M. Yamashita, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2105; (d) T. Kajiwara, I. Watanabe, Y. Kaneko, S. Takaishi, M. Enomoto, N. Kojima and M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12360; (e) T. Kajiwara, H. Tanaka, M. Nakano, S. Takaishi, Y. Nakazawa and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8358.
- 20 A. M. Madalan, K. Bernot, F. Pointillart, M. Andruh and A. Caneschi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 5533.
- 21 A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara and T. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3130.
- 22 (a) E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, X. Ottenwaelder, R. Lescouëzec, Y. Journaux, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Trans.*, 2008, 2780; (b) M. C. Dul, E. Pardo, R. Lescouëzec, Y. Journaux, J. Ferrando-Soria, R. Ruiz-Gracia, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, D. Cangussu, C. L. M. Pereira, H. O. Stumpf, J. Pasán and C. Ruiz-Pérez, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2281; (c) O. Kahn, H. Stumpf, Y. Pei and J. Sletten, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **233**, 231; (d) M. G. F. Vaz, M. Knobel, N. L. Speziali, A. M. Moreira, A. F. C. Alcântara and H. O. Stumpf, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2002, **13**, 183; (e) M. C. Dias, M. Knobel and H. O. Stumpf, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, **226**, 1961.
- 23 (a) H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean and O. Kahn, *Science*, 1993, **261**, 447; (b) G. P. Souza, C. Konzen, J. D. Ardisson, H. A. De Abreu, H. A. Duarte, A. F. C. Alcántara, W. C. Nunes, W. A. A. Macedo, M. Knobel and H. O. Stumpf, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006, **17**, 1534.
- 24 S. Barroso, G. Blay, I. Fernández, J. R. Pedro, R. Ruiz-García, E. Pardo, F. Lloret and M. C. Muñoz, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **243**, 214.
- 25 H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten and J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6738.
- 26 A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, London, 1968.
- 27 Agilent, *Crysalis PRO*, Agilent Technologies UK Ltd, Yarntor, England, 2011.
- 28 SIR92: A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi and L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, **26**, 343.
- 29 G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, SHELXS-97, Programs for Crystal Structure Refinement*, Universität Gottingen, Germany, 1998.
- 30 *HKL2000*: J. L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837.
- 31 *PLATON*: A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148.
- 32 *DIAMOND 2.1d*, Crystal Impact GbR, CRYSTAL IMPACT, K. Brandenburg & H. Ptz GbR, Postfach 1251, D-53002 Bonn, Germany, 2000.
- 33 *ORTEP*: C. K. Johnson, in *Crystallographic Computing*, ed. F. R. Ahmed, Copenhagen, Denmark, 1970, pp. 217–219.
- 34 L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London, 2nd edn, 1980, vol. 2, p. 183.
- 35 (a) I. Nakagawa and T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 1964, **20**, 429; (b) M. Hass and G. B. B. M. Sutherland, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1956, **236**, 427.
- 36 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 4th edn, 1986, p. 227.
- 37 G. A. Lawrance, *Coord. Chem. Rev.*, 1986, **86**, 17.
- 38 J. S. Haynes, S. J. Rettig, J. R. Sams, R. C. Thompson and J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 1986, **64**, 429.
- 39 (a) I. Castro, J. Faus, M. Julve, C. Bois, J. A. Real and F. Lloret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 47; (b) C. Yuste, A. Bentama, N. Marino, D. Armentano, F. Setifi, S. Triki, F. Lloret and M. Julve, *Polyhedron*, 2009, **28**, 1287; (c) C. Yuste, L. Cañadillas-Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 167.
- 40 M. B. Miles, G. Doyle, R. P. Cooney and R. S. Tobias, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1969, **25**, 1515.
- 41 H. G. Brittain, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 1990.
- 42 G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **33**, 227.
- 43 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349.
- 44 (a) E. Q. Gao, Q. H. Zhao, J. K. Tang, D. Z. Liao, Z. H. Jiang and S. P. Yan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1537; (b) J. Tercero, C. Diaz, M. Salah El Fallah and J. Ribas, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3077.
- 45 (a) S. S. Turner, C. Michaut, O. Kahn, L. Ouahab, A. Lecas and E. Amouyal, *New J. Chem.*, 1995, **19**, 773; (b) B. Cervera, J. L. Sanz, M. J. Ibáñez, G. Vila, F. Lloret, M. Julve, R. Ruiz, X. Ottenwaelder, A. Aukauloo, S. Poussereau, Y. Journaux and M. C. Muñoz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 781.
- 46 (a) A. García, R. Costa and J. Ribas, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, **168**, 249; (b) A. García, R. Costa, J. Ribas and M. Monfort, *An. Quim.*, 1990, **86**, 524; (c) R. Costa, A. García, J. Ribas, T. Mallah, Y. Journaux, J. Sletten, X. Solans and V. Rodríguez, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3733; (d) R. Costa, A. García, R. Sánchez, J. Ribas, X. Solans and V. Rodríguez, *Polyhedron*, 1993, **12**, 2697; (e) J. Ribas, C. Díaz, X. Solans and M. Font-Bardía, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **231**, 229; (f) J. Ribas, C. Díaz, X. Solans and M. Font-Bardía, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 35; (g) J. Tercero, C. Díaz, J. Ribas, J. Mahía, M. Maestro and X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton*

- Trans.*, 2002, 2040; (h) J. Tercero, C. Díaz and J. Ribas, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5373.
- 47 Q. L. Wang, D. Z. Liao, S. P. Yan, Z. H. Jiang and P. Cheng, *Chin. J. Chem.*, 2002, **20**, 1249.
- 48 (a) T. Ruffer, B. Bräuer, A. K. Powell, I. Hewitt and G. Salvan, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 3475; (b) T. Ruffer, B. Bräuer, F. E. Meva, B. Walfort, G. Salvan, A. K. Powell, I. J. Hewitt, L. Sorace and A. Caneschi, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 3777.
- 49 I. Castro, J. Sletten, M. L. Calatayud, M. Julve, J. Cano, F. Lloret and A. Caneschi, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 4903.
- 50 (a) M. Hernández-Molina, J. González-Platas, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **284**, 258; (b) H. Grove, J. Sletten, M. Julve and F. Lloret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2487; (c) S. Mandal, F. Lloret and R. Mukherjee, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 27.
- 51 B. Cervera, R. Ruiz, F. Lloret, M. Julve, J. Cano, J. Faus, C. Bois and J. Mrozinski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 395.
- 52 (a) G. De Munno, M. G. Lombardi, M. Julve, F. Lloret and J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **282**, 82; (b) J. Carranza, J. Sletten, F. Lloret and M. Julve, *J. Mol. Struct.*, 2008, **890**, 31; (c) C. Adhikary and S. Koner, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2933.
- 53 B. Chiari, J. H. Helms, O. Piovesana, T. Tarantelli and P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2408.
- 54 R. Hämmäläinen, M. Ahlgren and U. Turpeinen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1982, **38**, 1577.
- 55 B. Chiari, J. H. Helms, O. Piovesana, T. Tarantelli and P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 870.
- 56 B. Chiari, W. F. Halfield, O. Piovesana, T. Tarantelli and P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1468.
- 57 A. M. Greenaway, C. J. O'Connor, J. W. Overman and E. Sinn, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 1508.
- 58 J. N. Brown and L. M. Trefonas, *Inorg. Chem.*, 1973, **312**, 1730.
- 59 E. Dixon-Estes, W. F. Estes, R. P. N. Scaringe, W. E. Hatfield and D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 2564.
- 60 J. P. Costes, F. Dahan and J. P. Laurent, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1018.
- 61 E. Escrivá, J. Server-Carrió, L. Lezama, J. V. Folgado, J. L. Pizarro, R. Ballesteros and B. Abarca, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2033.
- 62 J. Pasán, J. Sanchiz, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret and M. Julve, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1557.
- 63 (a) J. W. Hall, *PhD thesis*, University of North Carolina, Chapel Hill, NC, 1977; (b) J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev. Sect. A*, 1964, **135**, 640.
- 64 A. Rodríguez-Fortea, P. Alemany, S. Alvarez and E. Ruiz, *Chem.-Eur. J.*, 2001, **7**, 627 and references therein.

# A Two-Dimensional Oxamate- and Oxalate-Bridged Cu<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup> Motif: Crystal Structure and Magnetic Properties of (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mn<sub>2</sub>{Cu(opba)}<sub>2</sub>ox]

Maria V. Marinho,<sup>†</sup> Tatiana R. G. Simões,<sup>‡</sup> Marcos A. Ribeiro,<sup>‡,§</sup> Cynthia L. M. Pereira,<sup>‡</sup> Flávia C. Machado,<sup>‡</sup> Carlos B. Pinheiro,<sup>§</sup> Humberto O. Stumpf,<sup>\*,‡</sup> Joan Cano,<sup>†,||</sup> Francesc Lloret,<sup>†</sup> and Miguel Julve<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Departament de Química Inorgànica/Institut de Ciència Molecular, Facultat de Química de la Universitat de València, C/Catedrático José Beltrán 2, 46980-Paterna (València), Spain

<sup>‡</sup>Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte-MG 31270-901, Brazil

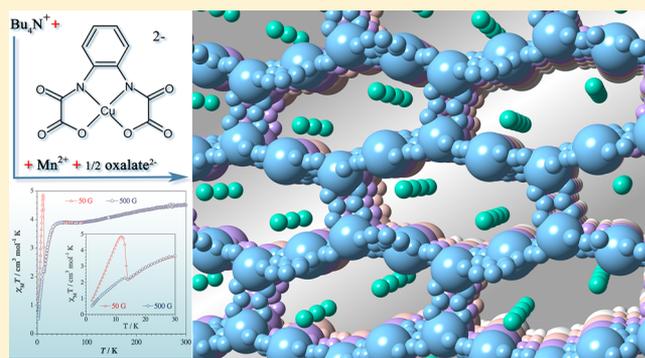
<sup>§</sup>Departamento de Física, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte-MG 31270-901, Brazil

<sup>‡</sup>Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330 Juiz de Fora, Minas Gerais, Brazil

<sup>||</sup>Fundació General de La Universitat de València (FGUV), Universitat de València, 46980 Paterna (València), Spain

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** A new compound of formula (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mn<sub>2</sub>{Cu(opba)}<sub>2</sub>ox] (**1**) [Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> = tetra-*n*-butylammonium cation, H<sub>4</sub>opba = 1,2-phenylenebis(oxamic acid), and H<sub>2</sub>ox = oxalic acid] has been synthesized and magneto-structurally investigated. The reaction of manganese(II) acetate, [Cu(opba)]<sup>2-</sup>, and ox<sup>2-</sup> in dimethyl sulfoxide yielded single crystals of **1**. The structure of **1** consists of heterobimetallic oxamato-bridged Cu<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup> chains which are connected through bis-bidentate oxalate coordinated to the manganese(II) ions to afford anionic heterobimetallic layers of 6<sup>3</sup>-hcb net topology. The layers are interleaved by *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> counterions. Each copper(II) ion in **1** is four-coordinate in a square planar environment defined by two amidate-nitrogen and two carboxylate-oxygen atoms from the two oxamate groups of the opba ligand. The manganese(II) ion is six-coordinate in a somewhat distorted octahedral surrounding that is built by two oxalate-oxygen and four carbonyl-oxygen atoms from two [Cu(opba)]<sup>2-</sup> units. The magnetic properties of **1** in the temperature range 1.9–300 K correspond to those expected for the coexistence of intralayer antiferromagnetic interactions of the type copper(II)–manganese(II) across oxamato and manganese(II)–manganese(II) through oxalato bridges plus a weak spin canting in the very low temperature domain. Simulation of the magnetic data through quantum Monte Carlo methodology reveals the magnitude of the intralayer magnetic interactions [ $J_{\text{CuMn}} = -32.5(3) \text{ cm}^{-1}$ , and  $J_{\text{MnMn}} = -2.7(3) \text{ cm}^{-1}$ ], their values being within the range of those previously observed in lower nuclearity systems.



## INTRODUCTION

The oxamato/oxamidato-based ligands chemistry is a well-known strategy to design and synthesize multimetallic coordination architectures where the programmed self-assembly of functionalized paramagnetic precursors has provided a plethora of *n*D (*n* = 0–3) magnetic materials.<sup>1–3</sup> Several factors make this strategy one of the safest ones aimed at preparing nuclearity-controlled heterometallic multifunctional compounds: (i) the high stability of the oxamidato- and oxamato-containing copper(II) complexes in solution,<sup>4</sup> (ii) the good and predictable coordinating ability of these copper(II) precursors toward fully solvated metal ions or metal complexes

whose coordination sphere is unsaturated,<sup>5–12</sup> (iii) remarkable ability of the oxamato/oxamidato to mediate magnetic interactions between the paramagnetic centers when acting as a bridge,<sup>13</sup> and (iv) the practically limitless possibilities of the precursor functionalization by the insertion of substituents on the amide nitrogen atoms from the oxamidate or oxamate (chirality, porosity, conductivity, and photosensitivity or redox-

Received: April 25, 2013

Revised: June 24, 2013

Accepted: July 5, 2013

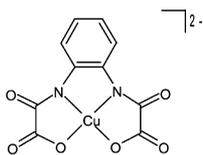
Published: July 15, 2013

sensitivity, for instance) that would allow the chemist to program the preparative work toward the design of multifunctional molecule-based magnetic materials (MMMMs).<sup>14</sup>

With the focus on heterobimetallic one-dimensional compounds, because the pioneering work carried out by Kahn and co-workers demonstrated the feasibility of getting spontaneous magnetization by interchain assembling in the first example of a linear oxamato-bridged manganese(II)–copper(II) ferrimagnetic chain,<sup>15</sup> other oxamato-bridged Cu<sup>II</sup>M<sup>II</sup> (M = Mn and Co) chains with linear, zigzag, or helical structures behaving as almost ideal ferrimagnetic one-dimensional compounds have been identified and magneto-structurally investigated.<sup>5,11a,g,14b,c,16–18</sup> Interestingly, Cu<sup>II</sup>Co<sup>II</sup> ferrimagnetic chains exhibit slow magnetic relaxation at low temperatures, being examples of single chain magnets (SCMs).<sup>14b,c,18</sup> This SCM behavior obeys the large intrachain Ising-type magnetic anisotropy and minimization of the interchain contacts that arise from the combination of an orbitally degenerate octahedral high-spin cobalt(II) ion (<sup>4</sup>T<sub>1</sub> ground term) and a square planar copper(II) complex with bulky substituents on the oxamate-nitrogen.

Previous magneto-structural studies based on the use of the [Cu(opba)]<sup>2-</sup> (opba = 1,2-phenylenebis(oxamate)) (see Scheme 1) as a ligand toward transition and rare earth cations

**Scheme 1. Structural Drawing of the 1,2-Phenylenebis(oxamate)cuprate(II)**



have shown the possibility of designing linear and zigzag chains,<sup>9,11a,16d,17,19</sup> 2-D networks with honeycomb-<sup>11a,c,e,20,21</sup> and ladder-like<sup>22–24</sup> structures, and 3-D motifs with an interlocked structure.<sup>11b,d</sup>

Here, we show for the first time how the partial hydrolysis of the [Cu(opba)]<sup>2-</sup> precursor in the presence of manganese(III) acetate yields the oxalate anion that acts as linker of the oxamato-bridged Mn<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> zigzag chains in the honeycomb-layered compound of formula (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mn<sub>2</sub>{Cu(opba)}<sub>2</sub>ox] (**1**) (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> = tetra-*n*-butylammonium cation, and ox<sup>2-</sup> = oxalate anion). This hydrolytic reaction produces single crystals of **1** whose structure and magnetic properties are the subject of the present work.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** Manganese(III) acetate dihydrate [Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, 97%], manganese(II) acetate tetrahydrate [Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 99%], tetrabutylammonium hydroxide solution [40% in water], and dimethyl sulfoxide [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 99.9%] were purchased from Sigma-Aldrich. Oxalic acid dihydrate [H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 99.5%] were purchased from Cinética Química. The mononuclear copper(II) complex of formula (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)] was prepared according to a previously reported procedure.<sup>11a</sup> The (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>ox salt was synthesized as follows: (Bu<sub>4</sub>N)OH (6.5 cm<sup>3</sup>, 40% solution in water, 10.0 mmol) was poured into an aqueous solution of oxalic acid (630 mg, 5.00 mmol) under continuous stirring for 30 min; the removal of the solvent in a rotator evaporator afforded the desired salt as a yellow oil.

**Synthesis of (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mn<sub>2</sub>{Cu(opba)}<sub>2</sub>ox] (**1**).** Mn-(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (3.35 mg, 0.012 mmol) dissolved in DMSO (2 cm<sup>3</sup>) was added to another DMSO solution (2 cm<sup>3</sup>) of (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)] (50 mg, 0.063 mmol) with stirring at room temperature. A small amount of well-shaped blue crystals were grown on standing for 1 week. They were separated by filtration, washed with a small amount of DMSO, and identified as the bimetallic chain [MnCu(opba)-(DMSO)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>.<sup>11a</sup> The resulting violet mother liquor was allowed to stand at room temperature. X-ray-quality crystals of **1** as violet parallelepipeds were collected after 3 months, with the yield being less than 10%. This compound was obtained in a practically quantitative yield by the reaction of Mn-(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)], and [(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>ox]: an aqueous solution (25 cm<sup>3</sup>) of Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (69 mg, 0.282 mmol) was added to a mixture of (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(opba)] (228 mg, 0.286 mmol) and [(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>ox] (150 mg, 0.262 mmol) in a solution of DMSO (25 cm<sup>3</sup>) under continuous stirring. Compound **1** was separated as a polycrystalline solid on standing after 1 month. The solid was collected by filtration, washed with DMSO, and dried under a vacuum. Its powder X-ray diffraction pattern (Supporting Information Figure Figure S1) matches the simulated one for the single crystal X-ray structure of **1**; this feature unambiguously supports the identical nature of both products. Anal. Calcd for C<sub>54</sub>H<sub>80</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (**1**): C, 49.65; H, 6.17; N, 6.43. Found: C, 49.23; H, 6.40; N, 6.60. Cu:Mn molar ratio (electron probe X-ray microanalysis): 1:1.

**Physical Measurements.** Elemental analyses (C, H, N) were performed with a PerkinElmer 2400 analyzer. A value of 1:1 for the Cu:Mn molar ratio was determined through electron probe X-ray microanalysis by using a Philips XL-30 scanning electron microscope (SEM) from the Central Service for Support to Experimental Research (SCSIE) at the University of València. The thermal study (TG/DTA) of a polycrystalline sample of **1** was carried out on a Shimadzu TG-60 thermal analyzer by using 3.23 mg of product packed in an alumina crucible. The sample was heated at 10 °C min<sup>-1</sup> from room temperature to 800 °C in a dynamic dinitrogen atmosphere (flow rate = 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). The IR spectrum of **1** was recorded on a Bomen Michelson 102 FTIR spectrophotometer using KBr pellets in the range 4000–400 cm<sup>-1</sup> with an average of 128 scans and 4 cm<sup>-1</sup> of spectral resolution. The polycrystalline sample **1** obtained by the direct method was verified by powder X-ray diffraction (PXRD) measurements performed on a Rigaku setup, in  $\theta$ - $2\theta$  geometry using a copper X-ray emission tube. Magnetic susceptibility measurements of **1** as a polycrystalline sample were carried out on a Quantum Design SQUID magnetometer in the temperature range 1.9–300 K under applied dc fields of 3000 G (50 ≤ *T* ≤ 300 K), 500 G (1.9 ≤ *T* ≤ 50 K), and 50 G (*T* ≤ 30 K). The corrections for the diamagnetism of the constituent atoms of **1** were estimated from Pascal's constants<sup>25</sup> as  $-321 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> per Cu<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup> pair. Corrections for the temperature-independent paramagnetism [ $60 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> per Cu<sup>II</sup>] and the sample holder were also applied.

**Computational Details.** Quantum Monte Carlo (QMC) simulations were carried out by using the decoupled cell method (DCM), described elsewhere, in which the probability of a spin flip is calculated from the exact solution of a model that is made up of this spin and the first and second neighbors.<sup>26</sup> The network model was built from the 12 × 6 repetition of a cell with eight (2 × 4) sites by imposing periodic

boundary conditions. In order to avoid freezing of the spin configuration, we have used a low cooling rate according to the following expression:  $T_{i+1} = 0.98T_i$ . The number of Monte Carlo steps per site at each temperature was 50 000, and 10% were used in the thermalization process. The probability of a spin flip of a center was calculated from an exact diagonalization of the energy matrix of a system involving this center and the first and second neighbors. Thus, these systems are constituted by eight and seven sites for the  $S = 5/2$  and  $S = 1/2$  local spin moments. From the spin-flip probabilities and using a metropolis algorithm, a sampling was generated where the states more present are those that have a more important contribution in the partition function. This sampling allowed us to calculate the average magnetization at a given temperature, and the molar magnetic susceptibility was obtained from the fluctuations in the magnetization through eq 1

$$\chi_M T = N\beta^2/k(\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2) \quad (1)$$

where  $\langle \mathbf{M} \rangle$  and  $\langle \mathbf{M} \rangle^2$  are the mean values of the magnetization and its square and  $N$ ,  $\beta$ , and  $k$  have their usual meaning.

The size of the small systems used to calculate the spin-flip probabilities limits the quality of these simulations at low temperature in this approach. Moreover, the simulations in this study only could be applied for  $T/J_{\text{CuMn}} \geq 0.6$ . In order to study magnetic behaviors at lower temperatures, larger systems as a base for spin-flip probabilities or a more powerful method, such as the modified decoupled cell (mDCM), should be used.<sup>27</sup> However, it was not done herein because of the occurrence of a spin-canting phenomenon at low temperatures.

**X-ray Data Collection and Structure Refinement.** X-ray data for a single crystal of **1** with dimensions  $0.31 \times 0.09 \times 0.04$  mm were collected on an Oxford-Diffraction GEMINI diffractometer by using graphite-monochromated Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) at 120(2) K. Accurate unit cell dimensions and orientation matrices were determined by least-squares refinement of the reflections obtained by  $\theta$ - $\chi$  scans. The data were indexed and scaled with the *CrysalisPro* program.<sup>28</sup> Analytical absorption corrections of the diffracted intensities based on a multifaceted crystal model using *CrysalisPro*<sup>28</sup> were applied to **1**. The indexes of the data collection were  $-11 \leq h \leq 10$ ,  $-19 \leq k \leq 19$ , and  $-21 \leq l \leq 21$ . Of the 36 943 measured independent reflections in the  $3.6$ – $66.1^\circ$   $\theta$  range, 5073 were considered independent and observed [ $I \geq 2.0\sigma(I)$ ] and 4034 were reflections. The crystal structure of **1** was solved by direct methods using the *SHELX-97* package.<sup>29</sup> The structure was refined by a full-matrix least-squares technique on  $F^2$  using the *SHELX-97* programs.<sup>29</sup> All non-hydrogen atoms in **1** were refined anisotropically. The hydrogen atoms in the compound were added to the structure in idealized positions and further refined according to the riding model.<sup>30</sup> The final geometric calculations were carried out with *PLATON*,<sup>31</sup> whereas the graphical manipulations were performed with the *DIAMOND*,<sup>32a</sup> *Mercury*,<sup>32b</sup> and *ORTEP*<sup>30</sup> programs. A summary of the crystal data and refinement conditions for **1** is given in Table 1, and selected bond lengths and angles are listed in Table 2.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Synthesis, IR Characterization, and Thermal Study of

**1.** Compound **1** was synthesized using the  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  building block as a ligand toward the  $\text{Mn}^{3+}$  ions in DMSO solution. The partial hydrolysis of the oxamate groups of the

**Table 1.** Summary of the Crystal Data and Refinement Details for **1**

compound	<b>1</b>
formula	$\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{CuMnN}_3\text{O}_8$
crystal size/mm <sup>3</sup>	$0.31 \times 0.09 \times 0.04$
fw	653.1
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	9.7093 (8)
$b/\text{\AA}$	16.5851 (17)
$c/\text{\AA}$	18.1758 (15)
$\beta/\text{deg}$	90.500 (7)
$V/\text{\AA}^3$	2926.7 (5)
$Z$	4
$\lambda/\text{\AA}$	1.5418
$\rho/\text{mg m}^{-3}$	1.482
$T/\text{K}$	120(2)
$\lambda(\text{Cu } K\alpha)/\text{mm}^{-1}$	4.84
no. of parameters	365
goodness-of-fit on $F^2$	1.04
$R^a$ , $wR^b$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.046, 0.120
$R^a$ , $wR^b$ (all data)	0.0639, 0.1197
largest diffraction peak and hole/e $\text{\AA}^{-3}$	1.56, $-0.40$

$$^a R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|. \quad ^b wR = [\sum (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2}.$$

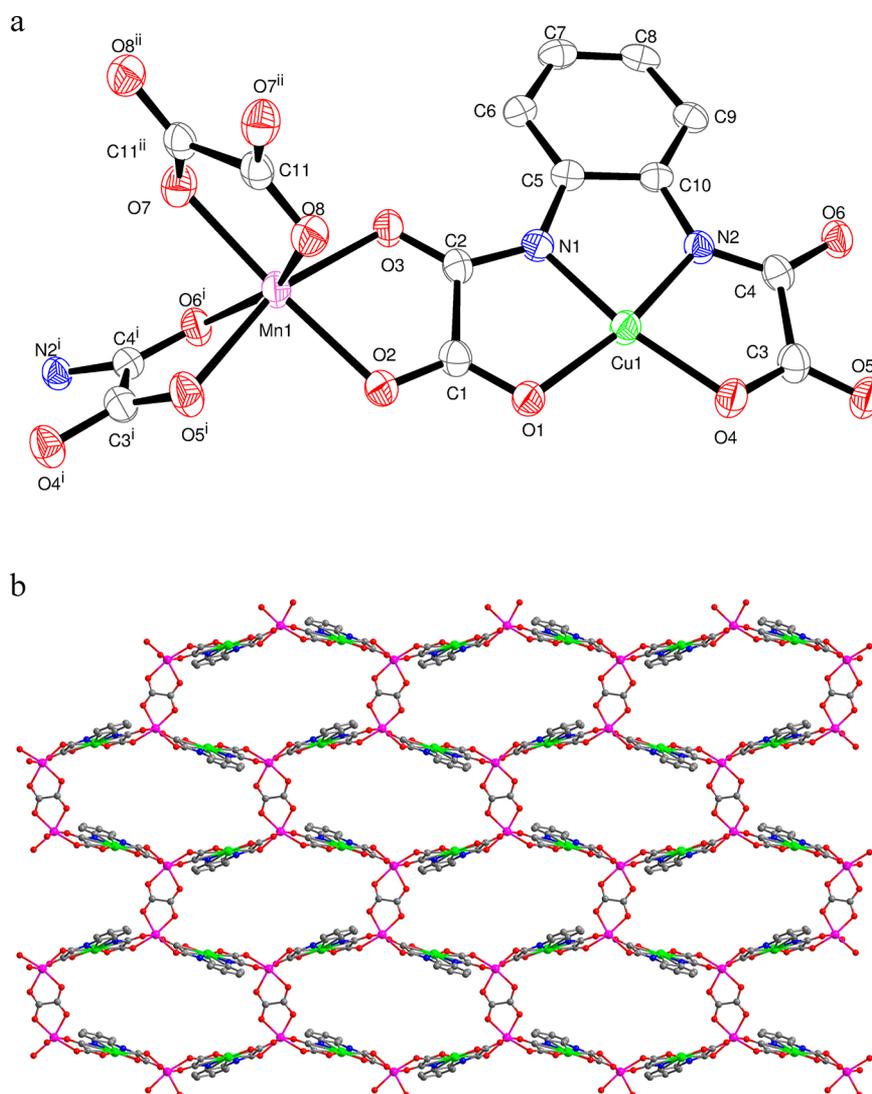
**Table 2.** Selected Bond Distances ( $\text{\AA}$ ) and Angles ( $\text{deg}$ ) for **1**<sup>a</sup>

Cu1—N2	1.915 (3)	Mn1—O2	2.184 (2)
Cu1—N1	1.917 (3)	Mn1—O3	2.193 (2)
Cu1—O4	1.942 (2)	Mn1—O5 <sup>i</sup>	2.195 (2)
Cu1—O1	1.960 (2)	Mn1—O6 <sup>i</sup>	2.211 (2)
Mn1—O7	2.152 (2)	O6—Mn1 <sup>ii</sup>	2.211 (2)
Mn1—O8	2.183 (3)	O5—Mn1 <sup>ii</sup>	2.195 (2)
N2—Cu1—N1	83.92 (11)	O2—Mn1—O3	76.71 (8)
N2—Cu1—O4	85.39 (10)	O7—Mn1—O5 <sup>i</sup>	93.48 (9)
N1—Cu1—O4	169.29 (11)	O8—Mn1—O5 <sup>i</sup>	91.96 (9)
N2—Cu1—O1	168.84 (11)	O2—Mn1—O5 <sup>i</sup>	84.90 (9)
N1—Cu1—O1	85.12 (10)	O3—Mn1—O5 <sup>i</sup>	160.80 (10)
O4—Cu1—O1	105.53 (10)	O7—Mn1—O6 <sup>i</sup>	84.86 (9)
O7—Mn1—O8	76.96 (9)	O8—Mn1—O6 <sup>i</sup>	157.93 (9)
O7—Mn1—O2	166.25 (9)	O2—Mn1—O6 <sup>i</sup>	107.93 (9)
O8—Mn1—O2	89.43 (9)	O3—Mn1—O6 <sup>i</sup>	103.69 (9)
O7—Mn1—O3	105.69 (9)	O5 <sup>i</sup> —Mn1—O6 <sup>i</sup>	76.58 (9)
O8—Mn1—O3	93.32 (9)		

<sup>a</sup>Symmetry codes: (i)  $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$ . (ii)  $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$ .

opba ligand affording the oxalate dianion, together with the reduction of  $\text{Mn}^{\text{III}}$  to  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , accounts for the formation of single crystals of **1**. This hydrolytic reaction of the oxamate (or the related oxamidate) to yield oxalate has been observed by different authors in previous magneto-structural studies either under ambient<sup>4,13a,33</sup> or hydrothermal conditions.<sup>34</sup> This hydrolytic process provided X-ray quality crystals of **1** in a very low yield. Here, once the formula of this compound was established by single crystal X-ray diffraction, we prepared it in a practically quantitative yield by the reaction of stoichiometric amounts of  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , and  $(\text{NBu}_4)_2\text{ox}$  in a water/DMSO (1:1 v/v) mixture as solvent.

Apart from the absorptions at 2957, 2918, and 2870  $\text{cm}^{-1}$  that are due to the C—H stretching of the tetra-*n*-butylammonium cation, the most prominent peaks in the IR



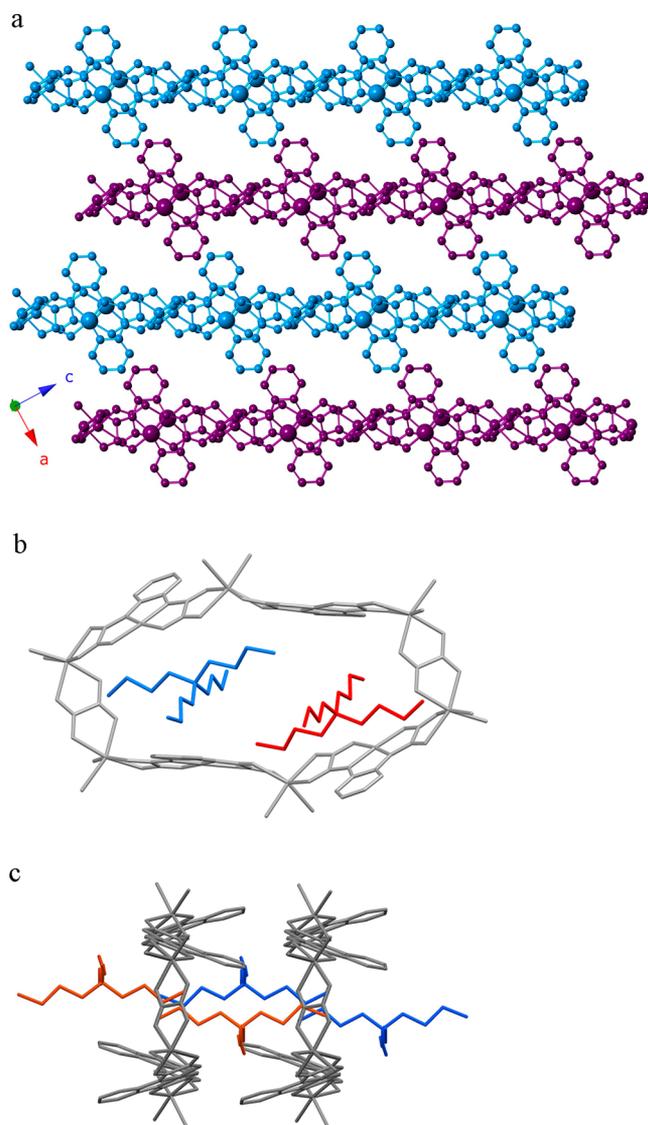
**Figure 1.** (a) View of the crystal structure depicting the metal surroundings in compound **1** with the numbering of the non-hydrogen. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level, and the hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) View of a fragment of the  $[\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{ox}]_n^{2n-}$  anionic layer extending in the plane (101).

spectrum of **1** are those concerning the presence of the oxalate and opba ligands. The set of the absorptions attributed to the oxalate [ $1682\text{s}$ h and  $1662\text{s}$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ ),  $1355\text{m}$  and  $1312\text{w}$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$ ), and  $794\text{m}$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{OCO})$ )] supports its presence in a bis-bidentate coordination mode.<sup>35</sup> Finally, the strong absorption at  $1603$   $\text{cm}^{-1}$  and shoulder at  $1623$   $\text{cm}^{-1}$ , which are assigned to the  $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$  of the oxamate in **1**, indicate a bis-bidentate coordination mode of the 1,2-phenylenebis(oxamato)cuprate(II) in **1** in comparison with the uncoordinated carbonyl groups in the mononuclear  $(\text{NBU}_4)_2[\text{Cu}(\text{opba})]$  salt (three strong peaks at  $1676$ ,  $1648$ , and  $1614$   $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>36</sup>

The thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) data for **1** are given in the Supporting Information (Figure S2). The TGA curve of **1** under  $\text{N}_2$  shows a first mass loss in the temperature range  $21$ – $364$   $^\circ\text{C}$  that has been attributed to the removal of one tetra-*n*-butylammonium cation, half a mole of oxalate, and the phenyl ring of the opba ligand due its partial decomposition [per  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$  pair], corresponding to the mass losses of 37.05, 6.73, and 11.63%, respectively (Found: 56.14%. Calcd: 55.41%). Only one endothermic peak is observed in the DTA curve at  $364$   $^\circ\text{C}$ , which is tentatively

attributed to the thermal decomposition of the oxamate group. Its decomposition continues in the second mass loss in the temperature range  $364$ – $750$   $^\circ\text{C}$  (Found: 20.92%. Theoretical value for  $\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_4$ : 21.44%) with a final residue of ca. 22.94%, which essentially contains equimolar amounts of MnO and CuO (Calcd: 23.15%).

**Description of the Structure of 1.** The crystal structure of **1** consists of an anionic two-dimensional network of formula  $[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{ox}]_n^{2n-}$  and tetra-*n*-butylammonium cations (Figure 1). The structure can be viewed as heterobimetallic zigzag chains of  $[\text{MnCu}(\text{opba})]$  bridged by bis-bidentate oxalate groups leading to a  $6^3$ -hcb net topology that is based on fused  $\text{Mn}_6\text{Cu}_4$  decagon rings. These decagon motifs within each layer are elongated along the crystallographic *a* axis. The dimensions of each ring are  $20 \times 11$  Å, defined as the distances between directly opposing manganese atoms of each cycle. The crystal packing can be described as an extended parallel array of anionic layers exhibiting the ABABA trend that are interleaved by the bulky  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$  cations (Figure 2). The stacking direction is not coincident with any of the crystallographic axes (Figure 2a). In Figure 2b, we can see that two tetra-*n*-butylammonium



**Figure 2.** (a) View of the ABAB arrangement of the anionic layers in **1**. (b) Top and (c) side views of a Mn<sub>6</sub>Cu<sub>4</sub> decagon unit of **1** showing the location of the tetra-*n*-butylammonium cations.

cations are pointing through a Mn<sub>6</sub>Cu<sub>4</sub> decagon unit of **1**, and Figure 2c reveals the partial penetration of an *n*-butyl group of the cation (two carbon atoms) into the anionic layer.

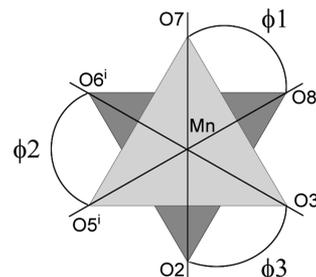
The shortest interlayer metal–metal (Mn(1)⋯Cu(1)<sup>i</sup>) separation is 9.270(1) Å, a value which is much greater than those of the intralayer metal–metal distances [5.389(1), 5.314(1), 5.629(1), and 5.314(1) Å for Cu(1)⋯Mn(1), Mn(1)⋯Cu(1)<sup>ii</sup>, Mn(1)⋯Mn(1)<sup>iii</sup>, and Cu(1)⋯Mn(1)<sup>iv</sup>, respectively; symmetry code: (i) =  $-1+x, y, z$ ; (ii) =  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ ; (iii) =  $-x+3, -y+1, -z$ ; (iv) =  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ ]. The values of the Cu(1)⋯Mn(1)⋯Mn(1)<sup>iii</sup>, Cu(1)⋯Mn(1)⋯Cu(1)<sup>ii</sup>, Mn(1)⋯Cu(1)⋯Mn(1)<sup>ii</sup>, and Cu(1)<sup>iii</sup>⋯Mn(1)⋯Mn(1)<sup>iii</sup> angles within each ring are 113.44(1), 147.46(1), 166.80(1), and 96.55(1)°, respectively.

Each Cu<sup>II</sup> ion is four-coordinate in distorted CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> square planar geometry (Figure 1) with values of the Cu–O [1.960(2) and 1.942(2) Å] and Cu–N [1.917(3) and 1.915(3) Å] bond lengths that agree with those previously reported for other compounds containing the [Cu(opba)]<sup>2-</sup> unit.<sup>9,11a,b,12e,16d</sup> The copper atom is shifted by only 0.0259(14) Å from the

N(1)N(2)O(1)O(4) mean basal plane. The fact that the [Cu(opba)]<sup>2-</sup> unit acts as a bis-bidentate ligand toward two Mn<sup>II</sup> ions causes a geometrical constraint in the fused three five-member chelate rings, which is evidenced by the opening of the less-constrained O(1)–Cu(1)–O(4) angle [105.53(10)°] with respect to the reduced bite values subtended at the copper(II) ion by the chelating opba [82.92(11), 85.12(10), and 85.39(10)° for N(1)–Cu(1)–N(2), N(1)–Cu(1)–O(1), and N(2)–Cu(1)–N(4), respectively].

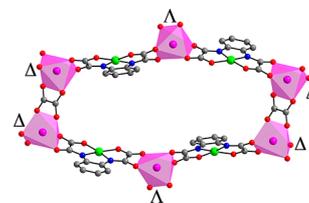
The Mn<sup>II</sup> ion is in a distorted six-coordinate MnO<sub>6</sub> environment that is built by four oxamate-oxygen atoms from two [Cu(opba)]<sup>2-</sup> units and two oxalate-oxygen atoms. The reduced values of the bite angle of the oxamate [76.71(8) and 76.58(9)° for O(2)–Mn(1)–O(3) and O(5)<sup>i</sup>–Mn(1)–O(6)<sup>i</sup>, respectively] and oxalate [76.96(9)° for O(7)–Mn(1)–O(8)] are the main factors accounting for this distortion. The values of the Mn–O bond distances vary in the narrow range 2.152(2)–2.211(2) Å, and they are in agreement with those observed in previous structures concerning opba-(oxamate-*k*<sup>2</sup>O,*O'*)manganese(II) units<sup>9,11a,b,16d</sup> and oxalate-bridged dimanganese(II) compounds.<sup>37</sup> The degree of twist at the tris-chelated Mn(1) atom calculated as the average value of  $\phi_1$  (47.0°),  $\phi_2$  (35.0°), and  $\phi_3$  (44.6°) (Scheme 2) is 42.2° ( $\phi = 0$

**Scheme 2.** Twisting of the Tris-Chelating Manganese(II) Environment



and 60° for an ideal trigonal prism and octahedron, respectively). This distortion of the octahedral ( $O_h$ ) metal environment toward trigonal prismatic ( $D_{3h}$ ), a so-called Bailar twist,<sup>38</sup> is explained by the small values of the bite angles from the chelating oxamate/oxalate groups. In such surroundings, the manganese(II) ion occupies a chiral site, but each ring in the structure shows a perfect alternance of  $\Delta$  and  $\Lambda$  chiral sites, as shown in Figure 3. As these sites are not strictly related by a mirror plane, it would not be correct to refer to it as a racemic composition.

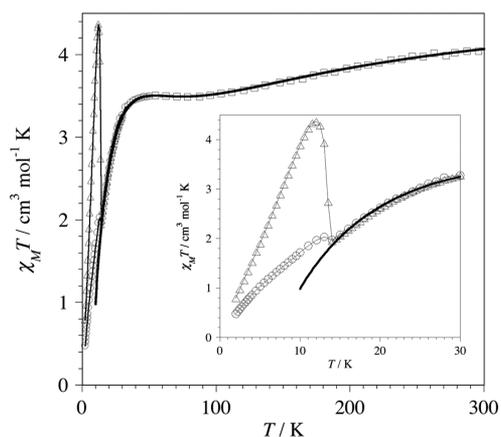
The oxalate ligand is planar; the value of its carbon–carbon bond length [1.566(6) Å for C(11)–C(11)<sup>iii</sup>] and O(7)–C(11)–O(8) bond angles [126.3(3)°] agree with those expected for a single C–C bond and  $sp^2$  hybridization,



**Figure 3.** Representation of a Mn<sub>6</sub>Cu<sub>4</sub> decagon cycle from **1** showing the alternating  $\Delta$  and  $\Lambda$  enantiomeric forms of the tris-chelated manganese(II) ion.

respectively. The values of the dihedral angles between the oxalate [C(11)O(7)O(8)C(11)<sup>iii</sup>O(7)<sup>iii</sup>O(8)<sup>iii</sup>] set of atoms] and the mean planes of the two oxamate groups [O(11)C(1)-O(2)C(2)N(1)O(3)N(2)C(4)O(6)C(3)O(4)O(5) and O(11)<sup>ii</sup>C(1)<sup>ii</sup>O(2)<sup>ii</sup>C(2)<sup>ii</sup>N(1)<sup>ii</sup>O(3)<sup>ii</sup>N(2)<sup>ii</sup>C(4)<sup>ii</sup>O(6)<sup>ii</sup>C(3)<sup>ii</sup>O(4)<sup>ii</sup>O(5)<sup>ii</sup>] around the Mn(1) are 72.46(9) and 88.28 (9)°, respectively, whereas that between the two oxamate mean planes is 45.93(3)°. The manganese(II) ion belongs to the plane of the oxalate ligand, but it is shifted by 0.034(4) and 0.280(2) Å from the O(1)O(2)O(3)N(1)C(1)C(2) and O(4)O(5)O(6)N(2)C(3)C(4) mean planes. The phenylene ring of the opba<sup>4-</sup> ligand is planar, and it is practically coplanar with the equatorial plane defined by the N(1)N(2)O(1)O(4) set of atoms. The C(1)–C(2) and C(3)–C(4) bond distances of the oxamate fragments are 1.558(5) and 1.549(5) Å, respectively, values which agree with those expected for a single C–C bond. The tetra-*n*-butylammonium cations adopt the usual tetrahedral shape, and they are located between the anionic layers with two butyl substituents pointing toward the decagon holes of two neighboring layers, and the other two butyl arms are parallel to the layers [Figure 2 Parts b and c]. This partial occupation of the holes of the decagon cycles by the countercations in **1** accounts for the lack of guest solvent molecules in the structure. Finally, it is interesting to point out that the NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> cation has been used as a templating agent for the preparation of two-dimensional oxalate-bridged bimetallic anionic networks.<sup>39</sup>

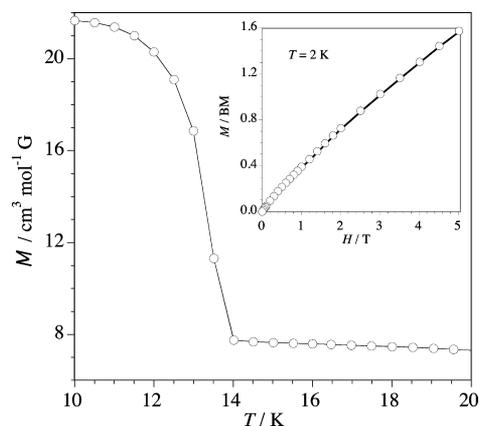
**Magnetic Properties of 1.** The magnetic properties of **1** in the form of  $\chi_M T$  vs  $T$  plot ( $\chi_M$  is the magnetic susceptibility per Cu<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup> unit) are shown in Figure 4.  $\chi_M T$  at 300 K is equal to



**Figure 4.** Thermal dependence of  $\chi_M T$  for **1** under applied dc fields of 3000 G ( $\square$ ), 500 G ( $\circ$ ), and 50 G ( $\triangle$ ). The broad solid line is the best-fit curve (see text), whereas the thinner line is only an eye-guide. The inset shows more detail in the low temperature region.

$4.03 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , a value which is somewhat below the calculated one for the sum of a square planar copper(II) ion and a octahedral high-spin manganese(II) ion ( $\chi_M T = 4.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  with  $g_{\text{Mn}} = g_{\text{Cu}} = 2.0$ ). Upon cooling,  $\chi_M T$  continuously decreases to attain a plateau of  $3.50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  in the temperature range 80–45 K, and then it sharply decreases to attain a minimum of  $1.97 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  at 14.0 K, which is followed by an abrupt increase at lower temperatures. This increase is field dependent as shown in the inset of Figure 4. Two conclusions can be extracted from these features: (i) the presence of important antiferromagnetic interactions between the paramagnetic centers supported by the fact that the values

of  $\chi_M T$  at the plateau and at the minimum are well below that of a magnetically isolated manganese(II) ion and (ii) the occurrence of spin canting which is responsible for the increase of  $\chi_M T$  at very low temperatures the value of the magnetic ordering being at  $T_c$  ca. 14 K, as seen in the field cooled (FC) magnetization curve (see Figure 5).



**Figure 5.** Thermal dependence of the field-cooled magnetization under an applied dc field of 50 G. The inset shows the magnetization versus  $H$  plot for **1** at 2.0 K.

Concerning the first conclusion, there are two intralayer exchange pathways in **1** that correspond to the oxamate-bridged Cu<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup> and oxalato-bridged Mn<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup> motifs. When the previous magneto-structural investigations on these two motifs are considered, the first one is much more efficient as mediator of magnetic interactions than the second one; the values of  $-J_{\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}}$  through the oxamate vary in the range  $25.2\text{--}35.2 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>11a,14c,16c,17,18c</sup> whereas those of  $-J_{\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}}$  across the bis-bidentate oxalato cover the range  $1.7\text{--}3.0 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>37</sup> Therefore, the decrease of the  $\chi_M T$  product in the high temperature domain of Figure 4 obeys the oxamate pathway, whereas the subsequent plateau of  $\chi_M T$  would be caused by the compensation between the expected increase of  $\chi_M T$  after attaining the minimum, which is characteristic for any ferrimagnetic Cu<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup> chain,<sup>11a,16c,17</sup> and the decrease of  $\chi_M T$  is due to the interchain Mn<sup>II</sup>–( $\mu$ -oxalato)–Mn<sup>II</sup> pathway. This last one can lead to the cancellation of the spins between the ferrimagnetic chains and then to a vanishing  $\chi_M T$  at low temperatures. There is no theoretical model to analyze the magnetic data of **1**. However, its magnetic data from room temperature to 16 K were successfully reproduced through quantum Monte Carlo (QMC) simulations by using the manganese(II)–copper(II)  $6^3\text{-hcb}$  two-dimensional structural model. The best-fit data are  $g_{\text{Mn}} = 2.000(3)$ ,  $g_{\text{Cu}} = 2.018(3)$ ,  $J_{\text{CuMn}} = -32.5(3) \text{ cm}^{-1}$ , and  $J_{\text{MnMn}} = -2.7(3) \text{ cm}^{-1}$ . The agreement factor, defined as  $F = \sum [(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calc}}]^2 / \sum [(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2$ , was  $1.3 \times 10^{-5}$ . The values of the magnetic coupling obtained compare well with those already reported for these exchange pathways in other, simpler compounds, a feature that strongly supports the validity of the computational methodology that we have used to analyze the magnetic data of **1**.

As far as the spin canting in **1** is concerned, the lack of hysteresis loop in the magnetization vs  $H$  plot at 2.0 K (see inset of Figure 5) may be due to a small hysteresis, in agreement with the very weak value of the remnant magnetization,  $M_r$  ca.  $0.004 \mu_B$ . The roughly estimated value

of the canting angle ( $\alpha$ ) through the expression  $\sin \alpha = M_r/gM_S$  with  $g = 2$  and  $M_S = 2$  is ca.  $0.001^\circ$ . This very weak spin canting in **1** is in agreement with the quasi-isotropic character of the interacting copper(II) and manganese(II) ions, a phenomenon that most commonly occurs in magnetic systems with anisotropic transition metal ions.<sup>40–42</sup> When the anisotropy of the local spins is very low, as in the case of Fe(III) for instance, the spin canting has its origin in the antisymmetric exchange.<sup>43,44</sup> However, ions with magnetic moments in a unit cell cannot be related by a center of symmetry if canting is to occur through this mechanism. Given that compound **1** crystallizes in a centrosymmetric space group, the canting observed is in conflict with the antisymmetric exchange. A small structural distortion (phase transition) at very low temperatures in **1** could break its inversion center, making possible the occurrence of the canting observed below  $T_c$ .

## CONCLUDING REMARKS

In conclusion, we have prepared a new spin-canted heterobimetallic 2-D network of formula  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})_2\text{ox}\}]$  (**1**), representing a unique example of a layered system containing copper(II) and manganese(II) ions bridged by oxamate and oxalate groups. It is worth noting that it is the first time that single-crystal X-ray structure determination has been accomplished for the two-dimensional oxamato-based magnets of general formula  $(\text{cation})_2[\text{M}_2\{\text{Cu}(\text{opba})_2\}]$ . Compound **1** can also become the first example of a new family of layered heterobimetallic compounds that can be prepared taking advantage of the templating effect of the tetralkylammonium derivatives. Finally, the intralayer antiferromagnetic interactions in the complex spin topology of **1** were evaluated through the analysis of the magnetic susceptibility data by the use of the QMC methodology.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

PXRD data (Figure S1) and thermal behavior (Figure S2) of **1**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. CCDC 923163 contains the X-ray crystallographic data of **1** in a CIF file.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: H.O.S, [stumpf@ufmg.br](mailto:stumpf@ufmg.br); M.J., [miguel.julve@uv.es](mailto:miguel.julve@uv.es).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), and the Ministerio Español de Ciencia e Innovación (Projects CTQ2010-15364, MAT2010-19681, and HB2012-0290). H.O.S. acknowledges the University of Valencia for a Visiting Professorship.

## REFERENCES

- (1) (a) Kahn, O. *Struct. Bonding (Berlin, Ger.)* **1987**, *68*, 89. (b) Kahn, O. *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 179.
- (2) Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.* **2008**, 2780.
- (3) 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. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2281.
- (4) Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Journaux, Y. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 1069.
- (5) (a) van Koningsbruggen, P. J.; Kahn, O.; Nakatani, K.; Pei, Y.; Renard, J. P.; Drillon, M.; Legoll, P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3325. (b) Kahn, O.; Stumpf, H.; Pei, Y.; Sletten, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 231. (c) Gulbrandsen, A.; Sletten, J.; Nakatani, K.; Pei, Y.; Kahn, O. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 271. (d) Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz, R.; Nakatani, K.; Kahn, O.; Sletten, J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 27.
- (6) (a) Tercero, J.; Díaz, C.; Salah El Fallah, M.; Mahía, J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3077. (b) Tercero, J.; Díaz, C.; Ribas, J.; Mahía, J.; Maestro, M.; Solans, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2040. (c) Tercero, J.; Díaz, C.; Ribas, J.; Mahía, J.; Maestro, M. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5373. (d) Tercero, J.; Díaz, C.; Ribas, J.; Maestro, M.; Mahía, J.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3366.
- (7) Benelli, C.; Fabretti, A. C.; Giusti, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 409.
- (8) Zhang, L.; Wang, S. B.; Yang, G. M.; Tang, J. K.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Yan, S. P.; Cheng, P. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1462.
- (9) Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Chavan, S. A.; Yakhmi, J. V. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *326*, 106.
- (10) (a) Rüffer, T.; Bräuer, B.; Powell, A. K.; Hewitt, I.; Salvan, G. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3475. (b) Rüffer, T.; Bräuer, B.; Meva, F. E.; Walfort, B.; Salvan, G.; Powell, A. K.; Hewitt, I. J.; Sorace, L.; Caneschi, A. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3777. (c) Rüffer, T.; Bräuer, B.; Meva, F. E.; Sorace, L. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 563.
- (11) (a) Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6738. (b) Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, *261*, 447. (c) Vaz, M. G. F.; Pedroso, E. F.; Speziali, N. L.; Novak, M. A.; Alcântara, A. F. C.; Stumpf, H. O. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *326*, 65. (d) Cador, O.; Vaz, M. G. F.; Stumpf, H. O.; Mathonière, C. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *234*, 6. (e) Vaz, M. G. F.; Knobel, M.; Speziali, N. L.; Moreira, A. M.; Alcântara, A. F. C.; Stumpf, H. O. *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 183. (f) Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Stumpf, H. O.; Novak, M. A.; Ricard, L.; Ruiz-García, R.; Rivière, E.; Journaux, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 956. (g) Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Doriguetto, A. C.; Ellena, J. A.; Boubekeur, K.; Filali, Y.; Journaux, Y.; Novak, M. A.; Stumpf, H. O. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 746.
- (12) (a) Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Filali, Y.; Chamoreau, L. M.; Journaux, Y. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4504. (b) Pardo, E.; Cangussu, D.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Pasán, J.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4661. (c) Dul, M. C.; Ottenwaelder, X.; Pardo, E.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Chamoreau, L. M.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5244. (d) Ferrando-Soria, J.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Journaux, Y.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8694. (e) Simões, T. R. G.; Mambri, R. V.; Reis, D. O.; Marinho, M. V.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Ferrando-Soria, J.; Déniz, M.; Ruiz-Pérez, C.; Cangussu, D.; Stumpf, H. O.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5778.
- (13) (a) Verdager, M.; Kahn, O.; Julve, M.; Gleizes, A. *Nouv. J. Chim.* **1985**, *9*, 325. (b) Cano, J.; Ruiz, E.; Alemany, P.; Lloret, F.; Alvarez, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1669.
- (14) (a) Pardo, E.; Carrasco, R.; Ruiz-García, R.; Julve, M.; Lloret, F.; Muñoz, M. C.; Journaux, Y.; Ruiz, E.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 576. (b) Pardo, E.; Train, C.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Delgado, F. S.; Ruiz-García, R.; Lloret, F.; Paulsen, C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2322. (c) Ferrando-Soria, J.; Cangussu, D.; Eslava, M.; Journaux, Y.; Lescouëzec, R.; Julve, M.; Lloret, F.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Lhotel, E.; Paulsen, C.; Pardo, E. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 12482. (d) 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. *Chem.—Eur. J.* **2012**, *18*, 1608. (e) Ferrando-Soria, J.; Serra-Crespo, P.; Lange, M.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Julve, M.; Cano, J.; Lloret, F.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Journaux, Y.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15301. (f) 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. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5625.
- (15) Pei, Y.; Verdaguier, M.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7428.
- (16) (a) Pei, Y.; Verdaguier, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 138. (b) Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P.; Georges, R.; Gianduzzo, J. C.; Curély, J.; Xu, Q. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 47. (c) Nakatani, K.; Bergerat, P.; Codjovi, E.; Mathonière, C.; Pei, Y.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3977. (d) Sumpf, H. O.; Pei, Y.; Ouahab, L.; Le Berre, F.; Codjovi, E.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5687. (e) Larionova, J.; Chavan, S. A.; Yakhmi, J. V.; Frøystein, A. G.; Sletten, J.; Sourisseau, C.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6374.
- (17) Pereira, C. L. M.; Dorigueto, A.; Konzen, C. C.; Meira-Belo, L. C.; Leitao, U. A.; Fernandes, N. G.; Mascarenhas, Y. P.; Ellena, J.; Brandl, A. L.; Knobel, M.; Stumpf, H. O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 5018.
- (18) (a) Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M.; Journaux, Y.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Muñoz, M. C. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1597. (b) Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M.; Journaux, Y.; Novak, M. A.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C. *Chem.—Eur. J.* **2007**, *13*, 2054. (c) Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Journaux, Y.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 2176.
- (19) Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Nunes, W. C.; Julve, M.; Journaux, Y.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5685.
- (20) (a) Cadot, O.; Price, D.; Larionova, J.; Mathonière, C.; Kahn, O.; Yakhmi, J. V. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1263. (b) Dias, M. C.; Knobel, M.; Stumpf, H. O. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *226*, 1961.
- (21) Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Kahn, M. L.; Kahn, O.; Oushoorn, R. L.; Boubekeur, K. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 176.
- (22) Oushoorn, R. L.; Boubekeur, K.; Batail, P.; Guillou, O.; Kahn, O. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, 133, 77.
- (23) Kahn, M. L.; Mathonière, C.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3692.
- (24) Kerbellec, N.; Mahé, N.; Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Cadot, O.; Roisnel, T.; Oushoorn, R. L. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3246.
- (25) Earnshaw, A. *Introduction to Magnetochemistry*; Academic Press: London, 1968.
- (26) Homma, S.; Matuda, H.; Ogita, N. *Prog. Theor. Phys.* **1986**, *75*, 1058.
- (27) Miyazawa, S.; Miyashita, S.; Makivic, M. S.; Homma, M. S. *Prog. Theor. Phys.* **1993**, *89*, 1167.
- (28) *Crysalis PRO*; Agilent Technologies UK Ltd.: Yarnton, England, 2011.
- (29) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- (30) Johnson, C. K. In *Crystallographic Computing*; Ahmed, F. R., Ed.; Munksgaard: Copenhagen, Denmark, 1970; p 207–219.
- (31) Platon: Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **2009**, *D65*, 148.
- (32) (a) Brandenburg, K.; Putz, H. *DIAMOND 2.1d*; Crystal Impact: Bonn, Germany, 2000. (b) Macrae, F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van der Streek, J. J. *Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453.
- (33) (a) Soto, L.; García, J.; Escrivá, E.; Legros, J. P.; Tuchagues, J. P.; Dahan, F.; Fuertes, A. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3378. (b) Dey, S.; Sarkar, S.; Mukherjee, T.; Mondal, B.; Zangrando, E.; Sutter, J. P.; Chattopadhyay, P. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *376*, 129. (c) Vilela, R. S.; Oliveira, T. L.; Martins, F. T.; Ellena, J. A.; Lloret, F.; Julve, M.; Cangussu, D. C. R. *Chim.* **2012**, *15*, 856.
- (34) (a) Oxamide can be converted to ammonium oxalate and oxalic acid by heating it for long periods with water; the best results are obtained under pressure. See: Riemenschneider, W.; Tanifuji, M. *Oxalic Acid*. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2000. (b) Du, M.; Zhang, Z.-H.; Li, C.-P.; Ribas-Ariño, J.; Aliaga-Alcalde, N.; Ribas, J. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6850.
- (35) De Munno, G.; Armentano, D.; Julve, M.; Lescouëzec, R.; Faus, J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2234.
- (36) Cangussu, D.; Nunes, W. C.; Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Mazali, I. O.; Knobel, M.; Alves, O. L.; Stumpf, H. O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3802.
- (37) (a) De Munno, G.; Ruiz, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Sessoli, R.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 408. (b) Glerup, J.; Goodson, P. A.; Hodgson, D. J.; Michelsen, K. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6255. (c) Marinescu, G.; Andruh, M.; Lescouëzec, R.; Muñoz, M. C.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 527. (d) García-Couceiro, U.; Olea, D.; Castillo, O.; Luque, A.; Román, P.; De Pablo, P. J.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8343. (e) Fuller, A. L.; Watkins, R. W.; Dunbar, K. R.; Prosvirin, A. V.; Arif, A. M.; Berreau, L. M. *Dalton Trans.* **2005**, 1891. (f) García-Terán, J. P.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; Beobide, G.; Román, P. *Dalton Trans.* **2006**, 902. (g) García-Couceiro, U.; Castillo, O.; Cepeda, J.; Luque, A.; Pérez-Yáñez, S.; Román, P. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 4212. (h) Keene, T. D.; Zimmermann, I.; Neels, A.; Sereda, O.; Hauser, J.; Bonin, M.; Hursthouse, M. B.; Price, D. J.; Decurtins, S. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4937.
- (38) Alvarez, S.; Avnir, D.; Lluell, M.; Pinskyce, M. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996.
- (39) (a) Atomyan, L. O.; Shilov, G. V.; Lyubovskaya, R. N.; Zhilyaeva, E. I.; Ovanesyan, N. S.; Pirumova, S. I.; Gusakovskaya, I. G.; Morozov, Y. G. *JETP Lett.* **1993**, *58*, 766. (b) Carling, S. G.; Mathonière, C.; Day, P.; Abdul Malik, K. M.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1839. (c) Pellaux, R.; Schmalte, H. W.; Huber, R.; Fischer, P.; Hauss, T.; Ouladidaf, B.; Decurtins, S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2301. (d) Rochon, F. D.; Massarweh, G. *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 2059. (e) Andrés, R.; Gruselle, M.; Malézieux, B.; Verdaguier, M.; Vaissermann, J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4637.
- (40) (a) Chiozzzone, R.; González, R.; Kremer, C.; Cerdá, M. F.; Armentano, D.; De Munno, G.; Martínez-Lillo, J.; Faus, J. *Dalton Trans.* **2007**, 653. (b) González, R.; Barboza, N.; Chiozzzone, R.; Kremer, C.; Armentano, D.; De Munno, G.; Faus, J. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2715. (c) Martínez-Lillo, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 92. (d) González, R.; Acosta, A.; Chiozzzone, R.; Kremer, C.; Armentano, D.; De Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Faus, J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5737. (e) Mousavi, M.; Béreau, V.; Duhayon, C.; Sutter, J. P. C. R. *Chim.* **2012**, *15*, 924. (f) Martínez-Lillo, J.; Armentano, D.; De Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Faus, J. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 1687.
- (41) (a) Huang, Y. G.; Yuan, D. Q.; Pan, L.; Jiang, F. L.; Wu, M. Y.; Zhang, X. D.; Wei, W.; Gao, Q.; Lee, J. Y.; Li, J.; Hong, M. C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9609. (b) Marino, N.; Mastropietro, T. F.; Armentano, D.; De Munno, G.; Doyle, R. P.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.* **2008**, 5152. (c) Rodríguez-Diéguez, A.; Seco, J. M.; Colacio, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 203.
- (42) Bernot, K.; Luzon, J.; Sessoli, R.; Vindigni, A.; Thion, J.; Richeter, S.; Leclercq, D.; Larionova, J.; van der Lee, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1619.
- (43) (a) Dzyaloshinsky, I. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *4*, 241. (b) Moriya, T. *Phys. Rev.* **1960**, *117*, 635.
- (44) (a) Armentano, D.; De Munno, G.; Lloret, F.; Palii, A. V.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2007. (b) Armentano, D.; De Munno, G.; Mastropietro, T. F.; Proserpio, D. M.; Julve, M.; Lloret, F. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5177. (c) Armentano, D.; De Munno, G.; Mastropietro, T. F.; Julve, M.; Lloret, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1160. (d) Armentano, D.; Mastropietro, T. F.; De Munno, G.; Rossi, P.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3772. (e) Armentano, D.; Mastropietro, T. F.; De Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10778.

## Solvent-driven dimensionality control in molecular systems containing Cu<sup>II</sup>, 2,2'-bipyridine and an oxamato-based ligand†

Cite this: *CrystEngComm*, 2013, 15, 10165

Received 4th September 2013,  
Accepted 9th October 2013

DOI: 10.1039/c3ce41783b

www.rsc.org/crystengcomm

Tatiana R. G. Simões,<sup>a</sup> Wallace D. do Pim,<sup>a</sup> Ingrid F. Silva,<sup>a</sup> Willian X. C. Oliveira,<sup>a</sup> Carlos B. Pinheiro,<sup>b</sup> Cynthia L. M. Pereira,<sup>a</sup> Francesc Lloret,<sup>c</sup> Miguel Julve<sup>c</sup> and Humberto O. Stumpf<sup>\*a</sup>

A discrete dicopper(II) system, [Cu(bipy)(H<sub>2</sub>mpba)]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1), and its isomeric chain, [Cu(bipy)(H<sub>2</sub>mpba)]·dmsO (2) [bipy = 2,2'-bipyridine and H<sub>4</sub>mpba = *N,N'*-1,3-phenylenebis(oxamic acid)], were obtained by modifying the ratio of the H<sub>2</sub>O–dmsO solvent mixture, and their interconversion was also monitored by changing the solvents during the synthesis. The solvents play an essential role in the formation and crystallization of these complexes, presenting different dimensionalities and connectivities. The double deprotonated H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup> adopts the bidentate/monodentate (1) and bis-bidentate (2) bridging modes toward the (2,2'-bipyridyl)copper(II) units affording a dinuclear compound (1) and a linear chain (2), respectively. Variable-temperature magnetic measurements show the occurrence of weak intradimeric (1) and intrachain (2) antiferromagnetic interactions.

Metallosupramolecular chemistry is nowadays an attractive research field because of the possible application of polynuclear systems in relevant research areas such as electrochemistry, photophysics, catalysis and magnetism.<sup>1</sup> One of the foremost challenges in this field is the understanding of the self-assembly of the building units of the desired systems.<sup>1,2</sup> The design and control of the dimensionality of the resulting compound can be realized by considering important factors like the stereochemistry of the metal ions, the nature of the donor atoms, the denticity of the ligands and the shape, size and charge of the counterions to be used. However,

several secondary factors (hydrogen bonding,  $\pi$ – $\pi$  stacking and van der Waals interactions) and experimental conditions (temperature, pH, and solvents) may act as driving forces of the self-assembly.<sup>1,3</sup>

In this work, we show how oxamato-based ligands can be an appropriate choice to illustrate the structural role played by these secondary factors. Such ligands have been widely used in the field of molecular magnetism due to their remarkable ability to mediate magnetic interactions between paramagnetic centers when acting as a bridge.<sup>4,5</sup> The variety of their coordination modes, in particular bis-bidentate, bis-monodentate, and bidentate/monodentate, is at the origin of their rich chemistry in building structurally appealing molecule-based magnets.<sup>5–9</sup> One example of their versatility as ligands is provided herein by the solvent-driven preparation, structural characterization and magnetic study of the dinuclear compound [Cu(bipy)(H<sub>2</sub>mpba)]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1) and the neutral chain [Cu(bipy)(H<sub>2</sub>mpba)]·dmsO (2) [bipy = 2,2'-bipyridine and H<sub>4</sub>mpba = *N,N'*-1,3-phenylenebis(oxamic acid)]. The reversible interconversion between the polycrystalline powders of 1 and 2 is also presented.

1 was obtained as a greenish-blue polycrystalline solid in a practically quantitative yield by pouring a dmsO solution (3 mL) of [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] (0.058 g, 0.20 mmol) into an aqueous solution (3 mL) of K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba (0.066 g, 0.20 mmol). Alternatively, green prismatic crystals of 1 suitable for X-ray diffraction were grown at room temperature by slow diffusion in an H-shaped glass tube of an aqueous solution of K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba at one arm and a dmsO solution of [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] (0.022 g, 0.075 mmol) at the other one.‡ The tube was filled with water, and after three weeks, the crystals formed were collected and air dried (yield: 31%).

Crystals of 2 were obtained by slow diffusion as follows: a solution of [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] (0.044 g, 0.15 mmol) in dmsO (2 mL) was introduced in a tube and layered firstly with a dmsO–water (1 : 1 v/v) mixture (3 mL) and secondly with an aqueous solution (2 mL) of K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba (0.033 g, 0.10 mmol) on the

<sup>a</sup> Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil. E-mail: stumpf@ufmg.br

<sup>b</sup> Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

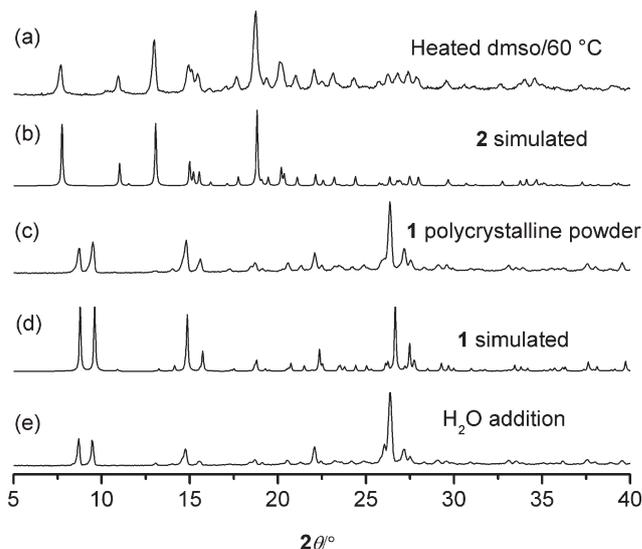
<sup>c</sup> Departament de Química Inorgànica/Institut de Ciència Molecular, Facultat de Química de la Universitat de València, C/ Catedrático José Beltrán 2, 46100 Paterna, València, Spain. E-mail: miguel.julve@uv.es

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details, TG curves (Fig. S1) and crystallographic data and drawings (Tables S1–S3 and Fig. S2–S3) for 1 and 2. CCDC 942307 (1) and 942308 (2). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c3ce41783b

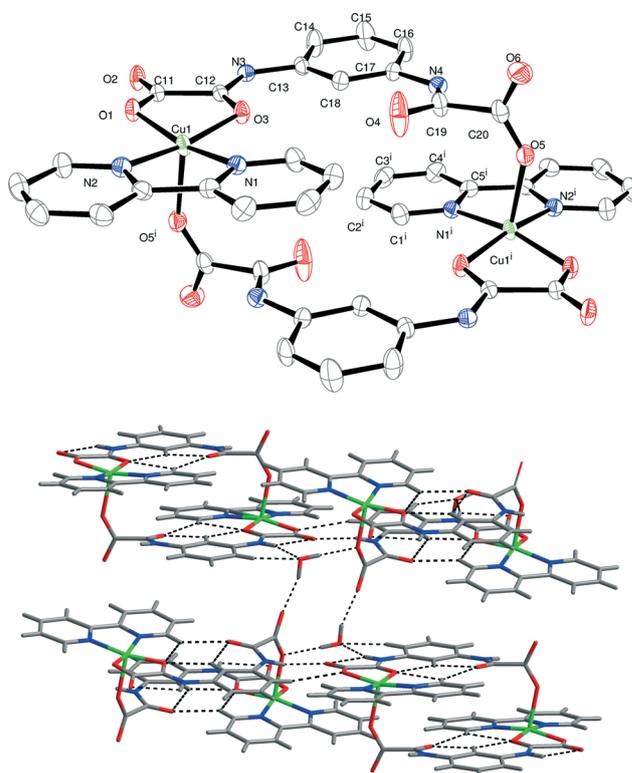
top. The resulting system was set aside, and X-ray quality blue needles were grown after four weeks (yield: 38%).<sup>‡</sup> Elemental analyses (C, H, and N), infrared spectra, and thermogravimetric/differential thermal analyses (TG/DTA) confirmed the formulas of **1** and **2**.<sup>†</sup>

As described above, the formation of crystals of **1** or **2** depends not only on the ratio of the solvents used in the slow diffusion but also on the type of crystallisation method employed (see Scheme 1). Single crystals of **2** were converted into single crystals of **1** by the removal of the mother liquor and subsequent addition of water (without visible solubilisation of the crystals). After 3 days, the colour of the crystals changed from blue to green, and they were collected to perform X-ray powder diffraction measurements. **1** was also converted into **2** when its polycrystalline powder or single crystals were suspended and stirred in dmsO at 60 °C for one hour. This conversion can be reversed by suspending **2** in water at 60 °C and stirring for one hour. This process was monitored by X-ray powder diffraction (Fig. 1).

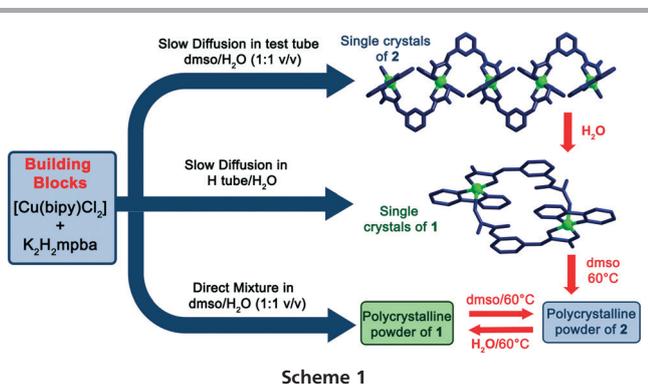
The crystal structure of **1** consists of a centrosymmetric, neutral  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{mpba})_2]$  dinuclear unit [Fig. 2 (top)] and two crystallization water molecules. Within each dicopper(II) unit, the bipy ligand exhibits the usual bidentate coordination at each copper(II) ion, whereas the dideprotonated bis-oxamate  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  acts as a bridging ligand adopting simultaneously bidentate [through the O(1) and O(3) oxamate oxygen atoms toward Cu(1)] and monodentate [through the O(5) carboxylate-oxamate toward Cu(1)<sup>i</sup>; (i) = -x, -y + 1, -z + 2] coordination modes. An extensive network of hydrogen bonds involving the crystallization water molecules, the N-H amide groups, three of the four carboxylate-oxygen atoms [O(2), O(5) and O(6)] and C-H...O-type interactions leads to a supramolecular two-dimensional structure extending in the (101) plane [see end of Table S2<sup>†</sup> and Fig. 2 (bottom)]. These intermolecular interactions account for the fact that the TG study of **1** exhibits the first weight loss at 205 °C corresponding to the release of the crystallization water molecules [Fig. S1<sup>†</sup> (top)]. Additional very weak  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions occur between the pyridyl [C(1)<sup>i</sup>C(2)<sup>i</sup>C(3)<sup>i</sup>C(4)<sup>i</sup>C(5)<sup>i</sup>N(1)<sup>i</sup>] and phenyl [C(18)C(17)C(16)C(15)C(13)C(14)] rings, the values of the distance between the aromatic ring centroids and the



**Fig. 1** X-ray powder pattern showing the crystalline transformations: (a) powder pattern of the compound obtained after stirring the polycrystalline powder of **1** in dmsO at 60 °C; (b) simulated powder patterns of **2**; (c) powder pattern of the polycrystalline sample of **1**; (d) simulated powder patterns of **1**; (e) powder pattern of the crystals obtained by changing the mother liquor containing single crystals of **2** to water.



**Fig. 2** (Top) ORTEP drawing of the dicopper(II) unit of **1** together with atom numbering (the thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level) [symmetry code: (i) = -x, -y + 1, -z + 2]. (Bottom) View of the hydrogen bonding pattern and C-H...O-type interactions in **1** leading to a supramolecular three-dimensional network (intermolecular interactions are drawn as dashed lines).



**Scheme 1**

dihedral angle between their mean planes being 3.916(17) Å and 4.16(24)°, respectively.

Each crystallographic independent copper(II) ion in **1** is five-coordinate in a somewhat distorted square pyramidal  $\text{CuN}_2\text{O}_3$  environment, the value of the trigonality parameter  $\tau$  being 0.05 ( $\tau = 0$  and 1 for square pyramidal and trigonal bipyramidal surroundings, respectively).<sup>10</sup> The basal positions are occupied by two bipy-nitrogen [N(1) and N(2)] and two oxamate-oxygen atoms [O(1) and O(3)], whereas the apical site is filled by a carboxylate-oxygen atom [O(5)<sup>i</sup>] from one oxamate of another unit of mpba within the dinuclear unit. The bond distance for the apical interaction [2.178(2) Å] is greater than the basal ones [values covering the range of 1.9538(19)–1.9840(19) Å; see Table S2<sup>†</sup>]. The copper(II) ion is shifted by 0.2082 Å from the mean basal plane toward the apical position. The intramolecular copper–copper separation in **1** is 8.302(19) Å [Cu(1)⋯Cu(1<sup>i</sup>)], a value which is longer than the shortest interdinuclear metal–metal distances [3.897(3) and 7.8154(14) Å for Cu(1)⋯Cu(1)<sup>v</sup> and Cu(1)⋯Cu(1)<sup>vi</sup>, respectively; symmetry codes: (v) =  $1 - x$ ,  $1 - y$ ,  $2 - z$  and (vi) =  $1/2 - x$ ,  $-1/2 + y$ ,  $3/2 - z$ ] (see Fig. S2<sup>†</sup>).

The bidentate oxamate of the  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  ligand is quasi planar, and the value of the dihedral angle between the carboxylate [O(1)C(11)O(2)] and amide [N(3)C(12)O(3)] planes is 5.19(98)°. This is not the case for the other oxamate fragment [N(4)C(19)O(4)O(5)C(20)O(6)] which exhibits a significant twisting, the value of the dihedral angle between the planes of the carboxylate and amide groups being 80.78(32)°. The monodentate coordination of this oxamate unit through one of the carboxylate-oxygens, together with the hydrogen bonds between the carboxylate group and the crystallization water molecule, would be responsible for this structural feature. A comparable twisting [71.06(8)°] was observed in one of the oxamate fragments of the centrosymmetric tetracopper(II) complex of formula  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{H}_2\text{opba})\}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [Hbpca = bis(2-pyridylcarbonyl)amide and  $\text{H}_4\text{opba} = N,N'$ -1,2-phenylenebis(oxamic acid)].<sup>7</sup>

The crystal structure of **2** is made up of neutral linear chains of copper(II) ions running parallel to the crystallographic  $a$  axis and crystallization dmsol molecules. The  $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$  units within each chain are connected through the  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  ligand, which adopts a bis-bidentate bridging mode (Fig. 3). The chains are connected by hydrogen bonds involving the N–H amide from the  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  ligand and the dmsol molecule to afford a supramolecular two-dimensional network in the (110) plane (see end of Table S3<sup>†</sup> and Fig. 4 and S3<sup>†</sup>). These supramolecular interactions in **2** account for the fact that the removal of the dmsol molecule occurs at temperatures as high as 250 °C together with the decomposition of the compound [see the TG curve of **2** in Fig. S1<sup>†</sup> (bottom)].

Each copper(II) ion in **2** is tris-chelated by a bidentate bipy molecule and two bidentate oxamate moieties from two  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  ligands, resulting in an elongated  $\text{CuN}_2\text{O}_4$  octahedral environment. The equatorial positions at each copper(II) ion are occupied by the N(1) and N(1<sup>i</sup>) nitrogen atoms from the bidentate bipy ligand and the O(1) and O(1<sup>i</sup>) carboxylate-oxygen atoms from two oxamate groups [Cu–N(1) = 2.005(3) Å and Cu–O(1) = 1.983(2) Å], whereas the axial positions are

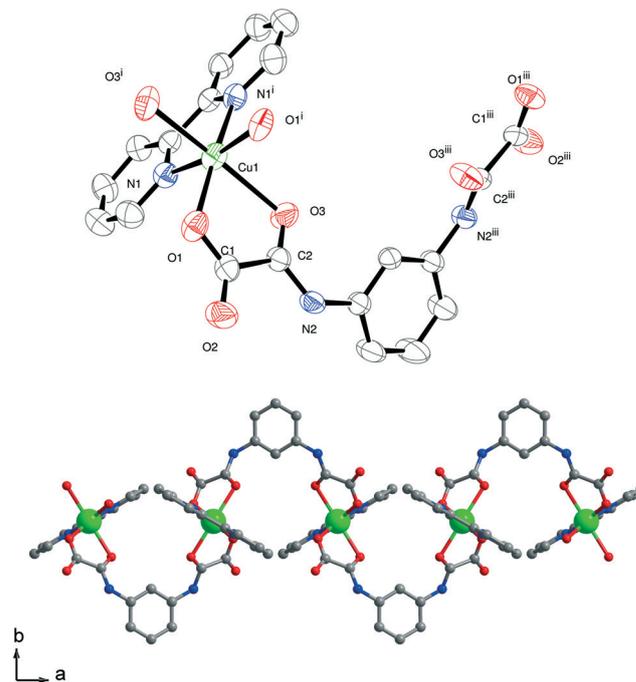


Fig. 3 (a) ORTEP view of the asymmetric unit of **2** with the atom numbering (the thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level) [symmetry codes: (i) =  $-x + 3/2$ ,  $-y + 1$ ,  $z$ ; (iii) =  $-x + 2$ ,  $y$ ,  $-z + 1/2$ ]. (b) View of a fragment of the neutral chain of **2** running parallel to the crystallographic  $a$  axis.

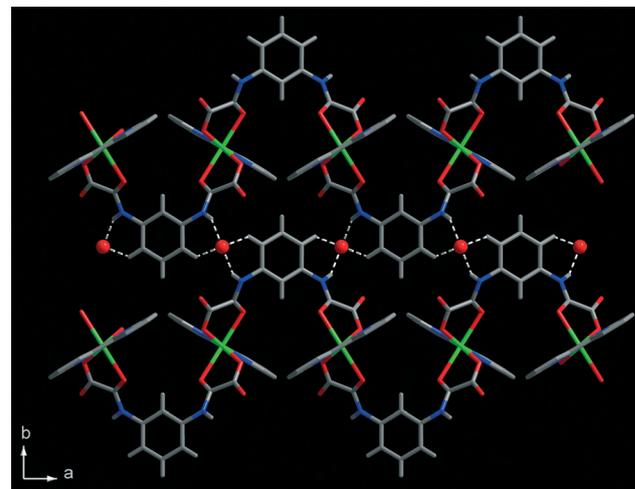


Fig. 4 View of the chain arrangement in the (110) plane showing the interchain N–H⋯O<sub>dmsol</sub><sup>-</sup> and C–H⋯O<sub>dmsol</sub>-type interactions.

filled by the O(3) and O(3<sup>i</sup>) amide-oxygen atoms [Cu–O(3) = 2.333(2) Å; symmetry code: (i) =  $-x + 3/2$ ,  $-y + 1$ ,  $z$ ].

The two monodeprotonated oxamate groups of the  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  ligand in **2** adopt the bidentate coordination mode in contrast to the situation in **1** where one of the monodeprotonated oxamate groups exhibits monodentate coordination. As in **1**, the carbonyl-oxygen and the amide-nitrogen [N(2) and N(2<sup>i</sup>)] atoms from two monodeprotonated oxamate fragments of the  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  ligand in **2** are not involved in the coordination given their low basicity.

The intrachain copper–copper separation in **2** is 7.0263(14) Å [Cu(1)⋯Cu(1<sup>iv</sup>); symmetry code: (iv) =  $x + 1/2, y, -z + 1/2$ ], a value which is smaller than the shortest interchain metal–metal separation [11.3945(23) Å for Cu(1)⋯Cu(1<sup>vi</sup>); symmetry code: (vi) =  $x, y + 1, z$ ].

The magnetic properties of **1** and **2** in the form of a  $\chi_M T$  versus  $T$  plot [ $\chi_M$  is the magnetic susceptibility per two (**1**) and one (**2**) mol of copper(II) ions] are shown in Fig. 5 (**1**) and 6 (**2**).§ The values of  $\chi_M T$  at 300 K are 0.81 (**1**) and

0.44 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K (**2**). These values are as expected considering two (**1**) and one (**2**) magnetically non-interacting spin doublets, respectively. Upon cooling, the values of  $\chi_M T$  remain practically constant until *ca.* 80 K and they further decrease to reach 0.68 (**1**) and 0.38 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K (**2**) at 1.9 K. No maximum of  $\chi_M$  is observed in the temperature range investigated. The shape of both plots is typical of the occurrence of very weak antiferromagnetic interactions between spin doublets as confirmed by the magnetization versus  $H$  plots at 2.0 K (see insets of Fig. 5 and 6).

Following the dinuclear structure of **1**, its magnetic data were treated through the Bleaney–Bowers model for a coupled dicopper(II) complex (eqn (1))

$$\chi_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) [3 + \exp(-J/kT)]^{-1} \quad (1)$$

where  $N, \beta, g$  and  $k$  have their usual meaning and  $J$  is the magnetic coupling parameter, the isotropic Hamiltonian being defined as  $H = -J\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B$ . Best-fit parameters are:  $J = -0.81$  cm<sup>-1</sup>,  $g = 2.08$  and  $R = 1.3 \times 10^{-5}$  ( $R$  is the agreement factor defined as  $\sum[(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2$ ). Alternatively, the magnetic data of **1** [per mol of copper(II)] were analyzed through the Curie law expression  $\chi_M = [N\beta^2 g_{\text{Cu}}^2 / (T - \theta)] [S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}} + 1)]$  where a  $\theta$  term was introduced to account for the intermolecular interactions. The value of the  $\theta$  parameter obtained by fit is equal to  $-0.37$  K, whereas those of  $g_{\text{Cu}}$  and  $R$  are practically identical to the ones above.

The magnetic data of the linear uniform chain of copper(II) ions of **2** were analyzed through the theoretical expression proposed by Hall<sup>11a</sup> (eqn (2))

$$\chi_M = (N\beta^2 g^2 / kT) [A/B] \quad (2)$$

with  $A = 0.25 + 0.14995x + 0.30094x^2$  and  $B = 1 + 1.9862x + 0.68854x^2 + 6.0626x^3$ , the Hamiltonian being defined as  $H = -J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$  and  $x = |J|/kT$ . This expression was derived from the numerical results from Bonner and Fisher,<sup>11b</sup> and it has been widely used for the treatment of the magnetic data of uniform copper(II) chains. Best-fit parameters through eqn (2) are:  $J = -0.22$  cm<sup>-1</sup>,  $g = 2.10$  and  $R = 1.1 \times 10^{-5}$  ( $R$  is the agreement factor defined as  $\sum[(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2$ ). The same quality fit was obtained by treating the magnetic data of **2** through the above Curie law expression with values of  $g_{\text{Cu}} = 2.10$  and  $\theta = -0.32$  K.

The values of the very weak intradinuclear [ $J = -0.81$  cm<sup>-1</sup> (**1**)] and intrachain [ $J = -0.22$  cm<sup>-1</sup> (**2**)] antiferromagnetic interactions can be easily understood given the poor overlap between the magnetic orbitals that define the unpaired electron at each copper(II) ion. This unpaired electron is essentially located in the equatorial plane of each copper(II) ion [ $d(x^2 - y^2)$ -type orbital, the  $x$  and  $y$  axis being roughly defined by the Cu–N<sub>bipy</sub> bonds]. The very weak spin density in apical [O(5) for **1**] and axial [O(3) and O(3)<sup>1</sup> for **2**] sites and the long multiatom exchange pathway through the H<sub>2</sub>mpba skeleton with values of the copper–copper separation of *ca.* 8.3 and 7.0 Å, respectively, account for the weak magnetic

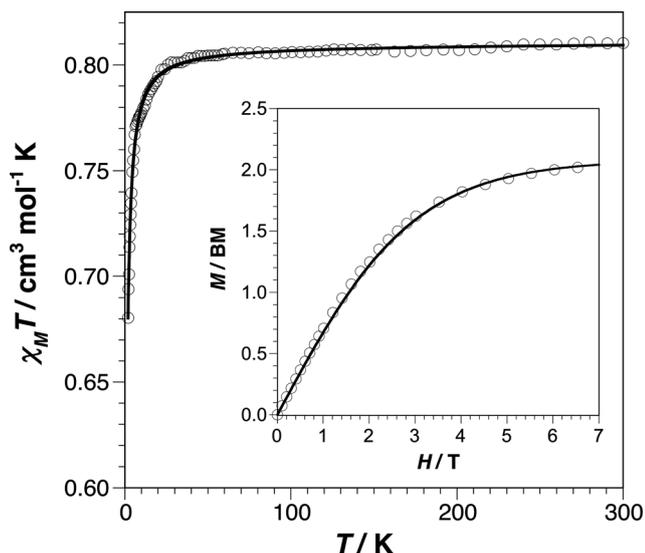


Fig. 5 Thermal dependence of  $\chi_M T$  for **1**: (○) experimental; (—) best-fit curve through eqn (1) (see text). The inset shows the magnetization against  $H$  plot for **1** at 2.0 K (the solid line is the calculated curve for two magnetically isolated spin doublets with  $g = 2.08$ ).

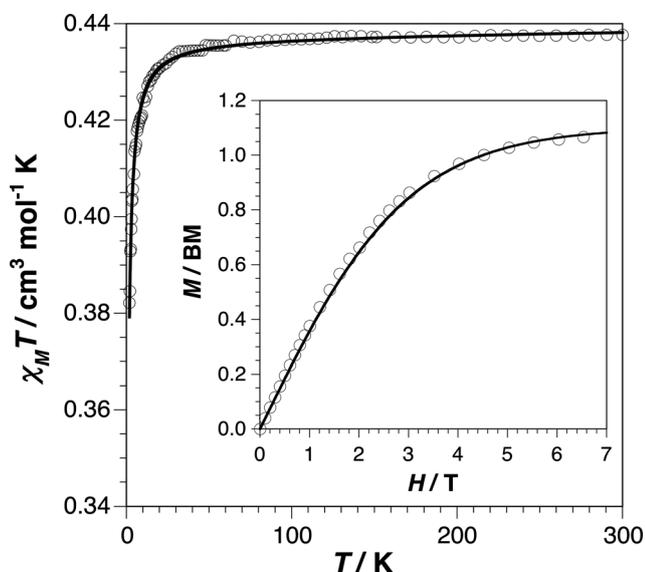


Fig. 6 Thermal dependence of  $\chi_M T$  for **2**: (○) experimental; (—) best-fit curve through eqn (2) (see text). The inset shows the magnetization versus  $H$  plot for **2** at 2.0 K (the solid line is the calculated curve for a magnetically isolated spin doublet with  $g = 2.10$ ).

interactions observed. The small values of the  $\theta$  parameter obtained through the alternative fits of the magnetic data of **1** and **2** through a Curie–Weiss law are also as expected due to the large interdinuclear (1)/interchain (2) copper–copper distances.

In summary, a discrete dicopper(II) complex and a uniform copper(II) chain with the dideprotonated  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  ligand acting as a linker have been prepared by changing the proportion of the solvent mixture used, and their solvent-driven interconversion has been investigated. Interestingly, the  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  ligand shows two unprecedented bridging modes: the two monodeprotonated oxamate groups act as bidentate ligands in **2**, whereas one is bidentate and the other is monodentate in **1**. Both linkers appear to be very poor mediators of magnetic exchange interactions.

## Acknowledgements

The authors thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and the Ministerio Español de Ciencia e Innovación (Projects CTQ2010-15364 and HB2012-0290) for financial support. H. O. Stumpf acknowledges the University of Valencia for a Visiting Professorship. The authors are also grateful to the graduate student I. F. Teixeira and to the Professors R. M. Lago, both from the Universidade Federal de Minas Gerais (Brazil), for TG/DTA curves and to Msc. A. de Melo Moreira (Departamento de Física, Laboratório de Cristalografia, Universidade Federal de Minas Gerais) for X-ray diffraction patterns.

## Notes and references

† Crystal data for **1**:  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Cu}_2\text{O}_4$ ,  $M_r = 975.82$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 11.030(2)$  Å,  $b = 13.570(3)$  Å,  $c = 13.623(3)$  Å,  $\beta = 113.40(3)^\circ$ ,  $V = 1871.4(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.732$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 996$ ,  $T = 150(2)$  K, 33 041 reflections collected, 3253 independent reflections ( $R_{\text{int}} = 0.062$ ),  $R_1 = 0.0379$ ,  $wR_2 = 0.0903$  for  $[I > 2\sigma(I)]$ . Crystal data for **2**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{CuO}_3\text{S}$ ,  $M_r = 532.99$ , orthorhombic,  $Pcca$ ,  $a = 13.5402(8)$  Å,  $b = 11.3945(7)$  Å,  $c = 16.0434(9)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2475.2(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.430$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1088$ ,  $T = 293$  K, 13 505 reflections collected, 2536 independent reflections ( $R_{\text{int}} = 0.0484$ ),  $R_1 = 0.0484$ ,  $wR_2 = 0.1289$  for  $[I > 2\sigma(I)]$ .

‡ The magnetic susceptibility measurements were carried out on crystalline samples of **1** and **2** in the temperature range of 1.9–300 K with a Quantum Design SQUID susceptometer and using applied magnetic fields of 0.1 T ( $T \geq 100$  K) and 250 G ( $T < 100$  K). Diamagnetic corrections for the constituent atoms were calculated from Pascal's constants and estimated to be  $-454 \times 10^{-6}$  (1) and  $-264 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (2) [per two (1) and one (2) mol of copper(II) ions]. Experimental susceptibilities were also corrected for the temperature-independent paramagnetism [ $60 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> per Cu<sup>II</sup>] and the magnetization of the sample holder.

- 1 J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
- 2 E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, X. Ottenwaelder, R. Lescouëzec, Y. Journaux, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Trans.*, 2008, 2780.

- 3 (a) S. Banerjee, N. N. Adarsh and P. Dastidar, *Cryst. Growth Des.*, 2012, 12, 6061; (b) K. P. Rao, M. Higuchi, J. Duan and S. Kitagawa, *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13, 98; (c) C. L. M. Pereira, E. F. Pedroso, A. C. Dorigueto, J. A. Ellena, K. Boubekeur, Y. Filali, Y. Journaux, M. A. Novak and H. O. Stumpf, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 746; (d) G.-C. Lv, P. Wang, Q. Liu, J. Fan, K. Chen and W.-Y. Sun, *Chem. Commun.*, 2008, 10249; (e) R. Bolligarda and S. K. Das, *CrystEngComm*, 2010, 12, 3409.
- 4 (a) O. Kahn, *Struct. Bonding*, 1987, 68, 89; (b) O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.*, 1995, 43, 179; (c) O. Kahn, H. O. Stumpf, Y. Pei and J. Sletten, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, 1993, 233, 231.
- 5 M. C. Dul, E. Pardo, R. Lescouëzec, Y. Journaux, J. Ferrando-Soria, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, D. Cangussu, C. L. M. Pereira, H. O. Stumpf, J. Pasán and C. Ruiz-Pérez, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254, 2281.
- 6 J. Ferrando-Soria, R. Ruiz-García, J. Cano, S. Stiriba, J. Vallejo, I. Castro, M. Julve, F. Lloret, P. Amorós, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, Y. Journaux and E. Pardo, *Chem.-Eur. J.*, 2012, 18, 1608.
- 7 (a) H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean and O. Kahn, *Science*, 1993, 261, 447; (b) M. G. F. Vaz, E. F. Pedroso, N. L. Speziali, M. A. Novak, A. F. Alcântara and H. O. Stumpf, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, 326, 65; (c) M. C. Dias, M. Knobel and H. O. Stumpf, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, 226, 1961; (d) M. G. F. Vaz, M. Knobel, N. L. Speziali, A. M. Moreira, A. F. C. Alcântara and H. O. Stumpf, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2002, 13, 183; (e) C. L. M. Pereira, E. F. Pedroso, H. O. Stumpf, M. A. Novak, L. Ricard, R. Ruiz-García, E. Rivière and Y. Journaux, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 43, 956; (f) T. R. G. Simões, R. V. Mambrini, D. O. Reis, M. V. Marinho, M. A. Ribeiro, C. B. Pinheiro, J. Ferrando-Soria, M. Déniz, C. Ruiz-Pérez, D. Cangussu, H. O. Stumpf, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 5778.
- 8 (a) M. Verdaguier, O. Kahn, M. Julve and A. Gleizes, *Nouv. J. Chim.*, 1985, 9, 325; (b) J. Cano, R. Ruiz, P. Alemany, F. Lloret and S. Alvarez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 1669.
- 9 (a) F. Lloret, Y. Journaux and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 3967; (b) I. Fernández, R. Ruiz, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, X. Ottenwaelder, Y. Journaux and M. C. Muñoz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40, 3039; (c) E. Pardo, K. Bernot, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, R. Ruiz-García, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, X. Ottenwaelder and Y. Journaux, *Chem. Commun.*, 2004, 920; (d) E. Pardo, K. Bernot, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, R. Ruiz-García, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, X. Ottenwaelder and Y. Journaux, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 2768; (e) E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, M. Julve, J. Cano, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, Y. Filali, L. M. Chamoreau and Y. Journaux, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 4504; (f) E. Pardo, D. Cangussu, R. Lescouëzec, Y. Journaux, J. Pasán, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve and F. Lloret, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 4661; (g) M. C. Dul, X. Ottenwaelder,

- E. Pardo, R. Lescouëzec, Y. Journaux, L. M. Chamoreau, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve and F. Lloret, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5244; (h) J. Ferrando-Soria, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, Y. Journaux, M. Julve, F. Lloret and J. Cano, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8694.
- 10 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349.
- 11 (a) J. W. Hall, *PhD thesis*, University of North Carolina, Chapel Hill, NC, 1977; (b) J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1964, **135**, 640.