

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

**Daniella Olandim Reis**

**Síntese, Caracterização e Estudo Magnético de Redes Lantanídeo-orgânicas e  
Complexos Contendo o Precursor Metálico [Cu(bpca)]<sup>+</sup> com Ligantes N-O  
Doadores**

**Belo Horizonte**  
**2013**

UFMG/ ICEx/ DQ 990<sup>a</sup>

D.541<sup>a</sup>

**Daniella Olandim Reis**

**Síntese, Caracterização e Estudo Magnético de Redes Lantanídeo-  
orgânicas e Complexos Contendo o Precursor Metálico [Cu(bpca)]<sup>+</sup> com  
Ligantes N-O Doadores**

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Belo Horizonte  
2013

R375s            Reis, Daniella Olandim  
2013            Síntese, caracterização e estudo magnético de redes  
                 lantanídeo-orgânicas e complexos contendo o precursor  
**D**            metálico [Cu(bpca)]<sup>+</sup> com ligantes N-O doadores  
                 [manuscrito] / Daniella Olandim Reis. 2013.  
                 vii, 123 f. : il.

Orientador: Humberto Osório Stumpf.  
Coorientadora: Maria Vanda Marinho.

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Metais de terras  
raras - Teses 3. Cobre - Propriedades magnéticas -  
Teses 4. Cristalografia de raios X - Teses I. Stumpf,  
Humberto Osório, Orientador II. Marinho, Maria Vanda,  
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, Caracterização e Estudo Magnético de Redes Lantanídeo-orgânicas e Complexos Contendo o Precursor Metálico [Cu(bpc)]<sup>+</sup> com Ligantes N-O Doadores"

Daniella Olandim Reis

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador  
UFMG

  
Profa. Dayse Carvalho da Silva Martins  
UFMG

  
Profa. Maria Helena de Araujo  
UFMG

Belo Horizonte, 04 de setembro de 2013.

## ***Agradecimentos***

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus por me guiar e iluminar minha trajetória, me dando sabedoria.

Agradeço ao Prof. Humberto, pela oportunidade de trabalhar no grupo, pela orientação tanto na Iniciação Científica quanto no Mestrado, pelo apoio, confiança e ensinamentos. Sou muito grata.

À Prof. Vanda, pela dedicação, amizade, ensinamentos e pela coorientação que tanto foi fundamental neste trabalho.

Aos colegas e amigos do LQMMol, pelo ambiente de trabalho tão prazeroso, com muito apoio e respeito. A todos, meu muito obrigado pela amizade, pelas conversas sérias e besteiras, fofocas na hora do café, pelas boas risadas e por tudo que aprendi com vocês. São todos muito importantes para mim: Tati, Wdeson, Wallace, Willian, Nati, Ingrid, Matheus, Tamyris, Érica, Isabella, Viviane, Ana Luisa, Ítalo, João e os professores Cynthia e João Cura. Obrigada!

Ao Willian, pelas medidas de difração de raios X e resolução das estruturas cristalinas, ao Ivo, por ter feito todas as minhas TGs, sem reclamar tanto, e ao Wdeson, por me ajudar no computador sempre que precisei!

Agradeço, também, a todos os amigos que fiz no Departamento de Química, especialmente à minha turma de 2007. Vocês são demais! Em especial, às MENINAS Gabi, Carol e Nath por termos mantido uma amizade tão forte.

Aos amigos de longa data Theus, Jim, Tassi e Fernanda, pela presença, apoio e amizade sincera.

Claro que não poderia deixar de registrar aqui o meu agradecimento aos meus familiares, simplesmente a base de tudo na minha vida. Aos meus pais, Marize e Lauro, pelo amor incondicional e por não medirem esforços para que eu alcançasse tudo que sempre quis e precisei. À minha irmã, Renata, minha melhor amiga. Amo vocês demais. Aos meus tios, avó, primos... muito obrigada por tudo!!!

Agradeço também ao suporte financeiro da Capes, CNPq e Fapemig.

## Resumo

Neste trabalho foram descritas as sínteses, caracterizações e estudos magnéticos de dez compostos inéditos, incluindo suas estruturas cristalinas elucidadas por difração de raios X de monocristal. A primeira parte deste trabalho descreve a síntese e caracterização de cinco complexos inéditos contendo o precursor  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ , (onde bpca = bis(2-piridilcarbonil)-amida) sendo dois complexos dinucleares e três mononucleares, que foram sintetizados por rota de síntese de adição direta e formados em cristalizador. Nas estruturas dos compostos dinucleares  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{BPP})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**1**) e  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{pzdc})\}$  (**2**) (onde BPP = 1,3-bis(4-piridil)propano e pzdc = 2,5-pirazinodicarboxilato) os ligantes atuam como pontes conectando as unidades de  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ . No composto mononuclear  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{mpzc})\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**3**) (onde mpzc = 5-metil-2-pirazinocarboxilato), o ligante mpzc se coordena ao cobre(II) de modo bidentado através dos átomos de nitrogênio do anel pirazínico e oxigênio do carboxilato, enquanto nos outros complexos mononucleares  $[\text{Cu}(\text{bpca})(3\text{-Phpr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) e  $[\text{Cu}(\text{bpca})(4,4'\text{-dps})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**) (onde 3-Phpr = 3-fenilpropanato e 4,4'-dps = sulfeto de di(4-piridila), os ligantes se coordenam ao cobre(II) de modo monodentado. Apenas no composto **3** foi observada uma mudança no número de coordenação do cobre(II) em relação ao precursor, passando de pentacoordenado a hexacoordenado. Na segunda parte deste trabalho foi descrita a síntese e caracterização de cinco novas redes metalo-orgânicas isoestruturais contendo íons lantanídeos e o ligante pzdc:  $\{[\text{Nd}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**6**),  $\{[\text{Pr}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**7**),  $\{[\text{Eu}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**8**),  $\{[\text{Er}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**9**) e  $\{[\text{Ce}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**10**). O ligante pzdc foi produzido a partir da oxidação em síntese hidrotermal do ligante utilizado mpzc. Foi realizado o estudo magnético dos cinco compostos em que foi observado um fraco acoplamento magnético entre os spins dos íons lantanídeos através do ligante pzdc atuando como ponte. O composto **6** apresentou significativas interações antiferromagnéticas entre camadas, evidenciadas a baixas temperaturas.

Palavras-chave: Cobre(II), bpca, Magnetismo Molecular, Difração de Raios X, lantanídeos, MOFs, LnOFs, pzdc.

## Abstract

In this work, the synthesis, characterization and magnetic studies of ten novel compounds have been described, including their crystal structures elucidated by X-ray diffraction. The first part of this work describes the synthesis and characterization of five novel complexes containing the precursor  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  (where bpca = bis(2-pyridylcarbonyl)-amide), two dinuclear and three mononuclear complexes, which were prepared by a direct addition synthetic route. The structures of the dinuclear compounds  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{BPP})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{pzdc})\}$  (**2**) (where BPP = 1,3-bis(4-pyridyl)propane and pzdc = 2,5-pyrazinedicarboxylic) show the ligands acting as a bridge connecting the units of  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ . The mononuclear compound  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{mpzc})\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**3**) (where mpzc = 5-methyl-2-pyrazinecarboxylic) show the ligand coordinating to copper(II) in a bidentate mode, through the nitrogen atom of pyrazine ring and the carboxylate oxygen, while the others mononuclear complexes  $[\text{Cu}(\text{bpca})(3\text{-Phpr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) and  $[\text{Cu}(\text{bpca})(4,4'\text{-dps})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**) (where 3-HPHpr = 3-phenylpropionic acid and 4,4'-dps = di(4-pyridyl) sulfide) the ligands are coordinated to copper(II) in a monodentate mode. Only for **3** a change in copper(II) coordination number was observed, from pentacoordinated to hexacoordinated, with regard to the precursor. The second part of this work describes the synthesis and characterization of five new isostructural metallo-organic frameworks containing the ligand lanthanide ions and the ligand pzdc:  $\{[\text{Nd}(\text{pzdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**6**),  $\{[\text{Pr}(\text{pzdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**7**),  $\{[\text{Eu}(\text{pzdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**8**),  $\{[\text{Er}(\text{pzdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**9**), and  $\{[\text{Ce}(\text{pzdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**10**). The ligand pzdc was produced from the oxidation of the ligand mpzc using hydrothermal condition. Magnetic studies have been made, where a weak magnetic coupling between the spins of the lanthanide ions through a pzdc-bridge has been observed. Compound **6** showed significant interlayer antiferromagnetic interactions, which became evident at low temperatures.

Keywords: Copper(II), bpca, Molecular Magnetism, X-Ray Diffraction, lanthanide, MOFs, LnOFs, pzdc.

## ***Lista de símbolos e abreviaturas***

$\nu$	Estiramento
$\delta$	Deformação
$\beta$	Magnéton de Bohr
$\theta$	Constante de Curie-Weiss
C	Constante de Curie
$\chi_M$	Suscetibilidade magnética molar
Å	Ångström
bpca	Bis(2-piridilcarbonil)-amida
BPP	1,3-bis(4-piridil)propano
DMF	N,N - Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
4,4'-dps	sulfeto de di(4-piridila)
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise térmica diferencial)
DTG	Derivada da curva TG
g	Fator de Landé
GRUTAM	Grupo de Tecnologias Ambientais
H	Campo magnético
3-HPHpr	Ácido 3-fenilpropanóico
Hmpzc	ácido 5-metil-2-pirazinocarboxílico
H <sub>2</sub> pzdc	ácido 2,5-pirazinodicarboxílico
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento magnético
K	Kelvin
k	Constante de Boltzmann
LabCri	Laboratório de Cristalografia
LQMMol	Laboratório de Química de Materiais Moleculares
M	Magnetização
MM	Massa molar
Ms	Magnetização de saturação
N	Número de Avogadro
Oe	Oersted
pH	Potencial hidrogeniônico
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
SIM	<i>Single Ion Magnet</i>
SMM	<i>Single Molecule Magnet</i>
T <sub>c</sub>	Temperatura de Curie (transição ferromagnética)
TG	Termogravimetria
T <sub>N</sub>	Temperatura de Néel (transição antiferromagnética)
tptz	2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina
Z	Número de unidades assimétricas por célula unitária

# Sumário

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	ii
Abstract .....	iii
Lista de símbolos e abreviaturas .....	iv
Sumário .....	v
Capítulo I .....	1
I.1 – Introdução .....	2
I.2 – Objetivos .....	9
I.3 – Referências Bibliográficas .....	9
Capítulo II .....	11
II.1 – Técnicas de Cristalização .....	12
II.1.1 – Evaporação lenta .....	12
II.1.2 – Método hidrotérmico .....	12
II.2 – Técnicas de Caracterização .....	13
II.2.1 – Análise elementar .....	13
II.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	13
II.2.3 – Análise térmica .....	13
II.2.4 – Difração de raios X de monocristal .....	13
II.2.5 – Medidas magnéticas .....	14
II.3 – Aspectos Gerais do Magnetismo .....	14
II.4 – Referências Bibliográficas .....	19
Capítulo III .....	20
III.1 – Preparação dos ligantes e complexo precursor .....	23
III.1.1 – Síntese do ligante sulfeto de di(4-piridila) (4,4'-dps) .....	23
III.1.2 – Síntese do precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	24
III.2 – Síntese e caracterização dos complexos .....	25
III.2.1 – Composto $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{BPP})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	25
III.2.1.1 – Procedimento Sintético .....	25
III.2.1.2 – Caracterização e Discussão dos Resultados .....	25
III.2.2 – Composto $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{pzdc})\}$ .....	32

III.2.2.1 – Procedimento Sintético .....	32
III.2.2.2 – Caracterização e Discussão dos Resultados.....	33
III.2.3 – Composto $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{mpzc})\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	39
III.2.3.1 – Procedimento Sintético .....	39
III.2.3.2 – Caracterização e Discussão dos Resultados.....	39
III.2.4 – Composto $[\text{Cu}(\text{bpca})(3\text{-Phpr})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	44
III.2.4.1 – Procedimento Sintético .....	44
III.2.4.2 – Caracterização e Discussão dos Resultados.....	44
III.2.5 – Composto $[\text{Cu}(\text{bpca})(4,4'\text{-dps})]\text{NO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	51
III.2.5.1 – Procedimento Sintético .....	51
III.2.5.2 – Estrutura Cristalina de $[\text{Cu}(\text{bpca})(4,4'\text{-dps})]\text{NO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	52
III.3 – Considerações Finais .....	54
III.4 – Referências Bibliográficas .....	54
Capítulo IV .....	56
IV.1 – Ligantes e precursores metálicos.....	60
IV.2 – Síntese das redes lantanídeo-orgânicas .....	60
IV.2.1 – Síntese do composto $\{[\text{Nd}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ .....	60
IV.2.1 – Síntese do composto $\{[\text{Pr}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ .....	61
IV.2.1 – Síntese do composto $\{[\text{Eu}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ .....	61
IV.2.1 – Síntese do composto $\{[\text{Er}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ .....	61
IV.2.1 – Síntese do composto $\{[\text{Ce}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ .....	62
IV.3 – Caracterização e discussão dos resultados .....	62
IV.4 – Estudo das propriedades magnéticas .....	75
IV.5 – Considerações Finais.....	83
IV.6 – Referências Bibliográficas.....	84
Capítulo V .....	86
V. 1 – Conclusões Finais .....	87
V.2 – Perspectivas.....	88
ANEXOS .....	90
Anexo A.1 – Caracterização do sulfeto de di(4-piridila) (4,4'-dps).....	91
Anexo A.2 – Caracterização do precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	93
Anexo A.3 – Caracterização do ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) .....	94

Anexo	A.4 – Dados	cristalográficos	do	composto	
	Cu(bpca) <sub>2</sub> (BPP)(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)]NO <sub>3</sub> •7H <sub>2</sub> O (composto 1) .....				95
Anexo	A.5 – Dados	cristalográficos	do	composto	
	[Cu(bpca)(mpzc)H <sub>2</sub> O]•3H <sub>2</sub> O (composto 3).....				100
Anexo	A.6 – Dados	cristalográficos	do	composto	
	[Cu(bpca)(3-Phpr)(H <sub>2</sub> O)]•2H <sub>2</sub> O (composto 4).....				102
Anexo	A.7 – Dados	cristalográficos	do	composto	
	[Cu(bpca)(4,4'-dps)]NO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O (composto 5) .....				104
Anexo	B.1 –	Dados	cristalográficos	do	composto
	{[Nd(pzdc) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (composto 6).....				106
Anexo	B.2 –	Dados	cristalográficos	do	composto
	{[Pr(pzdc) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (composto 7).....				109
Anexo	B.3 –	Dados	cristalográficos	do	composto
	{[Eu(pzdc) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (composto 8) .....				112
Anexo	B.4 –	Dados	cristalográficos	do	composto
	{[Er(pzdc) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]•5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (composto 9).....				115
Anexo	B.5 –	Dados	cristalográficos	do	composto
	{[Ce(pzdc) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (composto 10).....				118
Anexo C – Produção Científica .....					121
Anexo C.1 – Artigos Publicados .....					121
Anexo C.2 – Trabalhos Publicados em Anais de Congressos.....					121
Anexo C.3 – Apresentações de Trabalho.....					121

# ***Capítulo I***

## **Introdução**

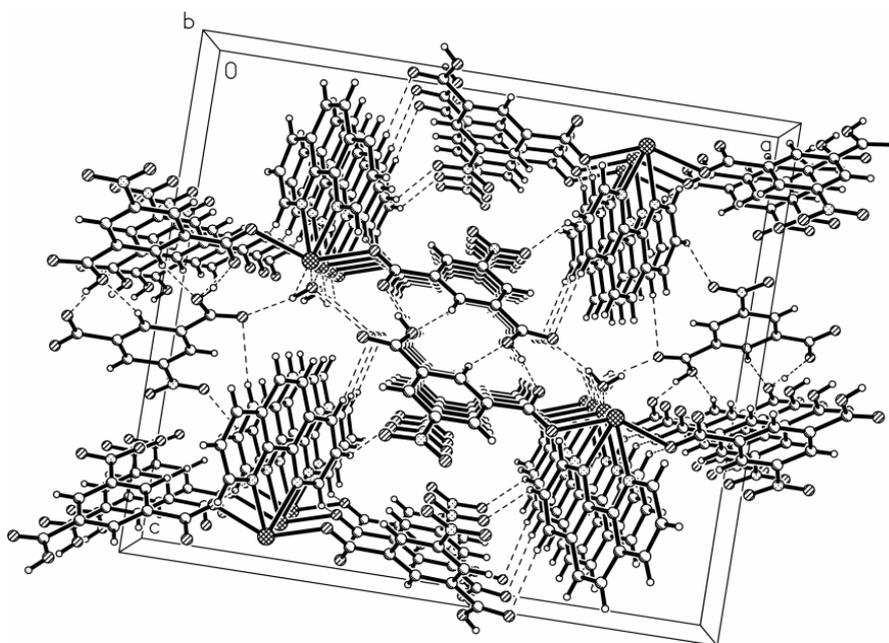
## I.1 – Introdução

A química supramolecular, desde sua definição em 1987, como uma “química além da molécula”, por Jean-Marie Lehn, tem se destacado pelo grande progresso na busca de novos sistemas moleculares auto-organizáveis.<sup>1</sup> A síntese de moléculas que são capazes de se associarem espontaneamente em sistemas grandes e bem definidos (supermoléculas) unidos por interações intermoleculares não covalentes continuam a ser um dos principais desafios em química supramolecular.<sup>2</sup>

Esse promissor campo de pesquisa teve início com a investigação sobre a importância das “fracas” interações intermoleculares que ocorrerem em um sistema, o qual em condições adequadas pode se “auto-organizar” e se “autocorrigir”, construindo uma estrutura supramolecular específica.<sup>1</sup> Com o progresso da ciência, já é possível a obtenção de sistemas moleculares auto-organizáveis, mas ainda não se conhece ao certo todos os parâmetros que governam a reprodutibilidade do processo, como a temperatura e pressão do sistema, o solvente ou mistura de solventes a ser utilizada, o pH entre outros. Assim, ainda que o processo de auto-organização seja espontâneo, pode-se ter um controle mínimo do processo. A principal técnica é a utilização de espécies moleculares adequadas, que sejam capazes de realizar interações intermoleculares específicas para formar a entidade supramolecular desejada.<sup>3</sup>

A auto-organização é resultado de uma grande especificidade das interações intermoleculares nos compostos supramoleculares. Dentre as interações intermoleculares não covalentes que podem estar presentes em um determinado sistema, destacam-se as interações *pi-stacking*, van der Waals e as ligações de hidrogênio clássicas (O–H...O) e não clássicas (C–H...O). As ligações de hidrogênio C–H...O já são bem estabelecidas na química estrutural desde 1960, e são citadas como sendo interações eletrostáticas que ocorrem quando as distâncias C...O e H...O estão entre 3,0-4,0 Å e 2,0-3,0 Å, respectivamente e ângulo C–H...O na faixa de 90-180°. Sabe-se que as ligações C–H...O formadas são muito mais fracas quando comparadas com as ligações O–H...O e N–H...O. Entretanto, a importância dessas ligações de hidrogênio não clássicas e das demais interações intermoleculares tem direcionado o estudo para estabelecer de forma concisa a

participação destas na formação do empacotamento cristalino de um largo número de estruturas cristalinas.<sup>3a,4</sup> Na Figura I.1 é possível observar ligações de hidrogênio intermoleculares e interações *pi-stacking* responsáveis pela formação de um arranjo supramolecular tridimensional do composto neutro  $[\text{Pb}(\text{5-nitroisofталato})_2(1,10\text{-fenantrolina})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , contendo o íon metálico chumbo(II).<sup>5</sup>

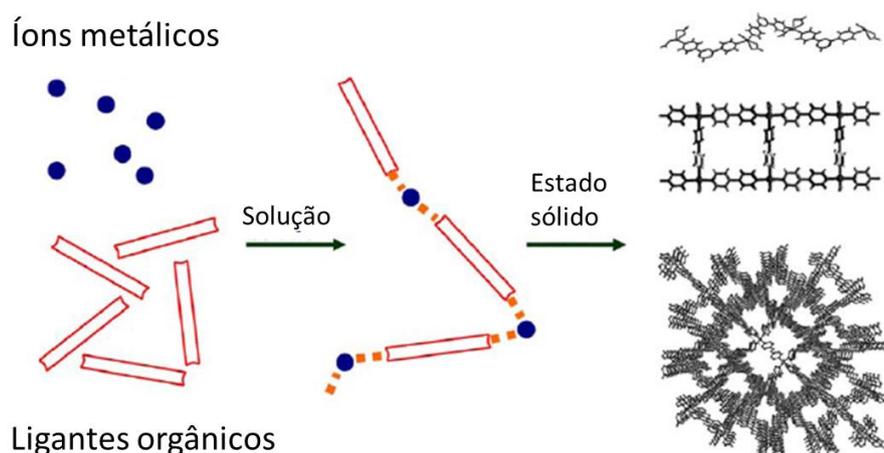


**Figura I.1** – Rede tridimensional supramolecular formada por ligações de hidrogênio e interações *pi-stacking* intermoleculares do composto  $[\text{Pb}(\text{5-nitroisofталato})_2(1,10\text{-fenantrolina})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Não obstante a formação de estruturas supramoleculares por interações não covalentes, tem-se destacado na literatura a formação dos compostos originados pelas ligações de coordenação metal-ligante. A química de coordenação está cada vez mais crescente no campo da química supramolecular. Tal tendência deve-se às características favoráveis dos compostos de coordenação, como a ocorrência de diversas geometrias e números de coordenação, à possibilidade de se obter supermoléculas por meio de reações de automontagem (*self-assembly*) e à capacidade dos complexos de se regenerarem espontaneamente, aliada às propriedades de reatividade química (redox, catalíticas ou fotoquímicas) e eletrônica (magnética ou óptica) dos mesmos.<sup>6,7</sup>

O desenvolvimento da química de coordenação supramolecular (denominado química metalo-supramolecular) no final dos anos 1980 e 1990 estabeleceu os princípios orientadores para a automontagem de arquiteturas de coordenação bem definidas de complexidade estrutural crescente, que vai desde compostos de coordenação zerodimensionais (0D) aos polímeros de coordenação infinitos uni- (1D), bi- (2D) e tridimensionais (3D).<sup>8</sup>

O desenvolvimento da área de pesquisa de polímeros de coordenação tem se tornado cada vez maior devido ao crescimento da engenharia de cristais e química supramolecular.<sup>9</sup> Polímeros são definidos como moléculas de geralmente alto peso molecular formados pela repetição de unidades monoméricas unidas por ligações covalentes. Polímeros de coordenação podem ser compreendidos como produtos originados das reações de auto-organização entre unidades metálicas e ligantes, gerando unidades de repetição que se estendem infinitamente por meio de ligações metal-ligante,<sup>10</sup> como mostra esquematicamente a Figura I.2.



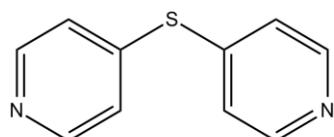
**Figura I.2** – Representação esquemática do processo de formação de polímeros de coordenação.

A Figura I.2 ilustra o processo de organização dos componentes para a formação de polímeros de coordenação no estado sólido, onde os blocos construtores interagem através de ligações covalentes originando pequenas unidades moleculares que por sua vez, graças ao processo de auto-organização, formam as redes poliméricas de coordenação que crescem infinitamente.

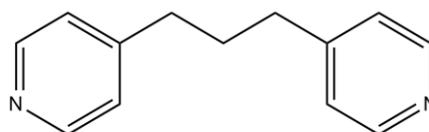
Polímeros de coordenação constituem uma das classes mais importantes de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, e têm sido investigados intensivamente nos últimos anos, não só pelas suas interessantes topologias estruturais, mas também por suas potenciais aplicações como materiais funcionais, catálise, reconhecimento molecular, materiais magnéticos moleculares, condutividade elétrica, separação e armazenamento de gases, entres outros.<sup>9</sup> O projeto de síntese e construção desses compostos, via automontagem, depende de uma variedade de parâmetros, incluindo a utilização dos ligantes orgânicos adequados e centros metálicos com geometrias de coordenação versáteis.<sup>11</sup> Os efeitos dos ligantes na construção dos polímeros de coordenação desempenham um papel fundamental na determinação da rede estrutural.

Os ligantes orgânicos atuam normalmente como ligantes em ponte entre os centros metálicos nos polímeros de coordenação. As moléculas dos ligantes mais utilizados possuem dois ou mais átomos doadores, como nitrogênio, oxigênio e enxofre, e podem diferenciar-se umas das outras pelas suas cargas (muitos dos ligantes usados são neutros ou aniônicos), pelas suas formas (rígidas ou flexíveis), seus comprimentos (distâncias entre os átomos doadores), suas funcionalidades (presença de heteroátomo, anéis aromáticos, cadeias alquilas) e, por fim, a quiralidade da molécula.

Como exemplo, os ligantes bis-piridina, com diferentes espaçadores entre os anéis piridila, têm sido extensivamente relatados nos recentes anos como constituintes do crescimento da área de Química de Coordenação. Em particular, espaçadores contendo o átomo de enxofre e de nitrogênio tem adicional capacidade de coordenação e de realizar ligações de hidrogênio, o que pode levar a um aumento da dimensionalidade do sistema.<sup>12</sup> Nesse caso, a auto-organização dos polímeros de coordenação é estruturalmente mais complexa devido à presença de diferentes átomos doadores. Na Figura 1.3 tem-se os ligantes derivados piridínicos utilizados no presente trabalho.



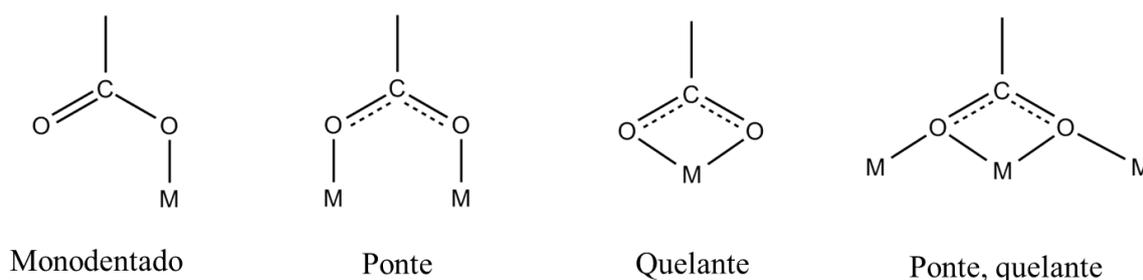
Sulfeto de di(4-piridila)



1,3-bis(4-piridil)propano

**Figura I.3** - Ligantes nitrogenados selecionados para este trabalho.

Os carboxilatos são uma grande família de ligantes O-doadores e são muito abundantes tanto pelas fortes ligações químicas que formam quanto pela ampla gama de variedade de ligantes.<sup>13</sup> Por causa dos diversos modos de coordenação apresentados pelo grupo carboxilato, esses ligantes são excelentes candidatos para a preparação de polímeros de coordenação multi-dimensionais.<sup>14</sup> Na Figura I.4 estão representados alguns desses modos de coordenação, tais como modo monodentado, ponte, quelante e ponte, quelante. A capacidade dos grupos carboxilato de formar os modos de coordenação quelante e ponte ao mesmo tempo indica que eles não se apresentam como grupos de ligação lineares, o que aumenta a complexidade estrutural dos polímeros de coordenação com carboxilatos como ligantes.<sup>15</sup>



**Figura I.4** – Alguns modos de coordenação dos ligantes carboxilatos.

Recentemente, os ligantes carboxilatos têm ganhado destaque na área de síntese e caracterização de redes metalo-orgânicas (MOFs, do inglês *metal-organic frameworks*), em que diversas das estruturas porosas foram construídas a partir de carboxilatos coordenados aos metais sob diversos modos de coordenação e geometrias.<sup>16</sup>

Devido a sua alta versatilidade, ligantes do tipo carboxilato possibilitam, também, novas estratégias de síntese na área de magnetismo molecular.<sup>17,18</sup> Sabe-se que aumentando o número de átomos doadores dos ligantes e a quantidade de anéis quelantes geralmente resulta em maior estabilidade dos complexos.<sup>19</sup> Dessa forma, trabalhos também têm sido desenvolvidos com derivados dos ânions pirazinocarboxilatos, nos quais destaca-se a obtenção de compostos polinucleares

contendo íons de lantanídeos e de metais de transição e o estudo do comportamento magnético com relação às suas estruturas.<sup>20,21</sup>

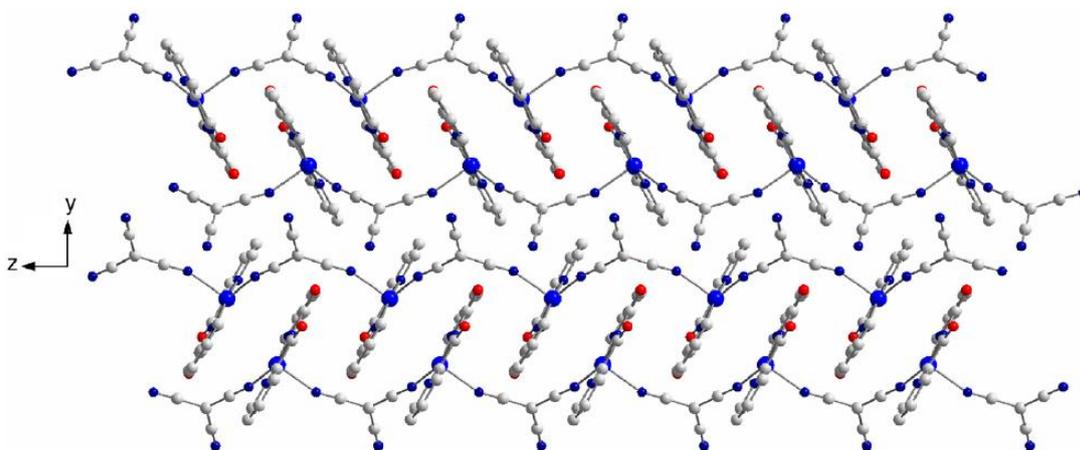
O magnetismo molecular é uma área interdisciplinar em que diversas técnicas são exploradas de modo a se projetar e sintetizar novos materiais magnéticos. As propriedades magnéticas dos compostos dependem da natureza intrínseca do metal, dos componentes individuais dos ligantes e, em particular, do nível de organização criada pelas interações metal-ligante.<sup>22</sup> A essa nova classe de materiais magnéticos que são baseados em uma estrutura molecular (baseada em moléculas) ao invés de uma estrutura contínua (baseada em átomos) como nos magnetos clássicos dá-se o nome de magnetos moleculares, os quais passaram a ser investigados mais recentemente a partir da década de 90. Os materiais moleculares apresentam propriedades físicas diferentes dos materiais magnéticos clássicos, como baixa densidade, transparência, isolamento elétrico e baixa temperatura de processamento.<sup>23</sup>

Em geral, a química supramolecular está presente na obtenção de magnetos moleculares, podendo ser considerada fundamental. As estratégias de síntese mais usuais dos magnetos moleculares passam pelo uso de ligantes capazes de transmitir as interações entre os spins de íons metálicos. Complexos de metais de transição são, portanto, muito utilizados como unidades construtoras (ou blocos construtores) para a exploração das propriedades de magnetos moleculares, decorrente da cooperação entre os íons metálicos paramagnéticos através de ligantes em ponte. O ligante tridentado Hbpca (onde bpca = bis(2-piridilcarbonil)-amida) é intensamente utilizado na formação de blocos construtores, tanto para complexos de terminação em sistemas zerodimensionais (*clusters*) quanto para construção de sistemas estendidos (cadeias e planos). A utilização do ligante Hbpca para desenvolver novos magnetos vem da capacidade de suas carbonilas periféricas de agir como um ligante bidentado, além da possibilidade de coordenação ao metal pelo nitrogênio das piridinas.<sup>24</sup> Os complexos metálicos do tipo  $[M(bpca)]^{x+}$ , onde  $M = Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{+2}$  são largamente usados na literatura como blocos construtores. O ligante livre e o complexo metálico contendo bpca estão indicados na Figura 1.5.



**Figura 1.5** – Estrutura do ligante Hbpca (a), estrutura da unidade  $[M(\text{bpca})]^{n+}$  (b), onde  $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{+2}$ .

Uns dos primeiros relatos de compostos polinucleares contendo bpca foi um complexo que envolve um sistema 1D de  $\text{Cu}(\text{II})$ .<sup>25</sup> Esse sistema consiste de uma cadeia em ziguezague com o grupo tcm (tricianometanida) servindo como uma ponte do tipo  $\mu$ -1,5 entre unidades  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  (Figura 1.6).



**Figura 1.6** – Vista da cadeia ziguezague de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{tcm})]_n$ .

Os íons lantanídeos também têm sido amplamente utilizados na síntese de magnetos moleculares, devido principalmente às suas características de alta anisotropia magnética intrínseca e forte acoplamento spin-órbita, além das diversas possibilidades estruturais alcançadas devido ao alto número de coordenação das terras raras. Diversos complexos de lantanídeos podem se comportar como *single-molecule magnets* (SMMs), sistemas zerodimensionais (*clusters*) que apresentam relaxação lenta da magnetização e tunelamento quântico e possuem, portanto,

potencial para aplicações em armazenamento de informação de alta densidade, computação quântica e spintrônica.

## I.2 – Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste na síntese e caracterização (estrutural e magnética) de polímeros de coordenação a partir da utilização de carboxilatos e íons metálicos de lantanídeos. Também é um objetivo a obtenção de novos blocos construtores a partir do  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  (bpca = bis(2-piridilcarbonil)-amida) e ligantes nitrogenados e carboxilato para a síntese de polímeros homo e heterometálicos.

Como metas, podem ser enumeradas: o entendimento e estudo da química de coordenação supramolecular sustentado por evidências estruturais, a observação de propriedades magnéticas dos compostos, o controle das arquiteturas supramoleculares através da engenharia de cristais e a ampliação do conhecimento sobre estes tipos de reações.

## I.3 – Referências Bibliográficas

- 1- Lehn, J. M., *Perspectives in supramolecular chemistry: From molecular recognition towards self-organisation*, **1996**, v. 65, p. PL4.
- 2- Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- 3- a) Desiraju, G.R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1990**, 454. b) Desiraju, G.R.; *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 441.
- 4- Desiraju, G.R.; *Acc. Chem. Res.*, 24 (1991) 290
- 5- Xiao, H. P.; Yuan, J. X., *Acta Crystallogr. Sect E: Struct. Rep. Online*, **2004**, 60, m1501.
- 6- Balzani, V.; Scandola, F.; *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood: Chichester, UK, 1991.
- 7- Balzani, V.; Scandola, F. Em *Photochemical and Photophysical Devices*; Reinhoudt, D.N., ed.; Elsevier Science Inc.: New York, 1996, vol. 10, p. 687
- 8- Dula, M-C.; Pardo, E.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Ferrando-Soriac, J.; Ruiz-García, R.; Canoc, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C.;

- Stumpf, H. O.; Pasáng, J.; Ruiz-Pérez, C., *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 2281–2296
- 9- Hu, M-L.; Morsali, A.; Aboutorabi, L., *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 2821–2859.
- 10- Erxleben, A., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2127.
- 11- Du, M; Cai, H.; Zhao, X. J., *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 4034.
- 12- Horijoshi, R.; Mochida, T.; *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2595.
- 13- Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R., *Coordination Polymers Design*, Royal Society of Chemistry, School of Chemistry, Monash University, Australia, **2009**.
- 14- X. Li, R. Cao, Y. Sun, W. Bi, X. Li, Y. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 321.
- 15- Y. Wei, H. Hou, L. Li, Y. Fan, Y. Zhu, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 1405.
- 16- N.L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem.Soc.* 127 (2005) 1504.
- 17- Black, C.A.; Costa, J. S.; Fu, W.T.; Massera, C.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Aromi, G.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1062.
- 18- Reger, D. L.; Debreczeni, A.; Reinecke, B.; Rassolov, V.; Smith, M. D.; Semeniuc, R.F. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4669.
- 19- V. Stavil, R.L. Davidovich, A. Gulea, K.H. Whitmire, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2782.
- 20- Turta, C.; Melnic, S.; Bettinelli, M.; Shova, S.; Benelli, C.; Speghini, A.; Caneschi, A.; Gdaniec, M.; Simonov, Y.; Prodius, D.; Mereacre, V. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3047.
- 21- Cuevas, A.; Kremer, C.; Hummert, M.; Schumann, H.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Dalton Trans.* **2007**, 342.
- 22- Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Transactions* **2008**, 2780-2805.
- 23- Miller, J. S.; Epstein, A. J., *Mrs Bulletin*, **2000**, *25*, 21-28.
- 24- Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T. *CrystEngComm* **2003**, *5*, 231-237.
- 25- Manson, J. L.; Huang, Q. Z.; Lynn, J. W.; Koo, H. J.; Whangbo, M. H.; Bateman, R.; Otsuka, T.; Wada, N.; Argyriou, D. N.; Miller, J. S., *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 162-172.

## ***Capítulo II***

### **Técnicas Experimentais e Considerações Gerais sobre Magnetismo**

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

## **II.1 – Técnicas de cristalização**

A obtenção de monocristais adequados para o experimento de raios X é ao mesmo tempo uma almejada e difícil tarefa, pois os cristais devem ser bem formados apresentando tamanho adequado e não possuir defeitos como rachaduras, incrustações, bolhas ou geminações. Para tal, é necessário o controle de algumas condições como temperatura, pressão e a concentração em que o composto em questão se cristaliza. Além desses fatores, o tipo de material e as dimensões do recipiente utilizado também influenciam na qualidade e tamanho dos cristais obtidos.

Para a obtenção dos monocristais descritos neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de evaporação lenta e o método hidrotérmico.

### **II.1.1 – Evaporação lenta**

Esta técnica consiste em solubilizar os reagentes em um solvente ou mistura de solventes suficientemente voláteis e miscíveis, de modo que a evaporação ocorra de forma lenta. Muitas vezes é necessário realizar diversos testes variando-se a forma e as dimensões dos cristalizadores, as concentrações dos reagentes e os solventes utilizados.

### **II.1.2 – Método hidrotérmico**

Baseia-se numa reação dentro de um autoclave em condições drásticas de temperatura, geralmente na faixa de 120-260 °C. Como a diferença de solubilidade entre os componentes orgânicos e inorgânicos no mesmo solvente é muitas vezes uma barreira na formação de monocristais, o método hidrotérmico pode ser considerado como uma alternativa para eliminar este problema, uma vez que a baixa solubilidade dos reagentes é contornada nestas condições.

## **II.2 – Técnicas de Caracterização**

### **II.2.1 – Análise elementar**

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando-se o equipamento Perkin-Elmer PE 2400 CHN Elemental Analyser.

Os teores de cobre foram determinados utilizando-se espectrômetro modelo Hitachi-Z8200 acoplado a um forno de grafite Hitachi, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

### **II.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados utilizando-se pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FTIR spectrum GX na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

### **II.2.3 – Análise térmica**

As análises térmicas foram realizadas utilizando-se uma termobalança Shimadzu TGA-60H, presente no GRUTAM – Grupo de Tecnologias Ambientais, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). O aparelho foi operado na faixa de temperatura de aproximadamente 25 a 900 °C. Todas as análises foram realizadas a uma razão de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de alumina.

### **II.2.4 – Difração de raios X de monocristal**

A determinação das estruturas dos compostos **1**, **2** e **3** (Cap. III) e **6** (Cap. IV) foram realizadas pelo Mestre Willian Xerxes Coelho Oliveira, aluno de doutorado do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas em um difratômetro Gemini, dotado com detector CCD e fontes de radiação  $\text{MoK}\alpha$ .

( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) e  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), localizado no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG.

A determinação das estruturas **7**, **8**, **9** e **10** (Cap. IV) foram realizadas em um difratômetro Agilent Supernova com fontes de radiação de alta intensidade  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) e  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), localizado no Instituto de Química da Universidade de Valência.

### II.2.5 – Medidas magnéticas

As medidas de magnetização foram feitas no magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) do Instituto de Química da Universidade de Valência. As medidas foram realizadas em amostras monocristalinas e em quantidade próxima a 30 mg. A amostra é colocada dentro de uma cápsula plástica e essa, por sua vez, é colocada dentro de um tubo pequeno de plástico. Os dados foram interpretados utilizando-se as massas molares obtidas a partir das análises químicas e cristalográficas. As correções diamagnéticas para os átomos foram estimadas utilizando-se as tabelas de Pascal.<sup>1</sup>

### II.3 – Aspectos Gerais do Magnetismo

A seguir serão feitas algumas considerações gerais sobre magnetismo molecular para que seja facilitado o entendimento dos estudos presentes neste trabalho.

Todas as substâncias são afetadas de alguma forma quando são expostas a um campo magnético. Quando um corpo é colocado em um campo magnético homogêneo,  $H$ , o campo no interior do corpo geralmente difere do valor no espaço exterior.<sup>1-3</sup> O campo no interior do corpo, a indução magnética  $B$ , pode ser expresso pela equação:

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

O corpo torna-se então magnetizado e  $\Delta H$  é definido pela 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.

Para determinar a magnetização ( $M$ ) de um composto é necessário submetê-lo a um campo magnético ( $H$ ). A resposta do material frente ao campo magnético aplicado é denominada suscetibilidade magnética ( $\chi$ ). A expressão que relaciona estas grandezas é:<sup>4</sup>

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

Quando  $H$  tem um valor pequeno,  $M$  varia linearmente em função de  $H$ , e a relação acima pode ser escrita como:

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

Assim 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 expressa como:

$$B/H = 1 + 4\pi\kappa \quad \text{Equação II.5}$$

Quando a razão  $B/H < 1$ , significa que  $\chi$  é negativo e ocorre uma redução das linhas de força que atravessam o material. Neste caso a substância é chamada diamagnética e equivale a dizer que a substância produz um fluxo magnético oposto ao campo. Experimentalmente, os valores de  $\chi$  nos materiais magnéticos são negativos e muito pequenos ( $\cong -1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$ ) e independem da temperatura e do campo aplicado.<sup>2</sup>

O diamagnetismo é uma propriedade de 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 magnética na suscetibilidade. A suscetibilidade diamagnética é uma propriedade aditiva, sendo igual à soma algébrica das suscetibilidades dos átomos, íons e moléculas que constituem o material. Os valores empíricos de suscetibilidade diamagnética para átomos, íons e

moléculas estão na Tabela de Pascal, que permite estimar a suscetibilidade diamagnética total do composto desejado.<sup>1,4</sup>

Quando a razão  $B/H > 1$ , significa que  $\chi$  é positivo e ocorre um aumento das linhas de força que atravessam o material. Neste caso, a substância é dita paramagnética e isso é o equivalente à substância produzir um fluxo magnético na mesma direção do campo. Os valores experimentais de  $\chi$  são positivos e com módulos maiores que os encontrados no caso do diamagnetismo ( $1$  a  $100 \times 10^{-6}$  emu mol<sup>-1</sup>). Apesar de ser praticamente independente da força do campo magnético aplicado (para campos magnéticos fracos o suficiente),  $\chi$  é acentuadamente dependente da temperatura.<sup>1</sup>

Logo, a suscetibilidade magnética total ( $\chi$ ) pode ser escrita como a soma algébrica das contribuições diamagnética ( $\chi_{dia}$ ) e paramagnética ( $\chi_{para}$ ):

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

Na ausência de interações intermoleculares, a suscetibilidade magnética molar ( $\chi_M$ ) pode ser escrita em primeira aproximação pela lei de Curie:<sup>1,4</sup>

$$\chi_M = \frac{C}{T} = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT} \quad \text{Equação II.7}$$

em que  $C$  = constante de Curie;  $N$  = constante de Avogadro;  $\beta$  = magnétons de Bohr;  $g$  = fator de Landé;  $S$  = momento angular de *spin* da espécie considerada;  $k$  = constante de Boltzmann.

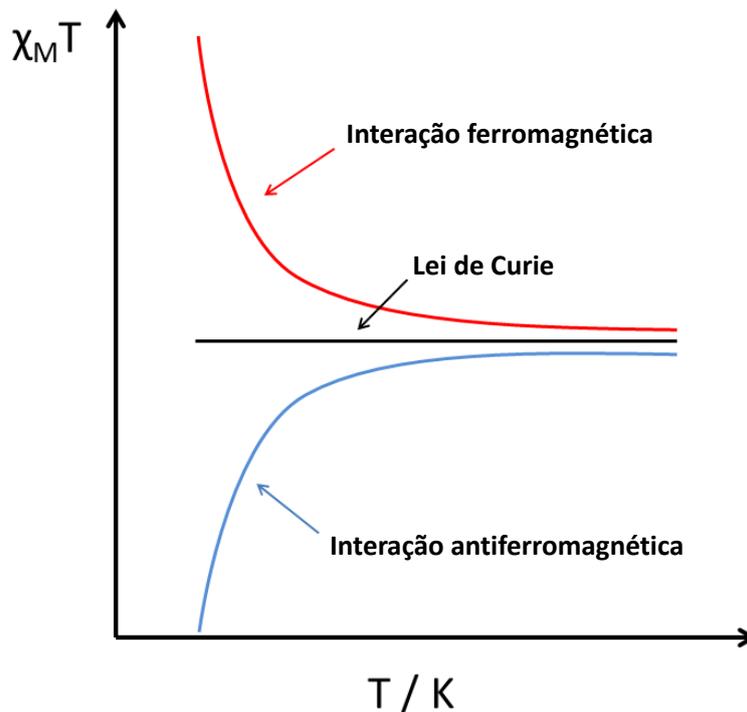
A lei de Curie pode ser observada traçando-se a curva do produto  $\chi_M T$  em função da temperatura, em que  $\chi_M T = C$ . Se o composto obedecer à lei de Curie, a curva de  $\chi_M T$  *versus*  $T$  mostrará uma reta horizontal (Figura II.1). Este comportamento só é válido se os spins forem isolados magneticamente e se não existir acoplamento spin-órbita, ou seja, é observado em materiais ditos paramagnéticos.

Quando as interações entre os momentos magnéticos de diferentes átomos são consideráveis, como em altas temperaturas, os dados de suscetibilidade podem

ser ajustados segundo a lei de Curie-Weiss, onde  $\theta$  é a constante de Weiss, que leva em consideração as interações entre os spins, as quais podem ser ferro- ou antiferromagnéticas.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Equação II.8}$$

Este desvio da lei de Curie também pode ser observado em um gráfico de  $\chi_M T \times T$ . Podem ocorrer interações ferromagnéticas, isso é, os *spins* se encontram alinhados paralelamente e, experimentalmente, observa-se um aumento de  $\chi_M T$  com o abaixamento da temperatura até atingir um *plateau* em um valor proporcional ao valor do *spin* resultante. No caso de ocorrer interações antiferromagnéticas, os *spins* encontram-se alinhados antiparalelamente e, experimentalmente, observa-se uma diminuição dos valores de  $\chi_M T$  com a diminuição da temperatura. Na Figura II.2 podem ser observadas as formas das curvas para sistemas onde ocorrem desvios da Lei de Curie.



**Figura II.1** – Representação das curvas características da dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura, para sistemas com interações ferro- e antiferromagnéticas entre os spins.

A partir da Equação II.7, derivada da lei de Curie, é comum agrupar o termo  $g\sqrt{S(S+1)}$  como momento magnético efetivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ). Desta forma, a Equação II.7 pode ser escrita como:

$$\chi_M T = \frac{N\beta^2 \mu_{\text{eff}}^2}{3k} \text{ emu K mol}^{-1} \quad \text{Equação II.9}$$

Substituindo os valores das constantes, se chega à expressão:

$$\chi_M T = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{8} \text{ emu K mol}^{-1} \quad \text{Equação II.10}$$

Para íons de metais de transição, como o cobre(II), em que não há contribuição orbital para o momento magnético (ou seja,  $L = 0$ ),  $\mu_{\text{eff}}$  pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4S(S+1)} N\beta \quad \text{Equação II.11}$$

Para íons metálicos com forte acoplamento spin-órbita, como os de lantanídeos,  $\mu_{\text{eff}}$  pode ser calculado pela equação:

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)} N\beta \quad \text{Equação II.12}$$

Todos os materiais magnéticos comportam-se como paramagnetos em temperaturas elevadas devido ao efeito de  $kT$ , que faz com que o efeito das interações entre os *spins* seja mínimo ou praticamente nulo.<sup>2</sup> Com essa informação, é possível calcular o valor teórico, à temperatura ambiente, de  $\chi_M T$  através das equações II.11 ou II.12 e posterior substituição do valor de  $\mu_{\text{eff}}$  na equação II.10.

Ao se abaixar a temperatura, a transição de um estado paramagnético para um estado magneticamente ordenado ocorre abaixo de uma determinada temperatura denominada  $T_C$  (temperatura de Curie) no caso de ordenamento ferromagnético e  $T_N$  (Temperatura de Néel) para ordenamento antiferromagnético.

Uma outra curva muito estudada em magnetismo molecular é a curva de primeira magnetização, obtida a partir da dependência da magnetização com o

campo aplicado a uma temperatura fixa. A amostra deve estar inicialmente desmagnetizada, ou seja, ter sido resfriada sem a aplicação de campo magnético.<sup>6</sup>

À medida que se aumenta o campo aplicado, os *spins* da amostra vão se alinhando com o campo aplicado (H) até a saturação completa, que ocorre em campos mais elevados. O valor da magnetização de saturação ( $M_s$ ) é utilizado para verificar se os *spins* na amostra estão totalmente alinhados até o ponto medido. É possível prever o valor da magnetização de saturação para várias espécies portadoras de *spin*. Para íons lantanídeos, é utilizada a seguinte equação:<sup>4</sup>

$$M_s = g J N\beta \quad \text{Equação II.13}$$

Há casos em que não ocorre a saturação da magnetização com o campo aplicado, e geralmente isto está relacionado a um forte acoplamento antiferromagnético dos *spins*, já que o campo aplicado não foi suficientemente grande para conseguir desacoplá-los.<sup>6</sup>

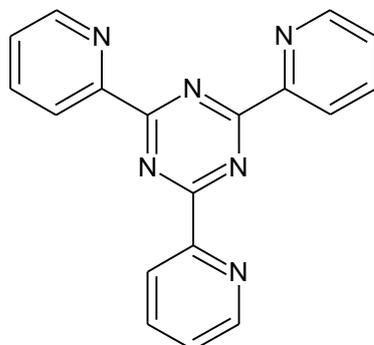
#### II.4 – Referências Bibliográficas

- 1 - A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press: Londres, **1968**.
- 2- F. E. Mabbs and D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, **1973**.
- 3- B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, **1972**.
- 4- O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Verlag Chemie: Nova York, **1993**.
- 5- Carlin, R. L.; *Magnetochemistry*, Springer-Verlag: berlin, **1986**.
- 6- S. M. Rezende, *A Física dos Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Ed. Universitária da UFPE: Recife, **1996**.

## ***Capítulo III***

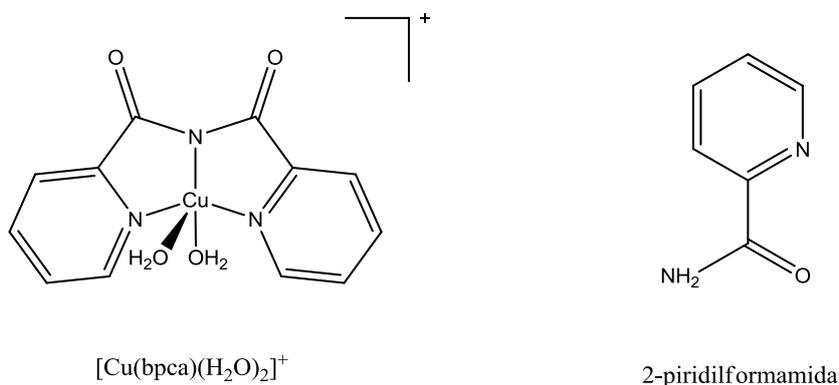
**Síntese e caracterização de complexos  
contendo  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  frente a ligantes  
nitrogenados e carboxilatos**

O interessante ligante polidentado N-doador 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina (tptz) é muito estável em relação à hidrólise, sendo necessárias determinadas condições para que sofra a reação sem a presença de catalisadores, como temperatura média de 150 °C em presença de ácido mineral concentrado.<sup>1</sup>



**Figura III.1** – Representação esquemática do ligante tptz.

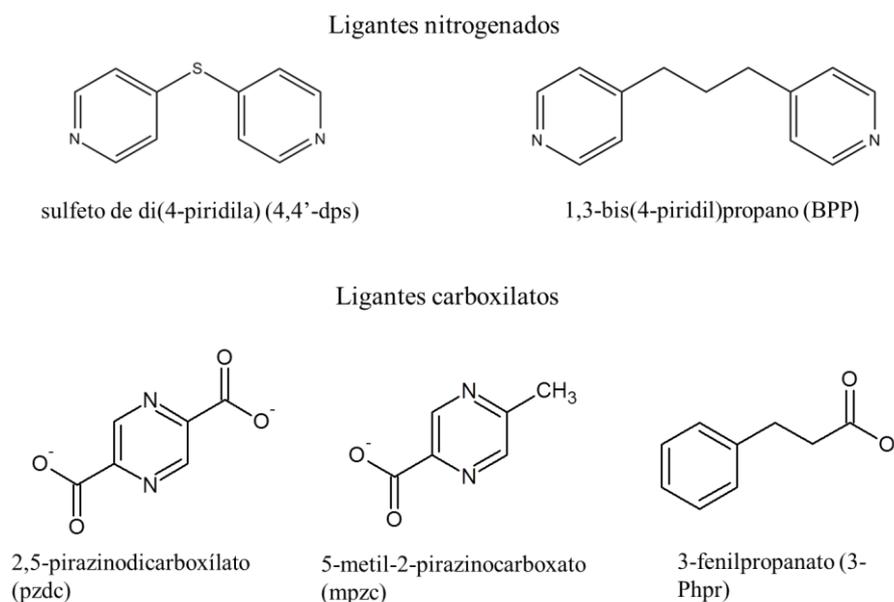
Desde a descoberta de Lerner e Lippard,<sup>2</sup> na década de 70, que os sais de cobre(II) promovem em meio aquoso e em condições brandas a hidrólise do tptz, obtendo-se 2-piridilformamida e o cátion bis(2-piridilcarbonil)amidocobre(II) ( $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ ), este último tem recebido grande atenção e muitos compostos derivados desse complexo tem sido preparados e caracterizados.<sup>3</sup> Tem-se, por exemplo, diversas estruturas como espécies heterometálicas trinucleares,<sup>4-6</sup> cadeias de cobre(II)<sup>7</sup> e planos<sup>6,8</sup> a partir da utilização do ligante tridentado bpca. Estudos posteriores mostraram que o íon Rh(III) também é capaz de promover a hidrólise do tptz.<sup>9</sup>



**Figura III.2** – Representação esquemática da estrutura de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  e 2-piridilformamida, produtos principais da hidrólise do tptz.

Como pode ser visualizado na Figura III.2, no complexo  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  os três átomos de nitrogênio do ligante bpca coordenam ao íon de cobre(II), juntamente com duas moléculas de água. Os dois átomos de oxigênio dos grupos carbonila estão orientados para fora da estrutura e não estão envolvidos na coordenação com o metal, possibilitando que este cátion possa agir de duas formas: 1<sup>a</sup> - como ligante tridentado, através dos átomos de nitrogênio do carboximidato e das duas piridinas, em que as moléculas de água coordenadas ao íon  $\text{Cu}^{\text{II}}$  podem facilmente ser substituídas, levando a sítios de coordenação para diversos ligantes e 2<sup>a</sup> - como ligante bidentado, através dos átomos de oxigênio das carbonilas.<sup>10</sup> Dessa forma, juntamente com a alta estabilidade, a espécie mononuclear  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  tem grande potencial de utilização como bloco de construção para a síntese de polímeros homo e heterometálicos ou redes supramoleculares.<sup>3</sup>

Entre diversas estratégias de construção desses blocos, a fácil substituição das moléculas de água coordenadas ao metal por ligantes em ponte é a mais direta. Outra estratégia é a substituição dos ânions nitrato do precursor  $[\text{Cu}(\text{bpca})]$  por outros ânions, como os carboxilatos. Para tal, neste trabalho foram utilizados os seguinte ligantes: 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP), ácido 2,5-pirazinodicarboxílico ( $\text{H}_2\text{pzdc}$ ), ácido 5-metil-2-pirazinocarboxílico (Hmpzc), ácido 3-fenilpropanóico (3-Phpr) e o sulfeto de di(4-piridila) (4,4'-dps). Suas respectivas estruturas estão mostradas na Figura III.3.



**Figura III.3** – Estruturas dos ligantes utilizados para sínteses dos compostos deste capítulo.

Neste capítulo, as estratégias citadas serão exploradas para a formação de compostos mononucleares e dinucleares inéditos de cobre(II) envolvendo o complexo catiônico  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  como bloco construtor.

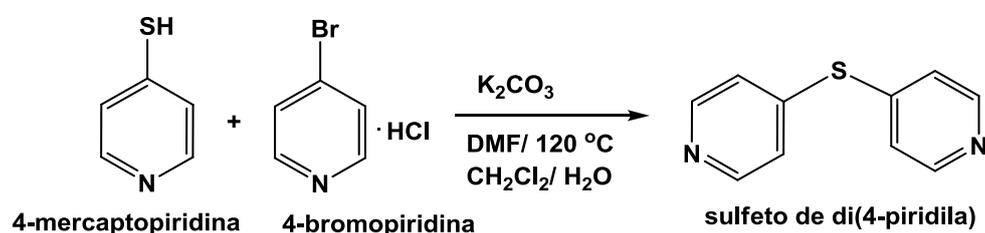
### III.1 – Preparação dos ligantes e complexo precursor

Os ligantes carboxilatos utilizados neste capítulo incluem o ácido 5-metil-2-pirazinocarboxílico (Hmpzc), o ácido 2,5-pirazinodicarboxílico ( $\text{H}_2\text{pzdc}$ ) e o ácido 3-fenilpropanóico (3-HPhpr, proveniente da sigla inglesa 3-phenylpropionate), conhecido também como ácido hidrocinâmico. Os ligantes nitrogenados incluem o 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e o sulfeto de di(4-piridila) (4,4'-dps). Dentre estes ligantes precursores somente o ligante 4,4'-dps não foi obtido comercialmente, sendo sintetizado conforme a metodologia descrita na literatura<sup>11</sup> e apresentada a seguir.

O precursor  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi sintetizado segundo a literatura.<sup>12</sup>

#### III.1.1 – Síntese do ligante sulfeto de di(4-piridila) (4,4'-dps)

O ligante sulfeto de di(4-piridila) (4,4'-dps) foi sintetizado de acordo com a literatura.<sup>11</sup> A metodologia sintética utilizada para sua obtenção pode ser visualizada no esquema abaixo (Figura III.4) a qual envolve a reação entre 4-mercaptopiridina, previamente desprotonada por carbonato de potássio, e 4-bromopiridina em dimetilformamida. A caracterização do ligante se encontra no Anexo A.1.

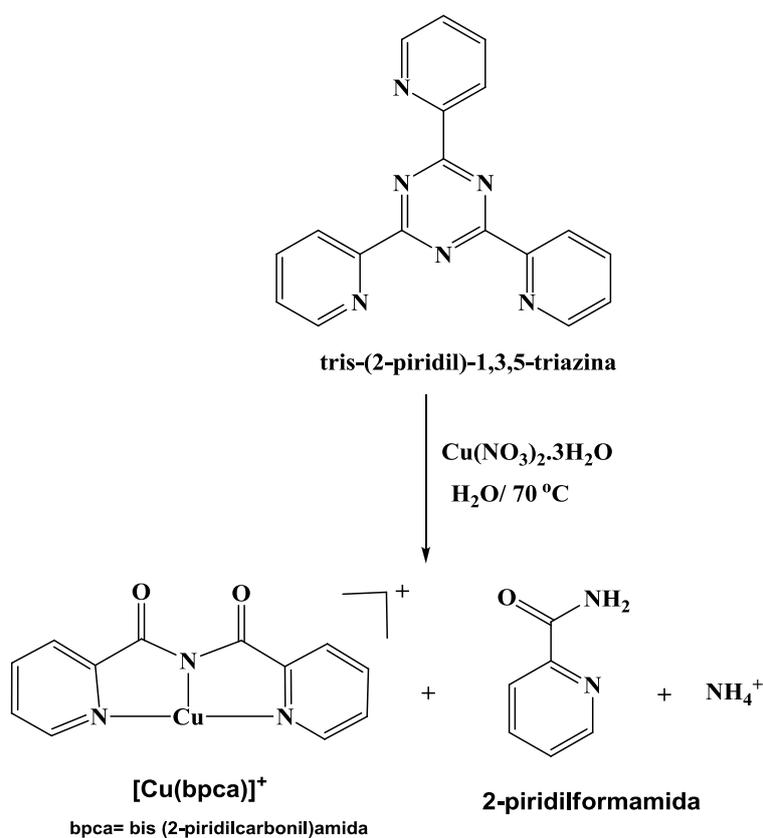


Subproduto:  $\text{KBr}(\text{s})$ ,  $\text{KCl}(\text{s})$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$

Figura III.4 – Esquema de síntese do ligante sulfeto de di(4-piridila) (4,4'-dps).

### III.1.2 – Síntese do precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A metodologia de síntese do complexo  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  segue o procedimento descrito na literatura<sup>12</sup> e pode ser visualizada na Figura III.5. A reação envolve a hidrólise do ligante tris-(2-piridil)-1,3,5-triazina na presença de Cu(II) fornecendo o bis(2-piridilcarbonil)amidocobre(II). A caracterização do composto se encontra no Anexo A.2.



**Figura III.5** – Esquema da síntese do complexo de cobre  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## III.2 – Síntese e caracterização de complexos contendo o bloco construtor [Cu(bpca)]<sup>+</sup> frente aos ligantes nitrogenados e carboxilatos

### III.2.1 – Composto {[Cu(bpca)]<sub>2</sub>(BPP)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)}NO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O (1)

#### III.2.1.1 – Procedimento Sintético

A uma solução contendo 84,6 mg (0,2 mmol) de [Cu(bpca)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, dissolvidos em 10 mL de água, foram adicionados gota à gota, uma solução etanólica (5 mL) contendo 19,8 mg (0,1 mmol) do ligante BPP, resultando em uma solução azul, a qual foi mantida sob agitação durante 30 minutos. Em seguida, transferiu-se a solução para um cristizador e, após 20 dias a uma temperatura de 19 °C (temperatura fixa da estufa de cristalização), cristais roxos quadrados apropriados para o experimento de raios X de monocristal foram observados. Rendimento: 40 mg (38%).

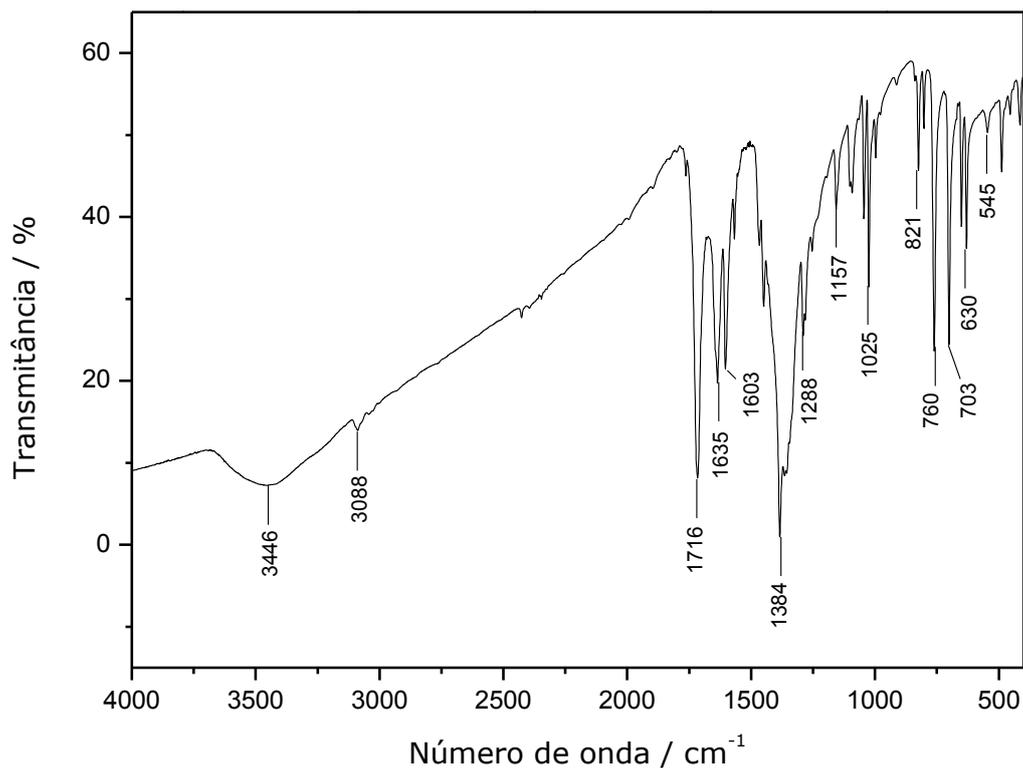
#### III.2.1.2 – Caracterização e Discussão dos Resultados

O composto 1 foi caracterizado por análise elementar (Tabela III.1), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise térmica (TG/DTA) e difração de raios X de monocristal.

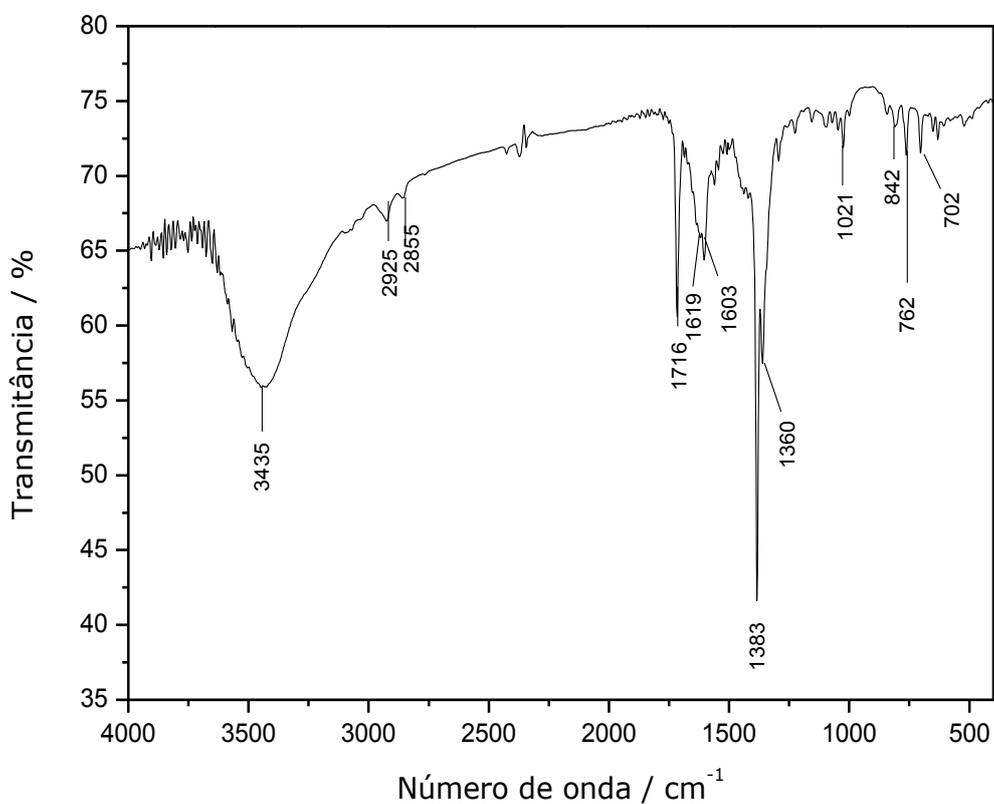
**Tabela III.1** – Resultados de análise elementar para o composto 1

Fórmula proposta		% C	% H	% N	% Cu
C <sub>37</sub> H <sub>46</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>18</sub>	Calculado	42,49	4,43	13,39	12,15
MM = 1045,91 g mol <sup>-1</sup>	Experimental	42,62	4,37	13,33	12,04
	Erro	0,3%	1,4%	0,4%	0,9%

Conforme mostrado na Tabela III.1, os dados de análise elementar corroboram a formulação proposta. O espectro de absorção na região do infravermelho do precursor [Cu(bpca)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O é apresentado na Figura III.6 e será utilizado como espectro de referência para todos os compostos desde capítulo. O espectro de absorção na região do infravermelho do composto 1 é mostrado na Figura III.7 e a atribuição das respectivas bandas na Tabela III.2.



**Figura III.6** – Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor [Cu(bpca)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O com destaque para as principais bandas.



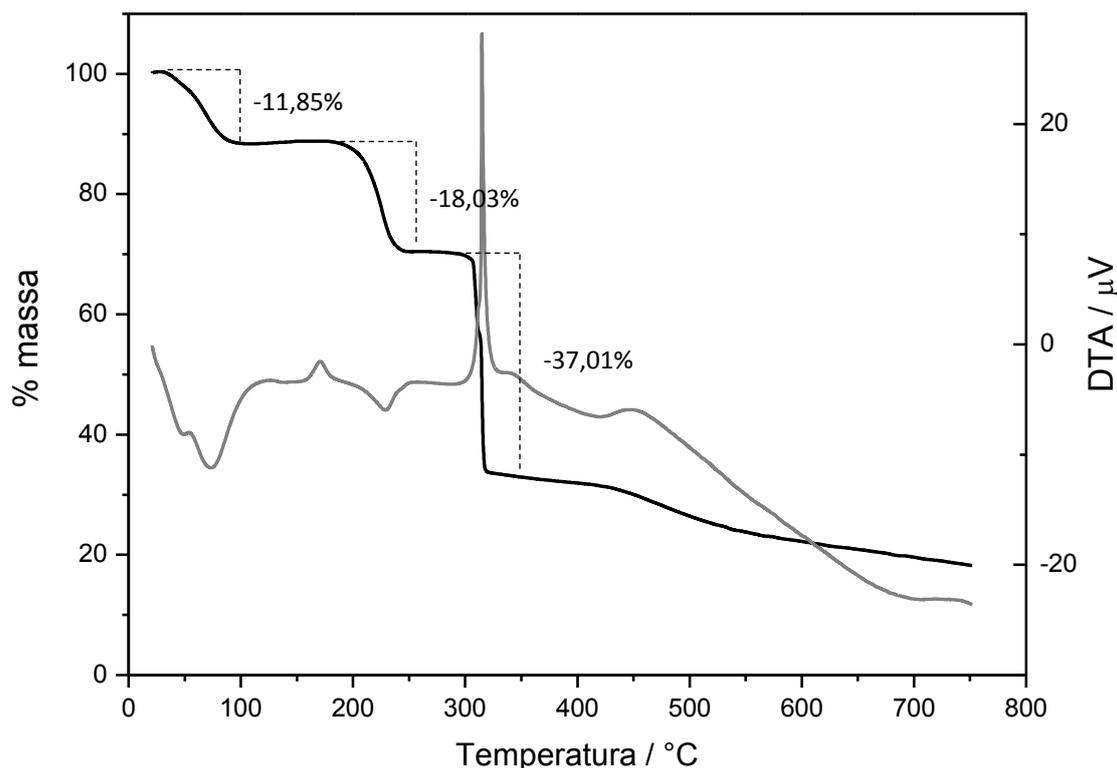
**Figura III.7** – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto 1.

**Tabela III.2** – Atribuições das principais bandas de **1** no espectro vibracional na região do infravermelho

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3447	$\nu(\text{O-H})$
2925, 2855	$\nu(\text{C-H})$ alifático
1716	$\nu(\text{C=O})$ (bpca)
1619, 1603	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$
1383	$\nu(\text{N-O})$ (nitrato)
1360	$\nu(\text{C-N})$
842	$\delta(\text{N-O})$ (nitrato)
762, 702	$\delta$ fora do plano (C-H) de aromático

O espectro na região do infravermelho do composto apresenta uma banda de absorção forte e larga na região de alta frequência do espectro com um máximo em 3447 cm<sup>-1</sup>, a qual pode ser atribuída ao estiramento O-H das moléculas de água provavelmente envolvidas em ligações de hidrogênio. Uma banda intensa em 1716 cm<sup>-1</sup> também pode ser observada no espectro, a qual pode ser atribuída à vibração  $\nu\text{C=O}$  do grupo amida do ligante bpca.<sup>12</sup> Comparando-se o espectro do composto **1** com o do precursor (Figura III.6), pode ser observado claramente o aparecimento de bandas relativas à vibração  $\nu\text{C-H}$  de alcanos, (2925, 2855 cm<sup>-1</sup>) pertencente ao ligante BPP. Em particular, a coordenação do ligante BPP através dos nitrogênios piridínicos ao centro metálico é evidenciada pela banda em 1619 cm<sup>-1</sup>, encontrando-se deslocada para maiores números de onda em relação à banda análoga presente no espectro do ligante livre (ver anexo A.3) em 1603 cm<sup>-1</sup>, conforme intensamente relatado para compostos similares contendo o ligante nitrogenado coordenado ao centro metálico.<sup>13</sup> Evidências para a presença do ânion nitrato em **1** são observadas pelo modo de estiramento em 1383 cm<sup>-1</sup>, em que se observa o alongamento da banda em relação ao do precursor (Figura III.6) o que é uma evidência de coordenação do nitrato, e pelo modo de deformação em 842 cm<sup>-1</sup>.

A análise térmica foi realizada em atmosfera de nitrogênio. A curva TG para o composto é mostrada na Figura III.8.



**Figura III.8** – Curvas TG (em preto) e DTA (em cinza) de **1**.

A curva termogravimétrica de **1** evidenciou uma perda de massa de 11,85% entre 25 e 98,4 °C. Propõe-se que este evento corresponda à perda de sete moléculas de água de cristalização (calc. 12,05%), evidenciando a desidratação do complexo. Esta perda de massa foi observada também na curva DTA, com um pico endotérmico em 73 °C. Após esta perda, observa-se um patamar de estabilidade até uma temperatura de 170 °C, a partir da qual se observa uma segunda perda de massa de 18,03% até uma temperatura de 254 °C atribuída à perda da molécula de água coordenada e os dois anéis piridínicos do ligante BPP (calc. 19,05%). Os demais eventos estão associados à termodecomposição exotérmica do complexo.

Os resultados obtidos estão de acordo com a proposta de um composto de fórmula  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{BPP})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a qual foi confirmada por análise de difração de raios X de monocristal. O experimento de difração de raios X foi realizado em monocristal à temperatura de 293 K. As principais informações sobre as condições experimentais e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na Tabela III.3 e no Anexo A.4.

**Tabela III.3 – Alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de 1**

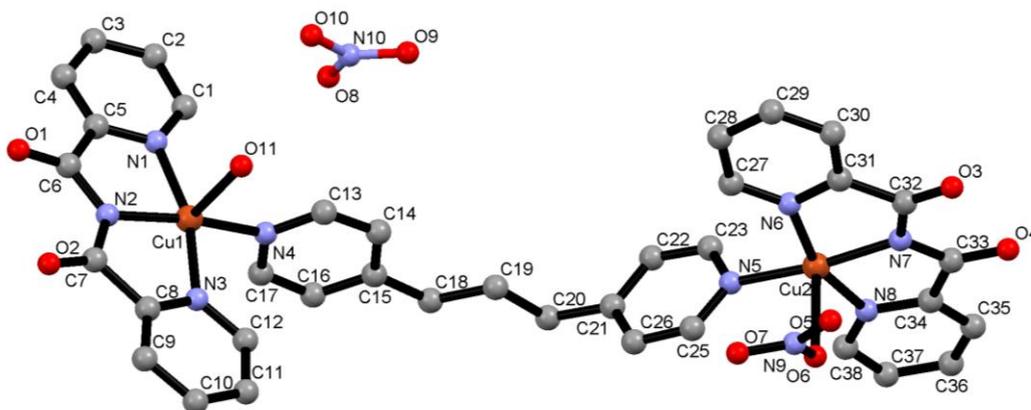
<b>Fórmula Molecular</b>	C <sub>37</sub> H <sub>46</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>18</sub>
<b>Massa Molecular, g mol<sup>-1</sup></b>	1043,92
<b>Sistema Cristalino</b>	triclínico
<b>Grupo Espacial</b>	P-1
<b>Z</b>	2
<b>a, Å</b>	8,2165(4)
<b>b, Å</b>	14,5562(6)
<b>c, Å</b>	19,2285(8)
<b>α, °</b>	76,528(4)
<b>β, °</b>	80,969(4)
<b>γ, °</b>	88,707(4)
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	2208,51
<b>λ, Å</b>	0,71073

A estrutura cristalina de **1**, mostrada na Figura III.9, consiste em um complexo catiônico dinuclear de cobre(II) com 7 moléculas de água de cristalização conforme já havia sido indicado pela análise termogravimétrica. Os átomos de cobre(II) estão pentacoordenados exibindo uma geometria pirâmide de base quadrada distorcida, com  $\tau = 0,1$  para Cu1 e  $\tau = 0,2$  para Cu2 ( $\tau = 0$  para geometria pirâmide de base quadrada e  $\tau = 1$  para bipirâmide trigonal),<sup>14</sup> assim como observado no respectivo precursor. Geometria similar foi encontrada e descrita<sup>15</sup> para compostos do tipo [M(bpca)]<sup>+</sup>.

Nos dois átomos de cobre(II) é observado o mesmo plano basal da pirâmide, o qual é formado por três átomos de nitrogênio (N1, N2 e N3) do ligante tridentado bpca e um átomo de nitrogênio (N4) do ligante BPP (valores dos comprimentos de ligação Cu–N no intervalo de 1,986(4)–2,010(4) Å para Cu1 e no intervalo de 1,934(4)–2,019(4) Å para Cu2. A posição apical para os átomos Cu1 e Cu2 é ocupada por átomos de oxigênio, sendo este átomo de uma molécula de água e de um íon nitrato, respectivamente (Cu–O11 = 2,430(4) Å e Cu2–O6 = 2,392(4) Å).

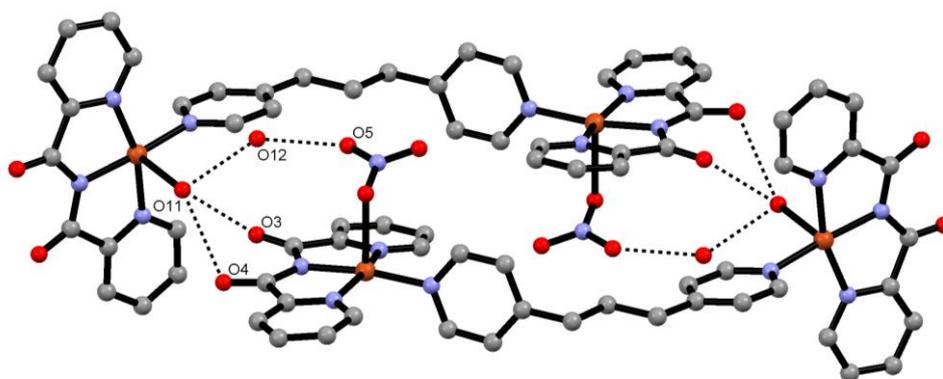
O ligante BPP une as unidades assimétricas de [Cu(bpca)]<sup>+</sup> pelo modo bis-monodentado em ponte adotando a configuração TT com uma distância N–N de

984 Å.<sup>13,16</sup> Na unidade dinuclear, a distância entre os dois íons Cu<sup>II</sup> através do ligante BPP é de 13,254 Å.



**Figura III.9** – Estrutura cristalina de **1** com esquema de numeração dos átomos. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de água de cristalização foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

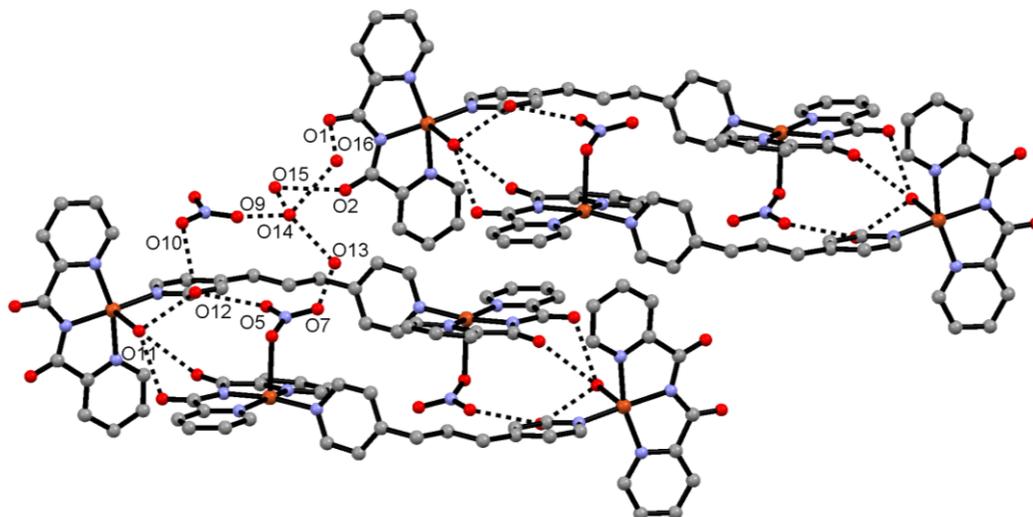
As unidades dinucleares do complexo estão diretamente ligadas aos pares através de ligações de hidrogênio. Essas ligações ocorrem entre os dois átomos de oxigênio carbonílicos O3 e O4 do bpca de um dinuclear e a molécula de água de coordenação O11 do outro complexo dinuclear. As distâncias de ligação O11...O3 e O11...O4 são de 2,990 e 2,954 Å, respectivamente. Além disso, a molécula de água O11 de um complexo dinuclear está envolvido em ligação de hidrogênio com a molécula de água O12 da rede que, por sua vez, faz ligação de hidrogênio com o oxigênio O5 do nitrato coordenado de outro dinuclear (O11...O12 = 2,782 Å e O12...O5 = 2,804 Å) como mostrado na Figura III.10. A menor distância Cu...Cu entre um dinuclear e outro é de 7,685 Å.



**Figura III.10** – Melhor visualização das ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas) formadas entre as unidades diméricas do composto  $\{[Cu(bpca)]_2(BPP)(NO_3)(H_2O)\}NO_3 \cdot 7H_2O$ . Os átomos de hidrogênio e algumas moléculas de água de cristalização foram omitidos para melhor visualização.

Estes pares de unidades dinucleares estão interligados por sequências de ligações de hidrogênio envolvendo os dois átomos de oxigênio O9 e O10 do ânion nitrato não coordenado ao centro metálico, o oxigênio O7 do ânion nitrato coordenado ao cobre e moléculas de água de cristalização, como pode ser visualizado pela Figura III.11. O átomo de oxigênio O7 interage por ligação de hidrogênio com a molécula de água O13 da rede, que por sua vez, faz interação com outra molécula de água O14 de cristalização ( $O7 \cdots O13 = 2,950 \text{ \AA}$  e  $O13 \cdots O14 = 2,849 \text{ \AA}$ ). Fortalecendo o arranjo supramolecular entre os pares diméricos, tem-se outra sequência de ligações de hidrogênio. O átomo de oxigênio O11 interage por ligação de hidrogênio com a molécula de água (O12) da rede ( $O11 \cdots O12 = 2,782 \text{ \AA}$ ). A molécula de água O12 faz interação com o oxigênio O10 do nitrato não coordenado, que também interage com a molécula de água O14 através do seu átomo de oxigênio O9 ( $O12 \cdots O10 = 2,792 \text{ \AA}$  e  $O9 \cdots O14 = 2,808 \text{ \AA}$ ). A partir da molécula de água O14 que se dá a interligação entre os pares de dinucleares, pois ela interage por ligação de hidrogênio com a molécula de água O16, que faz interação com o oxigênio O1 da carbonila do bpca do dinuclear de outro par ( $O14 \cdots O16 = 2,744 \text{ \AA}$  e  $O16 \cdots O1 = 2,904 \text{ \AA}$ ). Ao mesmo tempo, a molécula de água O14 também forma ligações de hidrogênio com a molécula de água O15 da rede, que faz interação com o oxigênio O2 da outra carbonila do mesmo bpca anteriormente citado ( $O14 \cdots O15 = 2,981 \text{ \AA}$  e  $O15 \cdots O2 = 2,868 \text{ \AA}$ ).

A Figura III.11 mostra a formação do arranjo supramolecular pela sequência de ligações de hidrogênio como descrito anteriormente.



**Figura III.11** – Representação das ligações de hidrogênio responsáveis pela interação entre os pares das unidades diméricas. Algumas moléculas de água de cristalização e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

## III.2.2 – Composto $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{pzdc})\}$ (2)

### III.2.2.1 – Procedimento Sintético

A uma suspensão contendo 16,8 mg (0,1 mmol) do ácido 2,5-pirazinodicarboxílico ( $\text{H}_2\text{pzdc}$ ) e 4 mL de água, adicionou-se, gota à gota, uma solução aquosa 0,1 mol/L de NaOH até o pH próximo a 10. Em seguida, adicionou-se essa solução lentamente a uma solução de 84,6 mg (0,2 mmol) de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 5 mL de DMSO sob agitação. Após 30 minutos, a solução azul resultante foi transferida para um cristizador. Duas semanas depois, foram obtidos cristais azuis em formato agulha que foram adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal. Rendimento: 33,5 mg (45%).

### III.2.2.2 – Caracterização e discussão dos resultados

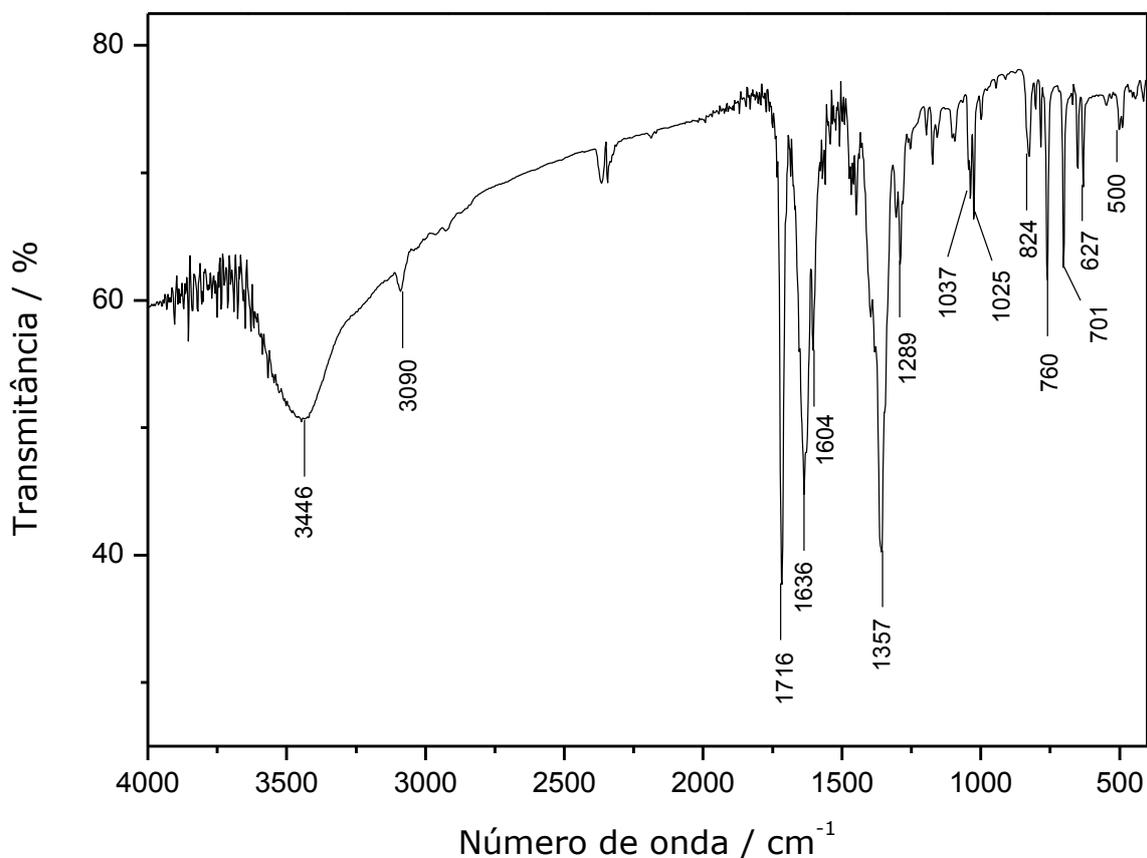
O composto **2** foi caracterizado por análise elementar (Tabela III.4), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise térmica (TG/DTA) e difração de raios X de monocristal.

**Tabela III.4** – Análise elementar de **2**

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Cu
$C_{30}H_{18}Cu_2N_8O_8$	Calculado	48,33	2,43	15,03	17,05
MM = 745,60 g mol <sup>-1</sup>	Experimental	47,84	2,31	15,71	17,63
	Erro	1,0%	5,2%	4,3%	3,3%

A análise elementar apresenta erros baixos, indicando que a formulação proposta está de acordo com o composto obtido e a amostra possui alta pureza.

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto **2** é mostrado na Figura III.12 e a atribuição das suas bandas na Tabela III.5.



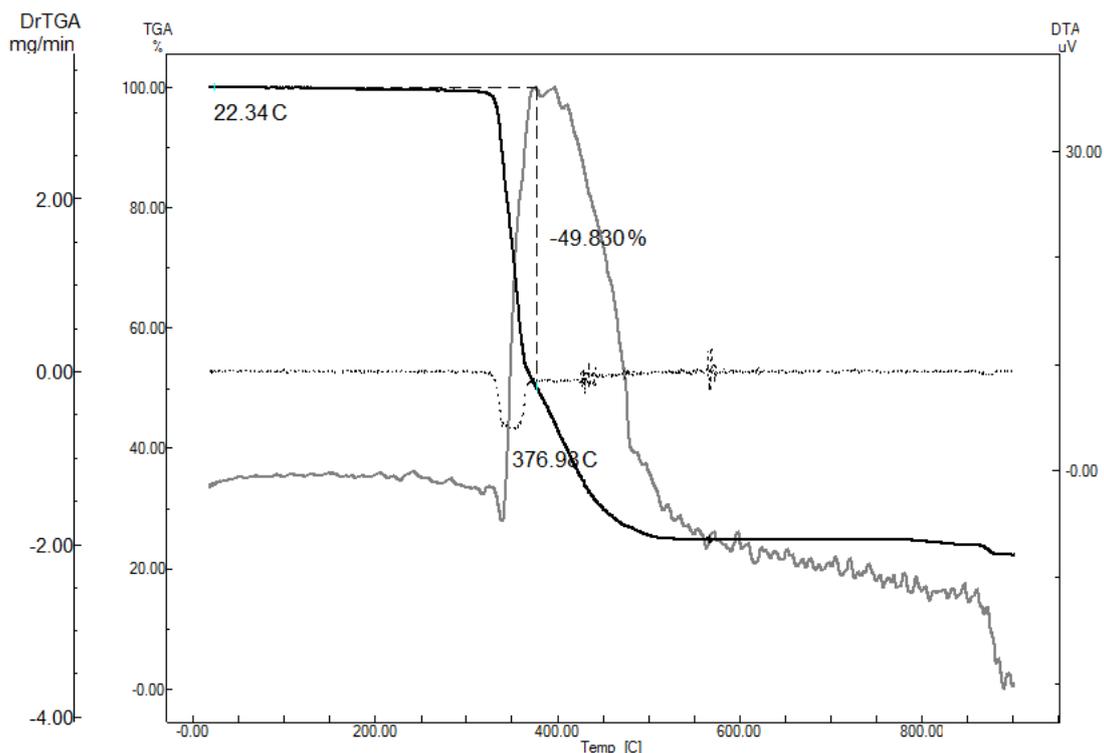
**Figura III.12** – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto **2**.

**Tabela III.5** – Atribuições das principais bandas de **2** no espectro na região do IV

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições</b>
3446	$\nu(\text{O-H})$
3090	$\nu(\text{C-H})$ aromático
1716	$\nu(\text{C=O})$ (bpca)
1636	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$ (pzdc)
1604	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$
1357	$\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$ (pzdc)
1037,1025	$\delta(\text{C-H})$ no plano
824	$\delta(\text{O-C-O})$
760, 701	$\delta$ fora do plano (C-H) de aromático

O espectro de absorção no infravermelho apresenta bandas características do ligante bpca (1716 cm<sup>-1</sup>) e do ligante pzdc (1636 cm<sup>-1</sup> para estiramento assimétrico e 1357 cm<sup>-1</sup> para o estiramento simétrico do grupo COO<sup>-</sup>). Também é possível observar uma banda larga com máximo em 3446 cm<sup>-1</sup>, característico de estiramento O-H.

A análise térmica foi realizada em atmosfera de nitrogênio. A curva TG para o composto **2** está mostrada na Figura III.13.



**Figura III.13** – Curvas TG (em preto contínuo), DTA (em cinza contínuo) e DTG (linha pontilhada) de **2**.

A curva termogravimétrica mostra que o composto é anidro, em virtude da existência de um patamar de estabilidade até 320 °C. Acima dessa temperatura, inicia-se a termodecomposição do complexo, com uma visível perda brusca de massa de 49,83% até uma temperatura de 376 °C. Através da análise da curva TG, juntamente com os teores da análise elementar encontrados experimentalmente, propôs-se a ausência de solventes na estrutura, sendo posteriormente confirmado pelas medidas cristalográficas. A banda de absorção na região do IV característica de estiramento O–H de água deve ser proveniente da umidade do KBr utilizado na pastilha. Estas análises levaram a proposta de um composto inédito de fórmula  $[\text{Cu}(\text{bpca})_2(\text{pzdc})]$ , confirmada por análise de difração de raios X de monocristal.

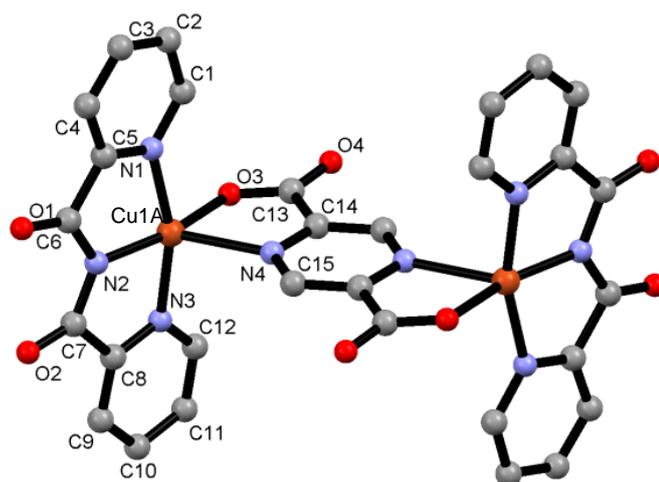
O experimento de raios X de monocristal foi realizado à temperatura de 293 K. As principais informações sobre as condições experimentais e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na Tabela III.6.

**Tabela III.6** – Dados cristalográficos e condições de refinamento para **2**

<b>Fórmula Molecular</b>	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>
<b>Massa Molecular, g mol<sup>-1</sup></b>	745,60
<b>Sistema Cristalino</b>	triclínico
<b>Grupo Espacial</b>	P-1
<b>Z</b>	2
<b>a, Å</b>	8,7129(4)
<b>b, Å</b>	9,2709(5)
<b>c, Å</b>	10,2934(4)
<b>α, °</b>	63,814(5)
<b>β, °</b>	80,403(4)
<b>γ, °</b>	69,807(5)
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	700,165
<b>λ, Å</b>	0,71073

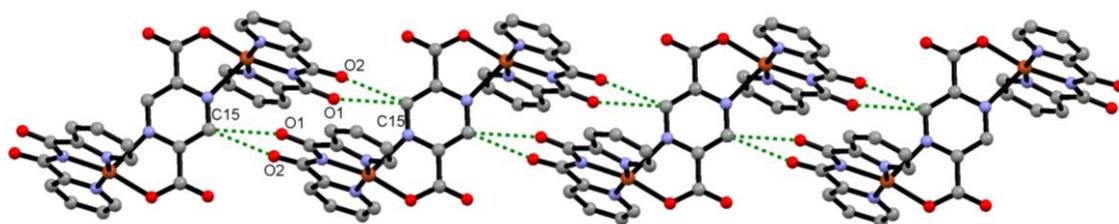
A estrutura de {[Cu(bpca)]<sub>2</sub>(pzdc)} consiste em um complexo neutro dinuclear de cobre(II) sem solventes de cristalização. As unidades de [Cu(bpca)]<sup>+</sup>, cristalograficamente simétricas, estão ligadas pelo ligante pirazincarboxilato de modo bis-bidentado em ponte, como é mostrado na Figura III.14. A geometria em torno dos íons Cu<sup>II</sup> pode ser descrita como pirâmide de base quadrada distorcida ( $\tau = 0,2$ ) mantendo a geometria da unidade [Cu(bpca)]<sup>+</sup> antes da coordenação ao ligante, sendo que houve substituição dos átomos de oxigênio das duas moléculas de água antes coordenadas pelos átomos de nitrogênio e oxigênio do ligante carboxilato.

O plano basal da pirâmide é formado por três átomos de nitrogênio (N1, N2 e N3) do ligante tridentado bpca e um átomo de oxigênio O3 do carboxilato (valores dos comprimentos de ligação Cu–N no intervalo de 1,933–2,017 Å e Cu–O3 = 1,949 Å). O nitrogênio do anel pirazínico N4 encontra-se em posição apical (Cu–N4 = 2,302 Å). A distância Cu...Cu através da ponte no complexo é de 7,316 Å.



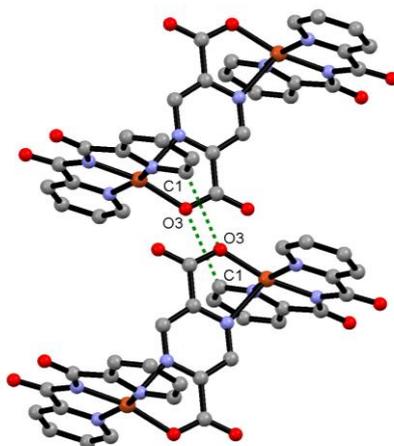
**Figura III.14** – Estrutura cristalina do composto **2** com esquema de numeração dos átomos. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

O empacotamento cristalino do composto não envolve nenhuma interação intermolecular clássica, como ligações de hidrogênio e *pi-stacking*. As unidades diméricas estão conectadas por fracas interações eletrostáticas do tipo C-H...O, as quais são consideradas como ligações de hidrogênio não-clássicas que ocorrem com uma certa distância (H-C...O = 3,0-4,0 Å) e ângulo (C-H...O = 90-180°).<sup>17</sup> No composto, as interações C-H...O envolvem os átomos de oxigênio carbonílicos O1 e O2 do bpca de um dinuclear e o carbono C15 do anel pirazínico do dinuclear seguinte (C15...O1 = 3,122 Å; C15-H15...O1 = 141,27° e C15...O2 = 3,176 Å; C15-H15...O2 = 132,53°). Essas interações são responsáveis pela formação de uma cadeia supramolecular, como é mostrado na Figura III.15.

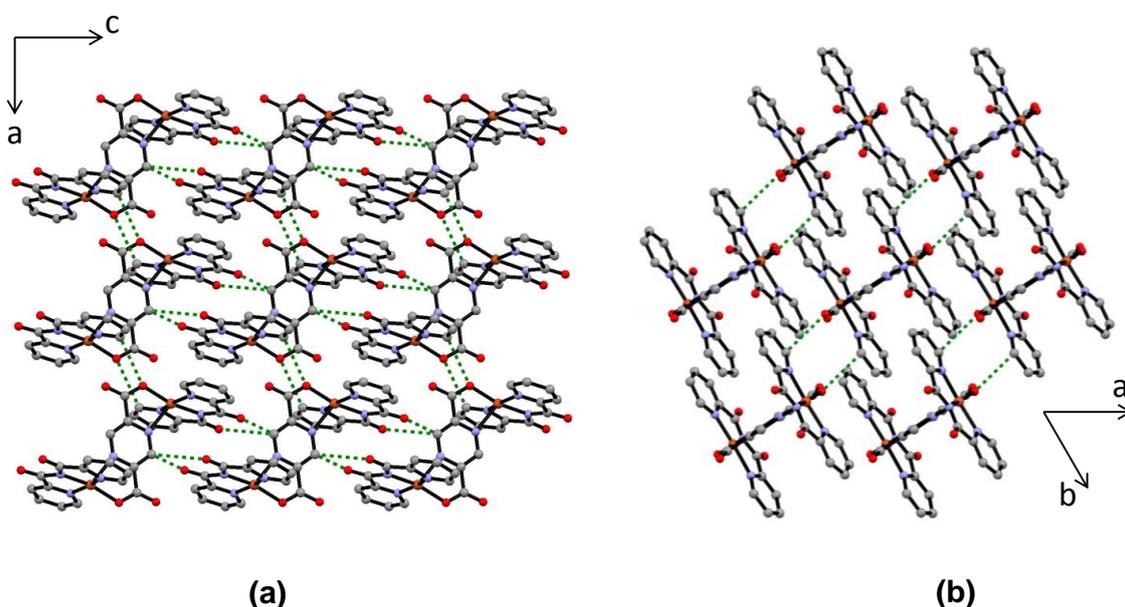


**Figura III.15** – Vista da rede unidimensional supramolecular formada no composto  $\{[Cu(bpca)]_2(pzdc)\}$  a partir de ligações de hidrogênio não clássicas (linhas verdes pontilhadas). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Em adição, interações do tipo C-H...O entre cadeias, envolvendo o carbono C1 do anel piridínico do bpca de um dinuclear e o oxigênio O3 do carboxilato do outro dinuclear ( $C1\cdots O3 = 3,193 \text{ \AA}$ ;  $C1-H1\cdots O3 = 105,57^\circ$ ), como mostra a Figura III.16, formam um arranjo bidimensional supramolecular ao longo do eixo cristalográfico *b* (Figura III.17(a)). A interação intermolecular  $C1-H1\cdots O3$  é a única responsável pelo arranjo supramolecular observado ao longo do eixo *c* mostrado na Figura III.17(b).



**Figura III.16** – Vista da ligação de hidrogênio não clássica  $C1-H1\cdots O3$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.



**Figura III.17** – Vista do empacotamento cristalino do composto  $\{[Cu(bpca)]_2(pzdc)\}$  nos eixos cristalográficos (a) *b* e (b) *c*. As interações intermoleculares envolvidas estão representadas por linhas pontilhadas verdes. Os átomos de hidrogênio foram omitidos.

### III.2.3 – Composto [Cu(bpca)(mpzc)H<sub>2</sub>O]·3H<sub>2</sub>O (3)

#### III.2.3.1 – Procedimento Sintético

A uma suspensão contendo 10 mg (0,7 mmol) do ácido 5-metil-2-pirazinocarboxílico (Hmpzc) em 4 mL de água, adicionou-se, gota à gota, uma solução aquosa 0,1 mol/L de NaOH até o valor de pH próximo a 6. Em seguida, adicionou-se essa solução lentamente a uma solução de 60 mg (1,4 mmol) de [Cu(bpca)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O em 5 mL de DMSO. Após 30 minutos de agitação, a solução azul resultante foi transferida para um cristalizador. Uma semana depois, foram obtidos cristais azuis prismáticos que foram adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal. Rendimento: 26 mg (73%).

#### III.2.3.2 – Caracterização e discussão dos resultados

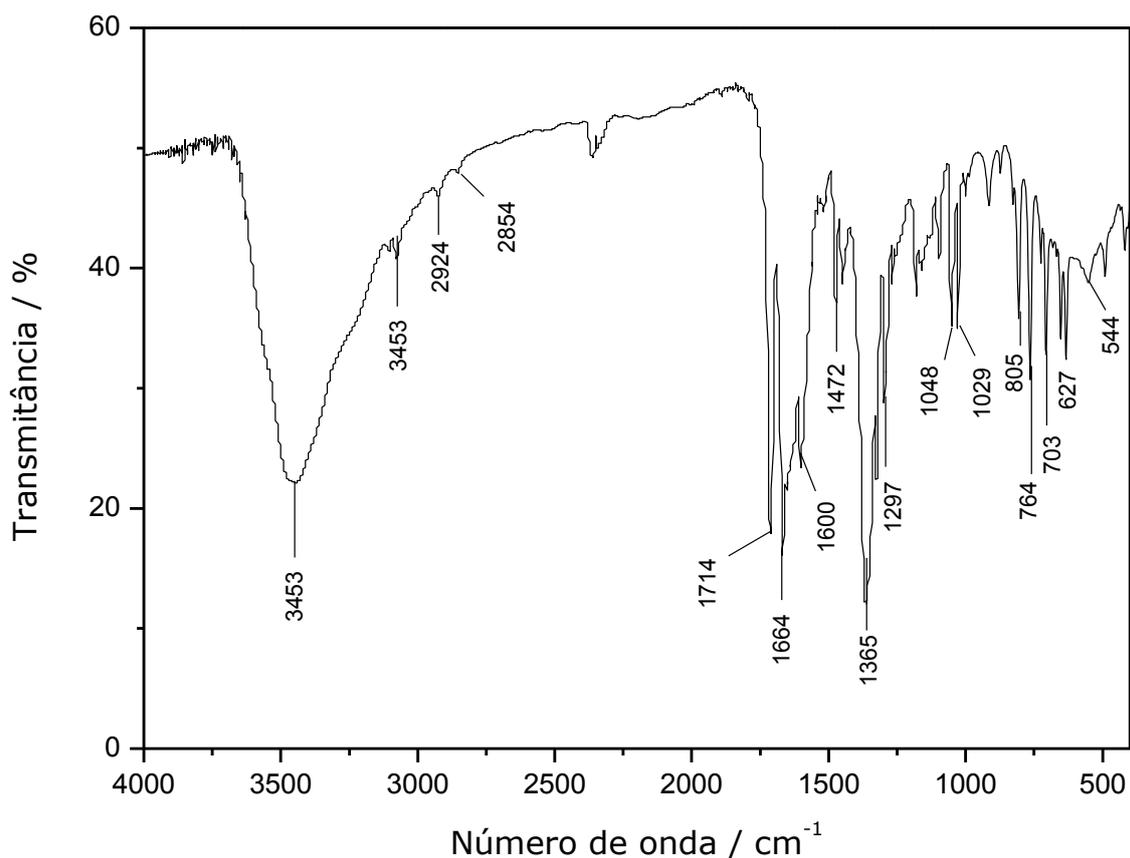
Os resultados de análise elementar encontrados para **3** estão apresentados na Tabela III.7.

**Tabela III.7** – Análise elementar do composto **3**

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Cu
C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> CuN <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	Calculado	43,33	4,24	14,04	12,74
MM = 498,94 g mol <sup>-1</sup>	Experimental	43,39	4,61	14,13	12,15
	Erro	0,1%	7,8%	0,6%	4,8%

A análise elementar está de acordo com a fórmula proposta, apesar do erro relativo ao elemento hidrogênio, que tem uma massa molar muito baixa, ser significativo.

O espectro de absorção da região do infravermelho de **3** é mostrado na Figura III.18 e as atribuições das suas principais bandas são mostradas na Tabela III.8.



**Figura III.18** – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto **3**.

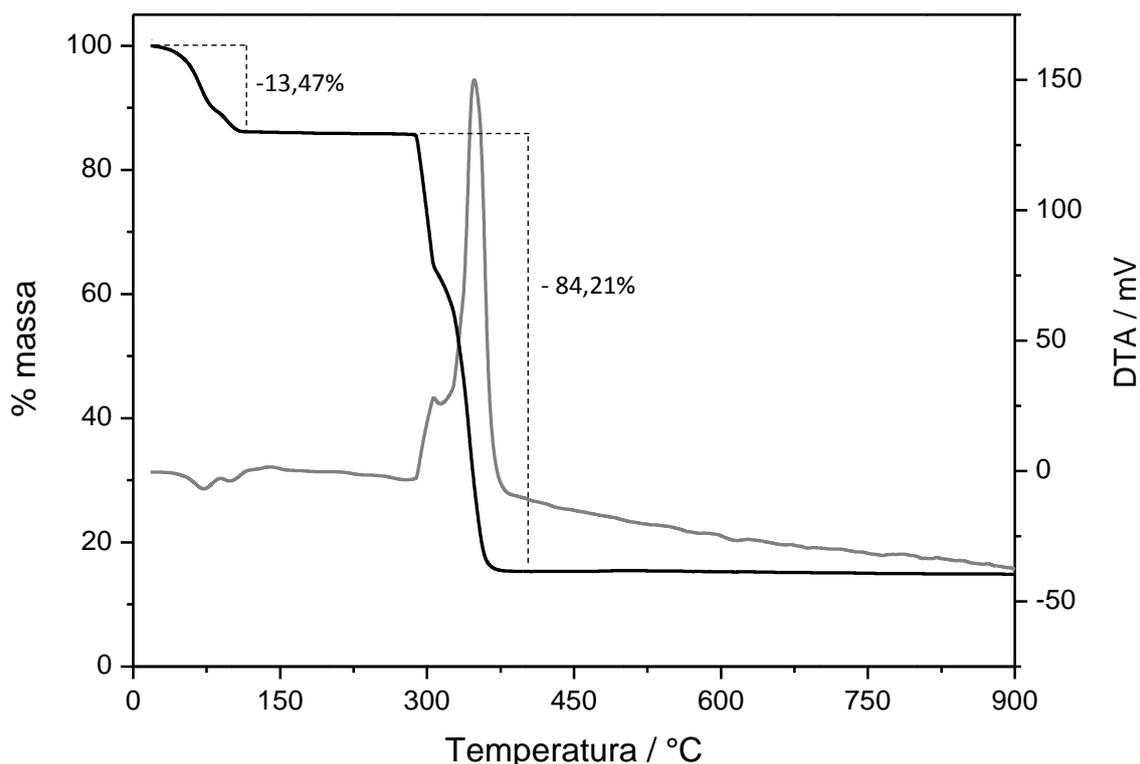
**Tabela III.8** – Atribuições das principais bandas no espectro de infravermelho para o complexo **3**

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3453	$\nu(\text{O-H})$
2924, 2854	$\nu(\text{C-H})$ alifático
1714	$\nu(\text{C=O})$ (bpca)
1664, 1600,	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}) + \nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$
1472	$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{C})$
1365	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ carboxilato
1297, 1048, 1029	$\delta(\text{C-H})$ ácido
805, 764	$\delta$ fora do plano (C-H) aromático

A principal característica obtida pelo espectro de infravermelho é o estiramento  $\nu\text{C=O}$  em  $1714 \text{ cm}^{-1}$ , evidenciando a presença do ligante bpca no complexo, em acordo com o espectro do seu precursor (Figura III.6). Evidências da

presença do carboxilato podem ser notadas pelos valores de estiramento assimétrico ( $1664, 1600\text{ cm}^{-1}$ ) e simétrico ( $1365\text{ cm}^{-1}$ ) através da coordenação ao centro metálico pelo modo bidentado (N, O), bem como os valores de estiramento  $\text{C-H}_{(\text{alifático})}$  em  $2924$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  devido a presença do grupo  $\text{CH}_3$  no ligante mpzc.

A análise térmica foi feita em atmosfera de ar. A curva TG do composto **3** é mostrada na Figura III.19.



**Figura III.19** – Curvas TG (em preto contínuo) e DTA (em cinza contínuo) de **3**.

A curva termogravimétrica evidencia uma perda de massa de 13,47% até  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que pode estar associada com a perda de três moléculas de água de cristalização e uma molécula de água de coordenação (calc. 14,41%). Pode-se observar no intervalo de  $300$  a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  uma perda de massa de 84,2% acompanhada de um pico exotérmico a  $375\text{ }^{\circ}\text{C}$  que pode estar associado à perda de uma molécula de bpca e uma do ligante mpzc (calc. 87,26%). Ao fim da decomposição do complexo, o resíduo observado a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (15,02%) corresponde à formação de um mol de  $\text{CuO}$  (calc. 15,94%).

Os resultados obtidos estão de acordo com a proposta de um composto de fórmula  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{mpzc})\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a qual foi confirmada por análise de difração de raios X de monocristal.

O experimento de raios X de monocristal foi feito a 293 K. As principais informações sobre as condições experimentais e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na Tabela III.3 e no Anexo A.5.

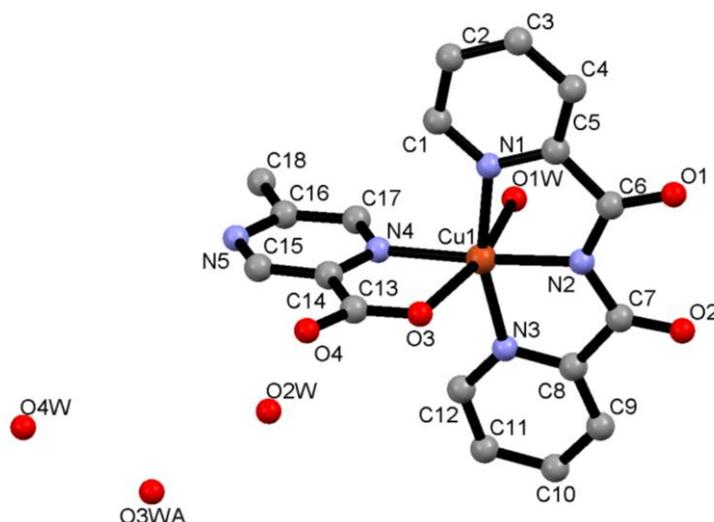
**Tabela III.9** – Dados cristalográficos para  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{mpzc})\text{H}_2\text{O}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**)

<b>Fórmula molecular</b>	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{CuN}_5\text{O}_8$
<b>Massa molar, g mol<sup>-1</sup></b>	498,94
<b>Grupo espacial</b>	P-1
<b>Z</b>	2
<b>Sistema cristalino</b>	triclínico
<b>a, Å</b>	8,3479(9)
<b>b, Å</b>	8,6601(6)
<b>c, Å</b>	15,0638(9)
<b>α, °</b>	101,219(5)
<b>β, °</b>	100,068(7)
<b>γ, °</b>	94,801(7)
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	1043,92
<b>λ, Å</b>	1,54184

A estrutura cristalina de **3** consiste em uma unidade mononuclear neutra de cobre(II) com quatro moléculas de água sendo três de cristalização (Figura III.20). A geometria em torno do cobre(II) é octaédrica distorcida, de forma similar a alguns compostos contendo  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  descritos na literatura.<sup>18</sup> Há, portanto, uma mudança no número de coordenação em relação ao que apresentava o cobre(II) no precursor  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para o composto obtido, passando de pentacoordenado para hexacoordenado.

O plano basal é formado pelos átomos de nitrogênio do ligante tridentado bpca (N1, N2 e N3) e o nitrogênio N4 do anel pirazínico do ligante (valores dos comprimentos de ligação Cu–N no intervalo de 1,938(2) – 2,037(2) Å). Nas posições

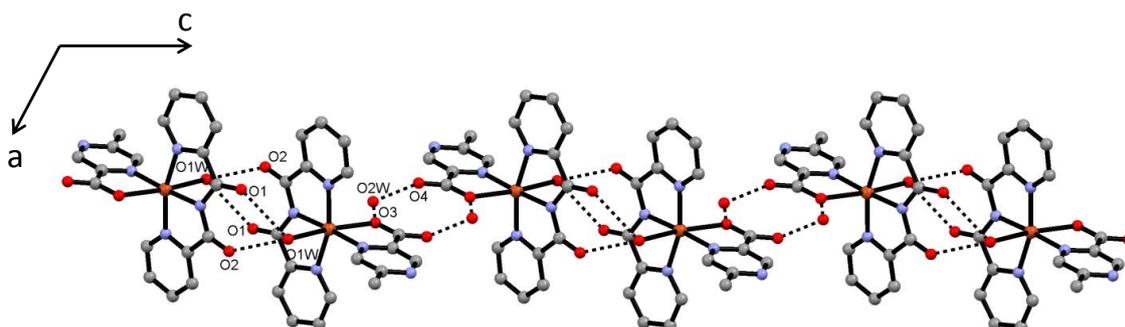
axiais, tem-se um átomo de oxigênio O3 do carboxilato e um oxigênio O1W da molécula de água coordenada ( $\text{Cu}-\text{O3} = 2,300(2) \text{ \AA}$  e  $\text{Cu}-\text{O1W} = 2,662(2) \text{ \AA}$ ).



**Figura III.20** – Estrutura cristalina do composto  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{mpzc})\text{H}_2\text{O}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com esquema de numeração. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

Duas das moléculas de água de cristalização estão envolvidas em ligação de hidrogênio, como é mostrado na Figura III.21. Forma-se um arranjo unidimensional supramolecular ao longo do eixo *b* a partir dessas interações. Para a formação dessa cadeia, primeiramente há interações intermoleculares diretas entre duas unidades do mononuclear, formando pares a partir de ligação de hidrogênio entre a água coordenada O1W de uma unidade e os oxigênios O1 e O2 das carbonilas do bpca da unidade seguinte, com distâncias de ligação  $\text{O1W}\cdots\text{O1} = 2,885 \text{ \AA}$  e  $\text{O1W}\cdots\text{O2} = 2,904 \text{ \AA}$ .

Em sequência, há ligação de hidrogênio intermolecular entre os pares formados a partir da molécula de água de cristalização O2W e os oxigênios O3 e O4 dos carboxilatos ( $\text{O3}\cdots\text{O2W} = 2,754 \text{ \AA}$  e  $\text{O2W}\cdots\text{O4} = 2,739 \text{ \AA}$ ), como pode ser visualizado na Figura III.21.



**Figura III.21** – Visualização da cadeia supramolecular em um empacotamento cristalino de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{mpzc})\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ao longo do eixo *b*. As ligações de hidrogênio intermoleculares são mostradas como linhas pontilhadas. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

### III.2.4 – Composto $[\text{Cu}(\text{bpca})(3\text{-Phpr})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)

#### III.2.4.1 – Procedimento Sintético

Adicionou-se uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L a 20 mL de uma solução aquosa de ácido hidrocínâmico (42 mg, 0,28 mmol) sob constante agitação até o pH próximo a 9,0. Essa solução foi adicionada lentamente a 10 mL de uma solução aquosa de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (118,6 mg, 0,28 mmol) sob constante agitação e à temperatura de 60 °C por 30 minutos. A solução azul resultante foi colocada em um cristalizador e após doze dias em temperatura ambiente, formaram-se cristais azuis de formato hexagonal, que foram adequados para o experimento de raios X de monocristal. Rendimento: 69 mg (50%).

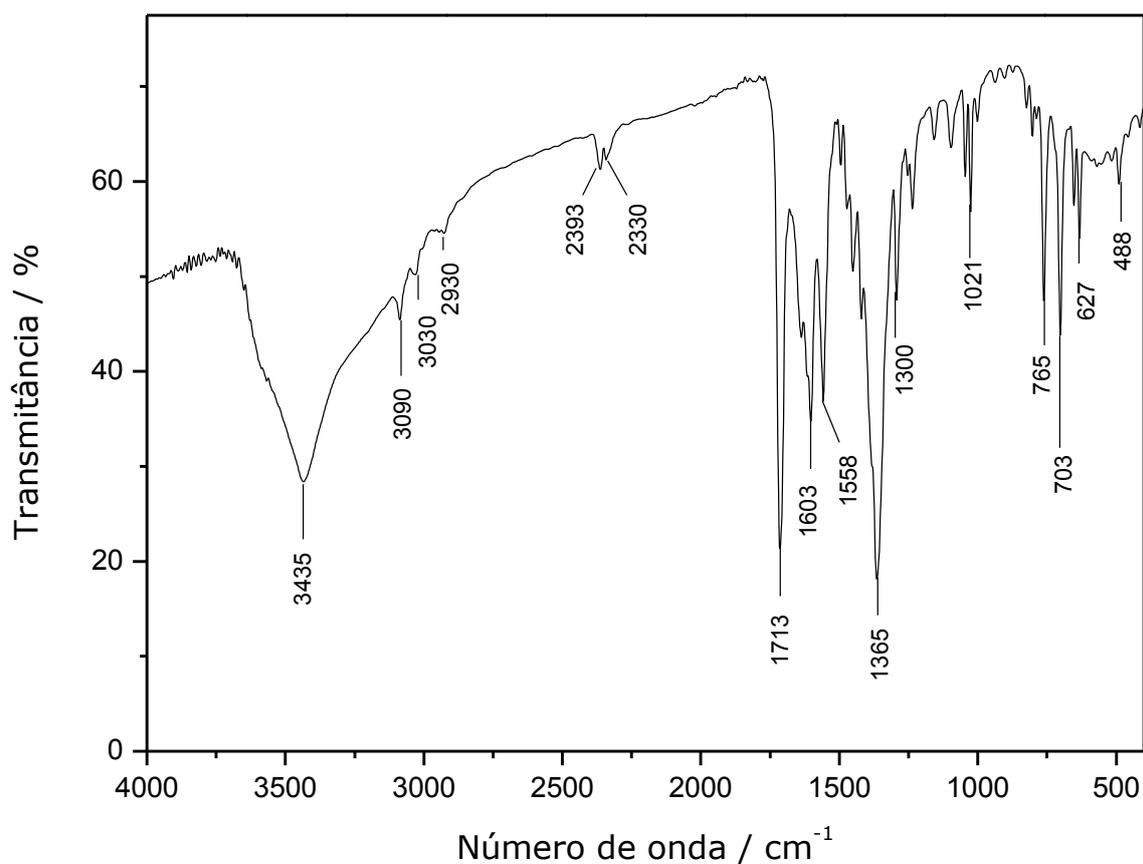
#### III.2.4.2 – Caracterização e discussão dos resultados

A análise elementar do composto **4** é apresentada na Tabela III.10, onde pode-se verificar um erro pequeno relativo aos elementos dosados, mostrando grande coerência entre o valor experimental e o valor calculado para a formulação proposta condizente com a alta pureza da amostra.

**Tabela III.10 – Análise elemental do composto 4**

<b>Fórmula proposta</b>		<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%Cu</b>
$C_{21}H_{24}CuN_3O_7$	Calculado	51,06	4,90	8,51	12,86
$MM = 493,97 \text{ g mol}^{-1}$	Experimental	52,03	4,61	8,53	13,05
	Erro	1,8%	6,3%	0,2%	1,5%

O espectro de absorção na região do infravermelho é mostrado na Figura III.22 e as atribuições das principais bandas, na Tabela III.11.



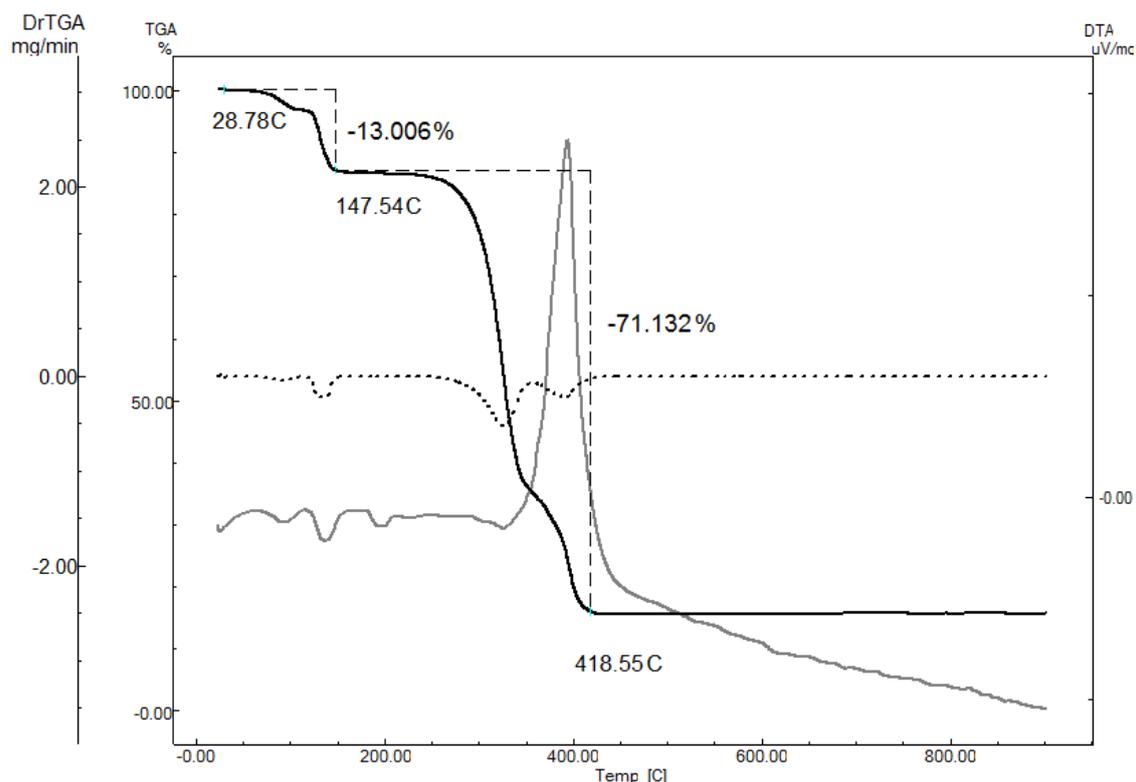
**Figura III.22 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto 4.**

**Tabela III.11** – Atribuições das principais bandas de **4** no espectro na região do IV

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições</b>
3435	$\nu(\text{O-H})$
3090, 3030	$\nu(\text{C-H})$ aromático
2930	$\nu(\text{C-H})$ alifático
1713	$\nu(\text{C=O})$ (bpca)
1603	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$
1558	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$ (carboxilato)
1365	$\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$ (carboxilato)
1021	$\delta$ (anel piridila)
765	$\delta$ fora do plano (C-H)

Como esperado, é observado uma banda forte em  $1713 \text{ cm}^{-1}$ , característico da carbonila do bpca. A ocorrência de uma absorção ampla e forte na região de alta frequência (absorção contínua no intervalo de  $3600\text{-}3250 \text{ cm}^{-1}$ , com valor máximo de  $3435 \text{ cm}^{-1}$ ) é uma indicação da presença de moléculas de água provavelmente envolvidas em ligações de hidrogênio. Os valores de estiramento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{COO}^-$ , referentes ao ligante carboxilato aparecem em  $1558$  e  $1365 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

A análise térmica do composto foi feita em atmosfera de ar e é mostrada na Figura III.23.



**Figura III.23** – Curvas TG (em preto contínuo), DTA (em cinza contínuo) e DTG (linha pontilhada) de **4**.

A curva termogravimétrica mostra uma perda de massa de 13,01%, que pode estar associada com a perda de duas moléculas de água de cristalização e uma molécula de água de coordenação (calc. 11,47%). Pode-se observar no intervalo de 147,5 a 418,5°C uma perda de massa total de 71,13%, acompanhada de um evento exotérmico, o que pode estar associada à perda de uma molécula do ligante 3-Phpr e uma molécula de bpca (calc. 74,14%). Ao fim da decomposição do complexo, o resíduo observado a 900°C (15,88%) corresponde à formação de um mol de CuO (calc. 16,1%).

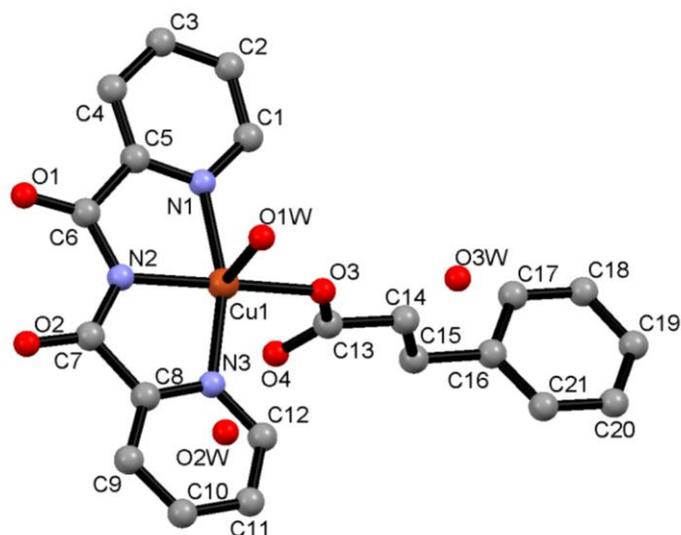
Os resultados de análise elementar, térmica e de infravermelho levaram a um proposta de um composto de fórmula molecular  $[\text{Cu}(\text{bpca})(3\text{-Phpr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sendo esta confirmada por difração de raios X de monocristal.

A coleta de dados foi realizada em um monocristal à temperatura de 293 K. As principais informações sobre o refinamento da estrutura e condições de refinamento podem ser visualizadas na Tabela III.12 e no Anexo A.6.

**Tabela III.12** – Dados cristalográficos e condições de refinamento para **4**

<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> CuN <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
<b>Massa molar, g mol<sup>-1</sup></b>	493,95
<b>Grupo espacial</b>	C2/c
<b>Z</b>	4
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico
<b>a, Å</b>	28,5694(7)
<b>b, Å</b>	10,23660(10)
<b>c, Å</b>	20,1856(5)
<b>α, °</b>	90,00
<b>β, °</b>	134,242(4)
<b>γ, °</b>	90,00
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	4229,16
<b>λ, Å</b>	1,54184

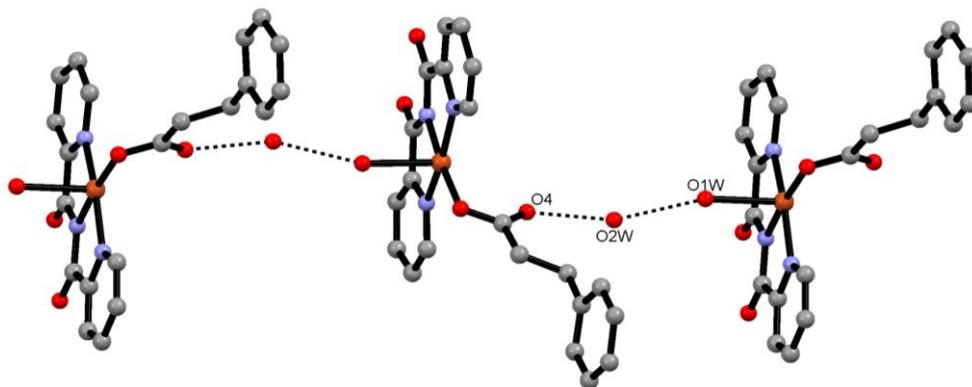
De forma similar ao complexo **3**, a estrutura de **4** consiste de uma unidade mononuclear neutra de cobre(II) com moléculas de água de cristalização, onde o ânion nitrato foi substituído pelo ânion carboxilato, como pode ser visualizado na Figura III.24. Cada íon Cu<sup>II</sup> exibe uma geometria de pirâmide de base quadrada distorcida ( $\tau = 0,2$ ), em que o plano basal compreende o ligante tridentado bpca (valores dos comprimentos de ligação Cu–N no intervalo de 1.9391(13)-2.012(2) Å) e um átomo de oxigênio do ligante carboxilato (Cu1–O3 = 1.9365 Å). Uma molécula de água está na posição apical (Cu1–O1W = 2.365(2) Å).



**Figura III.24** – Estrutura cristalina do composto  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{Phpr})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com esquema de numeração dos átomos. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

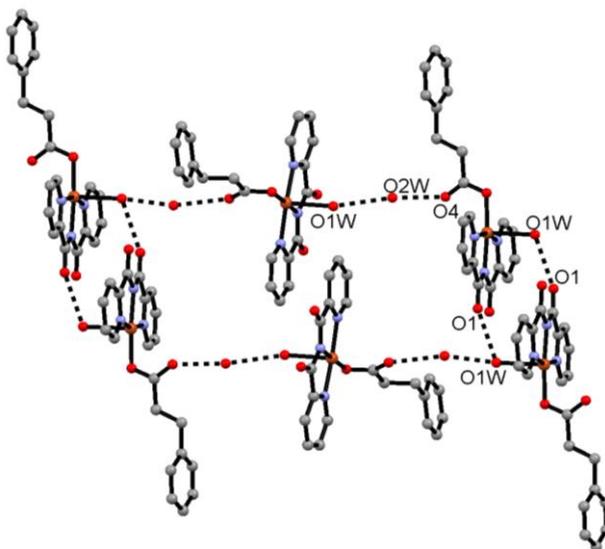
Como mostrado pela Figura III.23, embora o íon cobre(II) possa ser considerado basicamente como pentacoordenado, o oxigênio O4 do carboxilato está ocupando uma posição de hexacoordenação, a uma distância  $\text{Cu1}-\text{O4}$  igual a 2,852(2) Å.

Um arranjo unidimensional supramolecular é formado através de ligações de hidrogênio envolvendo a molécula de água coordenada O1W, a molécula de água de cristalização O2W e o oxigênio do carboxilato O4, em que as distâncias de ligação são de  $\text{O1W}\cdots\text{O2W} = 2.873(2)$  Å e  $\text{O2W}\cdots\text{O4} = 2.808(2)$  Å. Essa cadeia é mostrada na Figura III.25.



**Figura III.25** – Melhor visualização da cadeia supramolecular formada através de ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas). Os átomos de hidrogênio e algumas moléculas de água de cristalização foram omitidas para melhor clareza.

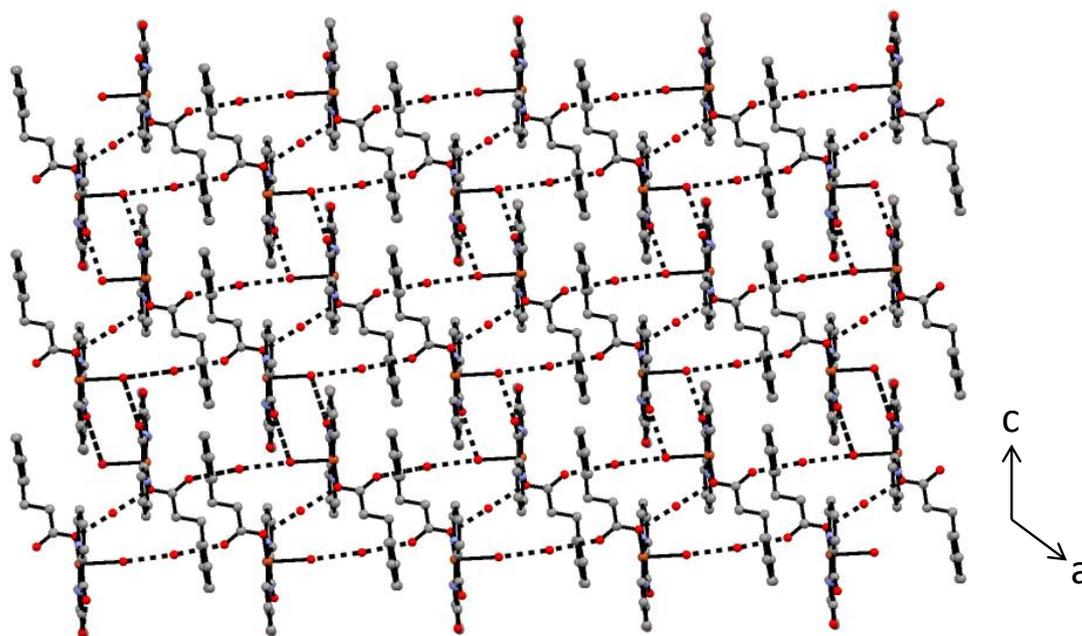
Essas cadeias estão interligadas por ligação de hidrogênio adicional entre a molécula de água coordenada O1W e o oxigênio da carbonila do bpcá O1 ( $O1W \cdots O1 = 2.872(4) \text{ \AA}$ ), como pode ser observado na Figura III.26, gerando planos supramoleculares.



**Figura III.26** – Visão das ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias supramoleculares no composto **4**. Os átomos de hidrogênio e moléculas de água de cristalização foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

Esses planos estão conectados por outras ligações de hidrogênio entre a molécula de água de cristalização O3W de um plano e um oxigênio O3 de um carboxilato do plano seguinte ( $O3W \cdots O3 = 2.885(2) \text{ \AA}$ ), formando uma estrutura

tridimensional supramolecular, mostrada na Figura III.27. Fracas ligações *pi-stacking* entre o anel fenílico do ligante 3-Phpr e o anel piridínico do bpca (centróide–centróide = 3.9401(3) Å) contribuem para a estabilização do arranjo supramolecular. A menor distância intermolecular Cu...Cu no composto **4** é de 6.6474(6) Å.



**Figura III.27** – Visão da rede tridimensional supramolecular formada ao longo do eixo cristalográfico *b*. As ligações de hidrogênio são mostradas em linhas pontilhadas. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

### III.2.5 – Composto [Cu(bpca)(4,4'-dps)]NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (**5**)

#### III.2.5.1 – Síntese

A uma solução contendo 84,6 mg (0,2 mmol) de [Cu(bpca)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, dissolvidos em 10 mL de água, foram adicionados gota à gota, uma solução etanólica (5 mL) contendo 18,82 mg (0,1 mmol) do ligante 4,4'-dps, resultando em uma solução azul, a qual foi mantida sob agitação durante 30 minutos. Em seguida, transferiu-se a solução para um cristalizador e, após 20 dias, cristais azuis em formato de agulha apropriados para o experimento de raios X de monocristal foram observados. Rendimento: 11 mg (20%).

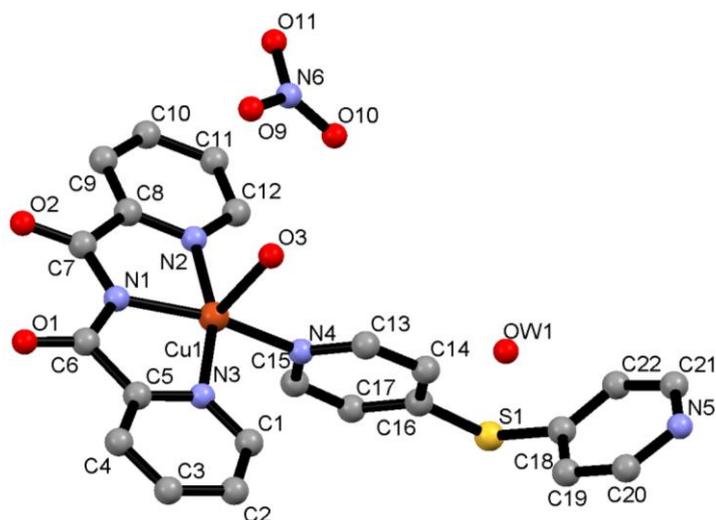
### III.2.5.2 – Estrutura cristalina de [Cu(bpca)(4,4'-dps)]NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (5)

A coleta de dados foi realizada à temperatura de 293 K. As principais informações sobre o refinamento da estrutura podem ser visualizadas na Tabela III.13 e no Anexo A.7. A estrutura cristalina do composto **5** consiste em um complexo mononuclear de cobre(II), catiônico, em que o metal mantém a geometria piramidal de base quadrada distorcida ( $\tau = 0,1$ ) do precursor [Cu(bpca)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, como pode ser visualizado na Figura III.28.

A base da pirâmide é formada pelos átomos de nitrogênio (N1, N2 e N3) do ligante bpca e outro nitrogênio N4 do anel piridina do ligante (valores dos comprimentos de ligação Cu–N no intervalo de 1.936(3)–2.033(3) Å). Um oxigênio (O3) da molécula de água coordenada ocupa a posição apical (Cu1–O3 = 2,257(2) Å). Na estrutura, há uma molécula de água de cristalização e um íon nitrato como contra-íon.

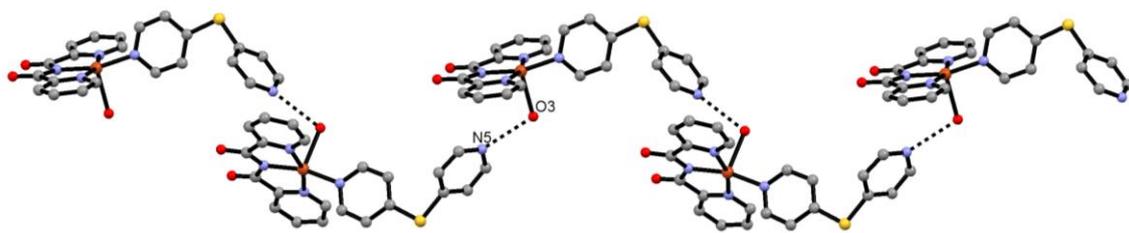
**Tabela III.13** – Dados cristalográficos para [Cu(bpca)(4,4'-dps)]NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O

<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>7</sub> S
<b>Massa molar, g mol<sup>-1</sup></b>	572,02
<b>Grupo espacial</b>	P2 <sub>1</sub> /n
<b>Z</b>	4
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico
<b>a, Å</b>	9,1980(2)
<b>b, Å</b>	14,7294(2)
<b>c, Å</b>	18,2848(3)
<b>α, °</b>	90,00
<b>β, °</b>	98,480(2)
<b>γ, °</b>	90,00
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	2450,16
<b>λ, Å</b>	1,54184



**Figura III.28** – Estrutura cristalina do composto  $[\text{Cu}(\text{bpca})(4,4'\text{-dps})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  com esquema de numeração dos átomos. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Ocorre ligação de hidrogênio entre o nitrogênio N5 do anel piridina do ligante 4,4'-dps e a molécula de água O3 coordenada ao cobre do mononuclear seguinte ( $\text{N5} \cdots \text{O3} = 2,888 \text{ \AA}$ ). Essa interação intermolecular é responsável pela formação de uma rede unidimensional supramolecular, como é mostrado na Figura III.29.



**Figura III.29** – Melhor visualização da cadeia supramolecular formada entre as unidades do mononuclear a partir das ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas). A molécula de água de cristalização e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

O composto **5** foi obtido com muitas impurezas, e outros métodos sintéticos já estão sendo realizados a fim de se obter um produto com maior pureza. Dessa forma, será feita a caracterização do complexo através de outras técnicas.

### III.3 – Considerações finais

Neste capítulo foi descrita a síntese e a caracterização de cinco complexos inéditos contendo  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ , sendo dois compostos dinucleares e três compostos mononucleares de cobre(II). No estudo estrutural de todos os compostos, foi explorada a formação de arranjos supramoleculares a partir de ligações de hidrogênio intermoleculares. Pode ser observado que todas as estruturas descritas apresentam sítios de coordenação livres, já que os átomos de oxigênio dos grupos carbonila do  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  se orientam para fora, apresentando um potencial para a extensão da estrutura. Há a possibilidade, portanto, de explorar esses complexos utilizando-os como blocos construtores para a síntese de polímeros hetero e homometálicos. Como perspectivas adicionais, tem-se a realização do estudo magnético dos compostos. Dentre os dinucleares, o composto **1** apresenta uma cadeia alifática entre os centros metálicos, que não apresenta deslocalização eletrônica, além de uma grande distância de 13,254 Å entre os íons Cu(II), o que permite prever um baixo acoplamento antiferromagnético entre os spins. Já o composto **2** apresenta uma estrutura com centro de inversão e menor distância entre os íons Cu(II), sendo previsto um acoplamento antiferromagnético forte. Os complexos mononucleares, e em especial o composto **3** por ter um átomo de nitrogênio livre no anel pirazínico, poderão ser utilizados como blocos construtores, tendo potencial para formar estruturas interessantes em relação ao comportamento magnético.

### III.4 – Referências Bibliográficas

- 1) Smolin, E. M.; Rapoport, L., *S-Triazines and Derivatives*, Interscience, New York, **1959**.
- 2) Lerner, E.I.; Lippard, S.J., *Inorg. Chem.* **1976**, *16*, 1546.
- 3) Carlucci, L. et al., *Inorg. Chim. Acta.* **2011**, *376*, 538.
- 4) Kajiwara, T.; Ito, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3351.
- 5) Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 507.
- 6) Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T., *Cryst. Eng.Comm.* **2003**, *5*, 231.

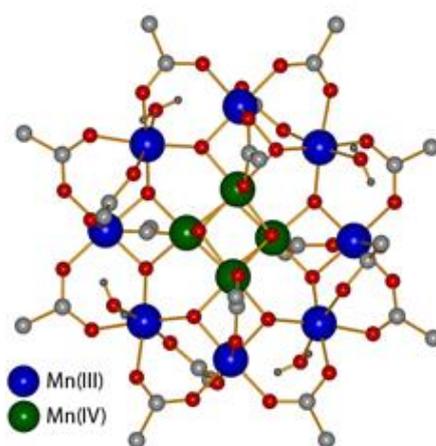
- 7) Cantarero, A.; Amigo, J. M.; Faus, J.; Julve, M.; Debaerdemaeker, T., *J. Chem Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1681.
- 8) Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3130
- 9) Paul, P.; Tyagi, B.; Bilakhiya, A. K.; Bhadhade, M. M.; Suresh, E.; Ramachandraiah, G., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5733.
- 10) Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 507.
- 11) Marinho, M. V.; Yoshida, M. I.; Krambrock, K.; Oliveira, L. F. C.; Diniz, R. F.; Machado, F.C., *J. Mol. Struct.* **2009**, *923*, 60.
- 12) Lerner, E. I.; Lippard, S. J. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 5397.
- 13) Marinho, M. V.; Yoshida, M. I.; Guedes, K. J.; Krambrock, K.; Bortoluzi, A. J.; Horner, M.; Machado, F. C.; Teles, W. M., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1539.
- 14) a) Teles, W.M.; Marinho, M. V.; Yoshida, M. I.; Speziali, N.L.; Krambrock, K.; Pinheiro, C.B.; Pinhal, N.M.; Leitão, A.A.; Machado, F. C.; *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 4613. b) Simões, T. R. G.; Mambrini, R. V.; Reis, D. O.; Marinho, M. V.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Ferrando-Sorí, J.; Déniz, M.; Ruiz-Pérez, C.; Cangussu, D.; Stumpf, H. O.; Lloret, F.; Julve, M., *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5778-5795.
- 15) Castro, I.; Faus, J.; Julve, M.; Amigo, J. M.; Sletten, J.; Debaerdemaeker, T. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, **1990**, 891.
- 16) Correa, C. C.; Oliveira, L. F. C.; Diniz, R.; Chagas, L. H.; Rodrigues, B. L.; Yoshida, M. I. Teles, W. M.; Machado, F. C., *Polyhedron*, **2007**, *26*, 989–995.
- 17) a) Desiraju, G. R., *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290-296. b) Marinho, M. V.; Visentin, L. C.; Souza, M. C.; Diniz, R.; Krambrock, K.; Yoshida, M. I.; Machado, F. C. *Polyhedron*, **2010**, *29*, 2657–2666
- 18) Deng, X.; Gu, W.; Sun, X.; Wang, L.; Zeng, L.; Liu, M.; Gao, Y.; Liu, X., *Transition Met Chem.* **2009**, *34*, 663.

## ***Capítulo IV***

**Síntese, caracterização e estudo  
magnético de redes poliméricas  
lantanídeo-orgânicas**

A área de síntese e construção de cristais inorgânicos tornou-se uma atividade de intensa pesquisa nos últimos anos, sendo um dos motivos a crescente necessidade de novas redes metalo-orgânicas (MOFs, do inglês *metal-organic frameworks*) funcionais.<sup>1</sup> As redes metalo-orgânicas são estruturas porosas tridimensionais que consistem em íons metálicos unidos por moléculas orgânicas.<sup>2</sup> MOFs contendo lantanídeos, denominadas redes lantanídeo-orgânicas (LnOFs, do inglês *lanthanide-organic frameworks*), também têm atraído grande interesse devido a suas fascinantes topologias estruturais, alcançadas devido ao alto número de coordenação das terras raras, bem como suas potenciais aplicações.<sup>1a,3</sup> LnOFs se destacam pela interessante capacidade de incorporar um centro metálico com propriedades fotoluminescentes e magnéticas.

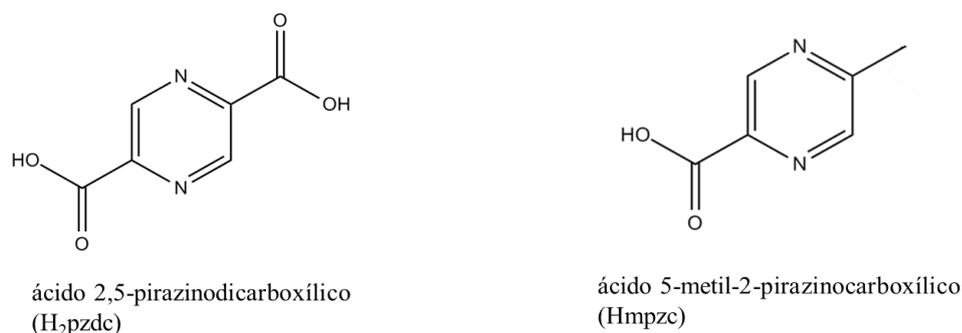
Devido às características de alta anisotropia magnética intrínseca e forte acoplamento spin-órbita dos íons lantanídeos, sabe-se que diversos complexos de terras raras podem se comportar como *single-molecule magnets* (SMMs).<sup>4</sup>, sistemas zerodimensionais (*clusters*) que apresentam relaxação lenta da magnetização e tunelamento quântico. Na literatura, o primeiro relato desse sistema e também o mais conhecido é o  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2(\text{HO}_2\text{CMe}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , denominado como “acetato de  $\text{Mn}_{12}$ ” ou, simplesmente, “ $\text{Mn}_{12}$ ”. Sua estrutura consiste de 4 íons  $\text{Mn}^{+4}$  com os momentos de spin paralelos entre si ( $S = 6$ ) e oito íons  $\text{Mn}^{+3}$  com os momentos de spin paralelos entre si ( $S = 16$ ), porém antiparalelos aos dos íons  $\text{Mn}^{+4}$ , tendo como resultante de spin  $S = 10$  (Figura IV.1).<sup>5</sup>



**Figura IV.1** – Estrutura cristalina de  $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$ .

As propriedades dos lantanídeos também têm atraído a atenção para a síntese de *single-ion magnets* (SIMs), uma classe especial de magnetos moleculares cuja relaxação lenta da magnetização provém de um único centro metálico.<sup>6</sup> Ambos SMMs e SIMs possuem potencial para aplicações em armazenamento de informação de alta densidade, computação quântica e spintrônica.

Em geral, os íons lantanídeos apresentam alta afinidade por oxigênio, enquanto metais de transição têm grande tendência de se coordenar ao nitrogênio, o que torna os ligantes N e O doadores excelentes candidatos para a formação de estáveis arquiteturas estruturais de terras raras e metais de transição. Partindo-se deste princípio, para este trabalho foi escolhido o 5-metil-2-pirazinocarboxilato (mpzc) como ligante devido a sua boa disponibilidade como reagente, sua conhecida versatilidade química e capacidade de complexação.<sup>7</sup> Os pirazinocarboxilatos são ligantes bastante versáteis, podendo atuar como ligante monodentado através do oxigênio do carboxilato, e como quelante bidentado, através do nitrogênio pirazínico e do oxigênio do carboxilato. Na Figura IV.2 são mostradas as estruturas dos ácidos pirazinocarboxílicos envolvidos neste capítulo.



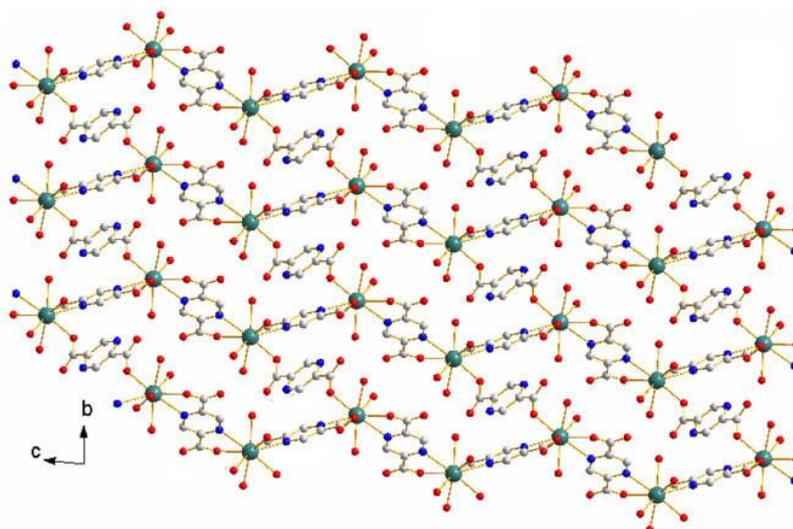
**Figura IV.2** – Estruturas dos ácidos pirazinocarboxílicos envolvidos no presente capítulo.

No entanto, a previsão das estruturas dos cristais muitas vezes é uma tarefa difícil, principalmente através de reações *in situ* pela via hidrotérmica, como feito neste trabalho. Nestas condições algumas propriedades (tais como o caráter eletrofílico ou nucleofílico, acidez e susceptibilidade à oxidação ou redução) são muitas vezes significativamente alteradas,<sup>8</sup> como demonstrado neste trabalho, onde o grupo metila do ácido utilizado Hmpzc foi oxidado a grupo carboxila, gerando o ácido 2,5-pirazinodicarboxílico (H<sub>2</sub>pzdc). Como resultado foi obtido uma série de

cinco LnOFs isoestruturais contendo o pzdc como ligante e os íons trivalentes dos lantanídeos Pr, Nd, Er, Eu e Ce.

Até a escrita deste trabalho, foi reportada a obtenção de algumas LnOFs constituídas de íons lantanídeos e o ligante pzdc. Os compostos  $[\text{La}(\text{pzdc})_{1,5}\text{H}_2\text{O}]_n$ <sup>9</sup> e  $[\text{Ce}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ <sup>10</sup> foram obtidos na presença de hidróxido de sódio por via solvotérmica, e sem adição de base foi obtida a série  $[\text{Ln}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (onde Ln= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd),<sup>11</sup> também por via hidrotérmica.

Como exemplo da literatura, a Figura IV.3 mostra a estrutura do composto  $[\text{Eu}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ <sup>10</sup> que, além do menor número de moléculas de água de cristalização e maior número de moléculas de água coordenadas, o ligante pzdc também adota um modo de coordenação ao lantanídeo diferente quando comparado aos compostos que serão apresentados neste trabalho.



**Figura IV.3** – Visão do empacotamento cristalino no eixo cristalográfico *a* do composto  $[\text{Eu}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

A publicação na literatura referente ao composto  $[\text{Ce}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$  é a única que reporta um estudo magnético das estruturas contendo lantanídeos e o ligante pzdc, em que relata a existência de interações antiferromagnéticas entre os íons Ce(III).<sup>10</sup> A estrutura deste composto é bastante diferente em vários aspectos da obtida neste trabalho, principalmente nos modos de coordenação do ligante e conseqüentemente no seu arranjo estrutural.

Neste capítulo serão descritos a síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de cinco novas e isoestruturais redes lantanídeo-orgânicas.

#### **IV.1 – Ligantes e precursores metálicos**

Os reagentes utilizados neste capítulo, o ácido 5-metil-2-pirazinocarboxílico (Hmpzc) e os sais metálicos, são de origem comercial e não foram feitos quaisquer tratamentos prévios de purificação.

Para explorar o anel pirazínico (N-doador) do ligante utilizado, Hmpzc, adicionou-se sal de manganês(II) no sistema reacional na tentativa de se obter um sistema heterometálico 3d-4f. Porém, não houve sucesso nesta tentativa e não há metal de transição no produto final.

#### **IV.2 – Síntese das redes lantanídeo-orgânicas**

##### **IV.2.1 – Síntese do composto $\{[\text{Nd}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (6)**

A uma suspensão aquosa do ácido 5-metil-2-pirazinocarboxílico (69 mg, 0,50 mmol) em 5 mL de água adicionou-se, gota a gota, uma solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L até o pH atingir um valor próximo a 6,0. Em seguida, foi acrescentado o sal  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (131,5 mg, 0,30 mmol) previamente dissolvido em 5 mL de água, formando uma mistura heterogênea que foi mantida sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi deixada a 130°C por 72 horas e resfriada lentamente até 30°C por 48 horas em estufa hidrotérmica. Foram obtidos cristais amarelos em formato agulha adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal. Rendimento: 58 mg (28%).

##### **IV.2.2 – Síntese do composto $\{[\text{Pr}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7)**

A uma suspensão do ácido 5-metil-2-pirazinocarboxílico (69 mg, 0,50 mmol) em 5 mL de água adicionou-se, gota a gota, uma solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L até o pH atingir um valor próximo a 6. Em seguida, foi acrescentado o sal

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (130,5 mg, 0,30 mmol) dissolvido em 5 mL de água, formando uma mistura heterogênea que foi mantida sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi deixada a 170°C por 72 horas e resfriada lentamente até 30°C por 48 horas em estufa hidrotérmica. Foram obtidos cristais amarelos em formato de agulha adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal. Rendimento: 30 mg (30%).

#### **IV.2.3 – Síntese do composto $\{[\text{Eu}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (8)**

A uma suspensão do ácido 5-metil-2-pirazinocarboxílico (69 mg, 0,50 mmol) em 5 mL de água adicionou-se, gota a gota, uma solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L até o pH atingir um valor próximo a 6. Em seguida, foram acrescentados 133,8 mg (0,30 mmol) do sal  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvidos em 5 mL de água, formando uma mistura heterogênea que foi mantida sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi deixada a 170°C por 72 horas e resfriada lentamente até 30°C por 48 horas em estufa hidrotérmica. Foram obtidos cristais amarelos em formato agulha adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal. Rendimento: 40 mg (22%).

#### **IV.2.4 – Síntese do composto $\{[\text{Er}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (9)**

A uma suspensão do ácido 5-metil-2-pirazinocarboxílico (69 mg, 0,50 mmol) em 5 mL de água adicionou-se, gota a gota, uma solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L até o pH atingir um valor próximo a 6. Em seguida, foram acrescentados 138,4 mg (0,30 mmol) do sal  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvidos em 5 mL de água, formando uma mistura heterogênea que foi mantida sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi deixada a 170°C por 72 horas e resfriada lentamente até 30°C por 48 horas em estufa hidrotérmica. Foram obtidos cristais amarelos em formato agulha adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal. Rendimento: 35 mg (25%).

#### IV.2.5 – Síntese do composto $\{[\text{Ce}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10)

A uma suspensão do ácido 5-metil-2-pirazinocarboxílico (69 mg, 0,50 mmol) em 5 mL de água adicionou-se, gota a gota, uma solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L até o pH atingir um valor próximo a 6. Em seguida, foram acrescentados 130,3 mg (0,30 mmol) do sal  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvidos em 5 mL de água, formando uma mistura heterogênea que foi mantida sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi deixada a 170°C por 72 horas e resfriada lentamente até 30°C por 48 horas em estufa hidrotérmica. Foram obtidos cristais amarelos em formato agulha adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal. Rendimento: 36 mg (27%).

#### IV.3 – Caracterização e discussão dos resultados

Os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica e difração de raios X de monocristal. A primeira análise feita foi difração de raios X de monocristal e foi observado que o ligante mpzc estava presente nos compostos na forma oxidada, como ligante 2,5-pirazinodicarboxilato (pzdc). Foram feitas análises para comprovação da pureza do ligante Hmpzc e os resultados foram positivos para alta pureza.

Comprovadamente, o ligante pzdc foi obtido *in situ* sob condições hidrotermais devido a oxidação do grupo metila do ácido utilizado Hmpzc. A oxidação do grupo metila ao grupo carboxila em presença de lantanídeo já foi relatada envolvendo o óxido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na presença de  $\text{HNO}_3$  como oxidante,<sup>12</sup> diferentemente da situação descrita neste capítulo, em que o ácido dicarboxílico é obtido na ausência de qualquer oxidante adicional. Como bem descrito na literatura, resultados inesperados podem ocorrer quando sínteses hidro e/ou solvotérmicas são empregadas.<sup>13</sup>

Há relatos na literatura em que o ácido Hmpzc se manteve estável, sem que houvesse oxidação do grupo  $\text{CH}_3$ , em condições solvotérmicas envolvendo metais de transição.<sup>7</sup> As reações envolvendo o ácido Hmpzc na forma não oxidada e íons lantanídeos só foram observadas à temperatura ambiente e/ou em condições brandas de aquecimento,<sup>14</sup> tornando razoável deduzir-se que a oxidação do grupo

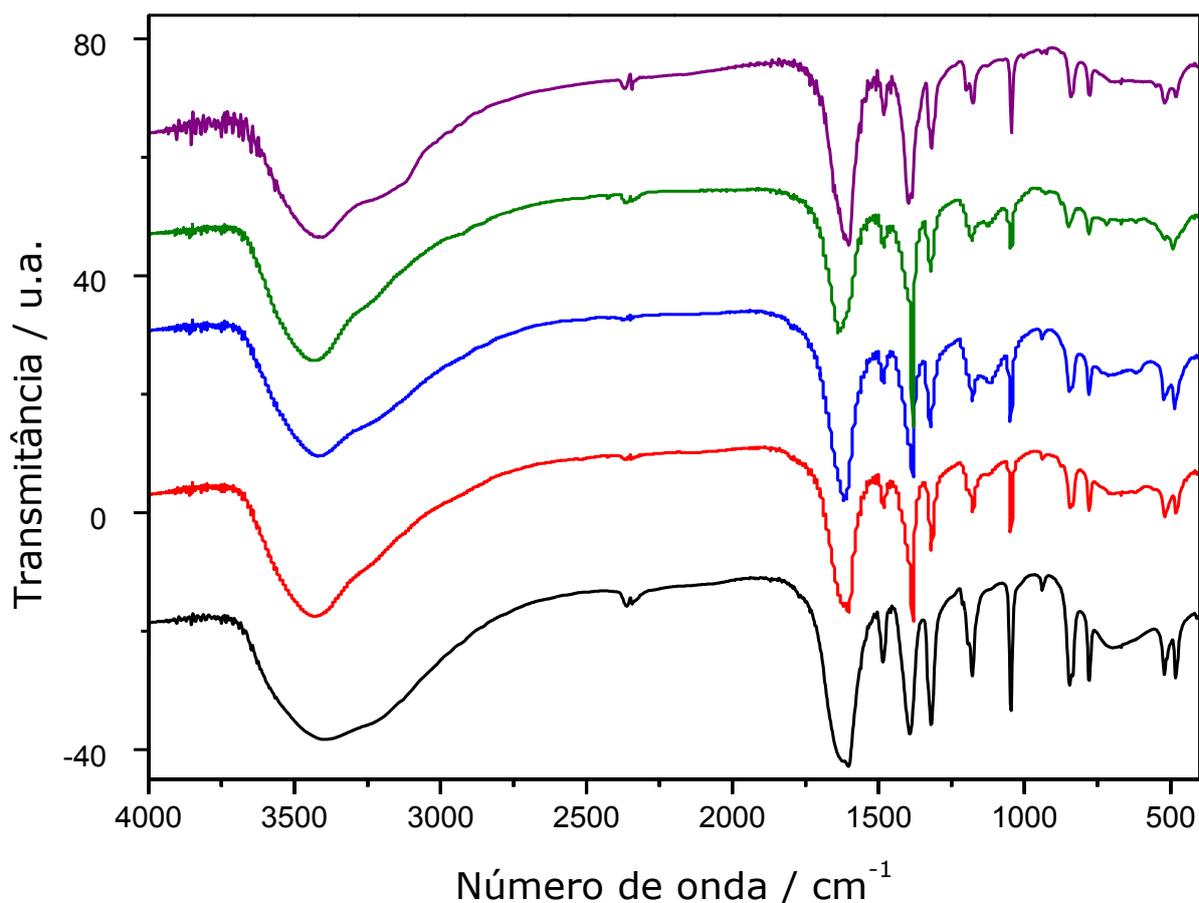
metila neste trabalho ocorreu devido à presença dos sais de lantanídeos. Relatos anteriores também mostraram que algumas reações não ocorrem na ausência de sais de lantanídeos.<sup>15</sup>

Os resultados da análise elementar dos cinco compostos se encontram na Tabela IV.1, na qual pode-se verificar, em geral, erros pequenos relativos aos elementos dosados, com exceção ao elemento hidrogênio que chega a apresentar erros na faixa de 20%. Isso provavelmente se deve, além do hidrogênio possuir uma massa molar muito baixa, ao número de moléculas de água de cristalização que se difere no composto seco à vácuo (para realização do CHN) e no cristal (retirado da solução para difração de raios X).

**Tabela IV.1 – Resultados de análise elementar para os compostos 6 –10**

<b>Fórmula proposta</b>		<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% N</b>
<b>C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NdN<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (6)</b> MM = 501,48 g mol <sup>-1</sup>	Calculado	21,56	3,01	8,38
	Experimental	21,18	3,87	8,18
	Erro	1,8%	21,2%	2,4%
<b>C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>PrN<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (7)</b> MM = 498,14 g mol <sup>-1</sup>	Calculado	21,70	3,04	8,44
	Experimental	21,16	4,06	8,02
	Erro	2,5%	25,2%	5,2%
<b>C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>EuN<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (8)</b> MM = 509,19 g mol <sup>-1</sup>	Calculado	21,23	2,97	8,25
	Experimental	19,94	3,85	7,82
	Erro	6,5%	22,8%	5,5%
<b>C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ErN<sub>3</sub>O<sub>13</sub> (9)</b> MM = 524,49 g mol <sup>-1</sup>	Calculado	19,93	3,16	7,75
	Experimental	18,27	3,34	7,06
	Erro	9,1%	5,4%	9,6%
<b>C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>CeN<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (10)</b> MM = 497,35 g mol <sup>-1</sup>	Calculado	21,73	3,04	8,45
	Experimental	21,19	4,05	8,07
	Erro	2,5%	24,9%	4,7%

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos cinco compostos de lantanídeos são apresentados na Figura IV.4. As atribuições das principais bandas dos espectros no IV estão na Tabela IV.2.



**Figura IV.4** – Espectro na região do IV dos compostos **6** (em preto), **7** (em vermelho), **8** (em azul), **9** (em verde) e **10** (em roxo).

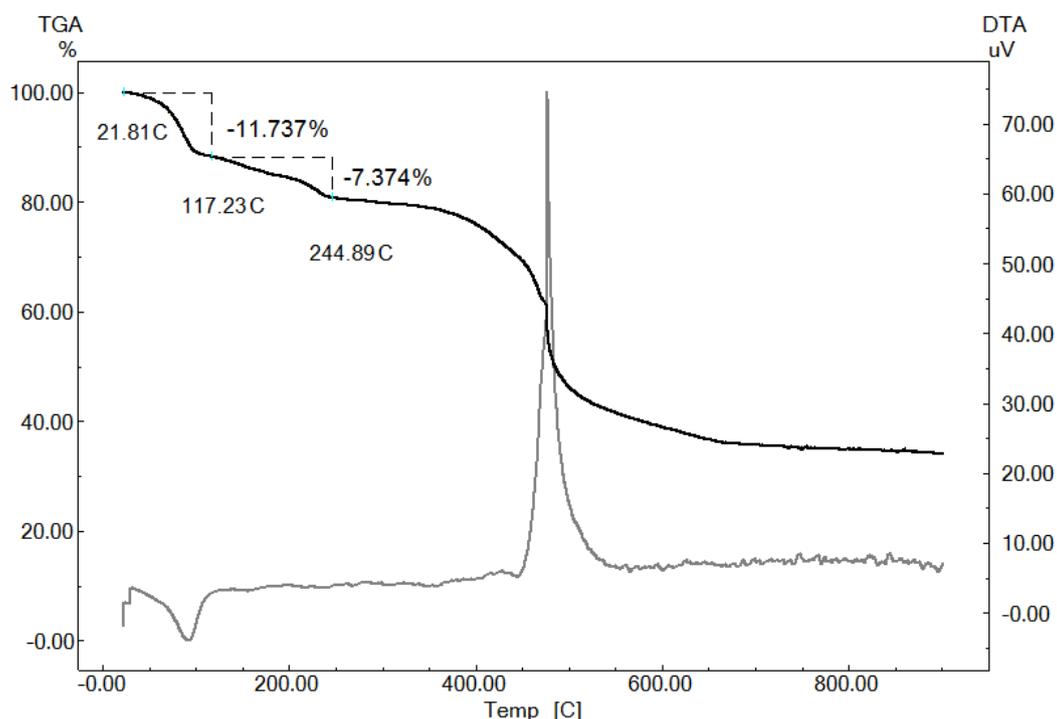
**Tabela IV.2** – Atribuições das principais bandas dos compostos **6–10** no espectro vibracional na região do infravermelho.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )					Atribuições
6	7	8	9	10	
3398	3435	3415	3435	3417	$\nu(\text{O-H})$
1608	1610	1616	1630	1602	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N})$
1486	1481	1484	1484	1482	$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{C})$
1391, 1322	1381, 1313	1381, 1319	1381, 1318	1396, 1318	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1180, 1046	1177, 1046	1180, 1042	1180, 1049	1177, 1043	$\delta$ no plano (C-H)
940	941	938	930	923	$\delta_{\text{anel}}(\text{C=C})$
845	837	848	848	841	$\delta(\text{COO})$
776	773	772	749	775	$\delta$ fora do plano (C-H)

Como pode ser observado através da Figura IV.4 e na Tabela IV.2, os cinco espectros apresentam bandas de absorção no infravermelho muito similares. Todos os espectros apresentam uma banda forte em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , o que implica a existência de moléculas de água coordenadas ou de cristalização. As bandas que aparecem em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações  $\nu_{as}\text{O}-\text{C}-\text{O} + \nu\text{C}=\text{C} + \nu\text{C}=\text{N}$  e em torno de  $1390$  e  $1320\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico do carboxilato  $\nu_s\text{O}-\text{C}-\text{O}$ .

O desaparecimento de bandas em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_3$  de alcanos) em relação ao espectro de absorção na região do IV do ligante mpzc (Anexo B.1) comprova a carboxilação do grupo metila. A ausência de bandas na região  $3700-3500$  ( $\nu\text{OH}$ ) confirma a completa desprotonação do ligante pzdc, obtido a partir do ligante mpzc em um processo oxidativo na estufa hidrotérmica.

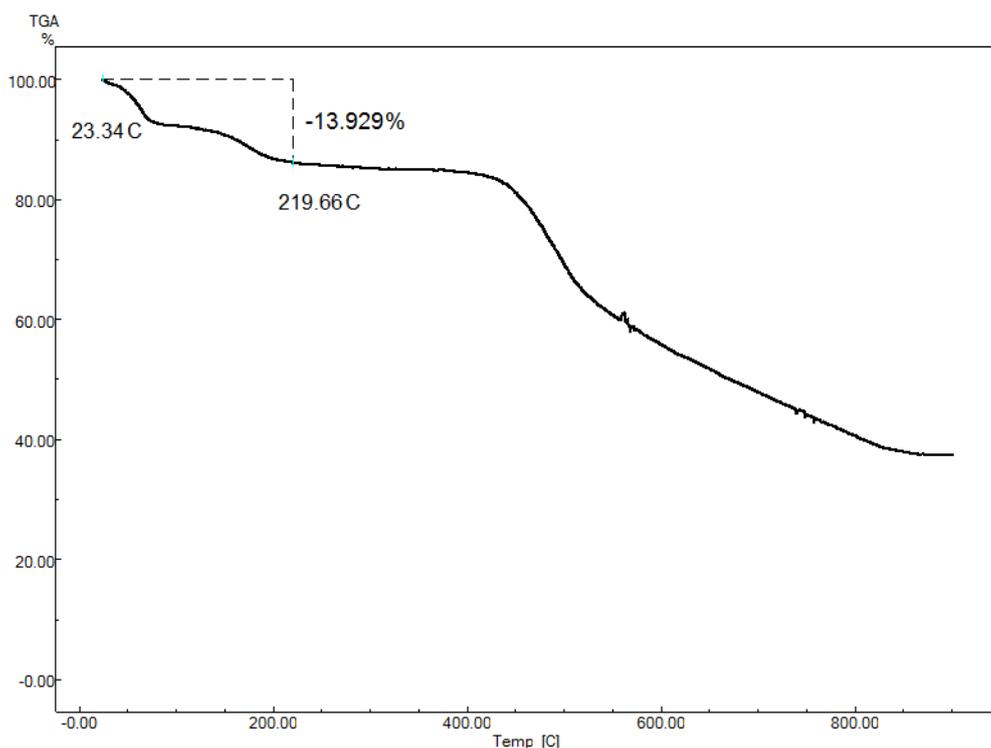
As análises térmicas dos compostos foram realizadas em atmosfera de nitrogênio até a temperatura de  $900^\circ\text{C}$ . As análises térmicas dos compostos podem mostrar um menor número de moléculas de água de cristalização do que a indicada pela análise de raios X de monocristal, pois a amostra destinada à análise térmica foi seca à vácuo e parte da água da rede cristalina pode ter sido perdida, diferentemente da amostra submetida à análise de raios X de monocristal, que é diretamente retirada da solução no cristalizador. As curvas TG e DTA para o composto **6** estão mostradas na Figura IV.5.



**Figura IV.5** – Curvas TG (em preto contínuo) e DTA (em cinza contínuo) de **6**.

A curva TG de **6** mostra uma perda de 11,74% de massa até uma temperatura de 117 °C, que pode estar associada à perda de três moléculas de água de cristalização (calc. 11,17%). De 117 °C a 245 °C é evidenciada uma segunda perda de 7,38%, que pode estar relacionada à perda de duas moléculas de água de coordenação (calc. 7,45%). A curva DTA evidencia um evento exotérmico intenso à temperatura de 479°C, associado à decomposição térmica do composto. Ao fim da decomposição do complexo, o resíduo observado a 900°C (34,19%) corresponde à formação de meio mol de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (calc. 33,55%).

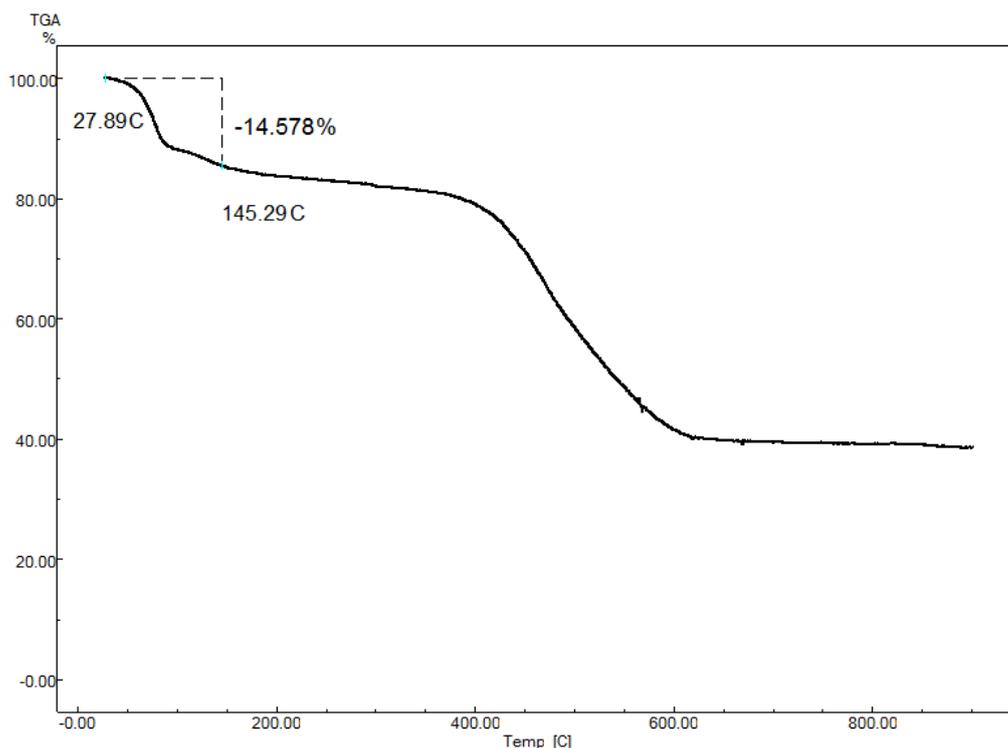
A curva TG do composto **7** está mostrada na Figura IV.6.



**Figura IV.6 – Curva TG de 7.**

A análise termogravimétrica de **7** mostra uma perda de 13,93% até 220°C, que pode estar associada à perda de duas moléculas de água de cristalização e duas moléculas de água de coordenação (calc. 14,46%). Ao final da decomposição do complexo, o resíduo observado a 900°C (36,24%) é próximo ao valor correspondente à formação de meio mol de Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (calc. 33,45%).

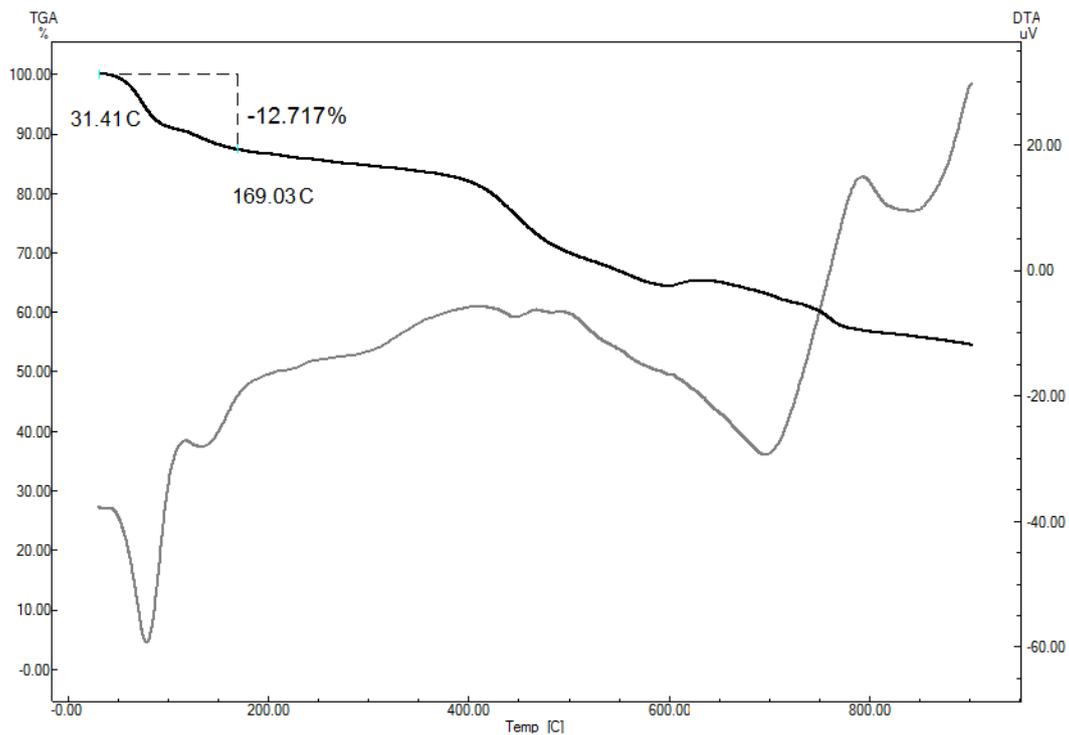
A análise termogravimétrica de **8** pode ser visualizada na Figura IV.7.



**Figura IV.7 – Curva TG de 8.**

A curva TG mostra uma perda de massa 14,58% até 145°C, que pode estar associada à perda de duas moléculas de água de cristalização e duas moléculas de água de coordenação do composto **8** (calc. 14,15%). Ao fim da decomposição do complexo, o resíduo a 900°C de 38,58% é próximo ao valor correspondente à formação de meio mol do óxido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (calc. 34,65%),

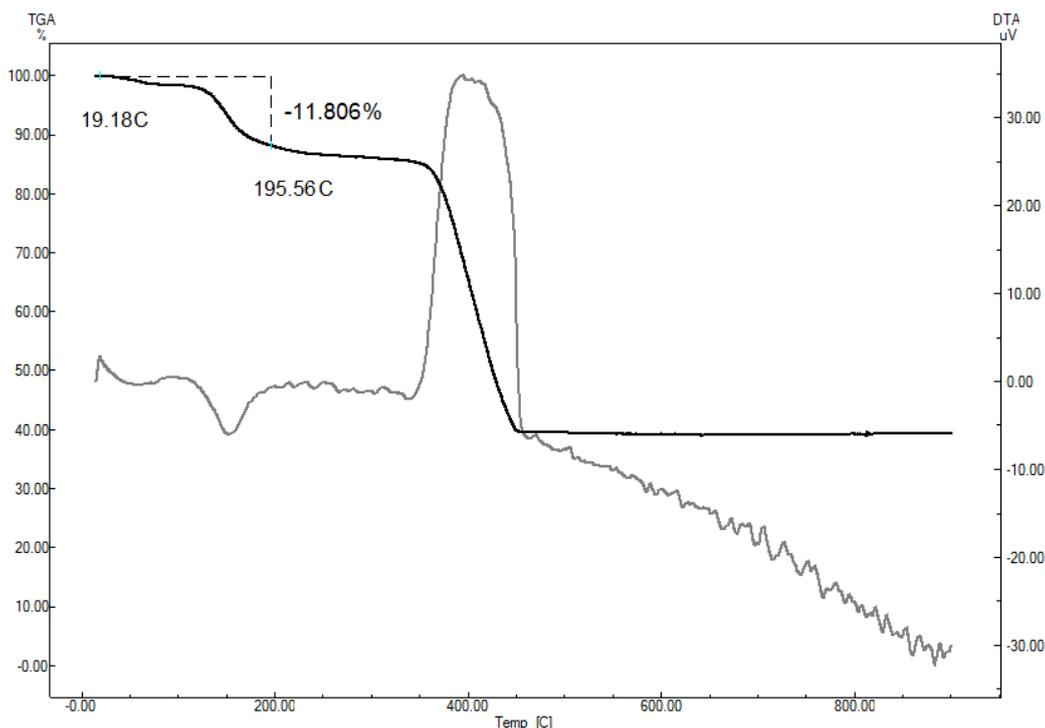
A análise térmica de **9** está mostrada na Figura IV.8.



**Figura IV.8** – Curvas TG (em preto) e DTA (em cinza) de **9**.

A curva TG de **9** mostra uma perda de massa de 12,72% até a temperatura de 169 °C, que pode estar associada à perda de três moléculas de água de cristalização e duas moléculas de água de coordenação (calc. 12,23%).

A análise térmica de **10** pode ser visualizada na Figura IV.9.



**Figura IV.9** – Curvas TG (em preto) e DTA (em cinza) de **10**.

A curva TG de **10** mostra uma perda de 11,81% de massa até uma temperatura de 195 °C, que pode estar associada à perda de duas moléculas de água de cristalização e duas moléculas de água de coordenação (calc. 11,28%). A curva DTA evidencia um evento exotérmico intenso à temperatura de 400°C acompanhado de uma grande perda de massa, o que está associado à decomposição térmica do composto.

As estruturas cristalinas foram obtidas por difração de raios X de monocristal utilizando tubo de cobre ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) a 293 K. Os compostos **6** – **10** são isoestruturais, com o centro metálico  $\text{Ln}^{+3}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Er}$  e  $\text{Ce}$ ) coordenado ao mesmo número de ânions 2,5-pirazinodicarboxilato e de moléculas de água. Também há o mesmo número de moléculas de água de cristalização, exceto no composto **9** ( $\text{Ln} = \text{Er}$ ), em que há uma molécula de água a mais. Os resultados obtidos na análise de difração de raios X de monocristal em conjunto com as outras análises feitas e anteriormente discutidas levam a obtenção de compostos de fórmulas  $\{[\text{Nd}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**6**),  $\{[\text{Pr}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**7**),

$\{[\text{Eu}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**8**),  $\{[\text{Er}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**9**) e  $\{[\text{Ce}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**10**).

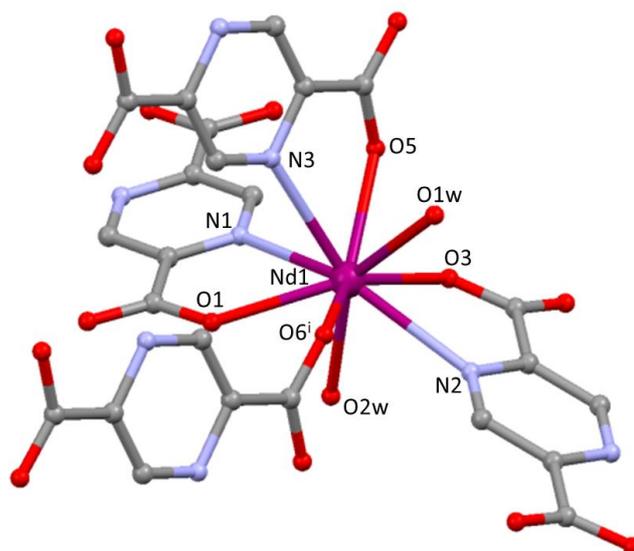
As principais informações sobre as condições experimentais e do refinamento das estruturas propostas podem ser visualizadas na Tabela IV.3 e nos Anexos B.2–B6.

**Tabela IV.3 – Dados cristalográficos e condições de refinamento dos compostos 6 – 10**

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>Fórmula Molecular</b>	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NdN}_3\text{O}_{12}$	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{PrN}_3\text{O}_{12}$	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{EuN}_3\text{O}_{12}$	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ErN}_3\text{O}_{13}$	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CeN}_3\text{O}_{12}$
<b>Massa molar, g mol<sup>-1</sup></b>	501,48	498,14	509,19	524,49	497,35
<b>Sistema Cristalino</b>	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
<b>Grupo Espacial</b>	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
<b>Z</b>	2	2	2	2	2
<b>a, Å</b>	6,0736 (2)	6,0820 (5)	6,0520 (2)	6,0327 (2)	6,099 (5)
<b>b, Å</b>	10,4912 (3)	10,5091 (8)	10,4994 (3)	12,7752 (4)	10,501 (5)
<b>c, Å</b>	13,5790 (4)	13,628 (1)	13,4547 (4)	13,1775 (5)	13,688 (5)
<b>α, °</b>	72,133 (3)	72,398 (7)	71,630 (3)	118,990 (4)	72,607 (5)
<b>β, °</b>	89,023 (3)	88,980 (6)	89,254 (3)	90,575 (3)	88,789 (5)
<b>γ, °</b>	89,009 (3)	89,043 (6)	89,101 (3)	91,670 (2)	88,980 (5)
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	823,33 (4)	830,08 (11)	811,25 (4)	887,61 (5)	836,3 (8)

Como os complexos são isoestruturais, será estudada com detalhes apenas a estrutura cristalina do complexo de neodímio (**6**).

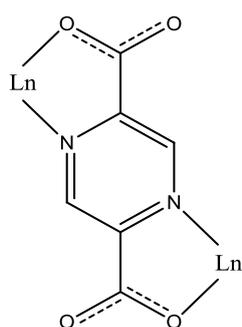
Como pode ser visualizado na Figura IV.10, cada átomo de Nd(III) está coordenado a dois átomos de oxigênio de moléculas de água, quatro átomos de oxigênio de grupos carboxilatos e três átomos de nitrogênio do anel pirazínico, resultando em uma esfera nona-coordenada  $\text{NdN}_3\text{O}_6$  e uma geometria prismática trigonal triencapuzada distorcida em torno do metal.



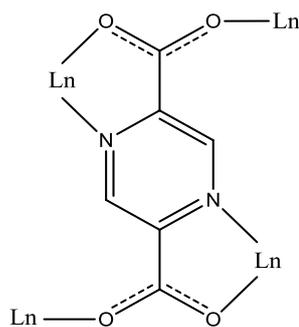
**Figura IV.10** – Estrutura cristalina de **6** com esquema de numeração dos átomos da esfera de coordenação. Os átomos de hidrogênio e moléculas de água de cristalização foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

Como pode ser observado na Figura IV.10, o diânion pzdc está ligado ao Nd(III) de duas diferentes formas: 1) Pelo modo bidentado através do átomo de nitrogênio do anel pirazínico e um oxigênio do carboxilato; 2) Pelo modo monodentado, apenas pelo oxigênio do carboxilato. Considerando o átomo Nd, as distâncias Nd–O e Nd–N são: Nd1–O1 = 2,463(3) Å, Nd1–O3 = 2,421(3) Å, Nd1–O5 = 2,467(3) Å, Nd1–O6<sup>i</sup> = 2,453(3) Å (*i* = *x*+1, *y*, *z*), Nd1–N1 = 2,710(4) Å, Nd1–N2 = 2,715(3) Å, Nd1–O1w = 2,498(3) Å, Nd1–O2w = 2,453(3) Å.

A estrutura se estende em uma rede polimérica tridimensional, em que os átomos de Nd(III) se conectam através do ligante pzdc, que adota dois diferentes modos de ligação em ponte, já intensamente relatados na literatura:<sup>11</sup> 1 – pelo modo  $\mu$ -tetradentado (também descrito como pzdc-4); e 2 – pelo modo  $\mu$ -hexadentado (também descrito como pzdc-6). A Figura IV.11 mostra um esquema dos dois modos de coordenação em ponte que o ligante adota na estrutura.



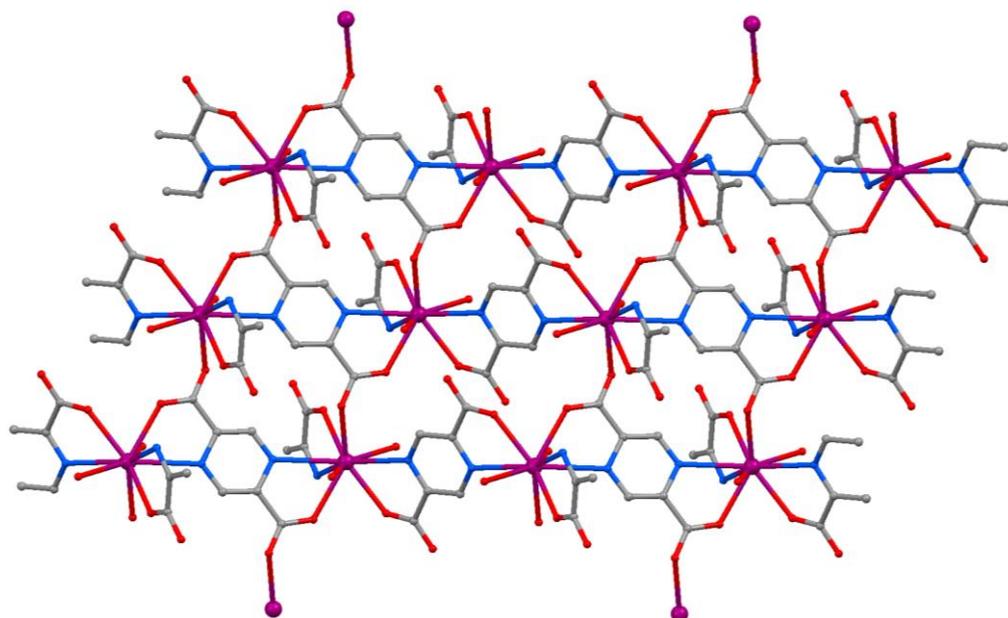
Modo  $\mu$ -tetradentado



Modo  $\mu$ -hexadentado

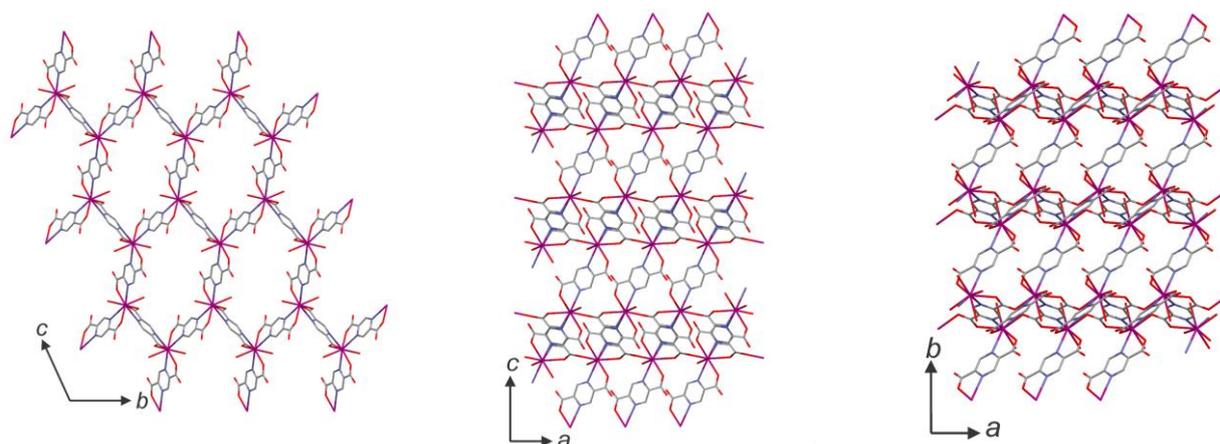
**Figura IV.11** – Modos de coordenação em ponte do ligante pzdc nas estruturas **6** – **10**.

Na Figura IV.12 pode ser observado esses dois modos de coordenação em ponte conectando os centros de Nd(III). As menores distâncias Nd–Nd são de 7,705 Å pelo modo  $\mu$ -tetradentado e 6,115 Å pelo modo  $\mu$ -hexadentado.



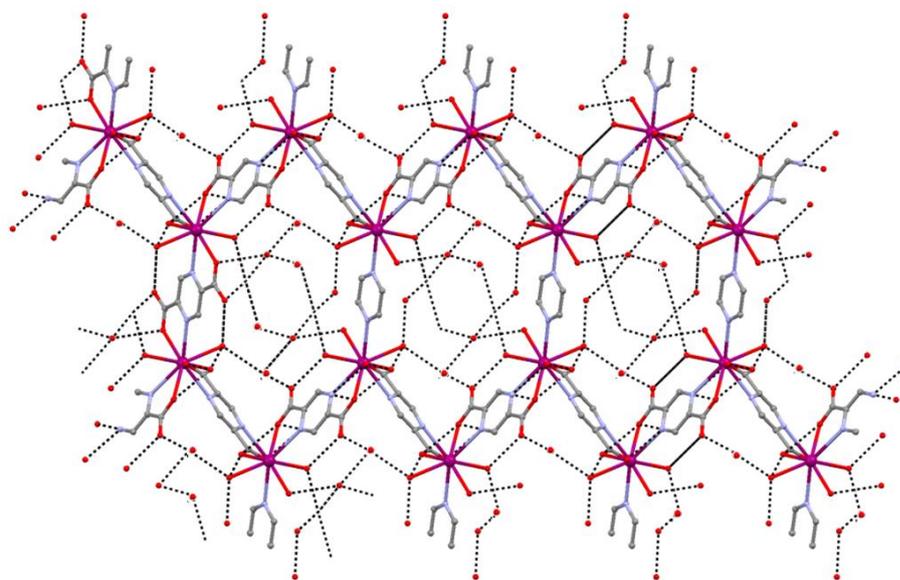
**Figura IV.12** – Projeção 2D de **6** em que se pode visualizar os modos de coordenação em ponte  $\mu$ -tetradentado e  $\mu$ -hexadentado.

A rede polimérica tridimensional formada é mostrada na Figura IV.13, em que é mostrada a visão do empacotamento cristalino nos três eixos cristalográficos.



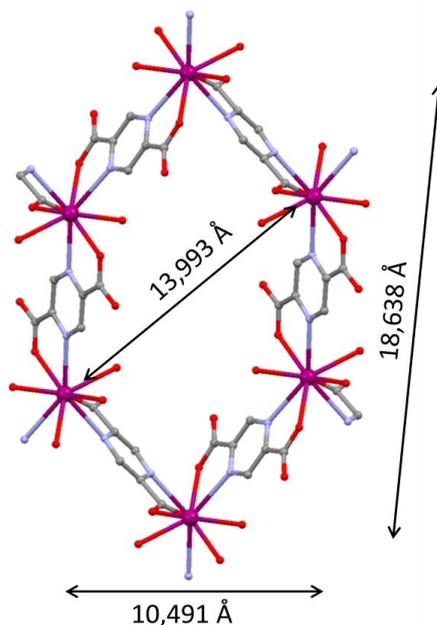
**Figura IV.13** – Vista do empacotamento cristalino de **6** ao longo dos eixos cristalográficos *a* (*a*), *b* (*b*) e *c* (*c*).

As moléculas de água de cristalização estão localizadas principalmente nas cavidades formadas nessa rede lantanídeo-orgânica, nas quais elas participam de várias ligações de hidrogênio entre as moléculas de água coordenadas e átomos de oxigênio e nitrogênio dos pirazinocarboxilatos, o que aumenta a estabilização do empacotamento cristalino da estrutura. A figura IV.14 mostra um recorte da estrutura em que são evidenciadas as ligações de hidrogênio no interior das cavidades.



**Figura IV.14** – Ligações de hidrogênio (linhas pretas tracejadas) formadas entre moléculas de água de cristalização, moléculas de água coordenadas e átomos de oxigênio e nitrogênio dos pirazinocarboxilatos no interior das cavidades formadas em **6**.

A Figura IV.15 mostra em destaque uma cavidade formada do composto  $\{[\text{Nd}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  com suas respectivas dimensões.

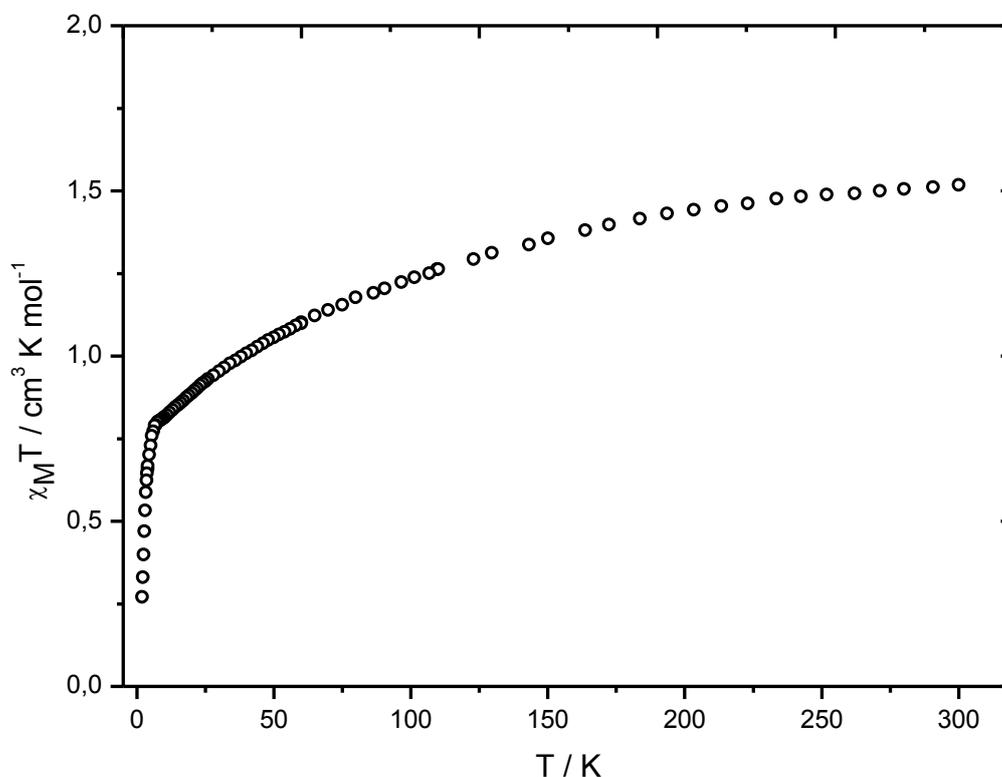


**Figura IV.15** – Dimensões da cavidade formada no composto **6**.

#### IV.4 – Estudo das propriedades magnéticas

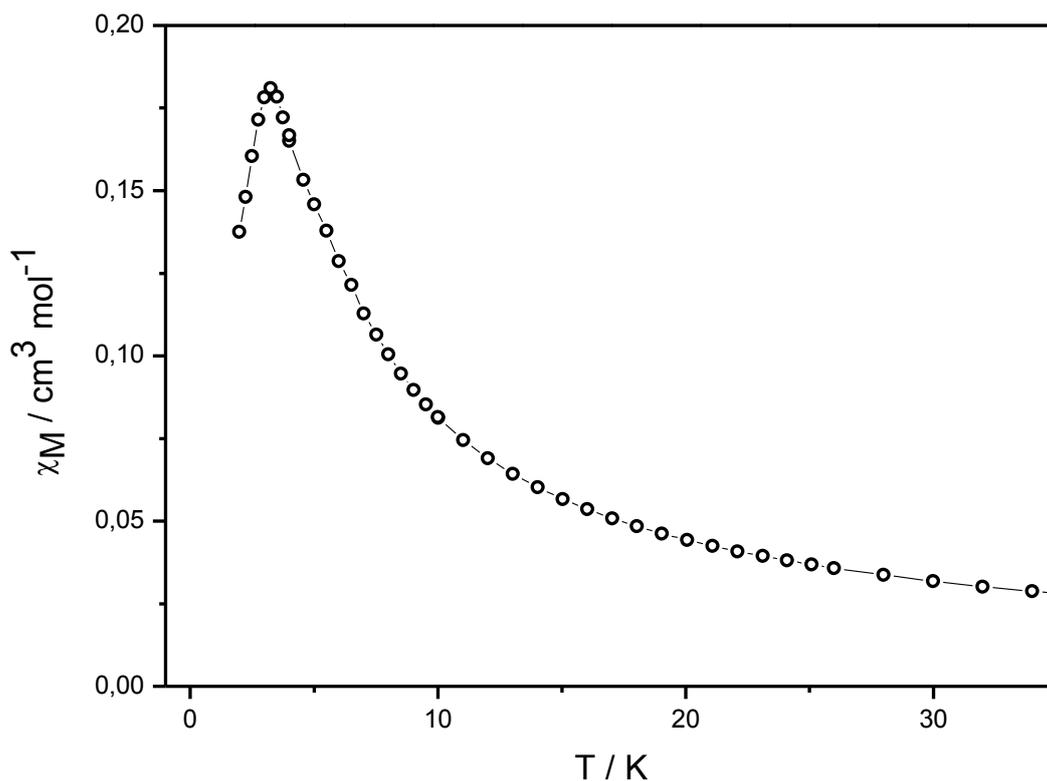
Medidas magnéticas foram feitas para se avaliar a dependência térmica do produto  $\chi_M T$ . As propriedades magnéticas de **6** estão mostradas na forma do gráfico de  $\chi_M T$  versus T na Figura IV.16. Em temperatura ambiente é esperado que as interações magnéticas entre os íons metálicos sejam desprezíveis devido ao alto valor de  $kT$ . Isso equivale a dizer que os spins dos íons de neodímio(III) estão isolados. Considerando-se  $L = 6$ ,  $S = 3/2$ ,  $g = 8/11$  e  $J = 9/2$ , tem-se que  $\chi_M T = 1,64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (pelas equações II.10 e II.12) para um íon  $\text{Nd}^{+3}$  isolado magneticamente. Observa-se pelo gráfico  $\chi_M T$  versus T que a 300 K o valor de  $\chi_M T$  é de  $1,52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , um pouco mais baixo que o valor esperado. Isso ocorre porque à temperatura ambiente já existe um pequeno acoplamento antiferromagnético entre os spins do  $\text{Nd}^{+3}$ . Com o resfriamento, o valor de  $\chi_M T$  diminui progressivamente, devido às interações antiferromagnéticas entre os spins e aos efeitos do campo cristalino (despopulação térmica dos subníveis de energia Stack do  $\text{Nd}^{+3}$ ), até que diminui bruscamente na temperatura de 7,0 K. Essa queda

brusca indica a existência de uma transição magnética, que somente pode ser observada ao se construir um gráfico de  $\chi_M$  versus T (Figura IV.17). O acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos através do ligante pzdc está de acordo com os resultados semelhantes presentes na literatura.<sup>10,16,17</sup>



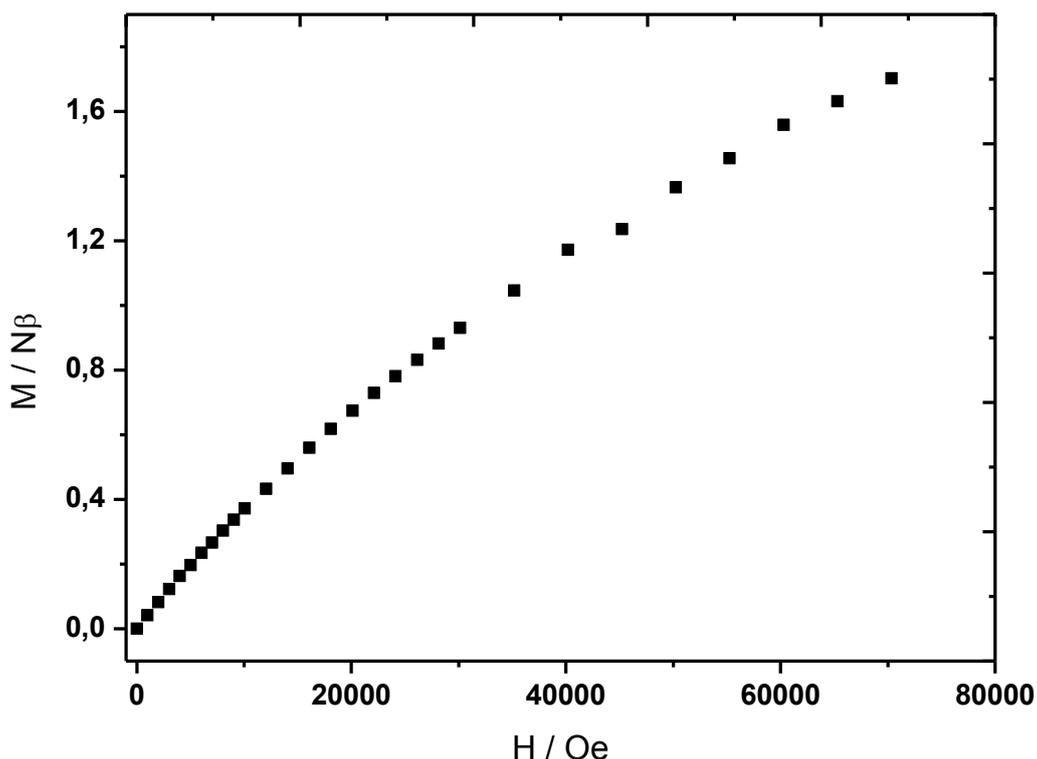
**Figura IV.16** – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura para  $\{[\text{Nd}_2(\text{pzdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ ; H = 5 kOe.

No gráfico  $\chi_M$  versus T (Figura IV.17) se observa um ponto de máximo à temperatura de 3,2 K, que corresponde à  $T_N$  (temperatura de Neel). Esse ponto de máximo representa uma transição de um estado paramagnético (alta temperatura) para um estado magneticamente ordenado, no caso ordenamento antiferromagnético (baixa temperatura). A existência da  $T_N$  comprova a existência de interações antiferromagnéticas entre camadas da rede tridimensional de **6**, que são evidenciadas a baixas temperaturas.



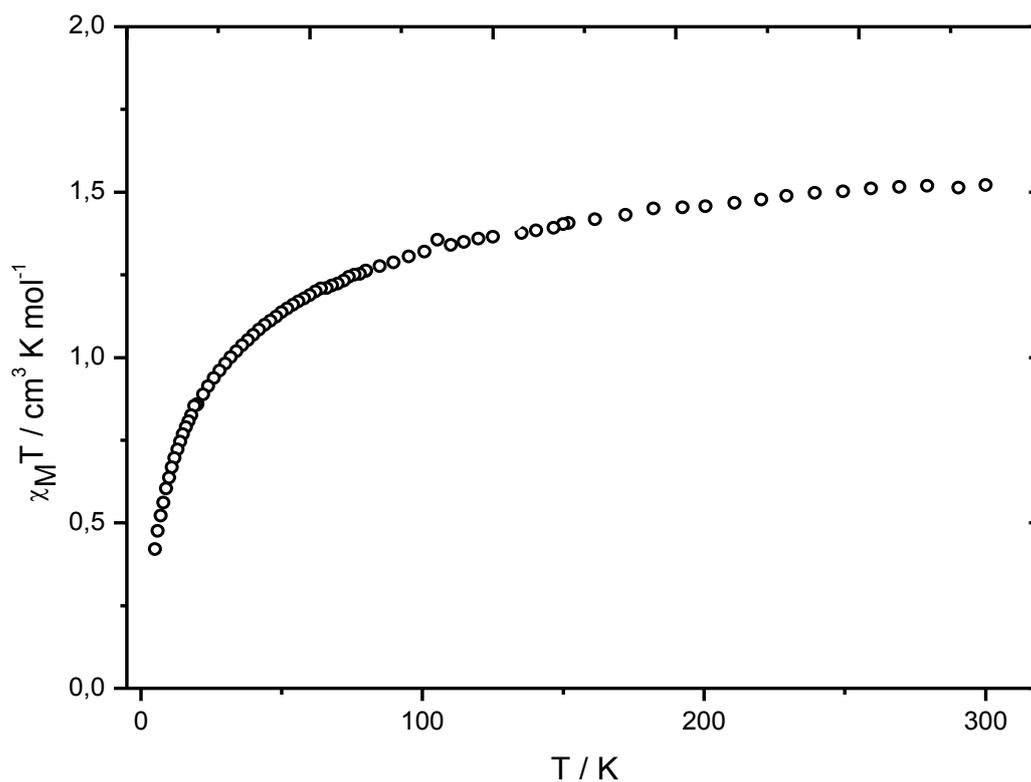
**Figura IV.17** – Dependência de  $\chi_M$  com a temperatura para  $\{[\text{Nd}_2(\text{pzdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ ;  $H = 5 \text{ kOe}$ .

A curva de magnetização em função do campo para o composto **6** foi obtida a 2 K. Não é possível se observar uma tendência à saturação da magnetização até o valor de campo aplicado de 70 kOe, como mostra a Figura IV.18. A magnetização de saturação calculada para o composto **6** é  $3,27 N\beta$  para cada íon  $\text{Nd}^{+3}$  (Equação II.13), considerando o íon  $\text{Nd}^{+3}$  ( $S = 3/2$ ,  $g = 8/11$ ,  $J = 9/2$ ). O valor experimental a 70 kOe é igual a  $1,75 N\beta$ , muito menor do que o valor calculado.



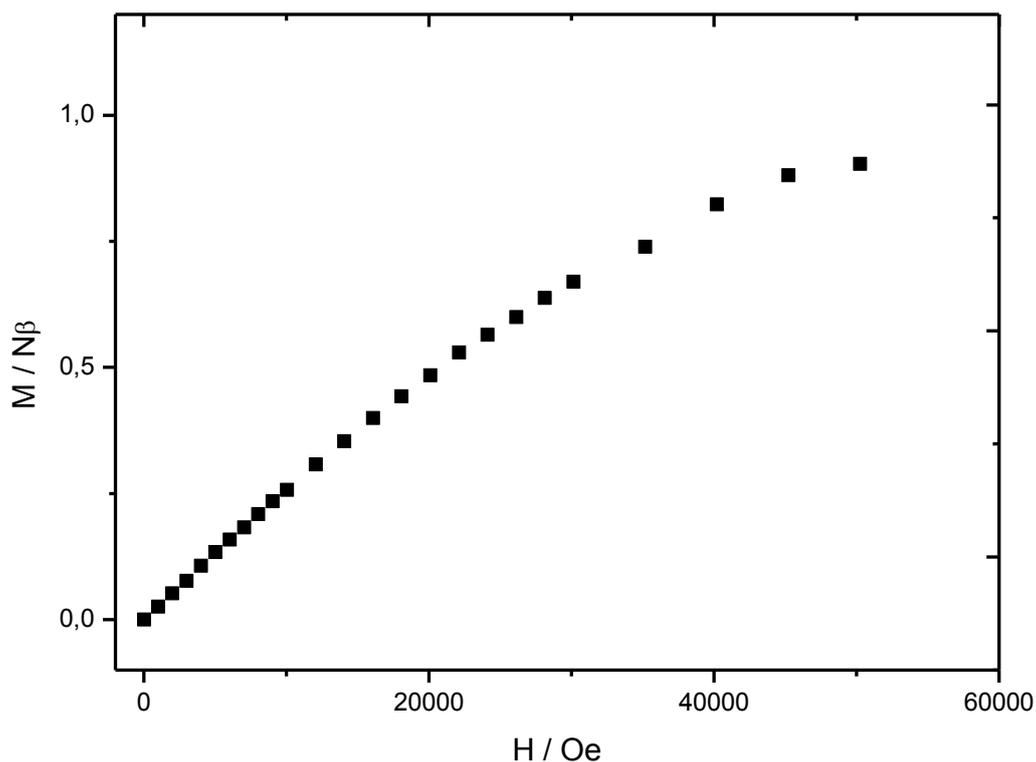
**Figura IV.18** – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 2 K de **6**.

As propriedades magnéticas de **7** estão mostradas na forma do gráfico de  $\chi_M T$  versus  $T$  na Figura IV.19. Em temperatura ambiente é esperado que os spins dos íons  $\text{Pr}^{3+}$  estejam isolados. Considerando-se  $g = 4/5$ ,  $L = 5$ ,  $S = 1$  e  $J = 4$ , tem-se que  $\chi_M T = 1,60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  para um íon  $\text{Pr}^{3+}$  isolado magneticamente. Observa-se pelo gráfico  $\chi_M T$  versus  $T$  que a 300 K o valor de  $\chi_M T$  é de  $1,51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , um pouco mais baixo que o valor esperado. Isso ocorre porque à temperatura ambiente já existe um pequeno acoplamento antiferromagnético entre os spins do  $\text{Pr(III)}$ . Com o resfriamento, o valor de  $\chi_M T$  diminui progressivamente, devido principalmente aos efeitos do campo cristalino (despopulação térmica dos subníveis de energia Stark excitados) e às interações antiferromagnéticas fracas entre os spins. Nenhum máximo foi observado na curva de  $\chi_M$  em função da temperatura.



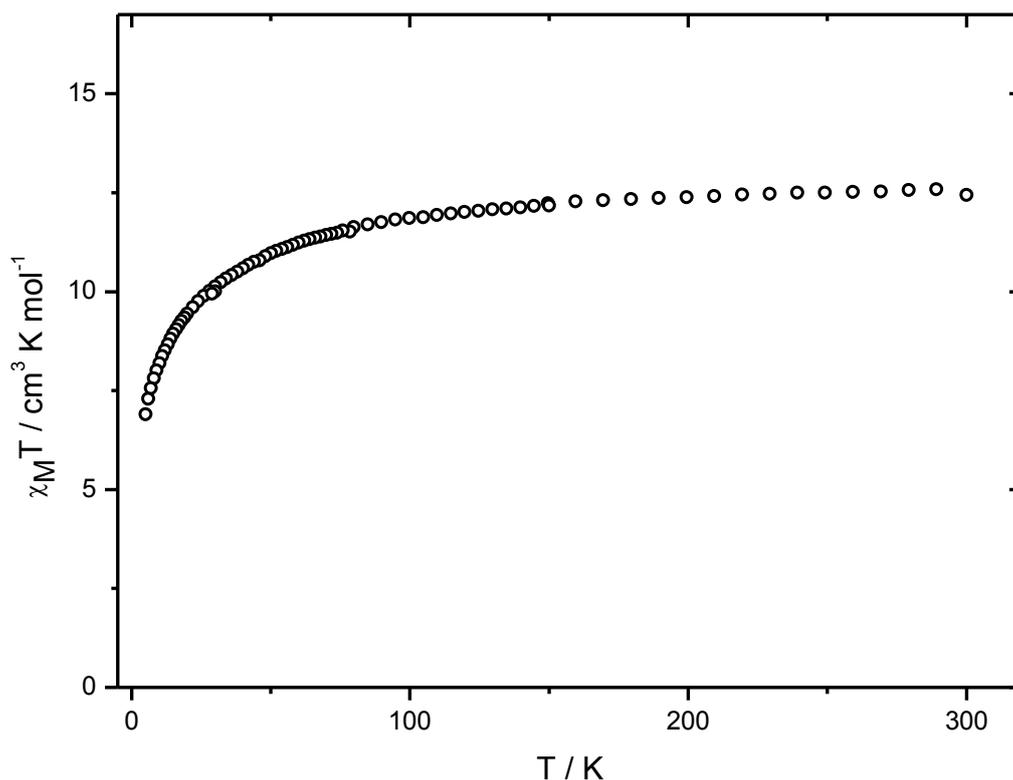
**Figura IV.19** – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura para  $\{[\text{Pr}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ ;  $H = 5 \text{ kOe}$ .

A curva de magnetização em função do campo para o composto **7** foi obtida a 2 K, mostrada na Figura IV.20. O valor experimental igual a  $0,90 N\beta$  para um campo aplicado de 50 kOe está muito abaixo do teórico correspondente à saturação para o composto ( $M_S = 3,2 N\beta$ ).



**Figura IV.20** – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 2 K de  $\{[\text{Pr}_2(\text{pzdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

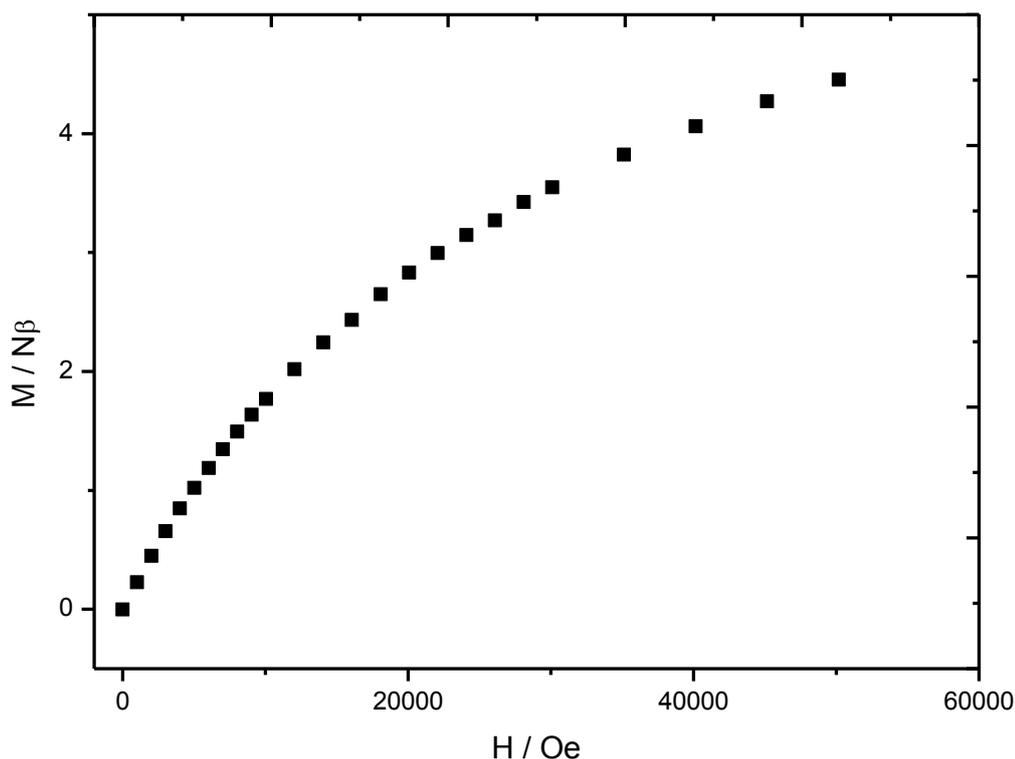
As propriedades magnéticas de **9** estão mostradas na forma do gráfico de  $\chi_M T$  versus T na Figura IV.21. Em temperatura ambiente é esperado que os spins dos íons  $\text{Er}^{3+}$  estejam isolados. Considerando-se  $L = 6$ ,  $S = 3/2$ ,  $g = 6/5$  e  $J = 15/2$ , tem-se que  $\chi_M T = 11,45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  para um íon  $\text{Er}^{3+}$  isolado magneticamente. Observa-se pelo gráfico  $\chi_M T$  versus T que a 300 K o valor de  $\chi_M T$  é de  $12,48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , mais alto que o valor esperado. Esse valor maior pode ser devido a impurezas na amostra. Com o resfriamento até aproximadamente 50 K observa-se um comportamento segundo a lei de Curie, seguido de um decréscimo de  $\chi_M T$  a baixas temperaturas. Nenhum máximo foi observado na curva de  $\chi_M$  versus T para este composto. Os resultados obtidos são indicativos de uma fraca interação antiferromagnética.



**Figura IV.21** – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura para  $\{[\text{Er}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ;  $H = 5 \text{ kOe}$ .

A curva de magnetização em função do campo para o composto **9** foi obtida a 2 K e é mostrada na Figura IV.22. O valor experimental  $M_S = 4,45 \text{ N}\beta$  a 50 kOe está muito abaixo do teórico correspondente à saturação para o composto para um íon  $\text{Er}^{3+}$  ( $M_S = 9,0 \text{ N}\beta$ ).

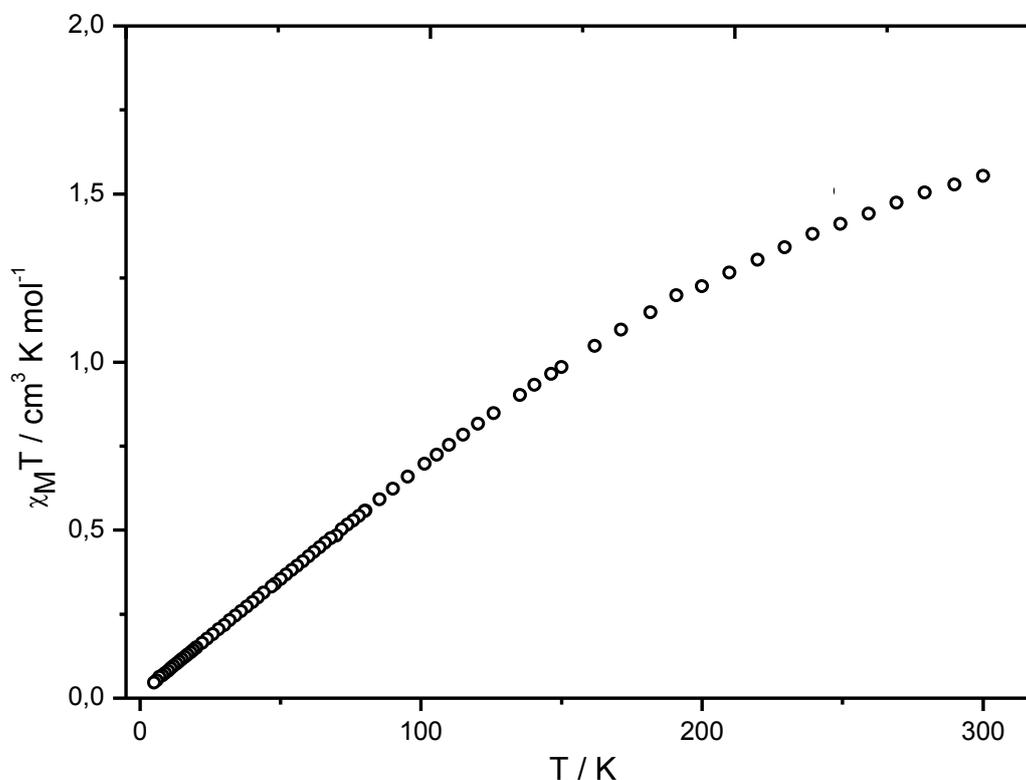
Os valores de magnetização de saturação muito abaixo do calculado para os compostos **6**, **7** e **9** sugerem a presença de uma alta anisotropia magnética. Para se provar a ocorrência de anisotropia magnética deverão ser feitas medidas da dependência térmica da suscetibilidade magnética em campo ac (campo dinâmico).



**Figura IV.22** – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 2 K de  $\{[\text{Er}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

As propriedades magnéticas de **8** estão mostradas na forma do gráfico de  $\chi_M T$  versus T na Figura IV.23. O íon  $\text{Eu}^{+3}$  (assim como o  $\text{Sm}^{+3}$ ) é uma exceção à característica dos íons  $\text{Ln}^{+3}$  de que apenas o termo fundamental contribui para o momento magnético, já que há uma grande separação entre o estado fundamental e os estados excitados devido ao forte acoplamento spin-órbita. Considerando-se  $L = 3$ ,  $S = 3$  e  $J = 0$ , o termo fundamental do íon  $\text{Eu}^{+3}$  é  ${}^7F_0$ , e se apenas esse termo fosse responsável pelo momento magnético, os compostos de európio(III) seriam diamagnéticos, o que não é observado experimentalmente. A contribuição dos termos excitados de mais baixa energia ( ${}^7F_1$  e  ${}^7F_2$ ) levam a um cálculo de momento magnético efetivo próximo a  $3,5 \mu\text{B}^{18}$  e, portanto, pela Equação II.12, um valor teórico de  $\chi_M T = 1,53 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  para um íon  $\text{Eu}^{+3}$  à temperatura ambiente. Observa-se pelo gráfico  $\chi_M T$  versus T que a 300 K o valor de  $\chi_M T$  é de  $1,55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Com o resfriamento, o valor de  $\chi_M T$  diminui tendendo rapidamente a zero, devido principalmente aos efeitos do campo cristalino (despopulação térmica dos subníveis de energia Stark). Esse comportamento da curva  $\chi_M T$  versus T para o

európio(II) está de acordo com a literatura, que prevê que seus compostos não obedecem à lei de Curie-Weiss e o produto  $\chi_M T$  tende diretamente a zero a baixas temperaturas.<sup>19</sup>



**Figura IV.23** – Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura para  $\{[\text{Eu}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ ;  $H = 5 \text{ kOe}$ .

Os dados para se obter a curva de magnetização em função do campo aplicado para o composto **8** não ficaram satisfatórios e o experimento deverá ser repetido.

As medidas magnéticas para o composto **10** já estão em andamento.

#### IV.5 – Considerações finais

Neste capítulo foram descritas as sínteses e caracterizações de cinco novas redes lantanídeo-orgânicas isoestruturais. Os compostos foram obtidos através de síntese hidrotermal, na qual ocorreu a carboxilação do grupo metila do ligante utilizado.

Nos complexos, o ligante pzdc coordena-se aos íons lantanídeos (Nd, Pr, Eu, Er e Ce) através de dois modos diferentes de coordenação, responsáveis pela formação de estruturas tridimensionais. Foi realizado o estudo magnético dos compostos **6–9**, que apresentaram, de modo geral, fraco acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos, como previsto pela literatura. Não foi possível identificar qual modo de coordenação em ponte adotado pelo ligante é responsável pela interação antiferromagnética mais forte entre os íons lantanídeos, de forma que ainda é um desafio propor modelos e uma equação para esses sistemas. O estudo do comportamento magnético do composto **10** já está em andamento.

Como perspectivas, poderá ser feito o estudo sobre a porosidade desses compostos, para possibilidades de aplicação em outras áreas, como catálise.

#### IV.6 – Referências Bibliográficas

- 1- **a)** Black, C. A.; Costa, J. S.; Fu, W. T.; Massera, C.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Aromí, G.; Gamez, P.; Reedijk, J.; *Inorg.Chem.* **2009**, *48*, 1062-1068,. **b)** MasPOCH, D.; Ruiz-Molina, D.; WurSt, K.; Domingo, N.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; Tejada, J.; Rovira, C.; Veciana, J. *Nature Materials*, **2003**, *2*, 190.
- 2- Tanase, S.; Mittelmeijer-Hazeleger, M. C.; Rothenberg, G.; Mathonière, C.; Jubera, V.; Smits, J. M. M.; Gelder, R., *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 15544.
- 3- Gong, Y.; Li, J.; Qin, J.; Wu, T.; Cao, R.; Li, J.; *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1662.
- 4- **a)** Sorace, L.; Benellib, C.; Gatteschi, D.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092. **b)** Ma, B. –Q; Gao, S.; Su, G.; Xu, G. X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 434
- 5- Lis, T. *Acta Crystallographica Section B – Structural Science*, **1980**, *36*, 2042-2046.
- 6- Jeletic, M.; Lin, P-H.; Le Roy, J. J.; Korobkov, I.; Gorelsky, S. I.; Murugesu, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 19286–19289.
- 7- Ciurtin, D. M.; Smith, M. D.; zur Loye, H.-C. *Polyhedron*, **2003**, *22*, 3043.
- 8- Wang, J.; Zheng, S. L.; Hu, S.; Zhang, H.; Tong, M. L., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 795-800.

- 9- Zheng, X.; Jin, L., *J. Chem. Crystallogr.*, **2005**, 35, 865.
- 10- Gu, J.; Gao, Z., *J. Chem. Crystallogr.*, **2012**, 42, 283–289.
- 11- Yang, P.; Wu, J.; Yu, Y., *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 1907 – 1912.
- 12- Ma, D.; Wang, W.; Li, Y.; Li, J.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Guillou, O. *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, 12, 4372.
- 13- Zhang, X. M., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1201.
- 14- **a)** Ji-Gui, X.; Zhen-Zhong, L.; Xin, Z.; He-Gen, Z.; *Chinese J. Struct. Chem.* **2010**, 29, 1213. **b)** Tanase, S.; Prins, F.; Smits, J. M. M.; Gelder, R. *Cryst. Eng. Comm.*, **2006**, 8, 863.
- 15- **a)** Cai, B.; Yang, P.; Dai, J.-W.; Wu, J.-Z. *Cryst. Eng. Comm* **2011**, 13, 985. **b)** Cañadillas-Delgado, L.; Fabelo, O; Cano, J.; Jorge Pasán, J.; Delgado, F. S., Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-Pérez, C.; *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11, 2131.
- 16- Beobide, G.; Castillo, O.; García-Couceiro, U.; García-Terán, J.; Luque, A.; Martínez-Ripoll, M.; Román, P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2586-2589.
- 17- Massoud, S. S.; Deifik, P. J.; Bankole, P. J.; Lalancette, R.; Yww, G. T.; Tatum, D.; Bernal, I.; Mautner, F. A., *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 1001-1007.
- 18- Cotton, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley and Sons, Ltd, **2006**, 61-65
- 19- Carlin, R. L., *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1986**, 247.

# ***Capítulo V***

## **Conclusões e Perspectivas**

## Conclusões Finais

Neste trabalho foram descritas as sínteses, caracterizações e estudos magnéticos de compostos inéditos. As estruturas de todos os dez compostos obtidos foram elucidadas por difração de raios X de monocristal e foram coerentes com outras análises de caracterização realizadas.

Primeiramente, foram obtidos cinco compostos de cobre(II) envolvendo o complexo catiônico  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  como bloco construtor. Os complexos dinucleares  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{BPP})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**1**) e  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{pzdc})\}$  (**2**) foram formados pelos ligantes em ponte 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e 2,5-pirazinodicarboxílico (pzdc) conectando as unidades de  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ . Ambos os complexos mantiveram a geometria de pirâmide de base quadrada ao redor do centro de  $\text{Cu}^{+2}$  já existente no precursor metálico. O composto **1** apresentou um arranjo supramolecular constituído por ligações de hidrogênio conectando em pares os dinucleares. O composto **2** formou uma estrutura supramolecular bidimensional a partir de ligações de hidrogênio não-clássicas do tipo  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ .

Os complexos mononucleares  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{mpzc})\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{Cu}(\text{bpca})(3\text{-Phpr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) e  $[\text{Cu}(\text{bpca})(4,4'\text{-dps})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**) foram formados utilizando-se os ligantes 5-metil-pirazinocarboxílico (mpzc), sulfeto de di(4-piridila) (4,4'-dps) e 3-fenilpropanato (3-Phpr). Apenas no composto **3** foi observada uma mudança no número de coordenação do cobre(II) em relação ao precursor, passando de pentacoordenado a hexacoordenado. Observou-se a formação de uma cadeia supramolecular a partir de ligações de hidrogênio intermoleculares nos compostos **3** e **5**, enquanto que no composto **4** formou-se um arranjo bidimensional supramolecular.

Na segunda parte deste trabalho foram obtidos cinco redes lantanídeo-orgânicas a partir do diânion pzdc, ligante formado a partir da oxidação em meio hidrotermal do ligante utilizado mpzc. Os compostos  $\{[\text{Nd}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**6**),  $\{[\text{Pr}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**7**),  $\{[\text{Eu}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**8**),  $\{[\text{Er}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**9**) e  $\{[\text{Ce}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**10**) são isoestruturais, sendo que o centro metálico está coordenado a dois átomos de oxigênio de moléculas de água, quatro átomos de oxigênio de grupos carboxilatos e três átomos de nitrogênio do anel pirazínico, resultando em uma esfera nona-coordenada

$\text{LnN}_3\text{O}_6$  e uma geometria prismática trigonal triencapuzada distorcida em torno do metal. A estrutura se estende em uma rede polimérica tridimensional, em que os átomos de Ln(III) se conectam através do ligante pzdc que, por sua vez, adota dois diferentes modos de ligação em ponte: pelo modo  $\mu$ -tetradentado e pelo modo  $\mu$ -hexadentado, intensamente relatados na literatura. As moléculas de água de cristalização estão localizadas principalmente nas cavidades formadas nessa rede lantanídeo-orgânica, nas quais elas participam de várias ligações de hidrogênio, o que aumenta a estabilização do empacotamento cristalino da estrutura.

Foram realizadas medidas magnéticas dos compostos **6–9**. As medidas relacionadas ao complexo **10** ainda estão em andamento. Foi observado através das curvas de  $\chi_M T$  versus T que os compostos apresentaram, de modo geral, fraco acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos. O composto **6** apresentou significativas interações antiferromagnéticas entre camadas, evidenciadas à baixa temperatura, que pôde ser verificado pela ocorrência de um ponto de máximo ( $T_N$ ) no gráfico  $\chi_M$  versus T. As curvas de magnetização em função do campo para os compostos **6**, **7** e **9** mostraram valores de magnetização de saturação muito abaixo do calculado e sugerem a presença de uma alta anisotropia magnética.

## Perspectivas

Todas as estruturas dos complexos **1–5** apresentam sítios de coordenação livres, já que os átomos de oxigênio dos grupos carbonila do  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  se orientam para fora, apresentando assim um potencial para a extensão da estrutura. Tem-se como perspectiva, portanto, a possibilidade de explorar esses complexos utilizando-os como blocos construtores para a síntese de polímeros homo e heterometálicos. Como perspectivas adicionais, tem-se a realização do estudo do comportamento magnético dos compostos. Dentre os dois complexos dinucleares obtidos, o composto **1** apresenta uma cadeia alifática entre os centros metálicos, que não apresenta deslocalização eletrônica, além de uma grande distância de 13,254 Å entre os centros de cobre(II), o que permite prever um baixo acoplamento antiferromagnético entre os spins. Já o composto **2** apresenta uma estrutura com

centro de inversão e menor distância entre os íons cobre(II), sendo previsto um acoplamento antiferromagnético forte. Os complexos mononucleares obtidos, e em especial o composto **3** (que possui um átomo de nitrogênio livre no anel pirazínico), poderão ser utilizados como blocos construtores, tendo potencial para formar estruturas interessantes do ponto de vista do comportamento magnético.

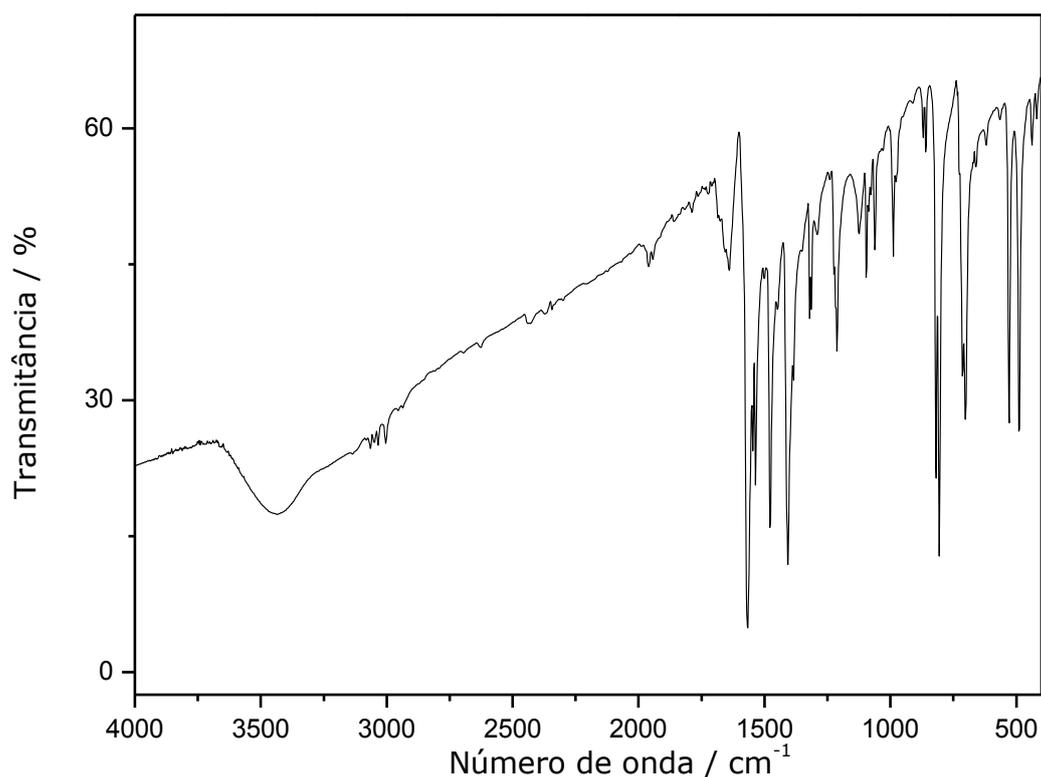
Como perspectivas para os compostos **6–10** tem-se a realização de medidas da dependência térmica da suscetibilidade magnética em campo ac (campo dinâmico) para comprovar a ocorrência de anisotropia magnética e verificar a possibilidade da presença de relaxação lenta da magnetização. Além disso, poderão ser feitos estudos de porosidade desses compostos, para possibilidades de aplicação em catálise, e estudos de luminescência, explorando os centros metálicos dos íons lantanídeos.

# **ANEXOS**

## Anexo A.1 – Caracterização do sulfeto de di(4-piridila) (4,4'-dps)

Ponto de fusão: 68 – 69 °C

Na Figura A.1 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho do ligante sulfeto de di(4-piridila) (4,4'-dps) e na Tabela A.1 é apresentada a atribuição das principais bandas.

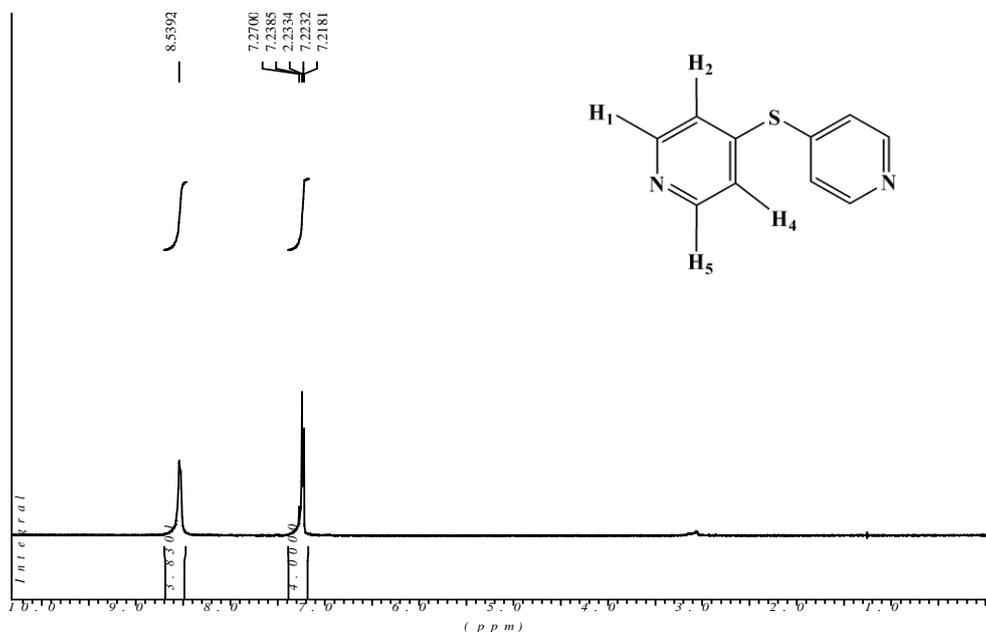


**Figura A.1** - Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante sulfeto de di(4-piridila) (4,4'-dps)

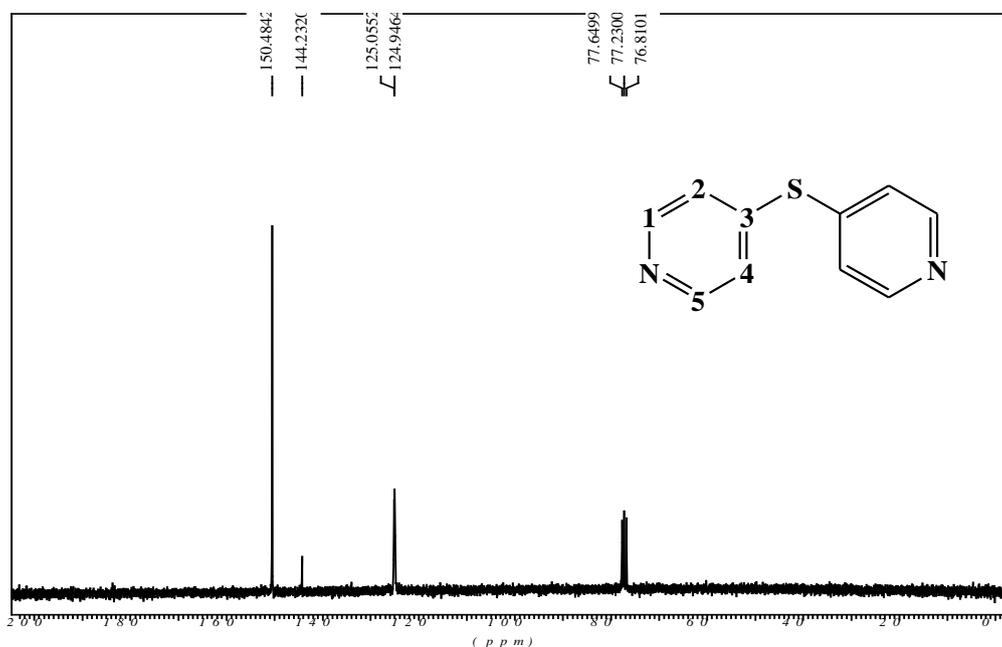
**Tabela A.1-** Atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do sulfeto de di(4-piridila) (4,4'-dps)

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3428	$\nu(\text{O-H})$
3065, 3030, 3001	$\nu(\text{C-H})$ aromático
1563, 1539, 1477	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$
811, 806	$\nu(\text{C-S})$
713, 706	$\delta$ fora do plano (C-H) de aromático

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Figura A.2) observam-se dois dupletos em  $\delta$  8,54 referente aos hidrogênios H1/H5 e em  $\delta$  7,22 referente aos hidrogênios H2/H4. Como se esperava no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Figura A.3) observam-se três sinais, em  $\delta$  150,48; 144,23 e 125,00 referentes aos carbonos C1/C5; C3 e C2/C4, respectivamente.



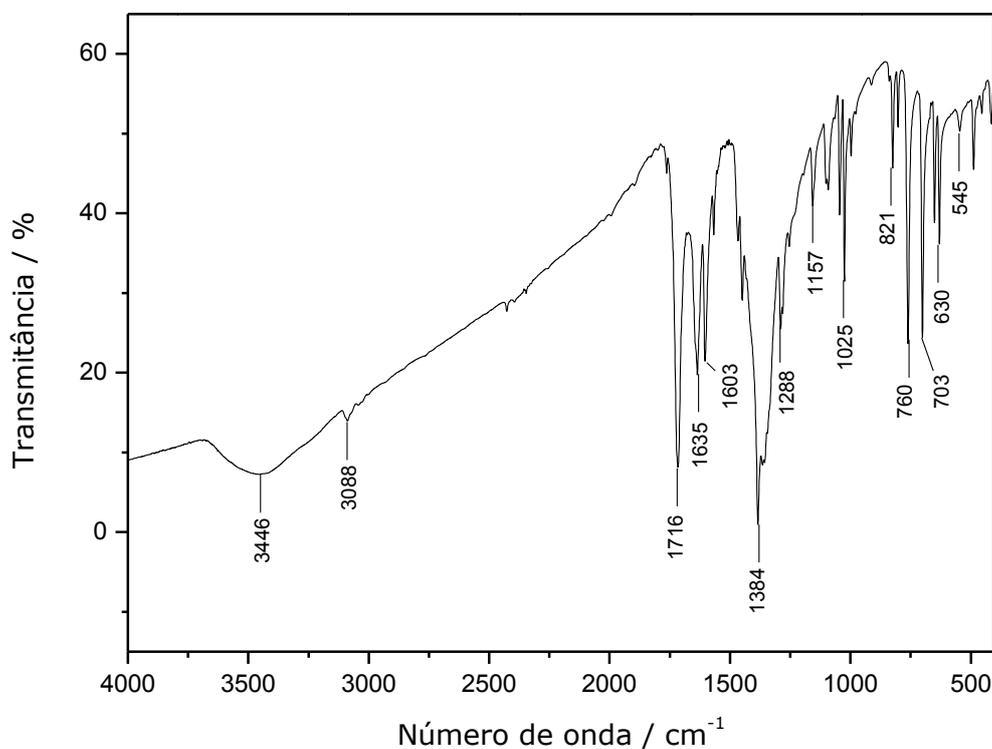
**Figura A.2** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do ligante 4,4'-dps.



**Figura A.3** – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,43 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do ligante 4,4'-dps.

## Anexo A.2 – Caracterização do precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na Figura A.4 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e na Tabela A.2 é apresentada a atribuição das principais bandas.



**Figura A.4** – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabela A.2** – Atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3446	$\nu(\text{O-H})$
3088, 1384	$\nu(\text{N-O})$ (nitrato)
1716	$\nu(\text{C=O})$ (bpca)
1635	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$
1383	$\nu(\text{N-O})$ (nitrato)
842	$\delta(\text{N-O})$ (nitrato)
760, 703	$\delta$ fora do plano (C-H) de aromático

### Anexo A.3 – Caracterização do ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP)

Na Figura A.5 pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho do ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e na Tabela A.3 é apresentada a atribuição das principais bandas.

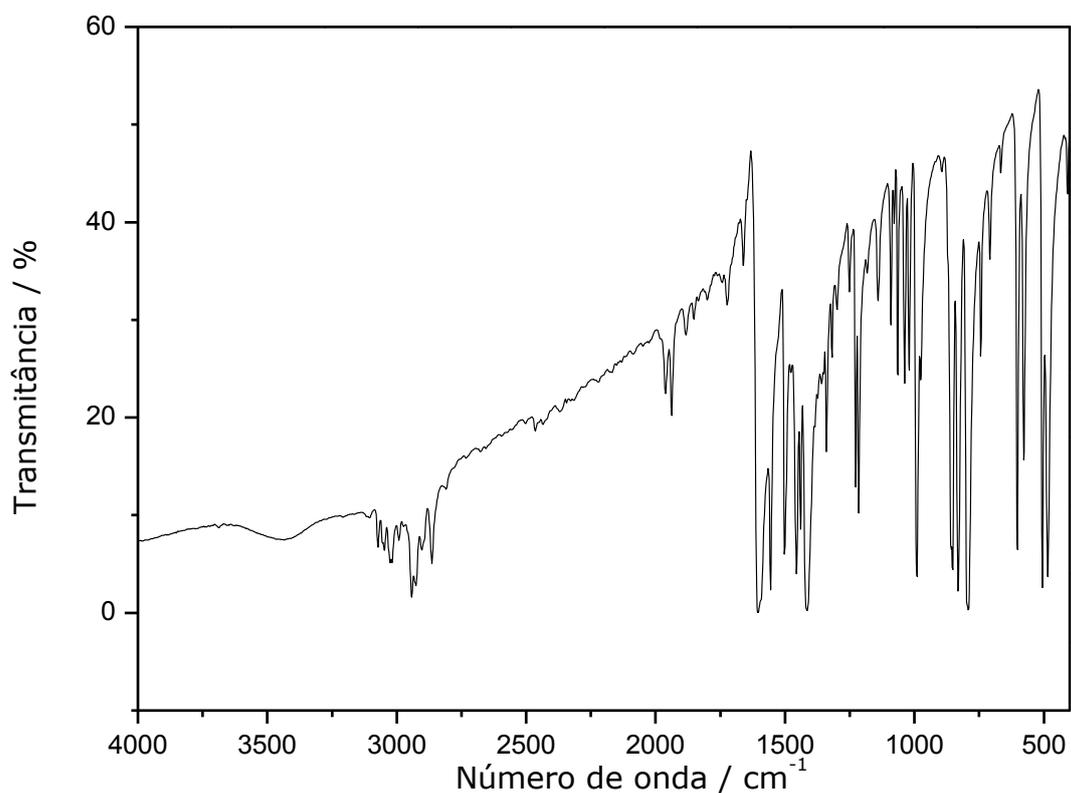


Figura A.5 - Espectro de absorção na região do infravermelho do BPP.

Tabela A.3: Atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do BPP

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3428	$\nu(\text{O-H})$
3074, 3019	$\nu(\text{C-H})$ aromático
2939, 2925, 2866	$\nu(\text{C-H})$ alifático
1603, 1547, 1498, 1412	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$
1215	$\nu(\text{C-N})$
1028, 986	$\delta$ no plano (C-H) de aromático
854, 791	$\delta$ fora do plano (C-H) de aromático

**Anexo A.4 – Dados cristalográficos do composto**  
**{[Cu(bpca)]<sub>2</sub>(BPP)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)}NO<sub>3</sub>•7H<sub>2</sub>O (1)**

**Tabela A.4 – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para o composto 1**

Cu1—N2	1.942 (4)	C12—C11	1.380 (7)
Cu1—N4	1.986 (4)	C12—H12	0.93
Cu1—N1	1.997 (4)	O5—N9	1.250 (7)
Cu1—N3	2.010 (4)	O7—N9	1.246 (7)
Cu1—O11	2.430 (4)	C4—C3	1.396 (7)
Cu2—N7	1.934 (4)	C4—H4	0.93
Cu2—N5	1.987 (4)	C7—C8	1.528 (7)
Cu2—N6	2.013 (4)	C15—C14	1.381 (7)
Cu2—N8	2.019 (4)	C15—C16	1.400 (7)
Cu2—O6 <sup>i</sup>	2.392 (4)	C2—C3	1.366 (7)
O2—C7	1.218 (6)	C2—C1	1.383 (7)
O1—C6	1.221 (6)	C2—H2	0.93
N2—C7	1.361 (6)	C8—C9	1.368 (7)
N2—C6	1.369 (6)	C31—C30	1.388 (8)
O4—C33	1.227 (6)	C31—C32	1.509 (7)
O11—H40	0.882 (19)	C25—C26	1.379 (7)
O11—H39	0.877 (19)	C25—H25	0.93
N7—C32	1.362 (7)	C14—C13	1.385 (7)
N7—C33	1.370 (7)	C14—H14	0.93
O15—H53	0.868 (19)	C10—C11	1.383 (7)
O15—H54	0.875 (19)	C10—C9	1.398 (7)
O10—N10	1.252 (6)	C10—H10	0.93
O6—N9	1.262 (6)	C11—H11	0.93
O6—Cu2 <sup>i</sup>	2.392 (4)	C33—C34	1.507 (7)
O3—C32	1.215 (6)	C16—C17	1.367 (7)
O12—H41	0.894 (19)	C16—H16	0.93

---

O12—H42	0.895 (19)	C21—C26	1.392 (7)
O16—H45	0.90 (2)	C21—C22	1.393 (7)
O16—H46	0.89 (2)	C21—C20	1.501 (6)
O8—N10	1.247 (6)	C19—C20	1.537 (6)
O9—N10	1.241 (6)	C19—H19A	0.97
N3—C12	1.341 (6)	C19—H19B	0.97
N3—C8	1.356 (6)	C26—H26	0.93
O14—H44	0.877 (19)	C30—C29	1.379 (8)
O14—H43	0.870 (19)	C17—H17	0.93
N1—C1	1.332 (6)	C20—H20A	0.97
N1—C5	1.358 (6)	C20—H20B	0.97
O18—H50	0.880 (19)	C35—C36	1.370 (8)
O18—H49	0.88 (2)	C35—C34	1.375 (7)
N4—C13	1.346 (6)	C35—H35	0.93
N4—C17	1.347 (6)	C37—C36	1.379 (8)
N5—C25	1.339 (7)	C37—C38	1.382 (8)
N5—C23	1.345 (7)	C37—H37	0.93
O17—H47	0.868 (19)	C22—C23	1.376 (7)
O17—H48	0.874 (19)	C22—H22	0.93
N6—C27	1.330 (7)	C13—H13	0.93
N6—C31	1.358 (6)	C1—H1	0.93
C5—C4	1.375 (7)	C38—H38	0.93
C5—C6	1.512 (7)	C3—H3	0.93
N8—C38	1.331 (7)	C36—H36	0.93
N8—C34	1.357 (6)	C27—C28	1.386 (8)
O13—H51	0.891 (19)	C27—H27	0.93
O13—H52	0.936 (19)	C29—C28	1.385 (9)
C18—C15	1.505 (6)	C29—H29	0.93
C18—C19	1.520 (6)	C28—H28	0.93
C18—H18A	0.97	C23—H23	0.93

N2—Cu1—N4	170.59 (17)	N6—C31—C32	116.0 (4)
N2—Cu1—N1	82.60 (16)	C30—C31—C32	121.6 (5)
N4—Cu1—N1	98.74 (16)	N5—C25—C26	122.7 (5)
N2—Cu1—N3	82.17 (16)	N5—C25—H25	118.6
N4—Cu1—N3	95.55 (16)	C26—C25—H25	118.6
N1—Cu1—N3	164.07 (16)	C15—C14—C13	120.4 (5)
N2—Cu1—O11	91.23 (15)	C15—C14—H14	119.8
N4—Cu1—O11	97.81 (15)	C13—C14—H14	119.8
N1—Cu1—O11	97.36 (14)	C11—C10—C9	119.4 (5)
N3—Cu1—O11	87.60 (14)	C11—C10—H10	120.3
N7—Cu2—N5	171.27 (18)	C9—C10—H10	120.3
N7—Cu2—N6	82.06 (18)	C12—C11—C10	119.5 (5)
N5—Cu2—N6	97.48 (17)	C12—C11—H11	120.3
N7—Cu2—N8	82.08 (17)	C10—C11—H11	120.3
N5—Cu2—N8	96.89 (17)	O4—C33—N7	128.2 (5)
N6—Cu2—N8	161.98 (18)	O4—C33—C34	120.7 (5)
N7—Cu2—O6 <sup>i</sup>	93.94 (16)	N7—C33—C34	111.1 (4)
N5—Cu2—O6 <sup>i</sup>	94.78 (15)	C17—C16—C15	120.7 (5)
N6—Cu2—O6 <sup>i</sup>	95.93 (16)	C17—C16—H16	119.6
N8—Cu2—O6 <sup>i</sup>	93.65 (15)	C15—C16—H16	119.6
C7—N2—C6	124.7 (4)	C26—C21—C22	117.0 (5)
C7—N2—Cu1	117.9 (3)	C26—C21—C20	120.7 (5)
C6—N2—Cu1	117.4 (3)	C22—C21—C20	122.1 (5)
Cu1—O11—H40	110 (4)	O3—C32—N7	128.0 (5)
Cu1—O11—H39	115 (4)	O3—C32—C31	121.2 (5)
H40—O11—H39	105 (4)	N7—C32—C31	110.8 (4)
C32—N7—C33	124.3 (4)	C18—C19—C20	110.1 (4)
C32—N7—Cu2	117.7 (3)	C18—C19—H19A	109.6
C33—N7—Cu2	118.0 (3)	C20—C19—H19A	109.6
H53—O15—H54	111 (4)	C18—C19—H19B	109.6

N9—O6—Cu2 <sup>i</sup>	112.2 (3)	C20—C19—H19B	109.6
H41—O12—H42	101 (4)	H19A—C19—H19B	108.2
H45—O16—H46	98 (4)	C25—C26—C21	119.8 (5)
C12—N3—C8	118.6 (4)	C25—C26—H26	120.1
C12—N3—Cu1	128.0 (3)	C21—C26—H26	120.1
C8—N3—Cu1	113.2 (3)	C29—C30—C31	117.8 (5)
H44—O14—H43	114 (4)	C8—C9—C10	117.7 (5)
C1—N1—C5	119.1 (4)	N4—C17—C16	122.3 (4)
C1—N1—Cu1	128.0 (3)	N4—C17—H17	118.8
C5—N1—Cu1	112.8 (3)	C16—C17—H17	118.8
H50—O18—H49	105 (4)	C21—C20—C19	111.2 (4)
C13—N4—C17	117.6 (4)	C21—C20—H20A	109.4
C13—N4—Cu1	123.4 (3)	C19—C20—H20A	109.4
C17—N4—Cu1	118.3 (3)	C21—C20—H20B	109.4
C25—N5—C23	117.9 (4)	C19—C20—H20B	109.4
C25—N5—Cu2	122.7 (3)	H20A—C20—H20B	108
C23—N5—Cu2	119.4 (4)	C36—C35—C34	119.0 (5)
H47—O17—H48	114 (4)	C36—C35—H35	120.5
C27—N6—C31	118.6 (5)	C34—C35—H35	120.5
C27—N6—Cu2	128.8 (4)	C36—C37—C38	119.2 (5)
C31—N6—Cu2	112.6 (3)	C36—C37—H37	120.4
N1—C5—C4	121.6 (4)	C38—C37—H37	120.4
N1—C5—C6	116.2 (4)	C23—C22—C21	120.0 (5)
C4—C5—C6	122.2 (4)	C23—C22—H22	120
C38—N8—C34	118.7 (4)	C21—C22—H22	120
C38—N8—Cu2	128.5 (4)	N4—C13—C14	122.4 (5)
C34—N8—Cu2	112.8 (3)	N4—C13—H13	118.8
H51—O13—H52	97 (3)	C14—C13—H13	118.8
O1—C6—N2	128.7 (4)	N1—C1—C2	121.6 (5)
O1—C6—C5	120.6 (4)	N1—C1—H1	119.2

N2—C6—C5	110.7 (4)	C2—C1—H1	119.2
C15—C18—C19	116.1 (4)	N8—C38—C37	121.8 (5)
C15—C18—H18A	108.3	N8—C38—H38	119.1
C19—C18—H18A	108.3	C37—C38—H38	119.1
C15—C18—H18B	108.3	N8—C34—C35	122.0 (5)
C19—C18—H18B	108.3	N8—C34—C33	116.1 (4)
H18A—C18—H18B	107.4	C35—C34—C33	122.0 (5)
N3—C12—C11	121.6 (5)	C2—C3—C4	118.7 (5)
N3—C12—H12	119.2	C2—C3—H3	120.7
C11—C12—H12	119.2	C4—C3—H3	120.7
O9—N10—O8	120.0 (5)	O7—N9—O5	118.8 (6)
O9—N10—O10	119.9 (5)	O7—N9—O6	120.8 (6)
O8—N10—O10	120.1 (5)	O5—N9—O6	120.5 (5)
C5—C4—C3	119.0 (5)	C35—C36—C37	119.3 (5)
C5—C4—H4	120.5	C35—C36—H36	120.3
C3—C4—H4	120.5	C37—C36—H36	120.3
O2—C7—N2	128.8 (4)	N6—C27—C28	122.7 (5)
O2—C7—C8	120.2 (4)	N6—C27—H27	118.7
N2—C7—C8	110.9 (4)	C28—C27—H27	118.7
C14—C15—C16	116.4 (4)	C30—C29—C28	120.4 (5)
C14—C15—C18	124.3 (4)	C30—C29—H29	119.8
C16—C15—C18	119.2 (4)	C28—C29—H29	119.8
C3—C2—C1	120.0 (5)	C29—C28—C27	118.2 (5)
C3—C2—H2	120	C29—C28—H28	120.9
C1—C2—H2	120	C27—C28—H28	120.9
N3—C8—C9	123.3 (4)	N5—C23—C22	122.5 (5)
N3—C8—C7	115.4 (4)	N5—C23—H23	118.7
C9—C8—C7	121.3 (4)	C22—C23—H23	118.7
N6—C31—C30	122.4 (5)		

---

Operações de simetria: (i) = -x + 2, -y + 1, -z + 1

**Anexo A.5 – Dados cristalográficos do composto [Cu(bpca)(mpzc)H<sub>2</sub>O]·3H<sub>2</sub>O (3)****Tabela A.5 – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para o composto 3**

Cu1—N2	1.938 (2)	O3—C13	1.256 (4)
Cu1—N3	2.008 (3)	O4—C13	1.237 (5)
Cu1—N1	2.016 (3)	C1—C2	1.384 (5)
Cu1—N4	2.037 (2)	C2—C3	1.369 (6)
Cu1—O3	2.300 (2)	C3—C4	1.391 (5)
N1—C1	1.331 (4)	C4—C5	1.375 (4)
N1—C5	1.345 (4)	C5—C6	1.503 (4)
N2—C6	1.351 (4)	C7—C8	1.514 (4)
N2—C7	1.368 (4)	C8—C9	1.387 (4)
N3—C8	1.335 (4)	C9—C10	1.381 (5)
N3—C12	1.343 (4)	C10—C11	1.381 (6)
O1—C6	1.241 (4)	C11—C12	1.370 (5)
N4—C17	1.332 (4)	C13—C14	1.519 (4)
N4—C14	1.338 (4)	C14—C15	1.374 (5)
N5—C16	1.318 (5)	C16—C17	1.399 (4)
N5—C15	1.333 (5)	C16—C18	1.505 (5)
O2—C7	1.214 (4)		
N2—Cu1—N3	81.85 (10)	N1—C5—C4	122.1 (3)
N2—Cu1—N1	81.67 (10)	N1—C5—C6	115.6 (2)
N3—Cu1—N1	162.90 (11)	C4—C5—C6	122.4 (3)
N2—Cu1—N4	174.47 (9)	O1—C6—N2	127.9 (3)
N3—Cu1—N4	98.53 (10)	O1—C6—C5	120.2 (3)
N1—Cu1—N4	97.43 (10)	N2—C6—C5	111.9 (2)
N2—Cu1—O3	109.18 (10)	O2—C7—N2	128.3 (3)
N3—Cu1—O3	94.85 (10)	O2—C7—C8	120.9 (3)
N1—Cu1—O3	94.84 (10)	N2—C7—C8	110.8 (2)
N4—Cu1—O3	76.31 (9)	N3—C8—C9	122.6 (3)

C1—N1—C5	118.9 (3)	N3—C8—C7	116.0 (2)
C1—N1—Cu1	127.9 (2)	C9—C8—C7	121.5 (3)
C5—N1—Cu1	113.2 (2)	C10—C9—C8	118.4 (3)
C6—N2—C7	124.4 (2)	C9—C10—C11	118.8 (3)
C6—N2—Cu1	117.7 (2)	C12—C11—C10	119.6 (3)
C7—N2—Cu1	117.65 (19)	N3—C12—C11	122.0 (3)
C8—N3—C12	118.5 (3)	O4—C13—O3	128.2 (4)
C8—N3—Cu1	113.67 (18)	O4—C13—C14	116.1 (3)
C12—N3—Cu1	127.8 (2)	O3—C13—C14	115.7 (3)
C17—N4—C14	117.9 (3)	N4—C14—C15	119.1 (3)
C17—N4—Cu1	124.77 (19)	N4—C14—C13	117.7 (3)
C14—N4—Cu1	117.3 (2)	C15—C14—C13	123.1 (3)
C16—N5—C15	117.2 (3)	N5—C15—C14	123.7 (3)
C13—O3—Cu1	112.7 (2)	N5—C16—C17	120.1 (3)
N1—C1—C2	122.1 (3)	N5—C16—C18	119.0 (3)
C3—C2—C1	119.2 (3)	C17—C16—C18	120.8 (3)
C2—C3—C4	119.0 (3)	N4—C17—C16	121.9 (3)
C5—C4—C3	118.8 (3)		

---

**Anexo A.6 – Dados cristalográficos do composto [Cu(bpca)(3-Phpr)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O (4)****Tabela A.5 – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para o composto 4**

Cu1—O3	1.9364 (12)	C3—C4	1.389 (3)
Cu1—N2	1.9391 (13)	C4—C5	1.375 (3)
Cu1—N3	2.0073 (15)	C5—C6	1.511 (2)
Cu1—N1	2.0121 (15)	C7—C8	1.508 (2)
Cu1—O1W	2.3645 (15)	C8—C9	1.370 (3)
N1—C1	1.337 (2)	C9—C10	1.384 (3)
N1—C5	1.339 (2)	C10—C11	1.376 (3)
N2—C7	1.360 (2)	C11—C12	1.371 (3)
N2—C6	1.360 (2)	C13—C14	1.523 (3)
N3—C12	1.338 (2)	C14—C15	1.486 (3)
N3—C8	1.344 (2)	C15—C16	1.514 (3)
O3—C13	1.284 (2)	C16—C17	1.378 (3)
O1—C6	1.215 (2)	C16—C21	1.379 (3)
O2—C7	1.215 (2)	C17—C18	1.375 (3)
O4—C13	1.220 (2)	C18—C19	1.367 (4)
C1—C2	1.378 (3)	C19—C20	1.369 (4)
C2—C3	1.368 (3)	C20—C21	1.385 (3)
O3—Cu1—N2	175.22 (6)	O1—C6—N2	128.61 (16)
O3—Cu1—N3	99.44 (7)	O1—C6—C5	120.38 (16)
N2—Cu1—N3	81.63 (6)	N2—C6—C5	111.00 (14)
O3—Cu1—N1	97.05 (6)	O2—C7—N2	128.13 (17)
N2—Cu1—N1	81.64 (6)	O2—C7—C8	120.80 (16)
N3—Cu1—N1	163.10 (6)	N2—C7—C8	111.07 (14)
O3—Cu1—O1W	93.73 (6)	N3—C8—C9	122.38 (17)
N2—Cu1—O1W	90.88 (6)	N3—C8—C7	115.62 (15)
N3—Cu1—O1W	92.01 (6)	C9—C8—C7	122.00 (16)
N1—Cu1—O1W	90.60 (6)	C8—C9—C10	118.86 (19)

C1—N1—C5	118.67 (16)	C11—C10—C9	119.0 (2)
C1—N1—Cu1	127.80 (13)	C12—C11—C10	118.93 (19)
C5—N1—Cu1	113.37 (11)	N3—C12—C11	122.59 (19)
C7—N2—C6	124.12 (14)	O4—C13—O3	122.72 (17)
C7—N2—Cu1	117.92 (11)	O4—C13—C14	123.42 (17)
C6—N2—Cu1	117.79 (11)	O3—C13—C14	113.83 (16)
C12—N3—C8	118.21 (16)	C15—C14—C13	115.66 (17)
C12—N3—Cu1	128.15 (13)	C14—C15—C16	112.62 (17)
C8—N3—Cu1	113.53 (12)	C17—C16—C21	118.3 (2)
C13—O3—Cu1	114.72 (11)	C17—C16—C15	120.5 (2)
N1—C1—C2	122.07 (19)	C21—C16—C15	121.2 (2)
C3—C2—C1	119.13 (19)	C18—C17—C16	120.6 (2)
C2—C3—C4	119.27 (19)	C19—C18—C17	120.9 (2)
C5—C4—C3	118.42 (19)	C18—C19—C20	119.3 (2)
N1—C5—C4	122.41 (17)	C19—C20—C21	120.1 (2)
N1—C5—C6	115.84 (15)	C16—C21—C20	120.8 (2)
C4—C5—C6	121.74 (17)		

---

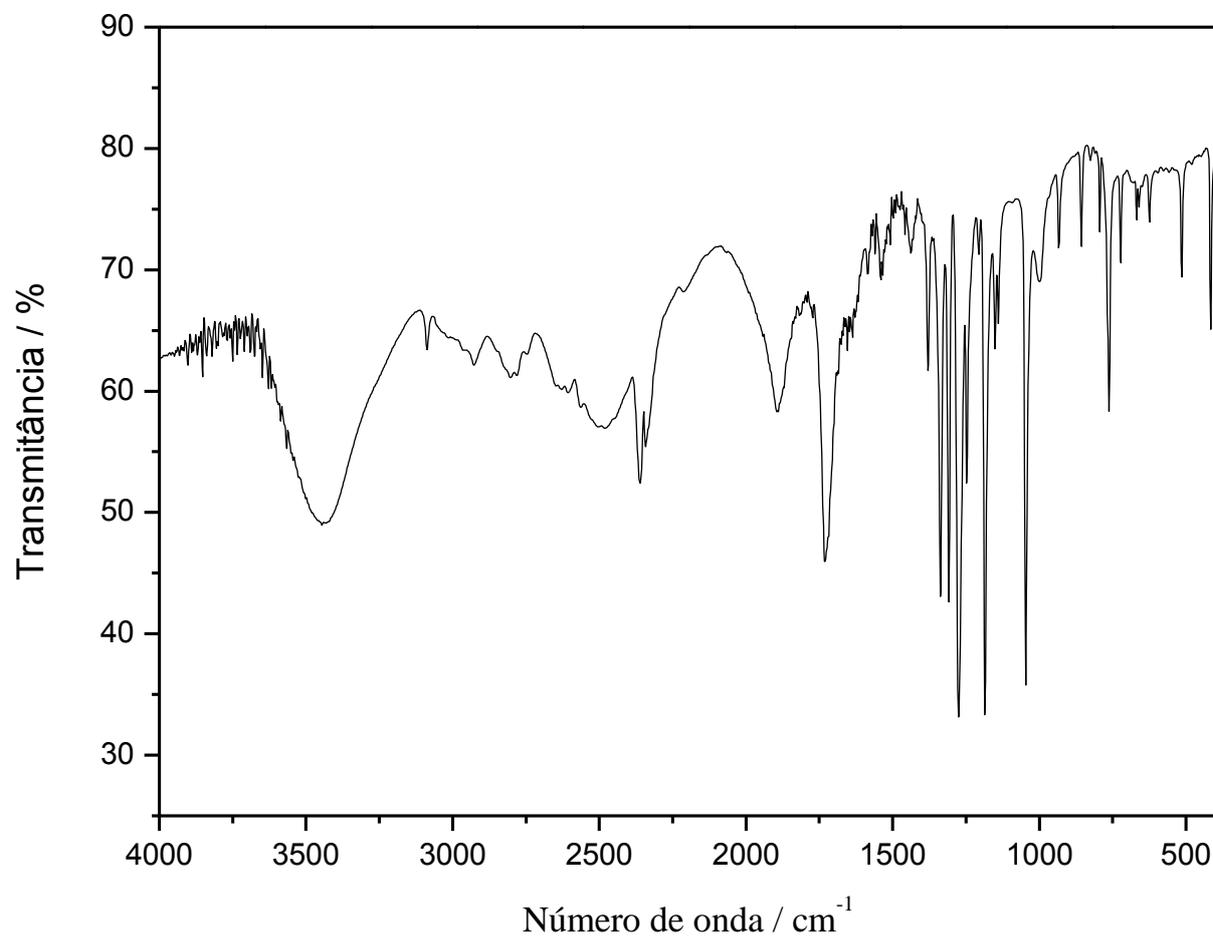
**Anexo A.7 – Dados cristalográficos do composto [Cu(bpca)(4,4'-dps)]NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (5)****Tabela A.5 – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para o composto 5**

N6—O10	1.209 (6)	C12—N2	1.336 (5)
N6—O9	1.216 (6)	C13—N4	1.335 (4)
N6—O11	1.231 (6)	C13—C14	1.381 (5)
C1—N3	1.329 (5)	C14—C16	1.379 (5)
C1—C2	1.383 (6)	C15—N4	1.341 (4)
C2—C3	1.371 (7)	C15—C17	1.370 (5)
C3—C4	1.375 (6)	C16—C17	1.391 (5)
C4—C5	1.381 (5)	C16—S1	1.754 (3)
C5—N3	1.350 (5)	C18—C19	1.366 (5)
C5—C6	1.510 (5)	C18—C22	1.372 (6)
C6—O1	1.216 (4)	C18—S1	1.773 (3)
C6—N1	1.353 (5)	C19—C20	1.380 (6)
C7—O2	1.223 (4)	C20—N5	1.316 (6)
C7—N1	1.367 (5)	C21—N5	1.305 (7)
C7—C8	1.499 (5)	C21—C22	1.401 (7)
C8—N2	1.352 (4)	Cu1—N1	1.936 (3)
C8—C9	1.374 (5)	Cu1—N4	1.989 (3)
C9—C10	1.370 (6)	Cu1—N2	2.023 (3)
C10—C11	1.376 (6)	Cu1—N3	2.033 (3)
C11—C12	1.377 (6)	Cu1—O3	2.257 (2)
O10—N6—O9	120.9 (6)	C19—C18—S1	121.3 (3)
O10—N6—O11	122.9 (5)	C22—C18—S1	119.4 (3)
O9—N6—O11	116.0 (6)	C18—C19—C20	118.4 (4)
N3—C1—C2	122.4 (4)	N5—C20—C19	124.0 (4)
C3—C2—C1	118.8 (4)	N5—C21—C22	124.4 (4)
C2—C3—C4	119.7 (4)	C18—C22—C21	117.1 (4)
C3—C4—C5	118.4 (4)	N1—Cu1—N4	164.27 (12)

N3—C5—C4	122.2 (3)	N1—Cu1—N2	81.87 (12)
N3—C5—C6	116.2 (3)	N4—Cu1—N2	96.00 (11)
C4—C5—C6	121.5 (3)	N1—Cu1—N3	81.94 (12)
O1—C6—N1	128.5 (3)	N4—Cu1—N3	98.23 (11)
O1—C6—C5	120.1 (3)	N2—Cu1—N3	163.04 (11)
N1—C6—C5	111.4 (3)	N1—Cu1—O3	100.31 (10)
O2—C7—N1	127.6 (4)	N4—Cu1—O3	95.42 (10)
O2—C7—C8	120.7 (3)	N2—Cu1—O3	99.53 (11)
N1—C7—C8	111.6 (3)	N3—Cu1—O3	88.30 (10)
N2—C8—C9	121.9 (3)	C6—N1—C7	124.2 (3)
N2—C8—C7	115.9 (3)	C6—N1—Cu1	118.1 (2)
C9—C8—C7	122.2 (3)	C7—N1—Cu1	117.6 (2)
C10—C9—C8	119.2 (4)	C12—N2—C8	118.3 (3)
C9—C10—C11	119.2 (4)	C12—N2—Cu1	128.8 (2)
C10—C11—C12	119.0 (4)	C8—N2—Cu1	112.9 (2)
N2—C12—C11	122.2 (4)	C1—N3—C5	118.4 (3)
N4—C13—C14	122.7 (3)	C1—N3—Cu1	129.3 (3)
C16—C14—C13	119.0 (3)	C5—N3—Cu1	112.2 (2)
N4—C15—C17	123.0 (3)	C13—N4—C15	118.0 (3)
C14—C16—C17	118.5 (3)	C13—N4—Cu1	123.4 (2)
C14—C16—S1	125.0 (2)	C15—N4—Cu1	118.6 (2)
C17—C16—S1	116.5 (3)	C21—N5—C20	116.8 (4)
C15—C17—C16	118.8 (3)	C16—S1—C18	102.93 (15)
C19—C18—C22	119.2 (3)		

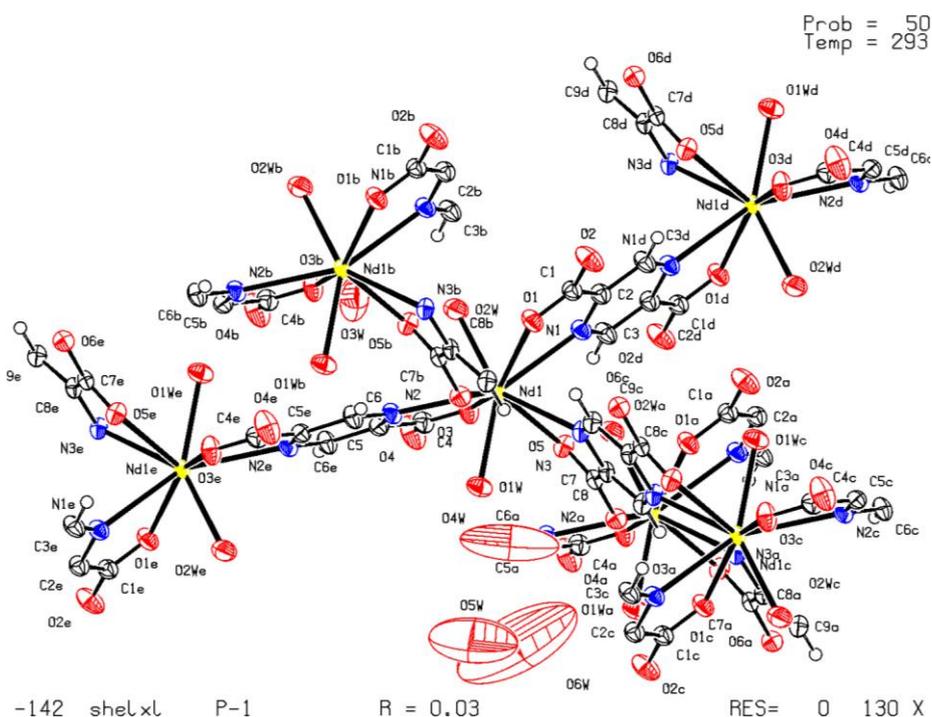
---

**Anexo B.1 – Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante ácido 5-metil-2-pirazinocarboxílico (Hmpzc)**



**Figura B.1** – Espectro de absorção na região do IV do ligante ácido Hmpzc.

## Anexo B.2 – Dados cristalográficos do composto $\{[\text{Nd}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**6**)



**Figura B.2** – Estrutura do composto **6** com os elipsóides de probabilidade (50%) representados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

**Tabela B.1** – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para o composto **6**

Nd1—O3	2.421 (3)	O3—C4	1.256 (5)
Nd1—O6 <sup>i</sup>	2.453 (3)	O5—C7	1.241 (5)
Nd1—O2W	2.453 (3)	O2—C1	1.239 (5)
Nd1—O1	2.463 (3)	O4—C4	1.237 (5)
Nd1—O5	2.467 (3)	O6—C7	1.266 (5)
Nd1—O1W	2.498 (3)	O6—Nd1 <sup>iii</sup>	2.453 (3)
Nd1—N3	2.673 (3)	C1—C2	1.513 (6)
Nd1—N1	2.710 (4)	C2—C3 <sup>iv</sup>	1.393 (6)
Nd1—N2	2.715 (3)	C3—C2 <sup>iv</sup>	1.393 (6)
N1—C3	1.332 (6)	C4—C5	1.505 (6)
N1—C2	1.337 (5)	C5—C6 <sup>v</sup>	1.390 (6)

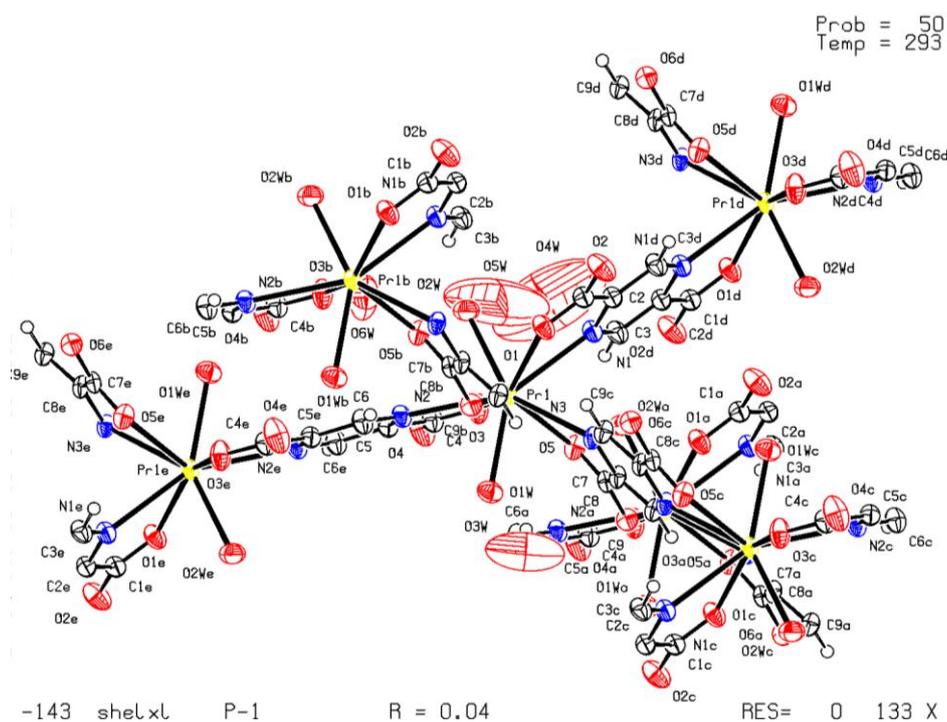
N2—C5	1.335 (5)	C6—C5 <sup>v</sup>	1.390 (6)
N2—C6	1.337 (6)	C7—C8	1.514 (5)
N3—C8	1.332 (5)	C8—C9	1.390 (6)
N3—C9 <sup>ii</sup>	1.332 (5)	C9—N3 <sup>ii</sup>	1.332 (5)
O1—C1	1.250 (5)		
O3—Nd1—O6 <sup>i</sup>	138.12 (10)	N1—Nd1—N2	143.68 (11)
O3—Nd1—O2W	72.62 (12)	C3—N1—C2	117.0 (4)
O6 <sup>i</sup> —Nd1—O2W	102.30 (12)	C3—N1—Nd1	126.0 (3)
O3—Nd1—O1	143.68 (12)	C2—N1—Nd1	116.9 (3)
O6 <sup>i</sup> —Nd1—O1	66.97 (10)	C5—N2—C6	116.9 (4)
O2W—Nd1—O1	76.41 (11)	C5—N2—Nd1	115.6 (3)
O3—Nd1—O5	68.08 (10)	C6—N2—Nd1	127.2 (3)
O6 <sup>i</sup> —Nd1—O5	132.68 (10)	C8—N3—C9 <sup>ii</sup>	117.1 (4)
O2W—Nd1—O5	124.94 (12)	C8—N3—Nd1	115.2 (2)
O1—Nd1—O5	118.02 (10)	C9 <sup>ii</sup> —N3—Nd1	126.2 (3)
O3—Nd1—O1W	88.18 (11)	C1—O1—Nd1	129.6 (3)
O6 <sup>i</sup> —Nd1—O1W	71.29 (10)	C4—O3—Nd1	129.9 (3)
O2W—Nd1—O1W	143.16 (11)	C7—O5—Nd1	124.8 (2)
O1—Nd1—O1W	128.13 (11)	C7—O6—Nd1 <sup>iii</sup>	122.9 (2)
O5—Nd1—O1W	72.00 (11)	O2—C1—O1	125.7 (4)
O3—Nd1—N3	129.45 (11)	O2—C1—C2	118.5 (4)
O6 <sup>i</sup> —Nd1—N3	78.37 (10)	O1—C1—C2	115.8 (4)
O2W—Nd1—N3	145.26 (11)	N1—C2—C3 <sup>iv</sup>	121.5 (4)
O1—Nd1—N3	72.00 (11)	N1—C2—C1	116.1 (4)
O5—Nd1—N3	61.88 (10)	C3 <sup>iv</sup> —C2—C1	122.4 (4)
O1W—Nd1—N3	70.61 (11)	N1—C3—C2 <sup>iv</sup>	121.5 (4)
O3—Nd1—N1	92.31 (11)	O4—C4—O3	125.1 (4)
O6 <sup>i</sup> —Nd1—N1	127.36 (10)	O4—C4—C5	118.9 (4)
O2W—Nd1—N1	75.03 (12)	O3—C4—C5	116.0 (4)
O1—Nd1—N1	61.30 (10)	N2—C5—C6 <sup>v</sup>	121.6 (4)

O5—Nd1—N1	69.75 (10)	N2—C5—C4	116.4 (4)
O1W—Nd1—N1	138.40 (11)	C6 <sup>v</sup> —C5—C4	122.0 (4)
N3—Nd1—N1	77.38 (11)	N2—C6—C5 <sup>v</sup>	121.5 (4)
O3—Nd1—N2	61.84 (11)	O5—C7—O6	126.4 (3)
O6 <sup>i</sup> —Nd1—N2	76.75 (10)	O5—C7—C8	116.5 (3)
O2W—Nd1—N2	73.08 (11)	O6—C7—C8	117.1 (3)
O1—Nd1—N2	125.41 (11)	N3—C8—C9	121.6 (4)
O5—Nd1—N2	116.58 (10)	N3—C8—C7	115.8 (3)
O1W—Nd1—N2	70.14 (11)	C9—C8—C7	122.6 (4)
N3—Nd1—N2	138.46 (11)	N3 <sup>ii</sup> —C9—C8	121.2 (4)

---

Operações de simetria: (i) = x+1, y, z; (ii) = -x, -y+1, -z+1; (iii) = x+1, y, z; (iv) = -x, -y+2, -z+1; (v) = x+1, -y+1, -z+2.

### Anexo B.3 – Dados cristalográficos do composto $\{[\text{Pr}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7)



**Figura B.3** – Estrutura do composto **7** com os elipsóides de probabilidade (50%) representados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

**Tabela B.2** – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para o composto **7**

Pr1—O3	2.434 (4)	O3—C4	1.252 (6)
Pr1—O6 <sup>i</sup>	2.464 (3)	O5—C7	1.248 (6)
Pr1—O2W	2.471 (4)	O2—C1	1.245 (6)
Pr1—O1	2.475 (4)	O4—C4	1.238 (6)
Pr1—O5	2.488 (3)	O6—C7	1.262 (6)
Pr1—O1W	2.514 (4)	O6—Pr1 <sup>iii</sup>	2.464 (3)
Pr1—N3	2.701 (4)	C1—C2	1.525 (7)
Pr1—N1	2.728 (4)	C2—C3 <sup>iv</sup>	1.388 (7)
Pr1—N2	2.731 (4)	C3—C2 <sup>iv</sup>	1.388 (7)
N1—C3	1.333 (7)	C4—C5	1.522 (7)
N1—C2	1.343 (6)	C5—C6 <sup>v</sup>	1.390 (7)
N2—C5	1.329 (6)	C6—C5 <sup>v</sup>	1.390 (7)

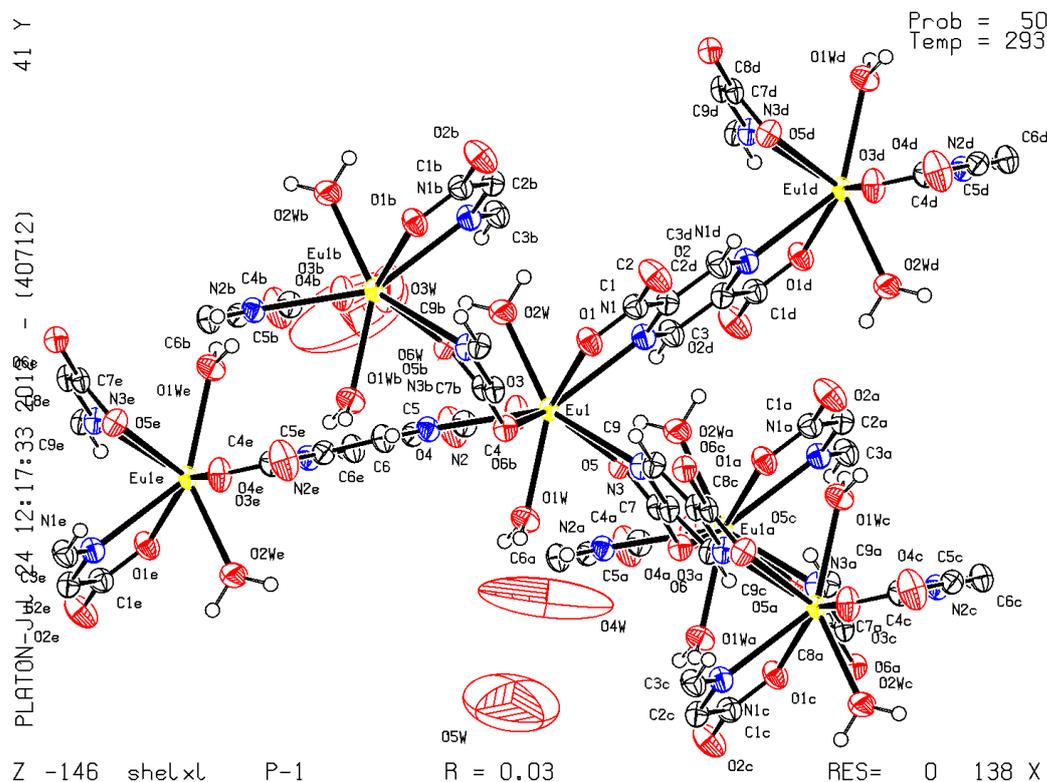
N2—C6	1.336 (7)	C7—C8	1.503 (6)
N3—C9 <sup>ii</sup>	1.313 (6)	C8—C9	1.390 (7)
N3—C8	1.337 (6)	C9—N3 <sup>ii</sup>	1.313 (6)
O1—C1	1.241 (6)		
O3—Pr1—O6 <sup>i</sup>	137.85 (12)	N1—Pr1—N2	143.94 (13)
O3—Pr1—O2W	72.70 (15)	C3—N1—C2	116.6 (4)
O6 <sup>i</sup> —Pr1—O2W	103.02 (14)	C3—N1—Pr1	126.1 (3)
O3—Pr1—O1	144.06 (14)	C2—N1—Pr1	117.3 (3)
O6 <sup>i</sup> —Pr1—O1	67.25 (12)	C5—N2—C6	116.5 (4)
O2W—Pr1—O1	76.57 (14)	C5—N2—Pr1	116.0 (3)
O3—Pr1—O5	68.24 (12)	C6—N2—Pr1	127.2 (3)
O6 <sup>i</sup> —Pr1—O5	132.32 (12)	C9 <sup>ii</sup> —N3—C8	118.0 (4)
O2W—Pr1—O5	124.57 (14)	C9 <sup>ii</sup> —N3—Pr1	126.0 (3)
O1—Pr1—O5	117.61 (12)	C8—N3—Pr1	114.4 (3)
O3—Pr1—O1W	87.64 (14)	C1—O1—Pr1	130.2 (3)
O6 <sup>i</sup> —Pr1—O1W	71.33 (12)	C4—O3—Pr1	130.4 (3)
O2W—Pr1—O1W	143.56 (13)	C7—O5—Pr1	124.3 (3)
O1—Pr1—O1W	128.29 (13)	C7—O6—Pr1 <sup>iii</sup>	122.7 (3)
O5—Pr1—O1W	71.75 (13)	O1—C1—O2	126.5 (5)
O3—Pr1—N3	129.43 (13)	O1—C1—C2	116.0 (4)
O6 <sup>i</sup> —Pr1—N3	78.11 (12)	O2—C1—C2	117.5 (4)
O2W—Pr1—N3	145.08 (13)	N1—C2—C3 <sup>iv</sup>	122.0 (5)
O1—Pr1—N3	71.79 (13)	N1—C2—C1	115.3 (4)
O5—Pr1—N3	61.77 (11)	C3 <sup>iv</sup> —C2—C1	122.7 (4)
O1W—Pr1—N3	70.55 (13)	N1—C3—C2 <sup>iv</sup>	121.4 (5)
O3—Pr1—N1	92.96 (13)	O4—C4—O3	125.4 (5)
O6 <sup>i</sup> —Pr1—N1	127.17 (12)	O4—C4—C5	118.9 (5)
O2W—Pr1—N1	74.77 (14)	O3—C4—C5	115.8 (4)
O1—Pr1—N1	60.88 (12)	N2—C5—C6 <sup>v</sup>	122.4 (5)
O5—Pr1—N1	69.73 (12)	N2—C5—C4	116.1 (4)

O1W—Pr1—N1	138.11 (13)	C6 <sup>v</sup> —C5—C4	121.5 (4)
N3—Pr1—N1	77.17 (13)	N2—C6—C5 <sup>v</sup>	121.0 (5)
O3—Pr1—N2	61.51 (13)	O5—C7—O6	125.5 (4)
O6 <sup>i</sup> —Pr1—N2	76.90 (12)	O5—C7—C8	117.0 (4)
O2W—Pr1—N2	73.46 (13)	O6—C7—C8	117.5 (4)
O1—Pr1—N2	125.77 (13)	N3—C8—C9	120.0 (4)
O5—Pr1—N2	116.62 (12)	N3—C8—C7	116.6 (4)
O1W—Pr1—N2	70.20 (13)	C9—C8—C7	123.3 (4)
N3—Pr1—N2	138.42 (13)	N3 <sup>ii</sup> —C9—C8	121.9 (5)

---

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

## Anexo B.4 – Dados cristalográficos do composto $\{[Eu(pzdc)_{1,5}(H_2O)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (**8**)



**Figura B.4** – Estrutura do composto **8** com os elipsóides de probabilidade (50%) representados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

**Tabela B.3** – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para o composto **8**

Eu1—O3	2.390 (3)	O3—C4	1.252 (5)
Eu1—O2W	2.396 (3)	O5—C7	1.246 (5)
Eu1—O6 <sup>i</sup>	2.414 (3)	O2—C1	1.234 (5)
Eu1—O1	2.423 (3)	O4—C4	1.233 (5)
Eu1—O5	2.431 (3)	O6—C7	1.259 (5)
Eu1—O1W	2.452 (3)	O6—Eu1 <sup>ii</sup>	2.414 (3)
Eu1—N3	2.632 (3)	C1—C2	1.512 (6)
Eu1—N1	2.667 (3)	C2—C3 <sup>iii</sup>	1.392 (6)
Eu1—N2	2.685 (3)	C3—C2 <sup>iii</sup>	1.392 (6)
N1—C3	1.335 (6)	C4—C5	1.513 (6)

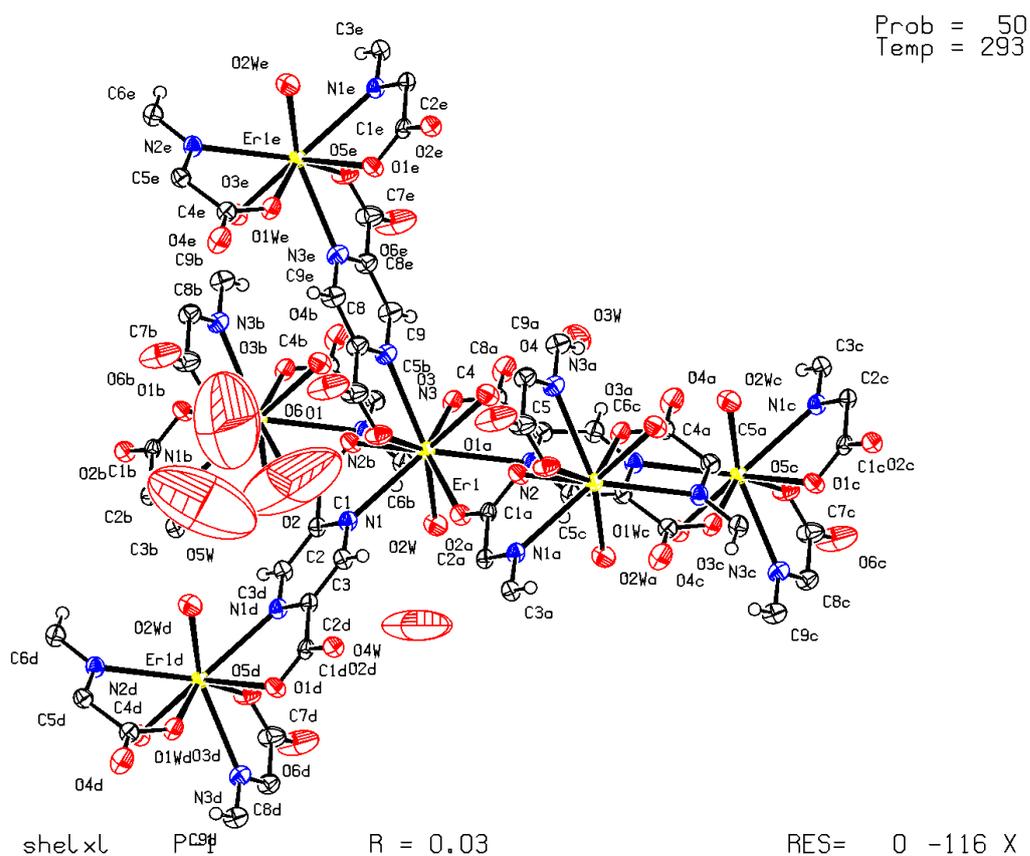
N1—C2	1.337 (5)	C5—C6 <sup>iv</sup>	1.384 (6)
N2—C6	1.326 (6)	C6—C5 <sup>iv</sup>	1.384 (6)
N2—C5	1.337 (5)	C7—C8	1.512 (5)
N3—C9	1.336 (5)	C8—C9 <sup>v</sup>	1.393 (6)
N3—C8	1.336 (5)	C9—C8 <sup>v</sup>	1.393 (6)
O1—C1	1.249 (5)		
O3—Eu1—O2W	72.86 (12)	N1—Eu1—N2	142.92 (11)
O3—Eu1—O6 <sup>i</sup>	138.64 (10)	C3—N1—C2	116.5 (4)
O2W—Eu1—O6 <sup>i</sup>	100.19 (11)	C3—N1—Eu1	126.2 (3)
O3—Eu1—O1	142.64 (11)	C2—N1—Eu1	117.2 (3)
O2W—Eu1—O1	75.86 (11)	C6—N2—C5	116.8 (3)
O6 <sup>i</sup> —Eu1—O1	66.81 (10)	C6—N2—Eu1	127.7 (3)
O3—Eu1—O5	67.43 (10)	C5—N2—Eu1	115.3 (3)
O2W—Eu1—O5	125.79 (12)	C9—N3—C8	117.3 (3)
O6 <sup>i</sup> —Eu1—O5	133.97 (9)	C9—N3—Eu1	126.3 (3)
O1—Eu1—O5	118.49 (10)	C8—N3—Eu1	115.0 (2)
O3—Eu1—O1W	88.96 (11)	C1—O1—Eu1	130.1 (3)
O2W—Eu1—O1W	142.51 (11)	C4—O3—Eu1	129.5 (3)
O6 <sup>i</sup> —Eu1—O1W	71.99 (10)	C7—O5—Eu1	125.2 (2)
O1—Eu1—O1W	128.39 (11)	C7—O6—Eu1 <sup>ii</sup>	124.5 (3)
O5—Eu1—O1W	72.08 (11)	O2—C1—O1	126.3 (4)
O3—Eu1—N3	129.69 (10)	O2—C1—C2	118.7 (4)
O2W—Eu1—N3	145.44 (10)	O1—C1—C2	115.0 (4)
O6 <sup>i</sup> —Eu1—N3	78.87 (10)	N1—C2—C3 <sup>iii</sup>	121.7 (4)
O1—Eu1—N3	72.09 (10)	N1—C2—C1	115.6 (4)
O5—Eu1—N3	62.64 (9)	C3 <sup>iii</sup> —C2—C1	122.6 (4)
O1W—Eu1—N3	70.64 (10)	N1—C3—C2 <sup>iii</sup>	121.8 (4)
O3—Eu1—N1	90.58 (11)	O4—C4—O3	125.2 (4)
O2W—Eu1—N1	75.20 (11)	O4—C4—C5	118.7 (4)
O6 <sup>i</sup> —Eu1—N1	127.91 (10)	O3—C4—C5	116.1 (4)

O1—Eu1—N1	61.74 (10)	N2—C5—C6 <sup>iv</sup>	121.5 (4)
O5—Eu1—N1	69.97 (10)	N2—C5—C4	116.1 (3)
O1W—Eu1—N1	138.96 (11)	C6 <sup>iv</sup> —C5—C4	122.3 (4)
N3—Eu1—N1	78.47 (11)	N2—C6—C5 <sup>iv</sup>	121.7 (4)
O3—Eu1—N2	62.73 (10)	O5—C7—O6	126.3 (4)
O2W—Eu1—N2	72.60 (11)	O5—C7—C8	115.7 (3)
O6 <sup>i</sup> —Eu1—N2	76.17 (10)	O6—C7—C8	118.0 (3)
O1—Eu1—N2	125.25 (10)	N3—C8—C9 <sup>v</sup>	121.8 (4)
O5—Eu1—N2	116.26 (10)	N3—C8—C7	115.9 (3)
O1W—Eu1—N2	69.93 (10)	C9 <sup>v</sup> —C8—C7	122.3 (3)
N3—Eu1—N2	138.14 (11)	N3—C9—C8 <sup>v</sup>	120.9 (4)

---

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

## Anexo B.5 – Dados cristalográficos do composto $\{[Er(pzdc)_{1,5}(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ (9)



**Figura B.5** – Estrutura do composto **9** com os elipsóides de probabilidade (50%) representados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

**Tabela B.4** – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para o composto **9**

Er1—O3	2.284 (3)	O3—C4	1.264 (5)
Er1—O5	2.304 (3)	O5—C7	1.252 (5)
Er1—O2 <sup>i</sup>	2.345 (3)	O2—C1	1.248 (5)
Er1—O1	2.361 (3)	O2—Er1 <sup>ii</sup>	2.345 (3)
Er1—O2W	2.364 (3)	O4—C4	1.240 (5)
Er1—O1W	2.371 (3)	O6—C7	1.243 (6)
Er1—N3	2.599 (3)	C1—C2	1.504 (5)
Er1—N1	2.624 (3)	C2—C3 <sup>iii</sup>	1.384 (5)
Er1—N2	2.741 (3)	C3—C2 <sup>iii</sup>	1.384 (5)

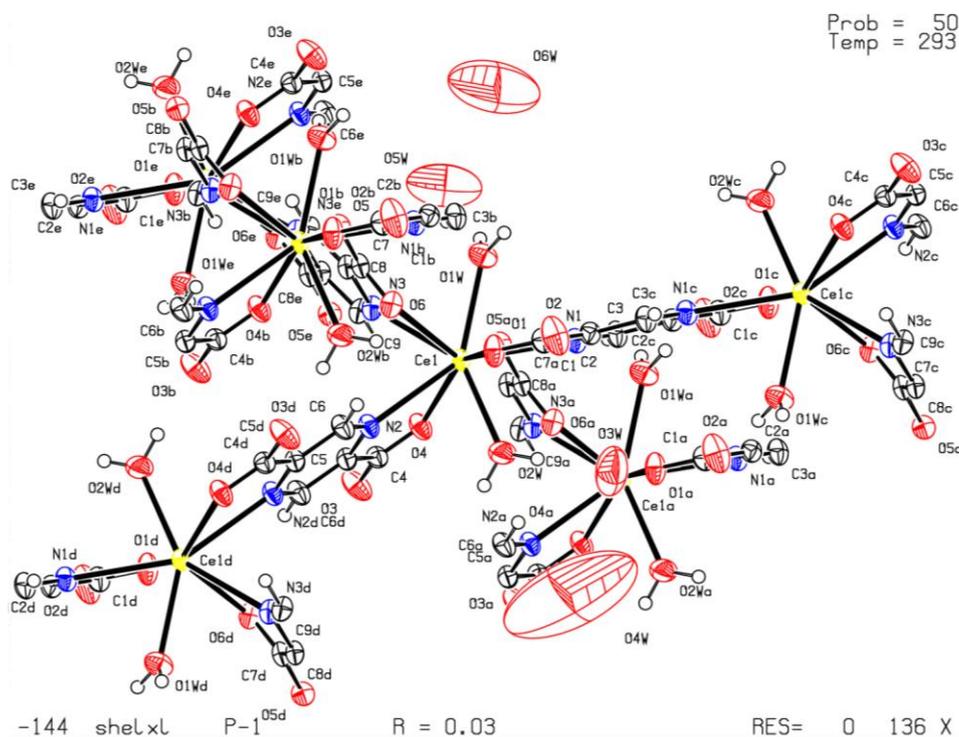
N1—C2	1.339 (5)	C4—C5	1.505 (5)
N1—C3	1.340 (5)	C5—C6 <sup>iv</sup>	1.390 (6)
N2—C6	1.330 (5)	C6—C5 <sup>iv</sup>	1.390 (6)
N2—C5	1.337 (5)	C7—C8	1.506 (6)
N3—C9	1.333 (5)	C8—C9 <sup>v</sup>	1.387 (6)
N3—C8	1.338 (6)	C9—C8 <sup>v</sup>	1.387 (6)
O1—C1	1.260 (5)		
O3—Er1—O5	136.48 (10)	N1—Er1—N2	130.48 (10)
O3—Er1—O2 <sup>i</sup>	140.31 (10)	C2—N1—C3	116.8 (3)
O5—Er1—O2 <sup>i</sup>	76.06 (10)	C2—N1—Er1	113.6 (2)
O3—Er1—O1	72.15 (10)	C3—N1—Er1	127.8 (2)
O5—Er1—O1	95.91 (11)	C6—N2—C5	116.9 (4)
O2 <sup>i</sup> —Er1—O1	136.87 (9)	C6—N2—Er1	130.1 (3)
O3—Er1—O2W	84.18 (11)	C5—N2—Er1	113.0 (3)
O5—Er1—O2W	134.77 (10)	C9—N3—C8	116.6 (4)
O2 <sup>i</sup> —Er1—O2W	80.08 (11)	C9—N3—Er1	129.2 (3)
O1—Er1—O2W	76.39 (11)	C8—N3—Er1	114.3 (3)
O3—Er1—O1W	84.80 (10)	C1—O1—Er1	124.8 (2)
O5—Er1—O1W	78.28 (11)	C4—O3—Er1	133.0 (3)
O2 <sup>i</sup> —Er1—O1W	81.04 (10)	C7—O5—Er1	128.3 (3)
O1—Er1—O1W	139.64 (10)	C1—O2—Er1 <sup>ii</sup>	134.4 (3)
O2W—Er1—O1W	134.74 (11)	O2—C1—O1	125.7 (3)
O3—Er1—N3	71.50 (11)	O2—C1—C2	118.6 (3)
O5—Er1—N3	65.09 (11)	O1—C1—C2	115.6 (3)
O2 <sup>i</sup> —Er1—N3	135.21 (10)	N1—C2—C3 <sup>iii</sup>	122.0 (3)
O1—Er1—N3	71.07 (10)	N1—C2—C1	114.6 (3)
O2W—Er1—N3	143.93 (11)	C3 <sup>iii</sup> —C2—C1	123.3 (3)
O1W—Er1—N3	70.35 (11)	N1—C3—C2 <sup>iii</sup>	121.2 (4)
O3—Er1—N1	130.83 (10)	O4—C4—O3	124.8 (4)
O5—Er1—N1	69.46 (11)	O4—C4—C5	119.5 (4)

O2 <sup>i</sup> —Er1—N1	74.91 (9)	O3—C4—C5	115.7 (3)
O1—Er1—N1	62.83 (9)	N2—C5—C6 <sup>iv</sup>	121.6 (4)
O2W—Er1—N1	67.49 (10)	N2—C5—C4	115.8 (3)
O1W—Er1—N1	143.39 (10)	C6 <sup>iv</sup> —C5—C4	122.6 (4)
N3—Er1—N1	109.10 (11)	N2—C6—C5 <sup>iv</sup>	121.5 (4)
O3—Er1—N2	62.53 (10)	O6—C7—O5	125.6 (4)
O5—Er1—N2	140.13 (11)	O6—C7—C8	118.1 (4)
O2 <sup>i</sup> —Er1—N2	77.79 (10)	O5—C7—C8	116.3 (4)
O1—Er1—N2	123.60 (10)	N3—C8—C9 <sup>v</sup>	121.4 (4)
O2W—Er1—N2	67.66 (10)	N3—C8—C7	116.1 (4)
O1W—Er1—N2	68.30 (11)	C9 <sup>v</sup> —C8—C7	122.5 (4)
N3—Er1—N2	119.38 (11)	N3—C9—C8 <sup>v</sup>	122.1 (4)

---

Operações de simetria: (i) =  $x-1, y, z$ ; (ii) =  $x+1, y, z$ ; (iii) =  $-x+1, -y, -z$ ; (iv) =  $-x, -y, -z+1$ ; (v) =  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

## Anexo B.6 – Dados cristalográficos do composto $\{[\text{Ce}(\text{pzdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**)



**Figura B.6** – Estrutura do composto **10** com os elipsóides de probabilidade (50%) representados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

**Tabela B.5** – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para o composto **10**

Ce1—O1	2.452 (3)	N1—C2	1.332 (5)
Ce1—O2W	2.483 (3)	N1—C3	1.333 (5)
Ce1—O5 <sup>i</sup>	2.484 (3)	N2—C5	1.339 (5)
Ce1—O4	2.492 (3)	C5—C6 <sup>ii</sup>	1.391 (5)
Ce1—O6	2.505 (3)	C2—C3 <sup>iii</sup>	1.391 (5)
Ce1—O1W	2.527 (3)	C2—C1	1.516 (6)
Ce1—N3	2.709 (3)	C3—C2 <sup>iii</sup>	1.391 (5)
Ce1—N2	2.748 (3)	O5—C7	1.259 (5)
Ce1—N1	2.758 (3)	O5—Ce1 <sup>iv</sup>	2.484 (3)
C4—O3	1.245 (5)	O6—C7	1.243 (5)

C4—O4	1.247 (5)	C7—C8	1.512 (5)
C4—C5	1.517 (5)	C8—N3	1.342 (5)
C6—N2	1.332 (5)	C8—C9 <sup>v</sup>	1.392 (5)
C6—C5 <sup>ii</sup>	1.391 (5)	N3—C9	1.327 (5)
O1—C1	1.255 (5)	C9—C8 <sup>v</sup>	1.392 (5)
O2—C1	1.239 (5)		
O1—Ce1—O2W	72.52 (12)	N2—Ce1—N1	144.42 (10)
O1—Ce1—O5 <sup>i</sup>	137.70 (9)	O3—C4—O4	125.7 (4)
O2W—Ce1—O5 <sup>i</sup>	103.82 (12)	O3—C4—C5	118.0 (3)
O1—Ce1—O4	144.44 (11)	O4—C4—C5	116.2 (3)
O2W—Ce1—O4	76.90 (11)	N2—C6—C5 <sup>ii</sup>	121.5 (3)
O5 <sup>i</sup> —Ce1—O4	67.27 (9)	C4—O4—Ce1	129.9 (2)
O1—Ce1—O6	68.68 (9)	C1—O1—Ce1	130.2 (3)
O2W—Ce1—O6	124.27 (11)	C2—N1—C3	117.3 (3)
O5 <sup>i</sup> —Ce1—O6	131.79 (9)	C2—N1—Ce1	115.5 (3)
O4—Ce1—O6	117.19 (9)	C3—N1—Ce1	127.0 (2)
O1—Ce1—O1W	87.43 (11)	C6—N2—C5	116.9 (3)
O2W—Ce1—O1W	143.93 (11)	C6—N2—Ce1	125.8 (2)
O5 <sup>i</sup> —Ce1—O1W	71.20 (10)	C5—N2—Ce1	117.2 (2)
O4—Ce1—O1W	128.11 (10)	N2—C5—C6 <sup>ii</sup>	121.6 (4)
O6—Ce1—O1W	71.61 (10)	N2—C5—C4	115.8 (3)
O1—Ce1—N3	129.42 (10)	C6 <sup>ii</sup> —C5—C4	122.7 (3)
O2W—Ce1—N3	144.87 (10)	N1—C2—C3 <sup>iii</sup>	121.4 (4)
O5 <sup>i</sup> —Ce1—N3	77.98 (10)	N1—C2—C1	116.8 (3)
O4—Ce1—N3	71.55 (10)	C3 <sup>iii</sup> —C2—C1	121.8 (4)
O6—Ce1—N3	61.34 (9)	O2—C1—O1	125.1 (4)
O1W—Ce1—N3	70.56 (10)	O2—C1—C2	118.8 (4)
O1—Ce1—N2	93.66 (11)	O1—C1—C2	116.0 (3)
O2W—Ce1—N2	74.64 (11)	N1—C3—C2 <sup>iii</sup>	121.3 (4)
O5 <sup>i</sup> —Ce1—N2	126.79 (9)	C7—O5—Ce1 <sup>iv</sup>	121.8 (2)

O4—Ce1—N2	60.56 (10)	C7—O6—Ce1	124.7 (2)
O6—Ce1—N2	69.69 (9)	O6—C7—O5	126.4 (3)
O1W—Ce1—N2	137.82 (11)	O6—C7—C8	116.6 (3)
N3—Ce1—N2	76.64 (10)	O5—C7—C8	116.9 (3)
O1—Ce1—N1	61.30 (10)	N3—C8—C9 <sup>v</sup>	121.0 (3)
O2W—Ce1—N1	73.83 (11)	N3—C8—C7	116.3 (3)
O5 <sup>i</sup> —Ce1—N1	77.01 (10)	C9 <sup>v</sup> —C8—C7	122.7 (3)
O4—Ce1—N1	125.95 (10)	C9—N3—C8	117.3 (3)
O6—Ce1—N1	116.86 (9)	C9—N3—Ce1	126.3 (2)
O1W—Ce1—N1	70.24 (10)	C8—N3—Ce1	114.8 (2)
N3—Ce1—N1	138.48 (10)	N3—C9—C8 <sup>v</sup>	121.6 (3)

---

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

## Anexo C – Produção Científica

### Anexo C.1 – Artigo Publicados

*Copper(II) assembling with bis(2-pyridylcarbonyl)amidate and N,N'-2,2-phenylenebis(oxamate)*. 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. *Dalton Transactions*, **2013**, v. 42, 5778-5795

### Anexo C.2 – Trabalhos Publicados em Anais de Congressos

**Reis, D. O.**; Marinho, M. V.; Oliveira, W. X. C., Stumpf, H. O.; Pinheiro, C. B.; Vallejo, J.; Lloret, F.; Julve, M.; *Magneto-structural study of the three-dimensional 2,5-pyrazinedicarboxylate-containing Nd(III) complex*. The 13<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets, 2012, Orlando.

**Reis, D. O.**; Marinho, M. V.; Barros, W. P.; Pinheiro, C. B.; Stumpf, H.O. *Síntese e caracterização de um novo polímero de coordenação 2D com ligante derivado do ácido 5-metil-2-pirazinocarboxílico*. Anais da 35<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, 2012.

Simões, T. R. G.; Mambrini, R. V.; **Reis, D. O.** ; Stumpf, H. O.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Julve, M.; Cangussu, D. *Synthesis Investigation of oxamato-based compounds containing Cu(II) and 2-bis(pyridylcarbonyl)amidate*. III Simpósio Latinoamericano de Química de Coordinación y organometálica, 2011, La Serena.

### Anexo C.3 – Apresentações de Trabalho

**Reis, D. O.**; Marinho, M. V.; Oliveira, W. X. C., Stumpf, H. O.; Pinheiro, C. B.; Vallejo, J.; Lloret, F.; Julve, M.; *Magneto-structural study of the three-dimensional 2,5-pyrazinedicarboxylate-containing Nd(III) complex*. The 13<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets, 2012

**Reis, D. O.;** Marinho, M. V.; Barros, W. P.; Pinheiro, C. B.; Stumpf, H. O. *Synthesis and characterization of a new coordination polymer 2D based on Nd(III) and ligand derived from 5-methyl-2-pyrazinecarboxylic.* 35<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012.