

**Universidade Federal de Minas Gerais**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Departamento de Química**

**Leonardo César de Moraes Teixeira**

**Síntese de Complexos Paramagnéticos de Cobre(II)**

**com Ligantes 1,2,3-Triazólicos Obtidos por**

**Reações de *Click Chemistry***

**Belo Horizonte**

**2014**

UFMG / ICEx / DQ. 1035<sup>a</sup>

D. 567<sup>a</sup>

**Leonardo César de Moraes Teixeira**

**Síntese de Complexos Paramagnéticos de Cobre(II)  
com Ligantes 1,2,3-Triazólicos Obtidos por  
Reações de *Click Chemistry***

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

**Belo Horizonte**

**2014**

T266s  
2014  
D

Teixeira, Leonardo César de Moraes  
Síntese de complexos paramagnéticos de cobre (II)  
com ligantes 1,2,3-triazólicos obtidos por reações de  
click chemistry [manuscrito] / Leonardo César de  
Moraes Teixeira. 2014.  
106 f. : il.

Orientador: Humberto Osório Stumpf.

Coorientador: Gilmar Pereira de Souza.

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Magnetismo - Teses  
3. Compostos de cobre - Teses 4. Dendrímeros - Teses  
5. Compostos heterocíclicos - Teses 6. Reações de  
adição - Teses I. Stumpf, Humberto Osório, Orientador  
II. Souza, Gilmar Pereira de, Coorientador III.  
Título.

CDU 043



"Síntese de Complexos Paramagnéticos de Cobre (II) com Ligantes 1,2,3-Triazólicos Obtidos por Reações de Click Chemistry"

Leonardo César de Moraes Teixeira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador  
UFMG

Prof. Gilmar Pereira de Souza - Coorientador  
UFOP

Profa. Elene Cristina Pereira Maia  
UFMG

Profa. Rosimíriam Pereira de Freitas  
UFMG

Belo Horizonte, 05 de agosto de 2014.

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus pelo dom da sabedoria e por sempre iluminar os meus caminhos.

À minha mãe Neuza, exemplo de dedicação, virtude e determinação, por sempre acreditar em mim, pela formação do meu caráter com dignidade e por sempre me apoiar nos momentos difíceis. Ao meu pai Eustáquio, por ter me ensinado o valor do trabalho e ao meu “pai” Jaime, pelos conselhos, pela convivência agradável e pelo exemplo de honestidade e superação. Ao meu filho Paulo Henrique, por dar à minha vida um novo significado. Ao meu sobrinho Maurinho, pelos momentos de alegria e descontração. À minha irmã Soraya, pelo carinho e por sempre me incentivar a seguir em frente. E ao meu “irmão” Mauro, pela amizade, pelos ensinamentos e experiências de vida.

Ao Professor Humberto, por ter me recebido em seu grupo, por investir e acreditar no meu trabalho e por nunca medir esforços para me ajudar.

Ao Professor Gilmar, por ser o responsável em despertar em mim a paixão pela química e pela pesquisa; pela amizade e pelos bons conselhos, tanto pessoais quanto profissionais, os quais foram imprescindíveis para mim e os levarei por toda a minha vida. Agradeço também por todos os ensinamentos e por acreditar em meu potencial desde os primeiros períodos da graduação.

À Professora Rute, pela amizade, carinho e respeito; por sempre estar ao meu lado nos momentos em que mais precisava, pela constante dedicação a esse trabalho durante esses dois anos e por ter me passado uma parte do seu conhecimento e experiência, os quais jamais esquecerei. Agradeço também pelo excelente convívio no laboratório, tornando-o um ambiente agradável e prazeroso para se trabalhar; e por compartilhar comigo a paixão pela química e pelos ideais nos quais nos apoiamos.

Ao Doutor Javier Rojo, por ter me recebido em seu laboratório e por ter me orientado durante o meu estágio em Sevilha. Agradeço também pela confiança e pela grande colaboração nesse trabalho.

Ao Doutor Renato, por me receber em sua casa durante o meu estágio em Sevilha, pelos ensinamentos teóricos e práticos em química orgânica, os quais foram muito enriquecedores; pela colaboração nesse trabalho e pela grande amizade que foi construída durante esse tempo.

Ao Professor Cléber, pela experiência compartilhada durante esse tempo, pelas contribuições nesse trabalho, pelas fotos dos monocristais; e por se tornar um grande amigo, o qual está sempre solícito em me ajudar no que for preciso.

À Professora Cynthia, pelos ensinamentos de magnetoquímica, que foram muito importantes para mim e para o desenvolvimento desse trabalho; e pelo convívio agradável durante esse tempo no LQMMol.

Aos meus companheiros do LQMMol, pela amizade, pelo ambiente acolhedor do grupo, pelos conhecimentos compartilhados e pela força nos momentos de desespero.

Aos amigos do Departamento de Química, Arthur, Diego, Ana Délia, Ana Luísa, Michelle, Olívia e Ricardo, pelo companheirismo do cotidiano, pela ajuda com as disciplinas, pela ajuda com as análises, pelas discussões em química e pelo convívio amigável durante esse tempo.

Aos Professores da UFOP, José Fernando, Humberto Fajardo e Ana Paula, pela amizade, pelos conselhos valiosos e pela grande ajuda nas discussões de físico-química.

Ao Professor Gustavo Viana da UFSJ, pela amizade, pela disponibilidade em me ajudar e pelas análises de espectrometria de massas.

Às secretárias da Pós-graduação, Paulete e Lílian, pelo constante apoio e por estarem sempre dispostas a me ajudar.

Aos amigos da UFOP, Wallace, Klinger, Daniel e Bruno, pela amizade, cumplicidade e por compartilharem comigo a vontade de aprender sempre.

Aos amigos do Cipharma, em especial, Patrícia, Mirela, Barichello e Bibó, pela amizade, pelo apoio, pelo respeito e por sempre me incentivarem a crescer.

Aos meus amigos Deivi, Fabinho, Juninho e Ricardo, pela torcida e por entenderem a minha ausência. E à Ananda pela amizade, pelo companheirismo e pelo constante apoio nos momentos difíceis.

Ao Doutor Eleuterio Álvarez do IIQ-CSIC, pelas medidas de difração de raios X de monocristal e pelo refinamento das estruturas cristalinas.

À Doutora Ivana do LAREMAR, pelas análises de ressonância magnética nuclear.

Ao Professor Wallace Nunes da UFRJ, pelas medidas magnéticas.

Ao Professor Bruno Baeta da UFOP, pelas análises de TXRF.

A todos que participaram e me apoiaram durante essa caminhada, o meu muito obrigado!

**“Os ideais que iluminaram meu caminho, e que, de tempos em tempos me dão nova coragem para enfrentar a vida com alegria são a bondade, a beleza e a verdade.”**

**Albert Einstein**

## Resumo

Nesse trabalho é descrita a obtenção de dois complexos paramagnéticos de cobre(II) inéditos. Esses compostos foram sintetizados a partir de um ligante tetramérico contendo anéis do tipo 1,2,3-triazol. A síntese dos ligantes foi realizada por meio de reações de cicloadição 1,3-dipolar alquino-azida, catalisada por Cu(I) (CuAAC), um tipo de reação de *Click Chemistry*. Foram obtidos quatro ligantes multiméricos: três tetraméricos (**L5**, **L6** e **L8**) e um trimérico (**L7**). Dentre esses ligantes, somente o tetrâmero **L5** foi capaz de formar compostos de coordenação estáveis pela reação de complexação com íons  $\text{Cu}^{2+}$ , provenientes do nitrato de cobre II trihidratado,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Foram obtidas duas estruturas cristalinas distintas,  $[\text{Cu}(\text{L5})][\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$  (**C1**) e  $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$  (**C2**), ambas na forma de cadeia catiônica unidimensional. Os íons  $\text{Cu}^{2+}$  apresentam geometria quadrática planar pela coordenação com quatro grupos triazol através da ligação Cu-N. E por fim, o estudo das propriedades magnéticas dos compostos **C1** e **C2** indicou um comportamento antiferromagnético para ambos compostos.

**Palavras-chave:** magnetismo molecular, cobre(II), ligantes multiméricos, 1,2,3-triazol, *Click Chemistry*.

## Abstract

In this work we described two novel paramagnetic complexes of Copper(II). These compounds were synthesized from a tetrameric ligand with 1,2,3-triazole rings. The synthesis of ligands was done Cu(I) catalyzed azides and alkynes 1,3-dipolar cycloaddition (CuAAC), a kind of Click Chemistry reaction. Four multimeric ligands were obtained: three tetrameric (**L5**, **L6** and **L8**) and one trimeric (**L7**). Among these ligands, only the tetrameric **L5** gave rise to stable coordination compounds through complexation with  $\text{Cu}^{2+}$  ions, arisen from  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . We obtained two distinct crystalline structures  $[\text{Cu}(\text{L5})][\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$  (**C1**) and  $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$  (**C2**), both as one dimensional cationic chain. The  $\text{Cu}^{2+}$  ions have a square-planar geometry by coordination with four triazole groups through Cu-N bond. The study of magnetic properties of compounds **C1** and **C2** pointed to an antiferromagnetic behavior for both compounds, defined by weak inter and intra chain dipolar interactions among their metallic centers.

Key words: molecular magnetism, copper(II), multimeric ligands, 1,2,3-triazole, Click Chemistry.

## Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

$\lambda$	comprimento de onda
$\nu$	Frequência
$\beta$	Magnéton de Bohr
$\theta$	Constante de Curie-Weiss
$\varepsilon$	Constante dielétrica
$\varepsilon'$	Perda dielétrica
$\chi_M$	Susceptibilidade magnética molar
$\chi_d$	Susceptibilidade diamagnética
$\chi_p$	Susceptibilidade paramagnética
$\mu$	Modo de coordenação
Å	Angstrom
C	Constante de Curie
CCD	Cromatografia em camada delgada
CCS	Cromatografia em coluna de sílica
CuAAC	Cicloadição alquino-azida catalisada por Cu(I)
d	Dupleto
DL	Difusão Lenta
DMF	<i>N,N'</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- $d_6$	Dimetilsulfóxido deuterado
DRX	Difração de Raios X
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
EL	Evaporação Lenta
ESI-MS	Espectrometria de Massas - Ionização Electrospray
FT	<i>Fourier Transform</i>
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>

g	Fator de Landé
g/mol	grama por mol
H	Campo magnetic
Hz	Hertz
IV	Infravermelho
<i>J</i>	Constante de acoplamento
lit.	literatura
m	Multiplete
M	Magnetização
m/z	relação massa/carga
M+	íon molecular
MHz	Megahertz
min.	Minuto
MM	Massa Molar
Ms	Magnetização de saturação
ND	Número doador de Gutmann
PF	Ponto de Pusão
ppm	partes por milhão
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Simpleto
S	<i>Spin</i>
S <sub>N</sub> 2	Substituição Nucleofílica Bimolecular
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
T	Temperatura em graus Kelvin
t	Triplete
t.a.	temperatura ambiente
tan δ	tangente de perda
TBTA	Tris[(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil]amina
T <sub>C</sub>	Temperatura de Curie

TG	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
T <sub>N</sub>	Temperatura de Néel
Z	Número de unidades assimétricas por célula unitária

## Lista de figuras

- Figura 1.** Representação de um composto de coordenação octaédrico  $ML_6$ . 2
- Figura 2.** Estrutura do complexo  $[Co(en)_3]^{3+}$  formado por três anéis quelatos provenientes do ligante etilenodiamina (en). 3
- Figura 3.** Estrutura polimérica unidimensional de um dos primeiros magnetos moleculares, o composto  $MnCu(pbaOH)(H_2O)_3$  (Extraído de SOUZA, 2006). 4
- Figura 4.** Representação de estruturas unidimensional (Sistema 1D), bidimensional (Sistema 2D) e tridimensional (Sistema 3D). 6
- Figura 5.** Diferentes estruturas de dendrímeros de acordo com a geometria do núcleo. Núcleos tetraédricos (a) e núcleos lineares (b). 7
- Figura 6.** Reação de cicloadição alquino-azida com formação regioespecífica de 1,2,3-triazol 1,4-dissubstituído. 7
- Figura 7.** Estrutura geral do 1,2,3-triazol (a) e do 1,2,4-triazol (b). 8
- Figura 8.** Modos de coordenação ( $\mu$ ) de anéis do tipo 1,2,3-triazol. Forma protonada a ( $\mu^{2,3}$ ), b ( $\mu^{1,3}$ ) e forma desprotonada c ( $\mu^{1,2}$ ), d ( $\mu^{1,3}$ ), e ( $\mu^{1,2,3}$ ). 9
- Figura 9.** Estrutura geral de um trímero (a) e um tetrâmero (b) derivados de 1,2,3-triazol. 11
- Figura 10.** Estrutura de um composto de coordenação formado pela complexação entre íons  $Pd^{2+}$  e um ligante dendrimérico contendo anéis triazólicos (Extraído de Wang et al, 2013). 12

<b>Figura 11.</b> Mecanismo de obtenção do núcleo trialquino ( <b>L1</b> ) a partir do 1,3,5-tribromometil-2,4,6-trietilbenzeno.	30
<b>Figura 12.</b> Espectro de massas do núcleo trialquino ( <b>L1</b> ). Obtido por ionização <i>electrospray</i> .	31
<b>Figura 13.</b> Mecanismo de obtenção do núcleo tetralquino ( <b>L2</b> ) a partir do pentaeritritol.	32
<b>Figura 14.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do núcleo tetralquino ( <b>L2</b> ).	33
<b>Figura 15.</b> Espectro de massas do núcleo tetralquino ( <b>L2</b> ). Obtido por ionização <i>electrospray</i> .	33
<b>Figura 16.</b> Mecanismo de obtenção da benzilazida ( <b>L3</b> ) a partir do brometo de benzila.	34
<b>Figura 17.</b> Mecanismo de obtenção do ácido 4-(azidometil)benzóico ( <b>L4</b> ) a partir do ácido 4-(bromometil)benzóico.	35
<b>Figura 18.</b> Espectro de absorção na região infravermelho do ácido 4-(azidometil)benzóico ( <b>L4</b> ).	36
<b>Figura 19.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do ácido 4-(azidometil)benzóico ( <b>L4</b> ) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).	37
<b>Figura 20.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do ácido 4-(azidometil)benzóico ( <b>L4</b> ) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz).	38
<b>Figura 21.</b> Reação de cicloadição alquino-azida com formação regioespecífica de 1,2,3-triazol 1,4-dissubstituído.	39

<b>Figura 22.</b> Formação do complexo estável [Cu(TBTA)] <sup>+</sup> .	40
<b>Figura 23.</b> Mecanismo proposto para a reação de cicloadição catalisada por Cu(I).	41
<b>Figura 24.</b> Representação de uma molécula de água frente à mudança de polarização de um campo elétrico ao longo do tempo (Extraído de RIBEIRO-VIANA, 2012a).	43
<b>Figura 25.</b> Comparação da temperatura (em Kelvin) por radiação de microondas (esquerda) e em banho de óleo (direita) (Adaptado de DE LA HOZ et al, 2005).	44
<b>Figura 26.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante tetramérico ( <b>L5</b> ).	46
<b>Figura 27.</b> Espectro de massas do ligante tetramérico ( <b>L5</b> ). Obtido por ionização <i>electrospray</i> .	46
<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do ligante tetramérico ( <b>L5</b> ) (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz).	47
<b>Figura 29.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante tetramérico ( <b>L6</b> ).	49
<b>Figura 30.</b> Espectro de massas do ligante tetramérico ( <b>L6</b> ). Obtido por ionização <i>electrospray</i> .	49
<b>Figura 31.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do ligante tetramérico ( <b>L6</b> ) (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 400 MHz).	50

<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do ligante tetramérico ( <b>L6</b> ) (DMSO- $d_6$ , 100 MHz).	51
<b>Figura 33.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante trimérico ( <b>L7</b> ).	53
<b>Figura 34.</b> Espectro de massas do ligante trimérico ( <b>L7</b> ). Obtido por ionização <i>electrospray</i> .	53
<b>Figura 35.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do ligante trimérico ( <b>L7</b> ) ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)	54
<b>Figura 36.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do ligante trimérico ( <b>L7</b> ) ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)	55
<b>Figura 37.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante tetramérico ( <b>L8</b> ).	57
<b>Figura 38.</b> Espectro de massas do ligante tetramérico ( <b>L8</b> ). Obtido por ionização <i>electrospray</i> .	57
<b>Figura 39.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do ligante tetramérico ( <b>L8</b> ) ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)	58
<b>Figura 40.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do ligante tetramérico ( <b>L8</b> ) ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)	59
<b>Figura 41.</b> Espectro de massas do ligante trimérico impuro ( <b>L9</b> ). Obtido por ionização <i>electrospray</i> .	61
<b>Figura 42.</b> Esquema da síntese dos compostos de coordenação <b>C1</b> e <b>C2</b> a partir do ligante <b>L5</b> .	65

- Figura 43.** Estrutura do ligante **L5** com destaque no átomo de nitrogênio eletrodoador (N3). 70
- Figura 44.** Representação esquemática do método de cristalização por difusão lenta (Extraído de CUNHA, 2008). 73
- Figura 45.** Representação esquemática do método de cristalização por evaporação lenta (Extraído de CUNHA, 2008). 73
- Figura 46.** Monocristais de **C1** (a) e **C2** (b) obtidos por evaporação lenta em acetonitrila, fotografados em microscópio óptico com aumento de 400X (Barra de escala = 50  $\mu\text{m}$ ). 74
- Figura 47.** Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante **L5** (linha preta) e do composto de coordenação **C1** (linha azul). 75
- Figura 48.** Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante **L5** (linha preta) e do composto de coordenação **C2** (linha azul). 76
- Figura 49.** Termograma do composto  $[\text{Cu}(\text{L5})][\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$  (**C1**). TG (linha verde); DTA (linha azul). 78
- Figura 50.** Termograma do composto  $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$  (**C2**). TG (linha verde); DTA (linha azul). 79
- Figura 51.** (a) Tetra[O-((1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)] pentaeritritol (**L5**). (b) Unidade assimétrica de  $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$  (**C2**). (c) Unidade assimétrica de  $[\text{Cu}(\text{L5})][\text{Cu}(\eta^1\text{-NO}_3)_4]$  (**C1**). 80
- Figura 52.** Estruturas moleculares de **C1** (a) e **C2** (b), obtidas por meio da difração de raios X de monocristal. 82

- Figura 53.** Empacotamento molecular de  $[\text{Cu}(\text{L5})][\text{Cu}(\eta^1\text{-NO}_3)_4]$  (**C1**) visto ao longo do eixo cristalográfico *c* (**a**) e visto ao longo do eixo cristalográfico *b* (**b**). 83
- Figura 54.** Empacotamento molecular de  $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$  (**C2**) visto ao longo do eixo cristalográfico *b* (**a**) e ao longo do eixo cristalográfico *a* (**b**). 84
- Figura 55.** Distâncias Cu-Cu dos átomos presente na cadeia catiônica e seu correspondente na unidade aniônica  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ . 85
- Figura 56.** Distâncias Cu-Cu intracadeia e intercadeia de **C1** ao longo do eixo *a*. 86
- Figura 57.** Distâncias Cu-Cu intracadeia e intercadeia de **C2** ao longo do eixo *c*. 87
- Figura 58.** Representação esquemática de um material diamagnético submetido a um campo magnético *H* (Extraído de SIMÕES, 2014). 88
- Figura 59.** Representação esquemática de um material paramagnético submetido a um campo magnético *H* (Extraído SIMÕES, 2014). 89
- Figura 60.** Representação esquemática do acoplamento de spins de acordo com as interações ferromagnética (**a**), antiferromagnética (**b**) e ferrimagnética (**c**). 89
- Figura 61.** Variação de  $\chi_{\text{M}}T$  em função da temperatura de acordo com a constante de acoplamento (*J*) (Extraído de PIM, 2013). 92

**Figura 62.** Variação do produto  $\chi_M T$  em função da temperatura de materiais com comportamento ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético (Extraído de SOUZA, 2006). 93

**Figura 63.** Variação da magnetização (M) em função do campo magnético (H) para o composto **C1**, em uma temperatura de 5 K. 94

**Figura 64.** Variação da magnetização (M) em função do campo magnético (H) para o composto **C2**, em uma temperatura de 5 K. 95

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1.</b> Exemplos de solventes e seus valores de $\tan \delta$ (Adaptado de RIBEIRO-VIANA, 2012a).	43
<b>Tabela 2.</b> Solubilidade de <b>L5</b> e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente.	66
<b>Tabela 3.</b> Valores do Número Doador de Gutmann de alguns solventes (Adaptado de GUTMANN, 1976)	67
<b>Tabela 4.</b> Tentativas de obtenção de compostos de coordenação com o ligante <b>L5</b> .	69
<b>Tabela 5.</b> Resumo dos dados de cristalografia para os compostos <b>C1</b> e <b>C2</b> .	81

# SUMÁRIO

**Resumo**

**Abstract**

**Lista de abreviaturas, siglas e símbolos**

**Lista de figuras**

**Lista de tabelas**

<b>1. Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2. Técnicas Experimentais</b>	<b>14</b>
2.1. Métodos gerais	14
2.2. Reagentes e solventes	14
2.3. Técnicas de caracterização	14
2.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	14
2.3.2. Espectrometria de Massas	15
2.3.3. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	15
2.3.4. Determinação da faixa de fusão	15
2.3.5. Fluorescência de raios X por reflectância total	15
2.3.6. Análise térmica	15
2.3.7. Difração de raios X de monocristal	15
2.3.8. Medidas magnéticas	16

<b>3. Síntese dos ligantes</b>	18
<b>3.1. Parte Experimental</b>	18
<b>3.1.1. Síntese do 1,3,5-trietil-2,4,6-(2-propiniloximetil)benzeno (L1)</b>	18
<b>3.1.2. Síntese do tetrakis(2-propiniloximetil)metano (L2)</b>	19
<b>3.1.3. Síntese da benzilazida (L3)</b>	20
<b>3.1.4. Síntese do ácido 4-(azidometil) benzóico (L4)</b>	21
<b>3.1.5. Síntese do ligante tetramérico (L5)</b>	22
<b>3.1.6. Síntese do ligante tetramérico (L6)</b>	23
<b>3.1.7. Síntese do ligante trimérico (L7)</b>	25
<b>3.1.8. Síntese do ligante tetramérico (L8)</b>	27
<b>3.1.9. Tentativa de síntese do ligante trimérico (L9)</b>	28
<b>3.2. Resultados e discussão</b>	29
<b>3.2.1. Síntese do 1,3,5-trietil-2,4,6-(2-propiniloximetil)benzeno (L1)</b>	29
<b>3.2.2. Síntese do tetrakis(2-propiniloximetil)metano (L2)</b>	31
<b>3.2.3. Síntese da benzilazida (L3)</b>	34
<b>3.2.4. Síntese do ácido 4-(azidometil)benzóico (L4)</b>	34
<b>3.2.5. Síntese do ligante tetramérico (L5)</b>	45
<b>3.2.6. Síntese do ligante tetramérico (L6)</b>	48
<b>3.2.7. Síntese do ligante trimérico (L7)</b>	52
<b>3.2.8. Síntese do ligante tetramérico (L8)</b>	56
<b>3.2.9. Tentativa de síntese do ligante trimérico (L9)</b>	60

<b>4. Síntese dos compostos de coordenação</b>	63
<b>4.1. Parte Experimental</b>	63
<b>4.1.1. Síntese do complexo [Cu(L5)][Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (C1)</b>	63
<b>4.1.2. Síntese do complexo [Cu(L5)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (C2)</b>	64
<b>4.2. Resultados e discussão</b>	65
<b>4.2.1. Compostos de coordenação C1 e C2</b>	65
<b>4.2.2. Técnicas de cristalização</b>	72
<b>4.2.3. Caracterização dos compostos de coordenação C1 e C2</b>	74
<b>4.2.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho</b>	74
<b>4.2.3.2. Fluorescência de raios X por reflectância total</b>	76
<b>4.2.3.3. Análise térmica (TG e DTA)</b>	77
<b>4.2.3.4. Difração de raios X de monocristal</b>	80
<b>4.2.3.5. Propriedades Magnéticas</b>	87
<b>5. Conclusões</b>	97
<b>6. Referências bibliográficas</b>	100

**Anexo**

Capítulo 1

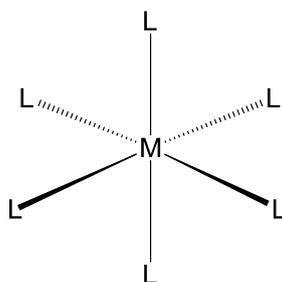
Introdução



## 1. Introdução

Desde o século XIX, a obtenção e o estudo dos compostos de coordenação têm sido um grande desafio para os químicos inorgânicos. Essa classe de compostos merece destaque pela grande importância nas áreas da química relacionadas a pesquisas de desenvolvimento de fármacos, aplicação tecnológica e meio ambiente (BARROS, 1992; HUHEEY et al, 1993). Assim, a síntese de compostos de coordenação, visando o desenvolvimento de novos materiais para diversas aplicações, é de suma importância para a química de coordenação.

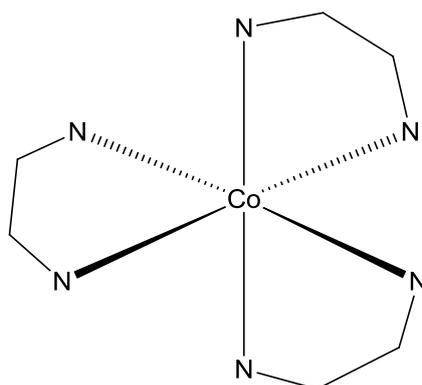
Um composto de coordenação apresenta uma espécie central que pode ser um íon ou um átomo neutro (geralmente de um metal), ligada a íons ou moléculas neutras (ligantes) (Figura 1). A formação de compostos de coordenação pode ser considerada como uma reação ácido-base de Lewis, onde a espécie receptora de pares de elétrons é o íon metálico (ácido de Lewis) e a espécie doadora é o ligante (base de Lewis). Esses compostos podem ser obtidos com metais de transição, pois estes possuem orbitais *d* parcialmente preenchidos na camada de valência, que por sua vez, podem acomodar pares de elétrons doados pelos ligantes (BARROS, 1992; FARIAS, 2009).



**Figura 1.** Representação de um composto de coordenação octaédrico  $ML_6$ .

A existência de, pelo menos, um átomo com elétrons livres disponíveis para se ligar à espécie central (íon metálico) é um requisito fundamental para que uma espécie química seja considerada como um ligante. A formação da ligação coordenada pode ser realizada por apenas um átomo do ligante (ligante monodentado), ou por meio de dois ou mais átomos do ligante (ligante polidentado). O número de ligações formadas depende, sobretudo, do número

de orbitais vazios do metal com energia adequada. Quando um complexo é formado por um ligante polidentado, envolvendo o átomo central e os átomos eletrodoadores do ligante, é obtida uma estrutura cíclica, denominada quelato (Figura 2). O efeito quelato leva à formação de compostos mais estáveis em comparação a complexos semelhantes formados por ligantes monodentados (FARIAS, 2009).



**Figura 2.** Estrutura do complexo  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  formado por três anéis quelatos provenientes do ligante etilenodiamina (en).

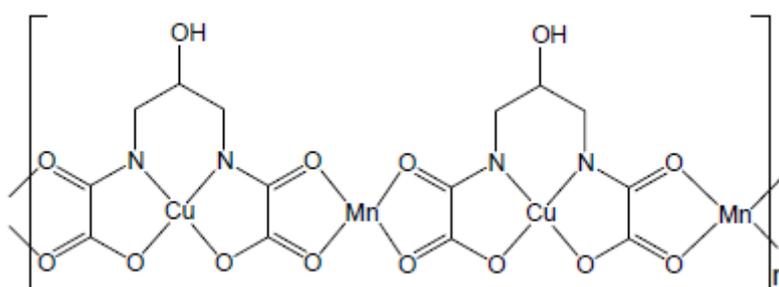
As propriedades magnéticas dos compostos de coordenação polinucleares são estudadas com o objetivo de avaliar a magnitude das interações entre as espécies metálicas, que podem ocorrer através dos ligantes constituintes desses compostos ou por meio de interações dipolares magnéticas (FARIAS, 2009).

Essas propriedades estão associadas aos momentos magnéticos (*spins*), os quais podem ser atribuídos aos elétrons desemparelhados do metal (PEY et al, 1986; STUMPF et al, 1993).

Os materiais magnéticos exibem um comportamento paramagnético (distribuição aleatória de *spins*) em temperaturas elevadas. Assim, à medida que a temperatura decresce, há um alinhamento gradual dos spins até uma determinada temperatura, denominada temperatura crítica. Nessa temperatura ocorre uma transição do estado paramagnético para um estado magneticamente ordenado. No caso de um ordenamento ferromagnético, a temperatura crítica é denominada temperatura de Curie ( $T_C$ ); e no caso de um

ordenamento antiferromagnético, a temperatura crítica é denominada temperatura de Néel ( $T_N$ ) (KAHN, 1993). Desse modo, magnetos moleculares são compostos constituídos por dois ou mais íons de metais de transição que interagem magneticamente através de um ligante diamagnético, os quais apresentam magnetização espontânea abaixo da temperatura crítica (KAHN, 1993). Nesses compostos, os íons metálicos são as espécies portadoras de *spin* e os ligantes orgânicos diamagnéticos, utilizados para se coordenarem a estes íons, são escolhidos em função de propriedades adequadas de acordo com sua aplicação (STUMPF et al, 1993; GUEDES et al, 2010).

A síntese de um dos primeiros magnetos moleculares (Figura 3), descrita por Pey e colaboradores em 1986, inaugurou uma nova área de pesquisa, o magnetismo molecular (PEY et al, 1986). Essa área, essencialmente multidisciplinar, pode ser considerada como uma evolução da antiga disciplina magnetoquímica (SHARPLES; COLLISON, 2013; CORONADO; DUNBAR, 2009)



**Figura 3.** Estrutura polimérica unidimensional de um dos primeiros magnetos moleculares, o composto  $MnCu(pbaOH)(H_2O)_3$  (Extraído de SOUZA, 2006).

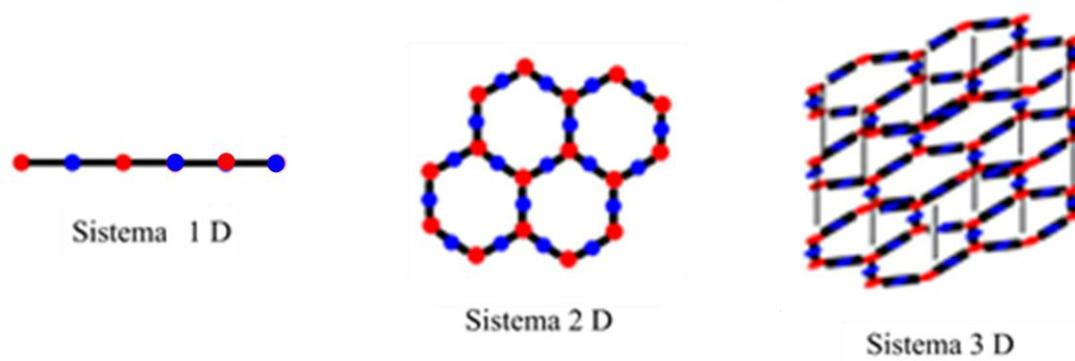
A multidisciplinaridade do magnetismo molecular envolve, principalmente, a síntese química. Assim, são empregadas estratégias de síntese de compostos de coordenação, *via* química supramolecular, a partir de vários tipos de íons metálicos e ligantes orgânicos. As variações na estrutura química desses compostos podem possibilitar a obtenção de sistemas moleculares que apresentam propriedades magnéticas. Além disso, a química teórica é de suma importância, pois faz-se necessário o uso de simulação de dados

experimentais como estratégia para o entendimento dos mecanismos de fenômenos magnéticos (KAHN, 1993).

Inicialmente, o principal objetivo dos estudos sobre magnetismo molecular foi o desenvolvimento e a obtenção de materiais que apresentassem uma  $T_c$  elevada, visando potencializar aplicações tecnológicas e criar novos modelos que proporcionassem uma melhor compreensão dos comportamentos magnéticos desses materiais. Atualmente, o grande desafio dessa área é a busca por compostos magnéticos moleculares que possam apresentar sinergia entre propriedades magnéticas, condutoras e ópticas (GUEDES et al, 2010; CORONADO; GATTESCHI, 2006; BENCINI, 2008; ROBERTSON et al, 2008).

Os magnetos moleculares apresentam várias propriedades que não são encontradas em magnetos convencionais, como, por exemplo, baixa densidade, flexibilidade mecânica, solubilidade, biocompatibilidade e transparência em várias regiões espectrais (MILLER; EPSTEIN, 1991; CROAT; HERBST, 1998; MILLER; EPSTEIN, 2000). Estes materiais podem apresentar aplicações tecnológicas como: sensores magnéticos, dispositivos para obtenção de imagens por ressonância magnética nuclear, sistemas de microondas, sistemas de armazenamento de dados, discos magnéticos, dentre outros (MILLER, 2000).

Utilizando técnicas padrão da química de coordenação, pesquisadores dessa área têm buscado, de forma sistemática, unidades moleculares que possibilitem a obtenção de novos magnetos moleculares (JANA et al, 2009; GUEDES et al, 2010; VILELA et al, 2012; MARINHO et al, 2013; SHARPLES; COLLISON, 2013). Essas unidades podem coordenar-se a íons metálicos, proporcionando a formação de sistemas zerodimensionais (0D) (*clusters*), unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) (Figura 4).



**Figura 4.** Representação de estruturas unidimensional (Sistema 1D), bidimensional (Sistema 2D) e tridimensional (Sistema 3D).

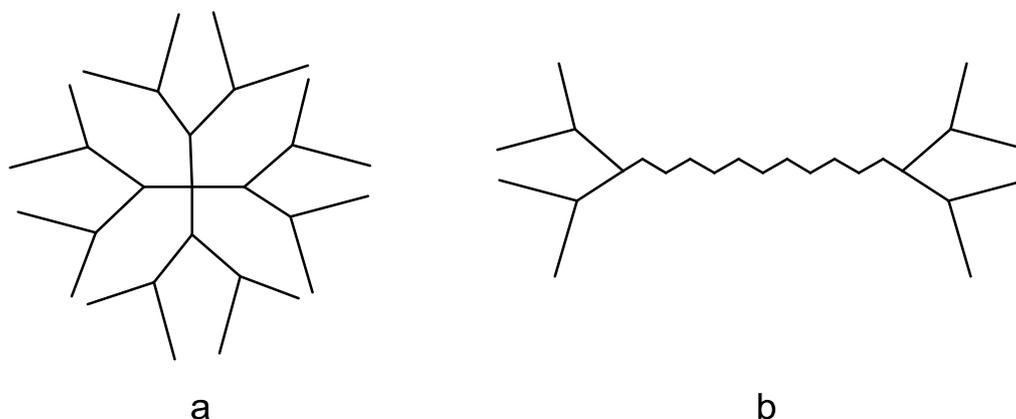
Essas unidades moleculares, quando possuem mais de um sítio de coordenação, favorecem a propagação das interações magnéticas inter e intramoleculares. Por esse motivo, é desejável que os ligantes mantenham distâncias mais curtas entre as espécies portadoras de momento magnético, uma vez que a intensidade da interação diminui com a distância. Além disso, grupos funcionais com átomos que possuam par de elétrons não ligantes ou sistema  $\pi$  podem contribuir para a formação de complexos mais estáveis e possibilitar interações intermoleculares que resultem em um comportamento magnético (BLAKE et al, 1999; MARIN et al, 2008).

Uma estratégia mais recente que pode ser usada para a obtenção de sistemas magnéticos é a utilização de ligantes dendriméricos contendo vários sítios de coordenação (HUANG et al, 2014).

A síntese de ligantes dendriméricos está relacionada com a multipresentação de espécies coordenantes. E mesmo que ainda rara, sua utilização tem se mostrado muito eficiente na obtenção de ligantes de complexos (WANG et al, 2013).

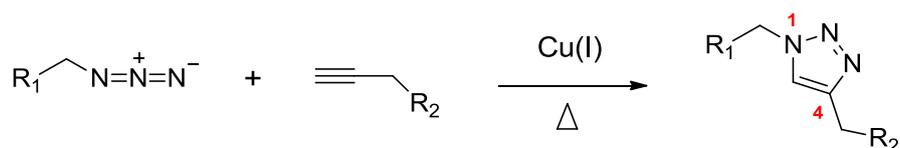
Os dendrímeros consistem tipicamente de um núcleo a partir do qual se estendem ramificações num espaço tridimensional (NEWKOME; LIN, 1991; TOMALIA, 2005). Essas moléculas podem conter um espaçador, uma estrutura do dendrímero que torna as ramificações mais distantes do núcleo. A forma dos dendrímeros é controlada pela constituição química do espaçador e a geometria do núcleo (Figura 5) (ROY et al, 1999; FURUIKE et al, 2005).

Núcleos tetraédricos tendem a formar dendrímeros esféricos, enquanto núcleos lineares (com espaçador) tendem a formar dendrímeros em forma de bastão (TOMALIA, 2005).



**Figura 5.** Diferentes estruturas de dendrímeros de acordo com a geometria do núcleo. Núcleo tetraédrico (a) e núcleo linear com espaçador (b).

Para obtenção de ligantes dendriméricos, pode ser utilizada a reação de cicloadição alquino-azida catalisada por cobre(I) (CuAAC), um exemplo clássico de reações de *Click Chemistry*. Essa reação é baseada na cicloadição 1,3-dipolar entre um alquino terminal e uma azida orgânica, catalisada por Cu(I), com formação regioespecífica de anéis 1,2,3-triazólicos 1,4-dissubstituídos (Figura 6) (KOLB et al, 2001; FREITAS et al, 2011).



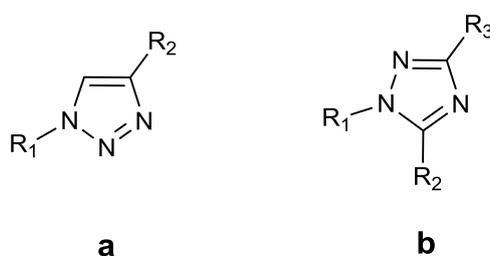
**Figura 6.** Reação de cicloadição alquino-azida com formação regioespecífica de 1,2,3-triazol 1,4-dissubstituído.

O conceito de reações de *Click Chemistry* foi proposto por Sharpless e colaboradores em 2001 e se refere às mudanças químicas simples, eficientes e versáteis que conduzem a um único produto (KOLB et al, 2001). Ainda que as reações de cicloadição, as substituições nucleofílicas e as reações de adição à ligação dupla carbono-carbono possam ser chamadas de reações de *Click Chemistry*, a cicloadição alquino-azida catalisada por cobre(I) (CuAAC) tem

sido a mais promissora para a obtenção de anéis do tipo 1,2,3-triazol (RIBEIRO-VIANA et al, 2012b; ORSINI et al, 2012).

Na ausência de um metal de transição como catalisador, as reações de cicloadição de Huisgen de uma azida com alquinos terminais, em muitos casos, apresentam baixos rendimentos (AMBLARD et al, 2009). Entretanto, Tornøe e colaboradores reportaram que o uso de quantidades catalíticas de cobre(I), capaz de se ligar a alquinos terminais, conduz a uma cicloadição rápida mesmo à temperatura ambiente (TORNØE et al, 2002). Pouco depois, Wang e colaboradores demonstraram que CuAAC ocorre em solventes polares como álcool etílico ou água (WANG et al, 2003). Desde então, a adoção de reações CuAAC tem crescido em várias áreas da química, sendo grande sua contribuição na química de compostos de coordenação (GOYARD et al, 2012; BIET et al, 2012).

Triazóis são heterociclos aromáticos de cinco membros contendo três átomos de nitrogênio (AROMI et al, 2011). Heterociclos triazólicos podem ser do tipo 1,2,4-triazol, que existe como produto natural e sintético; e do tipo 1,2,3-triazol, que é de origem puramente sintética (Figura 7) (WITKOWSKI; ROBINS, 1970; IMAMURA et al, 1985; BATTAGLIA; MOODY, 2010; LI et al, 2011).

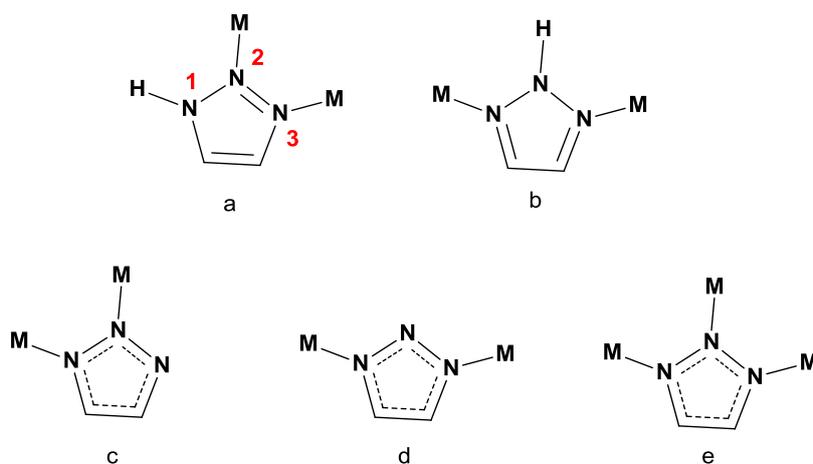


**Figura 7.** Estrutura geral do 1,2,3-triazol (a) e do 1,2,4-triazol (b).

Embora o primeiro composto do tipo 1,2,3-triazol tenha sido sintetizado no final do século XIX (WERNER; STIASNY, 1899), somente em 1976, foi caracterizado, via cristalografia, o primeiro composto de coordenação tendo como ligante um derivado triazólico. Esse composto foi obtido pela complexação de íons Ni<sup>2+</sup> com unidades de benzotriazol (MEUNIER-PIRET et al, 1976).

Atualmente, o crescimento de trabalhos reportados, apresentando compostos de coordenação baseados em triazóis, tem demonstrado o grande interesse de pesquisadores pelas notáveis propriedades que esses compostos podem exibir (AROMI et al, 2011). Anéis triazólicos podem atuar como ligantes em reações de complexação devido à capacidade eletrodadora dos átomos de nitrogênio constituintes do anel. Essa característica os torna uma importante ferramenta na síntese de compostos de coordenação (GOWER; CROWLEY, 2010; AROMI et al, 2011).

Os anéis do tipo 1,2,3-triazol podem se ligar a íons metálicos de cinco modos diferentes de coordenação N-M ( $\mu$ ) (Figura 8). Na forma protonada, pode haver dois tipos de coordenação  $\mu^{2,3}$  e  $\mu^{1,3}$  (Figura 8.a e 8.b). Na forma desprotonada, outras três formas de coordenação são possíveis  $\mu^{1,2}$ ,  $\mu^{1,3}$  e  $\mu^{1,2,3}$  (Figura 8.c, 8.d e 8.e) (AROMI et al, 2011). É possível também ocorrer coordenação mononuclear tanto no anel triazólico protonado quanto no desprotonado.



**Figura 8.** Modos de coordenação ( $\mu$ ) de anéis do tipo 1,2,3-triazol. Forma protonada a ( $\mu^{2,3}$ ), b ( $\mu^{1,3}$ ) e forma desprotonada c ( $\mu^{1,2}$ ), d ( $\mu^{1,3}$ ), e ( $\mu^{1,2,3}$ ).

O desenvolvimento de compostos de coordenação, derivados de ligantes do tipo 1,2,3-triazol, inaugurou uma nova área de síntese inorgânica, devido às várias possibilidades de aplicação desses compostos. Aliado a isso, as reações de CuAAC fornecem uma grande variedade de compostos do tipo 1,2,3-triazol que podem ser utilizados como ligantes para a obtenção de compostos de coordenação, o que permite a obtenção de uma gama de ligantes com

diferentes substituintes nos átomos de nitrogênio (N-1) e de carbono (C-4) do anel triazólico. Isso permite um ajuste fino de efeitos estéricos e eletrônicos no ligante, influenciando na disponibilidade do par de elétrons não ligantes a ser doado ao átomo do metal e, por consequência, na formação do complexo (HUANG et al, 2014; SCHWEINFURTH et al, 2013; GUHA et al, 2012).

Dentre as aplicações dos complexos baseados em anéis do tipo 1,2,3-triazol, destacam-se: desenvolvimento de quimiossensores, síntese de magnetos moleculares, estudos eletroquímicos e fotoquímicos, química supramolecular e catálise.

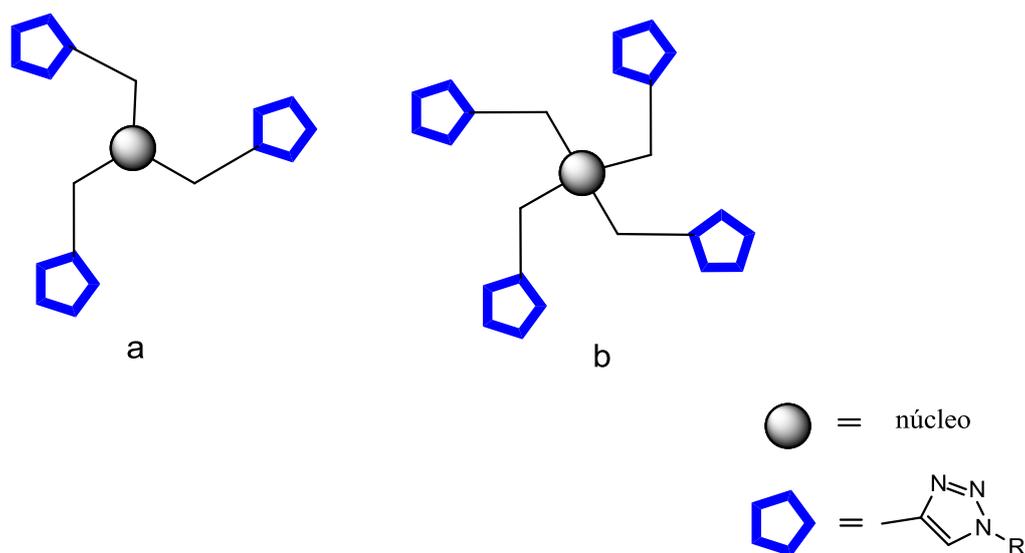
Desde o começo dos anos 2000 complexos contendo anéis 1,2,3-triazólicos têm sido utilizados como quimiossensores por apresentarem estruturas capazes de interagir em ambiente biológico (LAU et al, 2011). Outros pesquisadores sintetizaram derivados triazólicos em calixarenos e os coordenaram com íons de Cu(I), Cu(II) e Zn(II), para estudo de prova de conceito função enzimática para (Zn,Cu)-superóxido desmutase para entender a translocação desses íons metálicos na enzima. (COLASSON et al, 2010).

Schweinfurth e colaboradores sintetizaram os primeiros complexos de ferro(II), cobalto(II) e níquel(II) com o ligante trimérico contendo anéis triazólicos de [(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil]-amina (TBTA) e estudaram suas propriedades magnéticas (SCHWEINFURTH et al, 2012 (a) e (b); SCHWEINFURTH et al, 2013).

O grupo de Hua tem trabalhado com o desenvolvimento de complexos de Rh(I) e Ir(I) contendo ligantes do tipo 1,2,3-triazol para serem utilizados como catalisadores em reações intramoleculares de hidroaminação (HUA et al, 2012). Também já foram descritos complexos de Fe(II), Co(II) e Ni(II), contendo esse tipo de ligante, utilizados como catalisadores em reações de polimerização (SCHWEINFURTH et al, 2012).

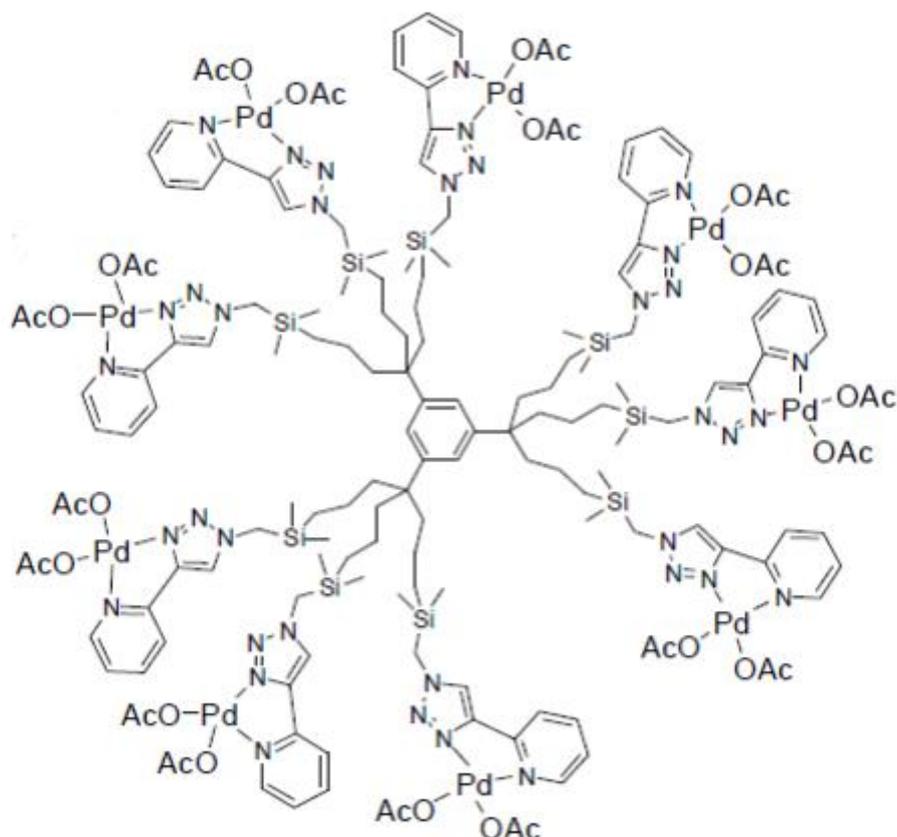
Brown e colaboradores têm desenvolvido complexos de rutênio e estudado suas propriedades fotoquímicas (BROWN et al, 2012). Complexos desse metal e de irídio(III) também têm sido empregados em estudos eletroquímicos (YANG et al, 2011; SWANICK et al, 2012).

Os derivados 1,2,3-triazóis, tri e tetraméricos, podem apresentar maior eficiência na formação de complexos metálicos devido à apresentação multimérica de unidades heterocíclicas, variando-se a estrutura do núcleo, por exemplo, dendrímeros centrados em carbono, nitrogênio, anel aromático ou carboidrato (Figura 9). Esse tipo de ligante pode ser preparado de maneira eficiente por meio de reações de *Click Chemistry* (RIBEIRO-VIANA, 2012a).



**Figura 9.** Estrutura geral de um trímero (a) e um tetrâmero (b) derivados de 1,2,3-triazol.

Ligantes triazólicos dendrímeros apresentam, como característica principal, múltiplos sítios de coordenação (anéis 1,2,3-triazol). A presença desses sítios pode favorecer a reação de complexação com metais de transição por meio da doação dos pares de elétrons livres dos átomos de nitrogênio do anel triazólico (Figura 10), o que torna esses compostos bons candidatos à obtenção de magnetos moleculares.



**Figura 10.** Estrutura de um composto de coordenação formado pela complexação entre íons  $\text{Pd}^{2+}$  e um ligante dendrímero contendo anéis triazólicos (Extraído de WANG et al, 2013).

A coordenação entre o átomo de nitrogênio eletrodoador do anel triazólico com íons  $\text{Cu}^{2+}$  pode ocorrer de maneira multimérica, levando à obtenção de compostos de coordenação que podem exibir propriedades magnéticas. Assim, nesse trabalho, foram sintetizados cinco ligantes multiméricos inéditos baseados em anéis do tipo 1,2,3-triazol. Esses foram utilizados para a obtenção de dois novos complexos paramagnéticos de  $\text{Cu(II)}$ .

# Capítulo 2

## Técnicas Experimentais



## 2. Técnicas Experimentais

### 2.1. Métodos gerais

Para a cromatografia em coluna de sílica (CCS) utilizou-se sílica gel 60 (0,063-0,200 mm) (Merck). Para a cromatografia em camada delgada (CCD) foram utilizadas placas de sílica gel, com indicador de fluorescência (Fluka). Para a cromatografia de exclusão por tamanho foram utilizadas colunas de Sephadex LH20 (Pharmacia, Suécia) e Sephadex G15 (Aldrich). A composição do eluente empregado é detalhada em cada caso. Para a filtração dos cristais, sob centrifugação (centrifuga Excelsa II 206 BL FANEM), foram utilizados tubos Ultrafree-MC 0,1  $\mu\text{m}$  (Millipore). Os cristais foram medidos e fotografados ao microscópio óptico Olympus BX40 do Departamento de Botânica do Instituto de Ciências Biológicas da UFMG. As reações de cicloadição (CuAAC) foram realizadas em um aparelho de microondas Biotage Initiator Eight do IIQ-CSIC.

### 2.2. Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes foram obtidos de amostras comerciais (Sigma-Aldrich) e utilizados sem purificação prévia. Para a detecção dos produtos foram utilizados os seguintes reveladores: solução etanólica de anisaldeído (25 mL de anisaldeído, 25 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 1,0 mL de ácido acético e 450 mL de etanol), solução alcalina de permanganato de potássio (1,5 g de  $\text{KMnO}_4$ , 10 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 1,25 mL de NaOH a 10% e 200 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ) e solução aquosa de mostain (21 g de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1,0 g de  $\text{CeSO}_4$ , 30 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 470 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 2.3. Técnicas de caracterização

#### 2.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-300 do *Instituto de Investigaciones Químicas do Consejo Superior de Investigaciones Científicas (IIQ-CSIC)*, Sevilha, Espanha ou em um espectrômetro Bruker DRX-400 do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

### 2.3.2. Espectrometria de Massas

Os espectros de massas foram obtidos, por ionização *eletronspray*, em um espectrômetro Esquire 6000 Bruker Daltonics (ESI-MS) do IIQ-CSIC.

### 2.3.3. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros na região do Infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Varian 640 FT-IR, com dispositivo ATR (*Attenuated Total Reflectance*) do Laboratório Multiusuário da Escola de Farmácia da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

### 2.3.4. Determinação da faixa de fusão

As faixas de fusão foram determinadas em um aparelho Logen Scientific LS-III do Departamento de Química da UFOP.

### 2.3.5. Fluorescência de raios X por reflectância total

As análises do teor de Cu(II) foram realizadas em um aparelho S2 PICOFOX Bruker do Departamento de Química da UFOP. As amostras foram solubilizadas em DMSO e diluídas em uma solução contendo um padrão interno de Y, Ga e Sc.

### 2.3.6. Análise térmica

Os dados de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidos simultaneamente em uma termobalança SDT Q600 TA Instruments do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram pesadas em cadinho de alumina e aquecidas de 25 a 1000 °C em uma razão de aquecimento de 10 °C/min. sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> com vazão aproximada de 50 mL/min. Os dados obtidos foram analisados no programa TA Instrumets Universal Analysis 2000.

### 2.3.7. Difração de raios X de monocristal

As estruturas cristalinas foram determinadas em um difratômetro Bruker Nonius X8 APEX-II CCD do IIQ-CSIC. Os cristais de tamanho adequado foram revestidos com perfluoropoliéter seco, dispostos em fibra de vidro e fixados em um fluxo de nitrogênio líquido (T = 213 K) para a cabeça do goniômetro. As coletas de dados foram realizadas em um difratômetro, utilizando radiação

monocromática  $\lambda$  (MoK $\alpha$ ) = 0,71073 Å. As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando os programas SIR-2002 e SHELXTL-6.12, respectivamente. As figuras das estruturas cristalinas foram feitas utilizando o programa Mercury 3.3.

### **2.3.8. Medidas magnéticas**

As medidas magnéticas foram realizadas em um magnetômetro Cryogenic S600, equipado com um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) do Laboratório de Baixas Temperaturas (LBT) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

# Capítulo 3

## Síntese dos Ligantes

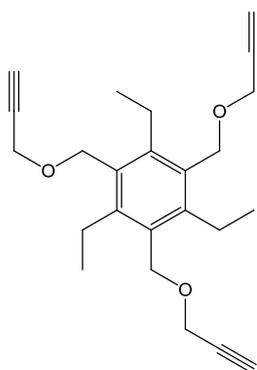


### 3. Síntese dos Ligantes

Nesse capítulo estão descritas a síntese e caracterização dos ligantes triméricos **L7** e **L9**, e tetraméricos **L5**, **L6** e **L8**, obtidos por reações de cicloadição alquino-azida, catalisada por cobre I (CuAAC).

#### 3.1. Parte Experimental

##### 3.1.1. Síntese do 1,3,5-trietil-2,4,6-(2-propiniloximetil)benzeno (L1) (RIBEIRO-VIANA, 2012a)



**Fórmula Molecular:** C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>

**Massa Molar:** 366 g/mol

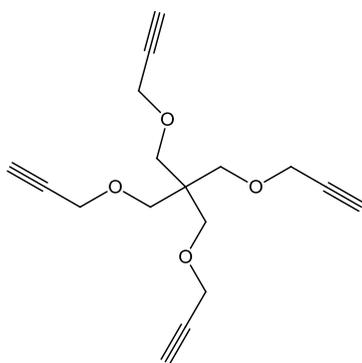
Em um balão de 100 mL foram adicionados 40 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) anidra e 400 mg (16,67 mmol) de hidreto de sódio 60%, sendo a suspensão mantida em banho de gelo. Em seguida foram adicionados 0,51 mg (520 µL; 0,0091 mmol) de álcool propargílico. A reação foi mantida sob agitação magnética a 0°C por 30 minutos. Foi adicionado 1,0 g (2,27 mmol) de 1,3,5-tribromometil-2,4,6-trietilbenzeno. Após 10 minutos, a temperatura da mistura reacional foi elevada até a temperatura ambiente. A mistura reacional foi vertida em funil de decantação para a extração com éter dietílico (3 x 50 mL). As fases orgânicas reunidas foram lavadas com solução saturada de cloreto de sódio (3 x 50 mL). Em seguida, foi adicionado sulfato de magnésio à fase orgânica. O conteúdo foi filtrado e o solvente foi evaporado em evaporador rotatório.

Para a purificação do produto da reação, foi realizada a cromatografia em coluna de sílica, a partir de uma coluna de 3,0 cm de diâmetro e 20 cm de sílica gel. As frações obtidas da coluna foram analisadas por cromatografia em

camada delgada (CCD), eluídas em hexano:acetato de etila (9:1), utilizando-se solução de permanganato de potássio como revelador. Foram obtidos 268 mg do núcleo trialquino (**L1**), na forma de um sólido amarelo, com um rendimento de 32%.

**ESI-MS calc. para  $C_{24}H_{30}O_3$  (m/z): 366; encontrado: 389,3 [M+Na]<sup>+</sup>**

### 3.1.2. Síntese do tetrakis(2-propiniloximetil)metano (**L2**) (RIBEIRO-VIANA, 2012a)



**Fórmula Molecular:**  $C_{17}H_{20}O_4$

**Massa Molar:** 288 g/mol

Em um balão de 100 mL foram adicionados 1,087 g (7,35 mmol) de pentaeritritol e 50 mL de DMF anidra, sob atmosfera de argônio e em banho de gelo. Foram adicionados 1,787 g (44,10 mmol) de hidreto de sódio 60% em pequenas porções, mantendo-se a reação sob agitação magnética por 30 minutos. Em seguida, foram adicionados 3,67 mL (41,16 mmol) de brometo de propargila, gota a gota, em banho de gelo. Depois de 10 minutos, a temperatura da mistura reacional foi elevada à temperatura ambiente, sendo mantida por 24 horas. Foram adicionados 100 mL de água destilada à mistura reacional. Em seguida, o conteúdo do balão foi vertido em um funil de decantação para a extração com éter dietílico (3 x 50 mL). As fases orgânicas reunidas foram lavadas com solução saturada de cloreto de sódio (3 x 50 mL). Em seguida, foi adicionado sulfato de magnésio à fase orgânica. O conteúdo foi filtrado e o solvente foi evaporado em evaporador rotatório.

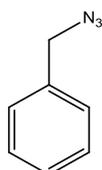
Para a purificação do produto da reação, foi realizada a cromatografia em coluna de sílica, a partir de uma coluna de 3,0 cm de diâmetro e 15 cm de sílica gel. As frações obtidas da coluna foram analisadas por CCD, eluídas em

hexano:acetato de etila (7:3), utilizando-se solução de permanganato de potássio como revelador. Foram obtidos 1454 mg do núcleo tetralquino (**L2**), na forma de um sólido amarelo ceroso, com um rendimento de 63%

**IV-FT**( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3278(m) (C-H<sub>alquino</sub>), 2920(f) e 2888(f) (C-H<sub>alifático</sub>), 2117(f) (C≡C), 1471(f) e 1437(f) (C-H<sub>alifático</sub>), 1357(f) (C-H<sub>alquino</sub>), 1087(F) (C-O-C<sub>éter</sub>), 906(m) (C-O<sub>éter</sub>), 686(m) (C-H<sub>alquino</sub>)      Intensidades das bandas: F = forte, m = média e f = fraca

**ESI-MS calc. para C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (m/z): 288; encontrado: 311,1 [M+Na]<sup>+</sup>**

### 3.1.3. Síntese da benzilazida (**L3**)

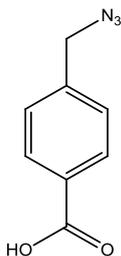


**Fórmula Molecular:** C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>

**Massa Molar:** 133 g/mol

Em um balão de 100 mL foram adicionados 1,44 g (1,0 mL; 8,41 mmol) de brometo de benzila e 4,39 g (67,28 mmol) de azida de sódio (NaN<sub>3</sub>) em 40 mL de DMF. A reação foi mantida a 60 °C sob agitação magnética por 24 horas. O término da reação foi verificado por CCD, eluída em hexano:acetato de etila (9:1), utilizando-se solução de anisaldeído como revelador. Em seguida, o conteúdo do balão foi vertido em um funil de decantação para a elaboração com éter dietílico (3 x 50 mL). A fase orgânica foi lavada com solução saturada de cloreto de sódio (2 x 30 mL). Em seguida, foi adicionado sulfato de magnésio à fase orgânica lavada, o conteúdo foi filtrado e o solvente foi evaporado em evaporador rotatório. Foram obtidos 859 mg de benzilazida (**L3**) com um rendimento de 77%.

### 3.1.4. Síntese do ácido 4-(azidometil) benzóico (L4)



**Fórmula Molecular:** C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>

**Massa Molar:** 177 g/mol

Em um balão de 50 mL foram adicionados 167 mg (2,57 mmol) de NaN<sub>3</sub> e 50 mL de DMSO. A mistura foi mantida a 25 °C sob agitação magnética por 24 horas. Ao balão de reação contendo a mistura, foram adicionados 500 mg (2,33 mmol) de ácido 4-(bromometil) benzóico. A reação foi mantida a 25 °C até o consumo total do material de partida, verificado por CCD, eluída em hexano:acetato de etila (7:3), utilizando-se solução de anisaldeído como revelador. Foram adicionados 10 mL de água destilada à mistura reacional. Em seguida, o conteúdo do balão foi vertido em um funil de decantação para a extração com acetato de etila (3 x 15 mL). A fase orgânica foi lavada com solução saturada de cloreto de sódio (1 x 15 mL). Em seguida, foi adicionado sulfato de sódio anidro à fase orgânica. O conteúdo foi filtrado e o solvente foi evaporado em evaporador rotatório. Foram obtidos 380 mg de ácido 4-(azidometil) benzóico (**L4**), na forma de um sólido branco, com um rendimento de 93%.

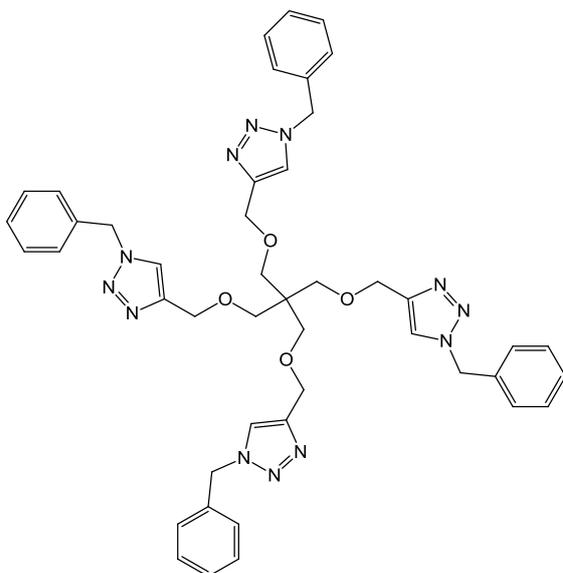
**Faixa de fusão:** 124-128 °C; **faixa de fusão (lit.):** 128-130 °C

**IV-FT (v/cm<sup>-1</sup>):** 3160-2430(f) (O-H<sub>ácido carboxílico</sub>), 2083(F) (N<sub>3</sub>), 1687(F) (C=O<sub>ácido carboxílico</sub>), 1610(f), 1580(f) e 1426(m) (anel aromático), 1320(F) e 1295(F) (C-O<sub>ácido carboxílico</sub>), 937(m) (O-H<sub>ácido carboxílico</sub>), 794(m) (anel aromático *para*-dissubstituído) Intensidades das bandas: F = forte, m = média e f = fraca

**RMN de <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz):** δ 4,46 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), δ 7,46 (d, J = 8,0 Hz, 2H, CH<sub>meta</sub>-aromático), δ 8,04 (d, J = 8,4 Hz, 2H, CH<sub>orto</sub>-aromático)

**RMN de <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz):** δ 55,2 (CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), δ 129,3 (CH<sub>meta</sub>-aromático), δ 131,3 (CH<sub>orto</sub>-aromático), δ 131,9 (CH<sub>2</sub>C<sub>ipso</sub>), δ 142,5 (C<sub>ipso</sub>COOH), δ 169,5 (COOH)

## 3.1.5. Síntese do ligante tetramérico (L5)



**Fórmula Molecular:** C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>N<sub>12</sub>

**Massa Molar:** 820 g/mol

Em um tubo de reação (2,0 - 5,0 mL) foram adicionados 317 mg (1,10 mmol) do núcleo tetralquino (**L2**), 1,83 mL de acetonitrila, 1,02 mL de água destilada e 642 mg (4,83 mmol) de benzilazida (**L3**). Em seguida, essa mistura foi homogeneizada em agitador vórtex. Em um tubo ependorff foram adicionados 30,40 mg (0,204 mmol) de brometo de cobre I (CuBr) dissolvidos em 1,02 mL de acetonitrila (solução **A**). Em outro tubo ependorff foram adicionados 131,56 mg (0,244 mmol) de tris[(1-benzil-1,2,3-triazol-4-il)metil]amina (TBTA) dissolvidos em 0,61 mL de diclorometano (solução **B**). A solução **A** foi vertida na solução **B**, e essa mistura foi vertida no tubo de reação contendo o núcleo tetralquino e benzilazida. Foi colocada uma barra magnética dentro do tubo de reação e, em seguida, a reação foi realizada em aparelho de microondas a 60°C por 20 minutos. O final da reação foi verificado por CCD. Foram adicionadas 3 pontas de espátula de resina quadrasil MP e, logo após, essa mistura foi filtrada a vácuo em funil de Buchner. A mistura de solventes foi evaporada em evaporador rotatório. O sólido obtido foi lavado com éter dietílico. Foram obtidos 817 mg do ligante tetramérico (**L5**), na forma de um sólido branco, com um rendimento de 91%.

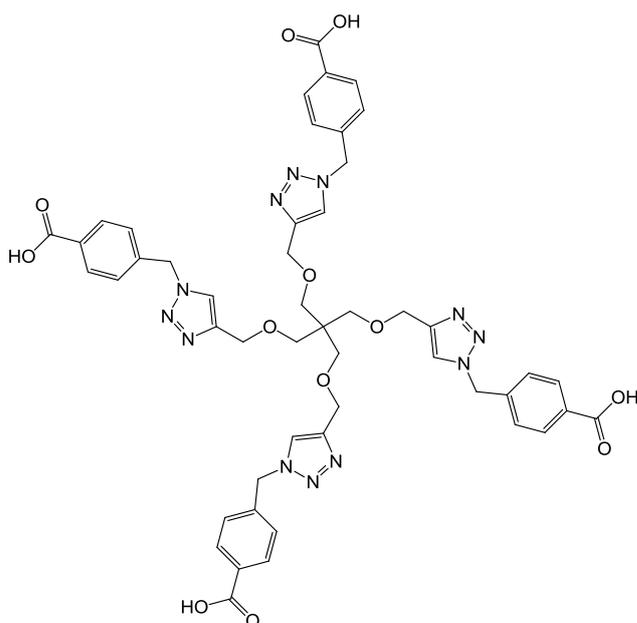
**Faixa de fusão:** 105-109 °C

**IV-FT ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ):** 3110(f) (C-H<sub>triazol</sub>), 3062(f) (C-H<sub>aromático</sub>), 2915(f) e 2871(f) (C-H<sub>alifático</sub>), 1497(f) e 1456(f) (anel aromático), 1326(f) (C-N<sub>triazol</sub>), 1125(m) (C-O-C<sub>éter</sub>), 1083(F) e 1050(m) (anel triazólico), 763(m) e 716(F) (anel aromático monossustituído) Intensidades das bandas: F = forte, m = média e f = fraca

**RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):**  $\delta$  3,40 (s, 8H, CCH<sub>2</sub>O),  $\delta$  4,50 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>C<sub>triazol</sub>),  $\delta$  5,52 (s, 8H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $\delta$  7,20-7,40 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $\delta$  7,55 (s, 4H, CH<sub>triazol</sub>)

**ESI-MS calc. para C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>N<sub>12</sub> (m/z):** 820; **encontrado:** 843,3 [M+Na]<sup>+</sup>

### 3.1.6. Síntese do ligante tetramérico (L6)



**Fórmula Molecular:** C<sub>49</sub>H<sub>48</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>

**Massa Molar:** 996 g/mol

Em um tubo de reação de 10 mL foram adicionados 289 mg (1,0 mmol) do núcleo tetralquino (**L2**), 500 mg (2,82 mmol) de ácido 4-(azidometil) benzóico (**L4**), 615 mg (3,10 mmol) de ascorbato de sódio e 94 mg (0,38 mmol) de sulfato de cobre II pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O). Em seguida, foram adicionados a essa mistura, 2,0 mL de água destilada e 2,0 mL de acetonitrila. Foi colocada uma barra magnética dentro do tubo de reação e, em seguida, a reação foi realizada em aparelho de microondas a 60 °C por 25 minutos. Foram

adicionadas 3 pontas de espátula de resina quadrasil MP e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 20 minutos. Em seguida, a resina foi filtrada e lavada com água destilada. A mistura de solventes foi evaporada em evaporador rotatório.

Para a purificação do produto da reação, foi realizada a separação a partir de uma coluna de exclusão por tamanho de 3,0 cm de diâmetro e 36 cm de Sephadex G15 em água:metanol (9:1). As frações obtidas da coluna foram analisadas por CCD, eluídas em metanol 100%, utilizando-se solução de mostain como revelador. Foram obtidos 173 mg do ligante tetramérico (**L6**), na forma de um sólido marron ceroso, com um rendimento de 30%.

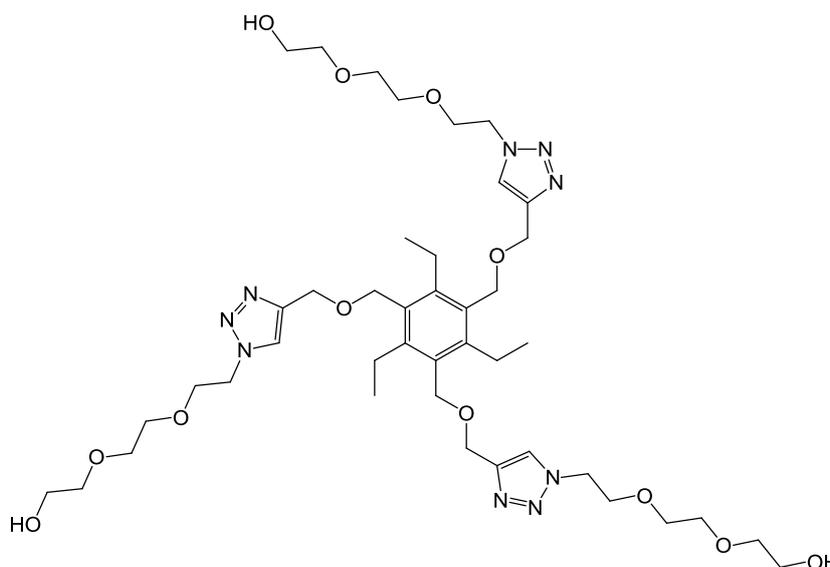
**IV-FT ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ):** 3370(m) (O-H<sub>ácido carboxílico</sub>), 2960(f) (C-H<sub>alifático</sub>), 1630(F) (C=O<sub>ácido carboxílico</sub>), 1600(f) e 1409(f) (anel aromático), 1332(F) (C-N<sub>triazol</sub>), 1072(m) (C-O-C<sub>éter</sub>), 775(F) (anel aromático *para*.dissubstituído)  
Intensidade das bandas: F = forte, m = média e f = fraca

**RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz):**  $\delta$  3,33 (s, 2H, CCH<sub>2</sub>O),  $\delta$  4,42 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>triazol</sub>),  $\delta$  5,65 (s, 2H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH),  $\delta$  7,35 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C<sub>ipso</sub>CH),  $\delta$  7,91 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H, CHC<sub>ipso</sub>COOH),  $\delta$  8,11 (s, 1H, CH<sub>triazol</sub>)

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz):**  $\delta$  44,8 (CCH<sub>2</sub>O),  $\delta$  52,3 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH),  $\delta$  64,1 (OCH<sub>2</sub>C<sub>triazol</sub>),  $\delta$  68,6 (CCH<sub>2</sub>O),  $\delta$  124,2 (CH<sub>triazol</sub>),  $\delta$  127,7 (CH<sub>2</sub>C<sub>ipso</sub>CH),  $\delta$  129,6 (CHC<sub>ipso</sub>COOH),  $\delta$  130,8 (C<sub>ipso</sub>COOH),  $\delta$  140,6 (CH<sub>2</sub>C<sub>ipso</sub>),  $\delta$  144,4 (C<sub>triazol</sub>),  $\delta$  166,9 (COOH)

**ESI-MS calc. para C<sub>49</sub>H<sub>48</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub> (m/z):** 996; encontrado: 1019,6 [M+Na]<sup>+</sup>

## 3.1.7. Síntese do ligante trimérico (L7)



**Fórmula Molecular:**  $C_{42}H_{69}O_{12}N_9$

**Massa Molar:** 891 g/mol

Em um tubo de reação (0,5 - 2,0 mL) foram adicionados 120 mg (0,33 mmol) do núcleo trialquino (**L1**), 0,55 mL de acetonitrila, 0,31 mL de água destilada e 191 mg (1,09 mmol) de 1-azido-1-desoxietilenoglicol (obtido por meio da reação do cloreto correspondente com azida de sódio, 67%). Em seguida, essa mistura foi homogeneizada em agitador vórtex. Em um tubo ependorff foram adicionados 9,09 mg (0,061 mmol) de CuBr dissolvidos em 0,31 mL de acetonitrila (solução **C**). Em outro tubo ependorff foram adicionados 39,36 mg (0,073 mmol) de TBTA dissolvidos em 0,18 mL de diclorometano (solução **D**). A solução **C** foi vertida na solução **D**, e essa mistura foi vertida no tubo de reação contendo o núcleo trialquino e 1-azido-1-desoxietilenoglicol. Foi colocada uma barra magnética dentro do tubo de reação e, em seguida, a reação foi realizada em aparelho de microondas a 60 °C por 20 minutos. Foram adicionadas 2 pontas de espátula de resina quadrasil MP e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 10 minutos. Em seguida, a resina foi filtrada com diclorometano e acetona. A mistura de solventes foi evaporada em evaporador rotatório.

Para a purificação do produto da reação, foi realizada a separação a partir de uma coluna de exclusão por tamanho de 3,0 cm de diâmetro e 36 cm de Sephadex LH20 em metanol. As frações obtidas da coluna foram analisadas por CCD, eluídas em hexano:acetato de etila (1:1), utilizando-se solução de permanganato de potássio como revelador. Foram obtidos 180 mg do ligante trimérico (**L7**), na forma de um óleo incolor, com um rendimento de 62%.

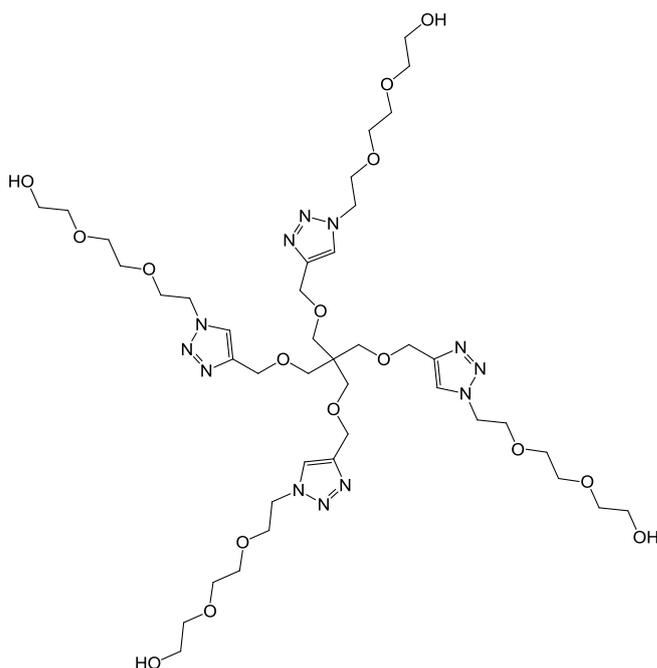
**IV-FT ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ):** 3401(m) (O-H<sub>álcool</sub>), 2923(m) e 2874(m) (C-H<sub>alifático</sub>), 1457(m) (CH<sub>2</sub>), 1357(m) (C-N<sub>triazol</sub>), 1226(m) (CH<sub>2</sub>), 1108(F) (C-O-C<sub>éter</sub>), 1061(F) (anel triazólico)  
Intensidades das bandas: F = forte, m = média e f = fraca

**RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):**  $\delta$  1,05 (t,  $J = 7,5$  Hz, 9H, CH<sub>3</sub>),  $\delta$  2,63-2,74 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $\delta$  3,37-3,48 (m, 6H, CH<sub>2</sub>OH),  $\delta$  3,48-3,60 (m, 18H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O e OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH),  $\delta$  3,79 (t,  $J = 5,0$  Hz, 6H, N<sub>triazol</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O),  $\delta$  4,46 (t,  $J = 5,0$  Hz, 6H, N<sub>triazol</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O),  $\delta$  4,52 (s, 6H, OCH<sub>2</sub>C<sub>triazol</sub>),  $\delta$  4,68 (s, 6H, C<sub>ipso</sub>CH<sub>2</sub>O),  $\delta$  7,77 (s, 3H, CH<sub>triazol</sub>)

**RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):**  $\delta$  16,6 (CH<sub>3</sub>),  $\delta$  22,8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>),  $\delta$  50,3 (N<sub>triazol</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O),  $\delta$  61,5 (CH<sub>2</sub>OH),  $\delta$  64,3 (OCH<sub>2</sub>C<sub>triazol</sub>),  $\delta$  66,6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O),  $\delta$  69,5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)\*,  $\delta$  70,2 (N<sub>triazol</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)\*,  $\delta$  70,6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)\*,  $\delta$  72,6 (C<sub>ipso</sub>CH<sub>2</sub>O),  $\delta$  124,3 (CH<sub>triazol</sub>),  $\delta$  131,7 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>ipso</sub>),  $\delta$  144,9 (C<sub>triazol</sub>),  $\delta$  145,5 (C<sub>ipso</sub>CH<sub>2</sub>O)  
\* intercambiáveis

**ESI-MS calc. para C<sub>42</sub>H<sub>69</sub>O<sub>12</sub>N<sub>9</sub> (m/z):** 891; **encontrado:** 914,2 [M+Na]<sup>+</sup>

### 3.1.8. Síntese do ligante tetramérico (L8)



**Fórmula Molecular:** C<sub>41</sub>H<sub>72</sub>O<sub>16</sub>N<sub>12</sub>

**Massa Molar:** 988 g/mol

Em um tubo de reação (0,5 - 2,0 mL) foram adicionados 46 mg (0,16 mmol) do núcleo tetralquino (**L2**) e 126 mg (0,72 mmol) de 1-azido-1-desoxietilenoglicol. Em seguida, essa mistura foi homogeneizada em agitador vórtex. Em um tubo ependorff foram adicionados 17,3 mg (0,069 mmol) de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O dissolvidos em 0,20 mL de água (solução **E**). Em outro tubo ependorff foram adicionados 84,0 mg (0,16 mmol) de TBTA dissolvidos em 0,10 mL de tetrahydrofurano e 0,10 mL de água destilada (solução **F**). Em outro tubo ependorff foram adicionados 31 mg (0,16 mmol) de ascorbato de sódio dissolvidos em 0,20 mL de água (solução **G**). As soluções **E**, **F** e **G** foram vertidas no tubo de reação contendo o núcleo tetralquino e 1-azido-1-desoxietilenoglicol. Foi colocada uma barra magnética dentro do tubo de reação e, em seguida, a reação foi realizada em aparelho de microondas a 60 °C por 25 minutos.

Para a purificação do produto da reação, foi realizada a separação a partir de uma coluna de exclusão por tamanho de 3,0 cm de diâmetro e 36 cm de Sephadex LH20 em metanol. As frações obtidas da coluna foram analisadas por CCD, eluídas em acetato de etila:metanol (8:2), utilizando-se solução de permanganato de potássio como revelador. Foram obtidos 123 mg do ligante tetramérico (**L8**), na forma de um óleo incolor, com um rendimento de 77%.

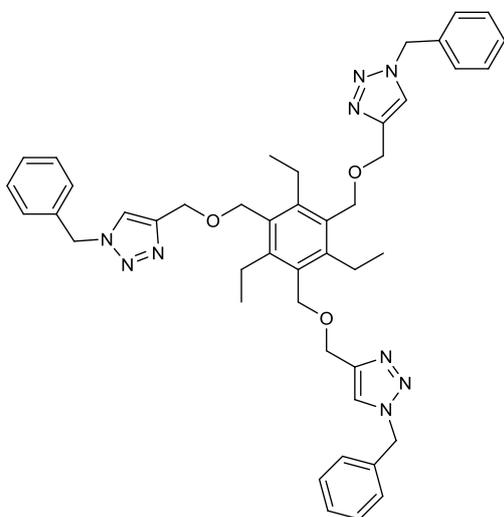
**IV-FT ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ):** 3408(m) (O-H<sub>álcool</sub>), 2913(m) e 2874(m) (C-H<sub>alifático</sub>), 1460(m) (CH<sub>2</sub>), 1353(m) (C-N<sub>triazol</sub>), 1220(m) (CH<sub>2</sub>), 1115(F) (C-O-C<sub>éter</sub>), 1062(F) (anel triazólico)  
Intensidades das bandas: F = forte, m = média e f = fraca

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  3,39 (s, 8H, CH<sub>2</sub> pentaeritritol),  $\delta$  3,49 (t,  $J$  = 4,5 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>OH),  $\delta$  3,50-3,60 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O e OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O),  $\delta$  3,65 (t,  $J$  = 4,5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH),  $\delta$  3,82 (t,  $J$  = 5,0 Hz, 8H, N<sub>triazol</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O),  $\delta$  4,46-4,51 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>C<sub>triazol</sub> e N<sub>triazol</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O),  $\delta$  7,78 (s, 4H, CH<sub>triazol</sub>)

**RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  45,4 (C<sub>pentaeritritol</sub>),  $\delta$  50,2 (N<sub>triazol</sub>C<sub>triazol</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O),  $\delta$  61,6 (CH<sub>2</sub>OH),  $\delta$  64,9 (OCH<sub>2</sub>C<sub>triazol</sub>),  $\delta$  69,1 (OCH<sub>2</sub>C<sub>triazol</sub>)\*,  $\delta$  69,5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)\*,  $\delta$  70,3 (N<sub>triazol</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)\*,  $\delta$  70,5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)\*,  $\delta$  72,7 (CH<sub>2</sub> pentaeritritol),  $\delta$  124,2 (CH<sub>triazol</sub>),  $\delta$  145,1 (C<sub>triazol</sub>) \* intercambiáveis

**ESI-MS calc. para C<sub>41</sub>H<sub>72</sub>O<sub>16</sub>N<sub>12</sub> (m/z):** 988; **encontrado:** 1011,3 [M+Na]<sup>+</sup>

### 3.1.9. Tentativa de síntese do ligante trimérico (L9)



**Fórmula Molecular:** C<sub>45</sub>H<sub>51</sub>O<sub>3</sub>N<sub>9</sub>

**Massa Molar:** 765 g/mol

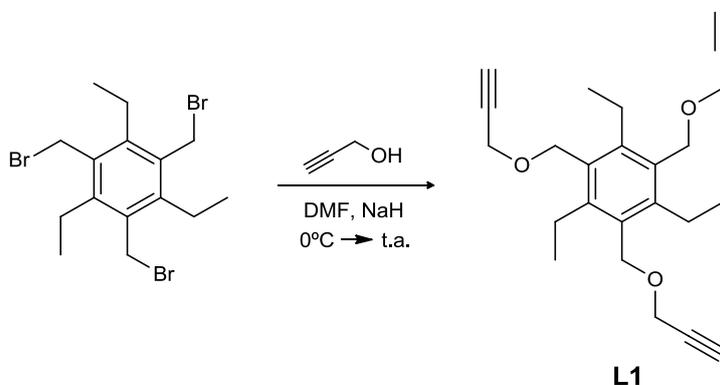
Em um tubo de reação (0,5 - 2,0 mL) foram adicionados 103 mg (0,27 mmol) do núcleo trialquino (**L1**), 0,45 mL de acetonitrila, 0,25 mL de água destilada e 120 mg (0,90 mmol) de benzilazida (**L3**). Em seguida, essa mistura foi homogeneizada em agitador vórtex. Em um tubo ependorff foram adicionados 7,45 mg (0,05 mmol) de CuBr dissolvidos em 0,25 mL de acetonitrila (solução **H**). Em outro tubo ependorff foram adicionados 32,35 mg (0,06 mmol) de TBTA

dissolvidos em 0,15 mL de diclorometano (solução **I**). A solução **H** foi vertida na solução **I**, e essa mistura foi vertida no tubo de reação contendo o núcleo trialquino e benzilazida. Foi colocada uma barra magnética dentro do tubo de reação e, em seguida, a reação foi realizada em aparelho de microondas a 60°C por 20 minutos. Foram adicionadas 2 pontas de espátula de resina quadrasil MP e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 10 minutos. Em seguida, a resina foi filtrada com diclorometano e acetona. A mistura de solventes foi evaporada em evaporador rotatório. Na mistura obtida, o ligante **L9** foi identificado por espectrometria de massas. Entretanto, foi observada, pela análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , a presença de benzilazida. Como não foi possível identificar o produto pela análise por CCD, utilizando diferentes reveladores, o ligante trimérico (**L9**) não foi isolado.

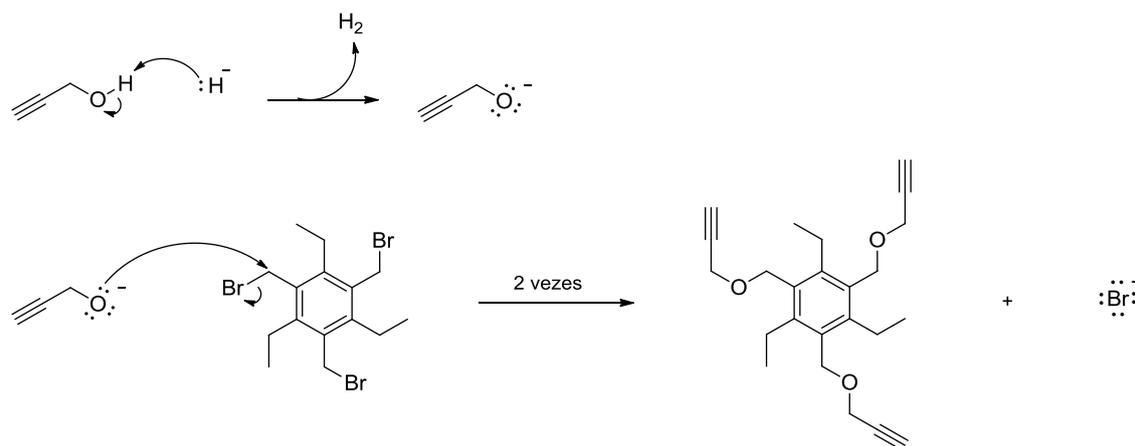
**ESI-MS calc. para  $\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{O}_3\text{N}_9$  (m/z): 765; encontrado: 788,4 [M+Na] $^+$**

## 3.2. Resultados e discussão

### 3.2.1. Síntese do 1,3,5-trietil-2,4,6-(2-propiniloximetil)benzeno (**L1**)



O núcleo trialquino (**L1**) foi obtido com 32% de rendimento, a partir da reação de substituição nucleofílica bimolecular ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) entre o reagente tribromado (1,3,5-tribromometil-2,4,6-trietilbenzeno) e o álcool propargílico. Na primeira etapa de reação ocorre a desprotonação do álcool propargílico pelo hidreto de sódio. Em seguida, o íon alcóxido formado realiza um ataque nucleofílico ao carbono metilênico do reagente tribromado deslocando o íon brometo (grupo abandonador) (Figura 11).



**Figura 11.** Mecanismo de obtenção do núcleo trialquino (**L1**) a partir do 1,3,5-tribromometil-2,4,6-trietilbenzeno.

A *N,N*-dimetilformamida (DMF) foi utilizada como solvente para favorecer a reação, uma vez que a mesma possui constante dielétrica ( $\epsilon = 37$ ) relativamente alta, o que favorece a formação de espécies iônicas. Além disso, por ser um solvente polar aprótico, a DMF solvata o cátion sódio, mas não solvata o ânion azido, deixando-o disponível para realizar o ataque nucleofílico.

A constante dielétrica ( $\epsilon$ ) é a medida da capacidade de um dado solvente em moderar as interações entre espécies de cargas opostas presentes em um determinado composto. Assim, quanto maior a constante dielétrica, melhor a capacidade do solvente em manter separadas as espécies com cargas positivas e negativas. Os valores de ( $\epsilon$ ) são obtidos por comparação com um padrão dielétrico, o vácuo ( $\epsilon = 1$ ) (CAREY, 2000).

O produto obtido foi caracterizado por espectrometria de massas. A presença de um pico com ( $m/z$ ) 389,3  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  no espectro de massas (*electrospray*) indicou a obtenção de **L1** (Figura 12).

## Mass Spectrum List Report

Analysis Info		Acquisition Date		11/01/2012 14:43:05	
Analysis Name	F:\Data\Javier Rojo\LCM001.d	Operator	Gloria		
Method	DEF_MS.M	Instrument	esquire6000		
Sample Name	LCM001				
Comment	1/1000 1/1000 MeOH				
Acquisition Parameter					
Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Scan Begin	65 m/z	Scan End	600 m/z
Capillary Exit	115.3 Volt	Skim 1	40.0 Volt	Trap Drive	58.2
Accumulation Time	930 $\mu$ s	Averages	7 Spectra	Auto MS/MS	off

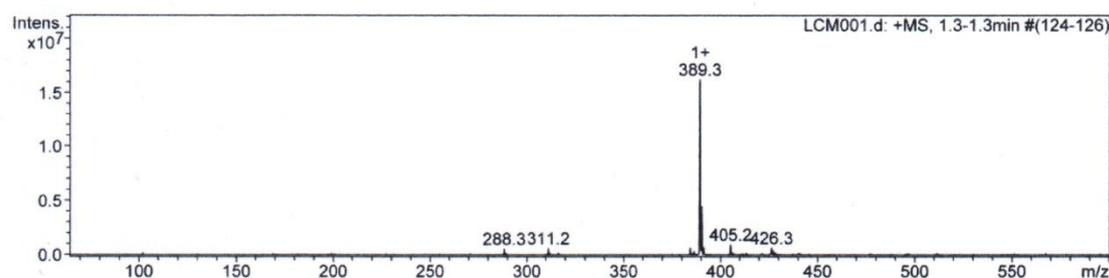
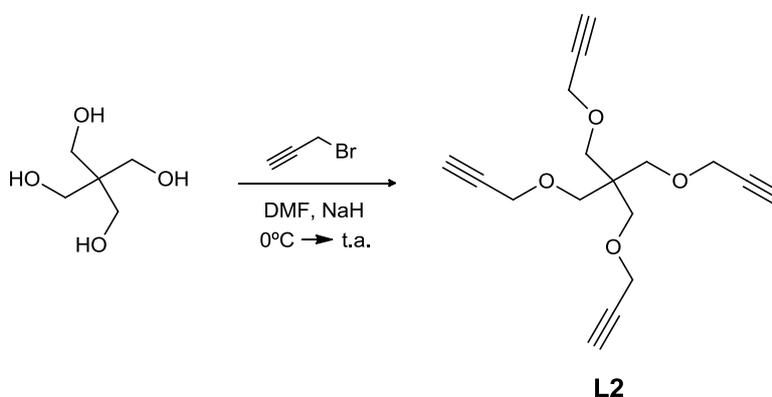
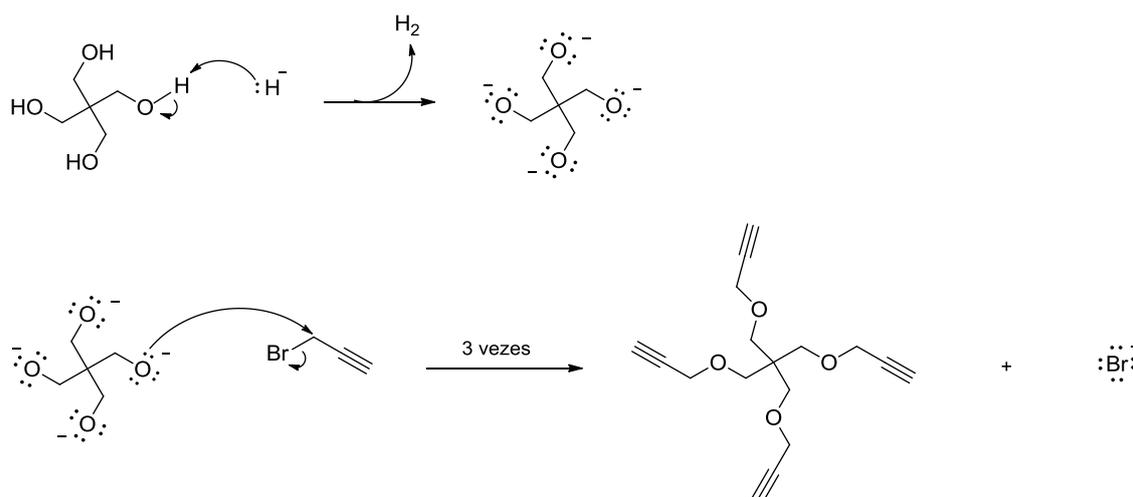


Figura 12. Espectro de massas do núcleo trialquino (L1), obtido por ionização *electrospray*.

### 3.2.2. Síntese do tetrakis(2-propiniloximetil)metano (L2)



O núcleo tetralquino (**L2**) foi obtido com 63% de rendimento, a partir da reação de substituição nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ ) entre o pentaeritritol e o brometo de propargila, utilizando-se DMF como solvente. Na primeira etapa de reação ocorre a desprotonação do pentaeritritol pelo hidreto de sódio. Em seguida, o tetracóxido obtido realiza um ataque nucleofílico ao carbono metilênico do brometo de propargila deslocando o íon brometo (Figura 13).



**Figura 13.** Mecanismo de obtenção do núcleo tetralquino (**L2**) a partir do pentaeritritol.

O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectrometria de massas.

No espectro de absorção na região do infravermelho de **L2** (Figura 14), foi observada uma banda de absorção em  $3278\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-H de alquino, bandas em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e em  $2888\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento C-H de grupo metileno, uma banda em  $2117\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento  $\text{C}\equiv\text{C}$  de alquino. Foram observadas também, bandas de absorção em  $1471\text{ cm}^{-1}$  e em  $1437\text{ cm}^{-1}$ , referentes à deformação angular de grupo metileno, uma banda em  $1357\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação angular C-H de alquino e uma banda em  $1087\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-O-C de éter. A banda em  $906\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento C-O de éter e a banda em  $686\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à deformação C-H de alquino fora do plano.

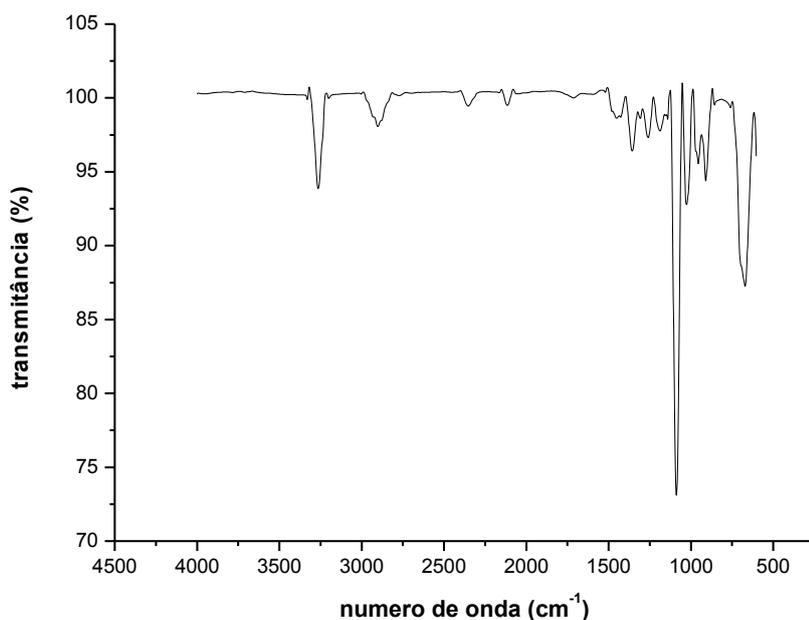


Figura 14. Espectro de absorção na região do infravermelho do núcleo tetralquino (L2).

A presença de um pico com  $m/z$  311,1  $[M + Na]^+$  no espectro de massas (*electrospray*) indicou a obtenção de L2 (Figura 15).

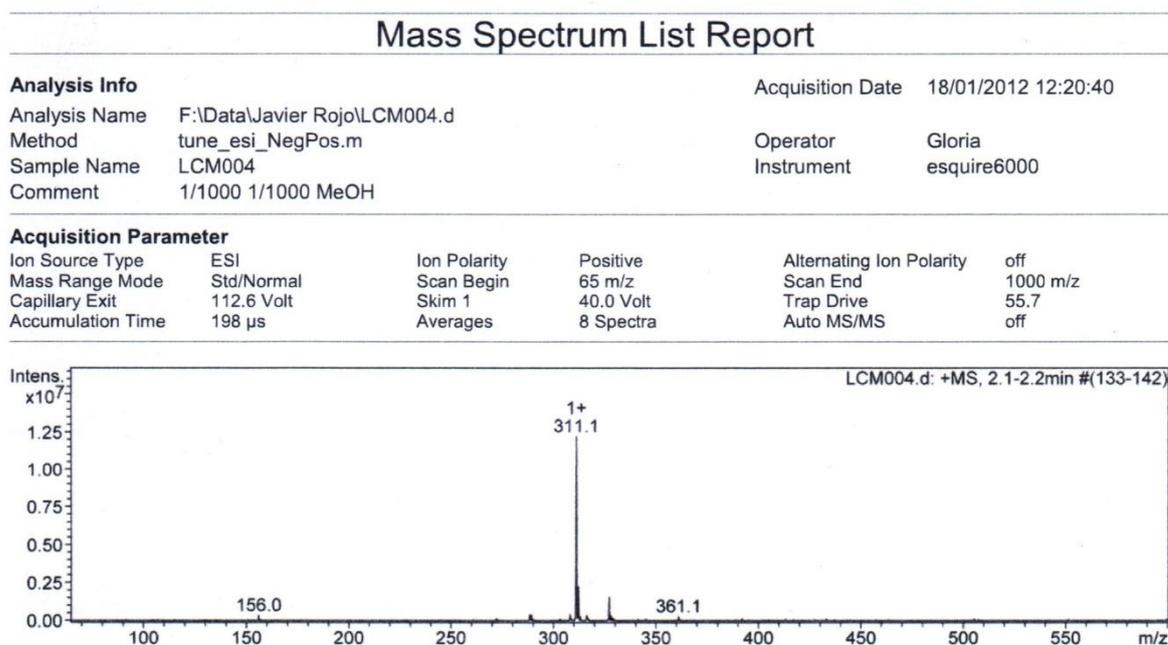
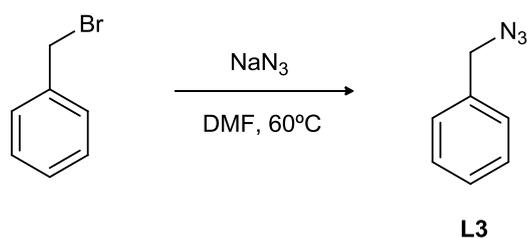
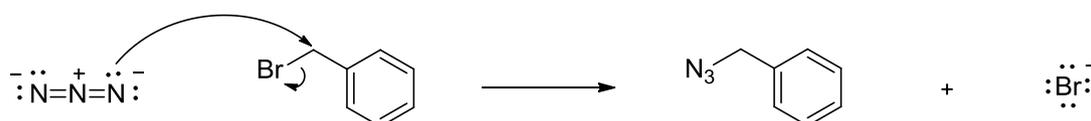


Figura 15. Espectro de massas do núcleo tetralquino (L2), obtido por ionização *electrospray*.

### 3.2.3. Síntese da benzilazida (L3)



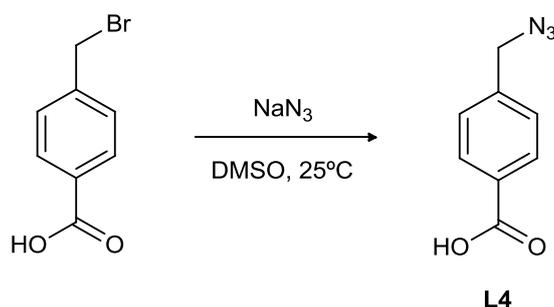
A benzilazida (**L3**) foi obtida com 77% de rendimento, a partir da reação do brometo de benzila com a azida de sódio, em DMF. A reação ocorre, preferencialmente, por um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2). O íon azida realiza um ataque nucleofílico ao carbono benzílico deslocando o íon brometo (Figura 16).



**Figura 16.** Mecanismo de obtenção da benzilazida (**L3**) a partir do brometo de benzila.

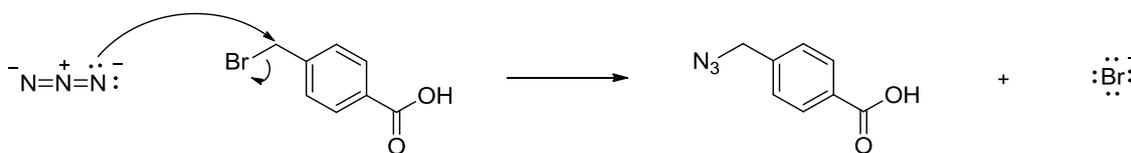
O produto obtido foi caracterizado por ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio.

### 3.2.4. Síntese do ácido 4-(azidometil)benzóico (L4)



O ácido 4-(azidometil) benzóico (**L4**) foi obtido com 93% de rendimento, a partir da reação do ácido 4-(bromometil) benzóico com a azida de sódio, utilizando-se dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente ( $\epsilon = 49$ ). A reação ocorre, preferencialmente, por um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular

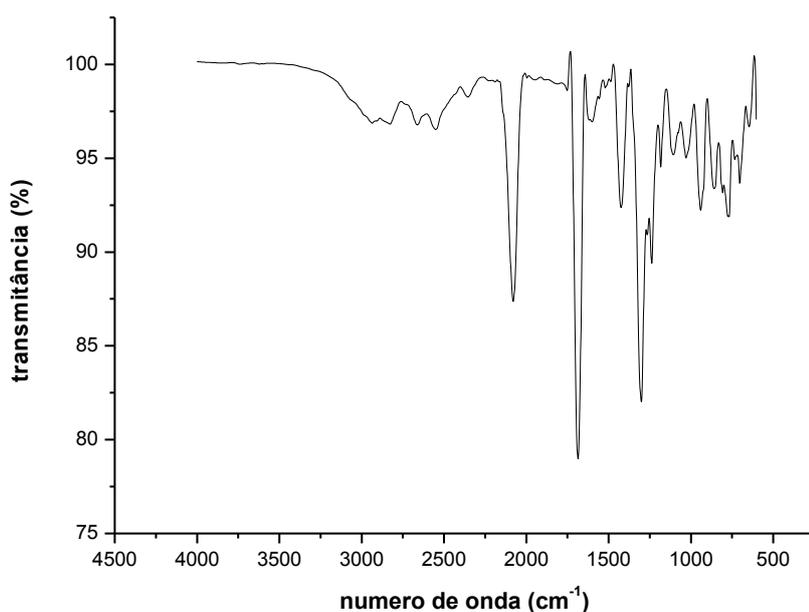
(S<sub>N</sub>2). O íon azida realiza um ataque nucleofílico ao carbono benzílico deslocando o íon brometo (Figura 17).



**Figura 17.** Mecanismo de obtenção do ácido 4-(azidometil)benzóico (**L4**) a partir do ácido 4-(bromometil)benzóico.

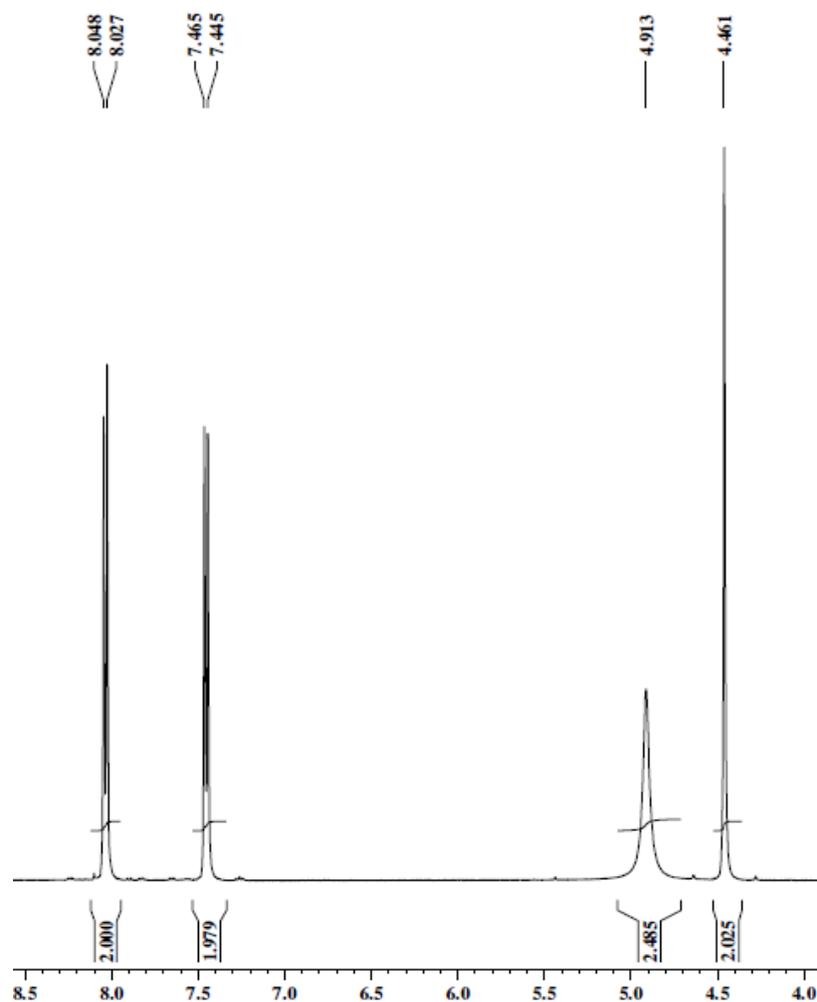
O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono-13.

No espectro de absorção na região do infravermelho de **L4** (Figura 18), foi observada uma banda de absorção larga de 3160 cm<sup>-1</sup> a 2430 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento O-H de ácido carboxílico, uma banda em 2083 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento de grupo azido, uma banda em 1687 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento C=O de ácido carboxílico. Foram observadas também, bandas de absorção em 1610 cm<sup>-1</sup>, 1580 cm<sup>-1</sup> e em 1426 cm<sup>-1</sup>, referentes ao estiramento C=C de anel aromático, bandas em 1320 cm<sup>-1</sup> e em 1295 cm<sup>-1</sup>, referentes ao estiramento C-O de ácido carboxílico, uma banda em 937 cm<sup>-1</sup>, referente à deformação angular O-H de ácido carboxílico fora do plano e uma banda em 794 cm<sup>-1</sup>, atribuída à deformação C-H de anel aromático *para*-dissubstituído.



**Figura 18.** Espectro de absorção na região infravermelho do ácido 4-(azidometil)benzóico (**L4**).

No espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) de **L4** (Figura 19), foi observado um simpleto em 4,46 ppm, relativo ao sinal de ressonância dos hidrogênios metilênicos, um duplete em 7,46 ppm, com constante de acoplamento de 8,0 Hz, correspondente ao sinal de ressonância dos hidrogênios *meta*-aromáticos e um duplete em 8,04 ppm, com constante de acoplamento de 8,4 Hz, correspondente aos hidrogênios *orto*-aromáticos.



**Figura 19.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ácido 4-(azidometil)benzóico (**L4**) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz).

No espectro de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) de **L4** (Figura 20), foi observado um sinal de ressonância em 55,2 ppm, correspondente ao carbono metilênico, um sinal em 129,3 ppm, correspondente ao sinal dos carbonos *meta*-aromáticos, um sinal em 131,3 ppm, correspondente ao sinal dos carbonos *orto*-aromáticos, sinais em 131,9 ppm e 142,5 ppm, correspondentes aos carbonos aromáticos ( $\text{CH}_2\text{C}_{\text{ipso}}$  e  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{COOH}$ ) e um sinal em 169,5 ppm, relativo ao carbono carbonílico.

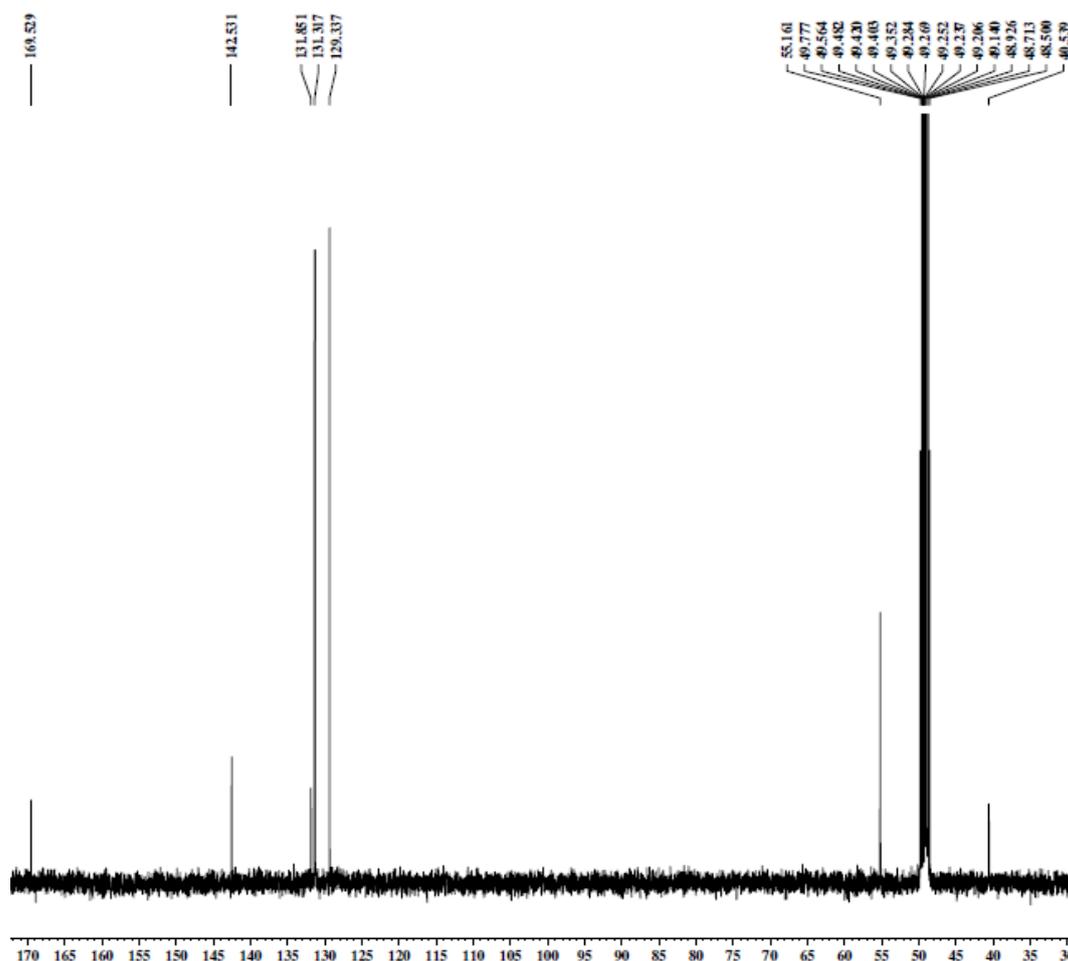
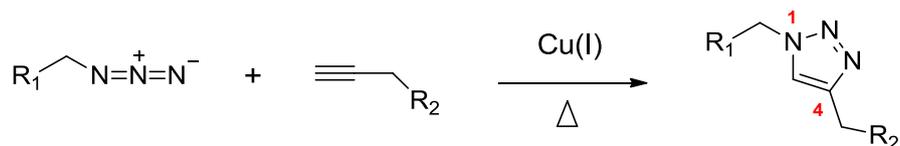


Figura 20. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do ácido 4-(azidometil)benzóico (**L4**) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz).

### Reações de *Click Chemistry*

Os ligantes **L5**, **L6**, **L7**, **L8** e **L9** foram obtidos por meio de reações de cicloadição alquino-azida, catalisada por cobre I (CuAAC), um tipo clássico de reações de *Click Chemistry*.

As reações de *Click Chemistry* são baseadas na cicloadição 1,3-dipolar entre um alquino terminal e uma azida orgânica catalisada por Cu(I), com formação regioespecífica de anéis triazólicos 1,4-dissubstituídos (Figura 21) (FREITAS et al, 2011).



**Figura 21.** Reação de cicloadição alquino-azida com formação regioespecífica de 1,2,3-triazol 1,4-dissubstituído.

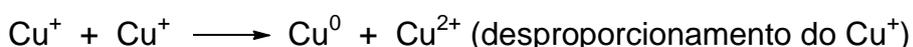
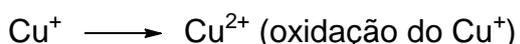
Como fonte de cobre, foi utilizado o brometo de cobre I (CuBr) ou o sulfato de cobre II pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O).

Para o ligante **L6**, foi utilizado CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, como fonte indireta de Cu(I) (método 1). Esse método requer a presença de ascorbato de sódio no meio reacional para que haja a redução, *in situ*, de Cu<sup>2+</sup> para Cu<sup>+</sup>.

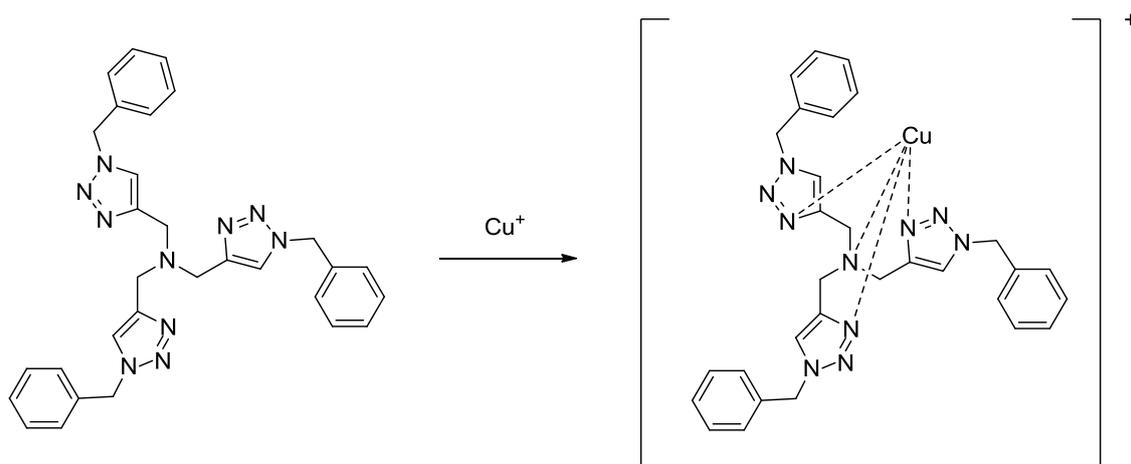
Para os ligantes **L5**, **L7** e **L9**, foi utilizado CuBr, como fonte direta de Cu(I) (método 2). Nesse método, geralmente, é utilizado o tris[(1-benzil-1,2,3-triazol-4-il)metil]amina (TBTA) (Figura 27) para complexar com o Cu<sup>+</sup>, tornando-o solúvel no sistema e disponível para sua interação com o alquino terminal.

Para a síntese do ligante **L8**, foi empregado um método misto (método 3). Por esse método, foi utilizado CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O e ascorbato de sódio, como fonte de Cu(I), e TBTA para estabilização desse íon, como discutido anteriormente.

O cobre pode ser encontrado em três estados de oxidação distintos (Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>2+</sup>). Como o Cu<sup>+</sup> é a forma mais termodinamicamente instável, o uso do ascorbato de sódio se apresenta como uma grande vantagem no emprego do método 1, pois além de inibir a oxidação do Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>2+</sup>, também impede o desproporcionamento do Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>0</sup> ou a Cu<sup>2+</sup> (CHAN et al, 2004). Além disso, a geração de Cu<sup>+</sup> *in situ* fornece uma quantidade suficiente de Cu<sup>+</sup> para a reação, desse modo, não há excesso desse íon no meio reacional, evitando assim, oxidação e/ou desproporcionamento indesejáveis.



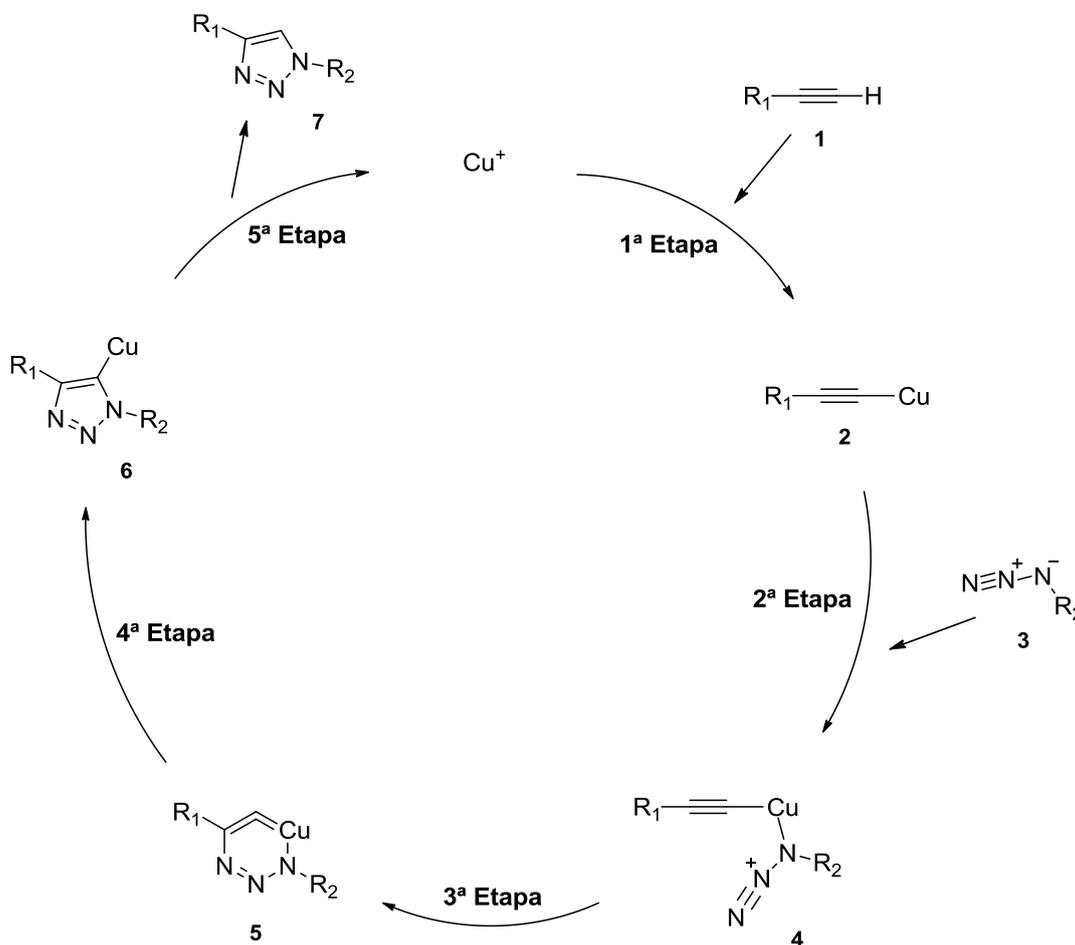
Entretanto, a fonte de cobre pode ser modificada quando a reação for realizada pelo método **2**. Nesse método, há a formação de um complexo relativamente estável entre íons  $\text{Cu}^+$  e TBTA,  $[\text{Cu}(\text{TBTA})]^+$  (Figura 22). Nesse caso, o TBTA funciona como ligante, estabilizando o  $\text{Cu}^+$  frente ao desproporcionamento e à oxidação, aumentando sua capacidade catalítica, verificada pelo aumento da velocidade e do rendimento da reação. Ao final do processo, o TBTA é regenerado (KOLB et al, 2001).



**Figura 22.** Formação do complexo estável  $[\text{Cu}(\text{TBTA})]^+$ .

É necessário que os ligantes sintetizados estejam livres da presença de TBTA e de íons cobre para serem utilizados na obtenção dos compostos de coordenação, uma vez que o TBTA e os ligantes apresentam sítios de coordenação semelhantes. Assim, o emprego do método **2**, nesse trabalho, tem como desvantagem a necessidade de purificação do ligante, já que o TBTA apresenta tamanho semelhante ao tamanho dos ligantes, o que torna difícil sua separação por exclusão em Sephadex. Além disso, como o TBTA e os ligantes sintetizados apresentam interações intermoleculares semelhantes com os grupos silanóis, sua separação por cromatografia em coluna de sílica também é dificultada. Assim, o método **2** pode ser utilizado para obtenção de **L5**, **L7** e **L9**, mas não para **L6** (ligante que apresenta maior semelhança estrutural com o TBTA).

A proposta mecanística, descrita por Sharpless, para a reação de CuAAC é representada na figura 23. Esse mecanismo pode ser descrito para as reações em que foram empregados os métodos **1**, **2** ou **3** (KOLB et al, 2001).



**Figura 23.** Mecanismo proposto para a reação de cicloadição catalisada por Cu(I).

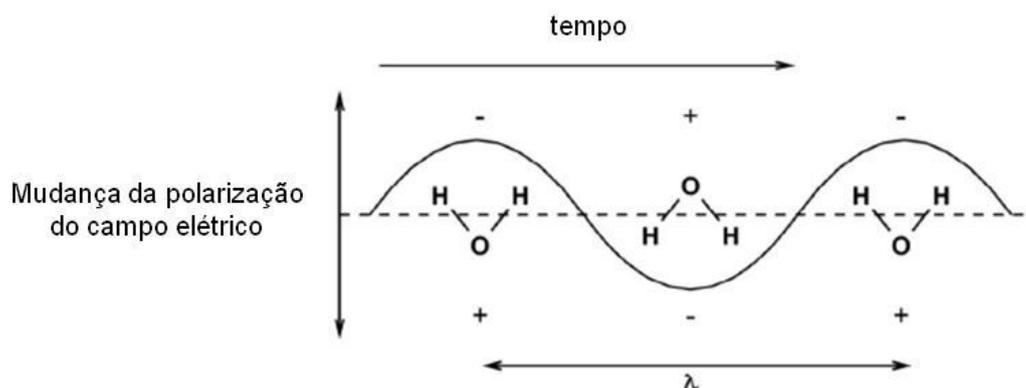
Por meio de cálculos teóricos e observações experimentais, sabe-se que as reações de CuAAC são realizadas mediante uma proposta mecanística muito mais elaborada do que a apresentada na figura 23. No entanto, essa proposta é útil para explicar as formações das estruturas intermediárias que levam à obtenção do anel triazólico 1,4-dissubstituído, bem como a função catalítica do Cu(I) (FREITAS et al, 2011).

O mecanismo proposto é constituído por 5 etapas. Na 1ª Etapa, ocorre a formação do acetileno de cobre (2), pela complexação  $\pi$  entre o Cu(I) e o alquino terminal (1). Essa complexação diminui o pKa do hidrogênio,

possibilitando a desprotonação em um sistema aquoso sem a necessidade de se adicionar base. Na 2ª Etapa, o Cu(I), presente no acetileto de cobre (**2**), também se complexa ao nitrogênio nucleofílico da azida orgânica (**3**), formando o complexo azida-acetileto (**4**). Na 3ª Etapa, há a formação do metalociclo (**5**), pelo ataque do carbono nucleofílico  $\beta$ -vinilidênico do acetileto de cobre ao nitrogênio eletrofílico terminal da azida orgânica, com a formação da primeira ligação C-N. Esta etapa é endotérmica e define a regioespecificidade da reação. Na 4ª Etapa, ocorre a contração do anel por uma associação transanular do par de elétrons não ligantes do N-1 com o orbital antiligante de C-5, gerando o intermediário triazolila de cobre (**6**). Na última etapa do mecanismo, ocorre a protonação do intermediário **6**, com a formação do 1,2,3-triazol 1,4-dissubstituído (**7**) e a regeneração do catalisador (HEIN; FOKIN, 2010; FREITAS et al, 2011).

Em alguns casos, as reações do tipo CuAAC podem requerer aquecimento. Assim, podem ser usadas duas formas distintas de fonte de calor: o aquecimento convencional, realizado em placa aquecedora; e o aquecimento em aparelho de microondas, que foi utilizado nesse trabalho.

A radiação por microondas é uma fonte de energia eficiente e muito utilizada em reações químicas orgânicas e inorgânicas. O uso dessa técnica é baseado no modo pelo qual a matéria absorve a energia proveniente de microondas, conhecido como aquecimento dielétrico. Este aquecimento é baseado na mobilidade de dipolos moleculares, bem como esses se orientam de acordo com a direção do campo elétrico aplicado. Moléculas que possuem momentos dipolares permanentes são capazes de alinharem-se ao campo elétrico por meio de suas devidas rotações, como mostrado na figura 24. Entretanto, essas moléculas, não são capazes de acompanhar as inversões de campo ao longo de todo o tempo. Assim, o sistema apresenta uma perda dielétrica, a energia do campo elétrico aplicado é transferida ao meio reacional, fazendo com que a energia elétrica seja convertida em energia cinética ou térmica. A perda dielétrica ocorre na faixa de microondas para um grande número de substâncias (GABRIEL et al, 1998; NUCHTER et al, 2004).



**Figura 24.** Representação de uma molécula de água frente à mudança de polarização de um campo elétrico ao longo do tempo (Extraído de RIBEIRO-VIANA, 2012a).

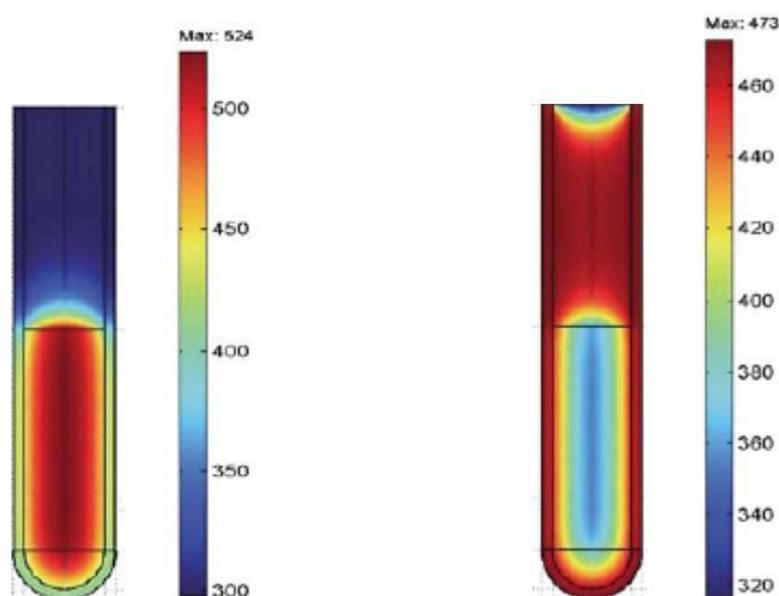
O emprego da radiação por microondas, como fonte de energia em reações químicas, requer o uso de solventes que absorvam nesse comprimento de onda. A capacidade de um solvente para converter energia em calor é determinada pela tangente de perda ( $\tan \delta$ ), que é um valor expresso em  $\epsilon''/\epsilon'$ , onde  $\epsilon''$  é a perda dielétrica e  $\epsilon'$  é a constante dielétrica (CAREY, 2000; NUCHTER et al, 2004). Os aparelhos de microondas mais utilizados em sínteses requerem solventes com um valor de ( $\tan \delta$ ) relativamente alto para o aquecimento do meio reacional (Tabela 1).

**Tabela 1.** Exemplos de solventes e seus valores de  $\tan \delta$  (Adaptado de RIBEIRO-VIANA, 2012a).

Solvente	Tan $\delta$
etilenoglicol	1,350
água	0,123
acetoneitrila	0,062
tetrahidrofurano	0,047
diclorometano	0,042
hexano	0,020

Solventes que não possuem momento dipolar, como o tetracloreto de carbono, o benzeno e o dioxano, são considerados inativos frente à radiação de microondas, por isso, não são muito utilizados.

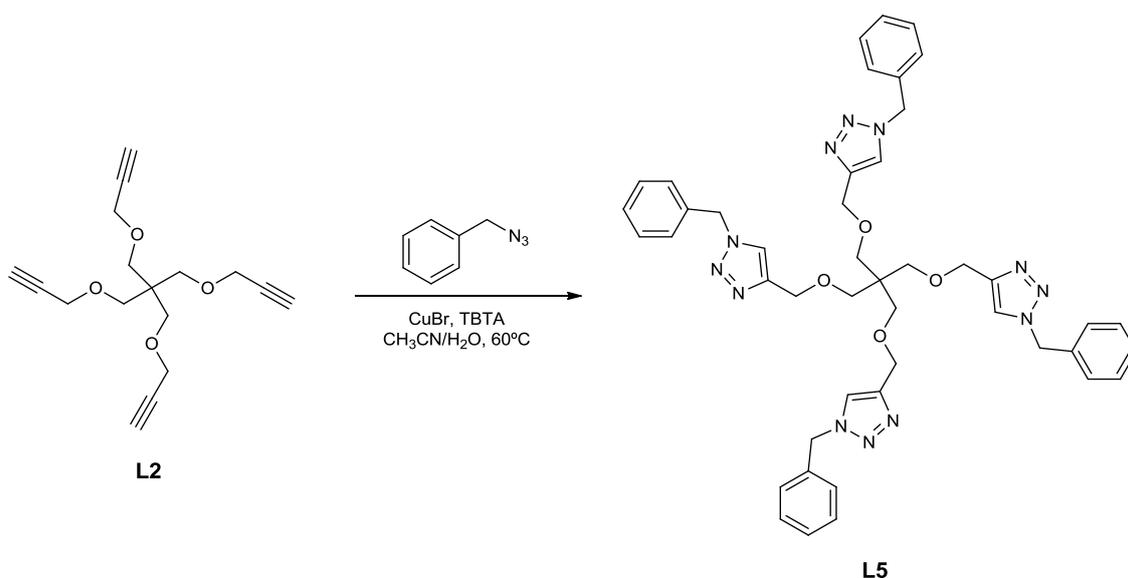
A vantagem dessa técnica é que o aquecimento em aparelho de microondas é mais rápido e homogêneo, concentrando-se somente na área abrangida pelo solvente, enquanto que o método convencional (banho de óleo em placa aquecedora) é mais lento e apresenta muita perda de calor em outras regiões, como a parede do recipiente (Figura 25). Por esse motivo, na maioria dos exemplos descritos de sínteses, utilizando a radiação por microondas, há uma diminuição do tempo de reação, um aumento do rendimento e um aumento do grau de pureza do produto final, devido à menor ocorrência de reações secundárias (KAPPE, 2004).



**Figura 25.** Comparação da temperatura (em Kelvin) por radiação de microondas (esquerda) e em banho de óleo (direita) (Adaptado de DE LA HOZ et al, 2005).

### 3.2.5. Síntese do ligante tetramérico (L5)

O ligante tetramérico (**L5**) foi obtido com 91% de rendimento, por meio da reação de *Click Chemistry* entre o núcleo tetralquino (**L2**) e a benzilazida (**L3**), utilizando-se uma mistura de água destilada, acetonitrila e diclorometano como solvente.



O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

No espectro de absorção na região do infravermelho de **L5** (Figura 26), foi observada uma banda de absorção em 3110 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento C-H de anel triazólico, uma banda de absorção em 3062 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento C-H de anel aromático, bandas em 2915 cm<sup>-1</sup> e em 2871 cm<sup>-1</sup>, referentes ao estiramento C-H de grupo metileno. Foram observadas também, bandas de absorção em 1497 cm<sup>-1</sup> e em 1456 cm<sup>-1</sup>, referentes ao estiramento C=C de anel aromático, uma banda em 1326 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento C-N de anel triazólico e uma banda em 1125 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento C-O-C de éter. As bandas em 1083 cm<sup>-1</sup> e em 1050 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas à absorção de anel triazólico e as bandas em 763 cm<sup>-1</sup> e em 716 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas à deformação C-H de anel aromático monossustituído.

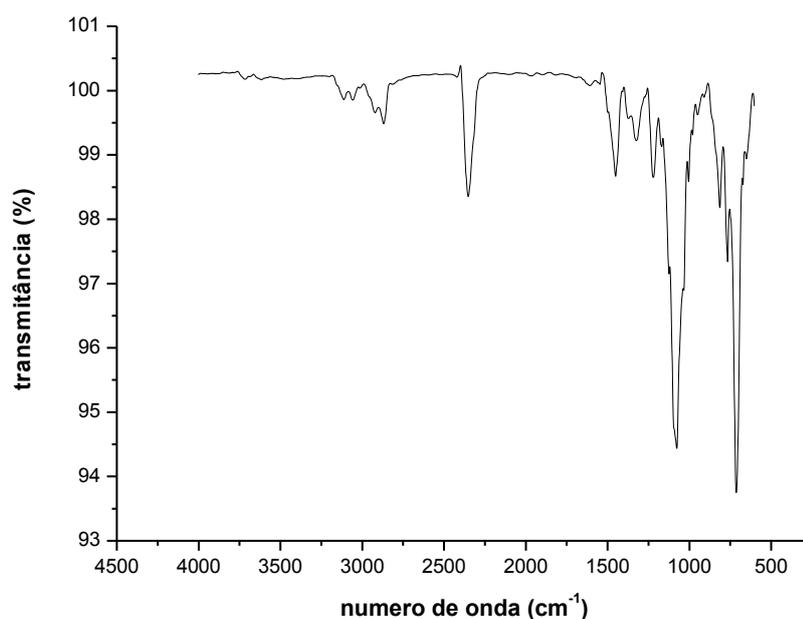


Figura 26. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante tetramérico (L5).

A presença de um pico com  $m/z$  843,3  $[M + Na]^+$  no espectro de massas (*electrospray*) indicou a obtenção de L5 (Figura 27).

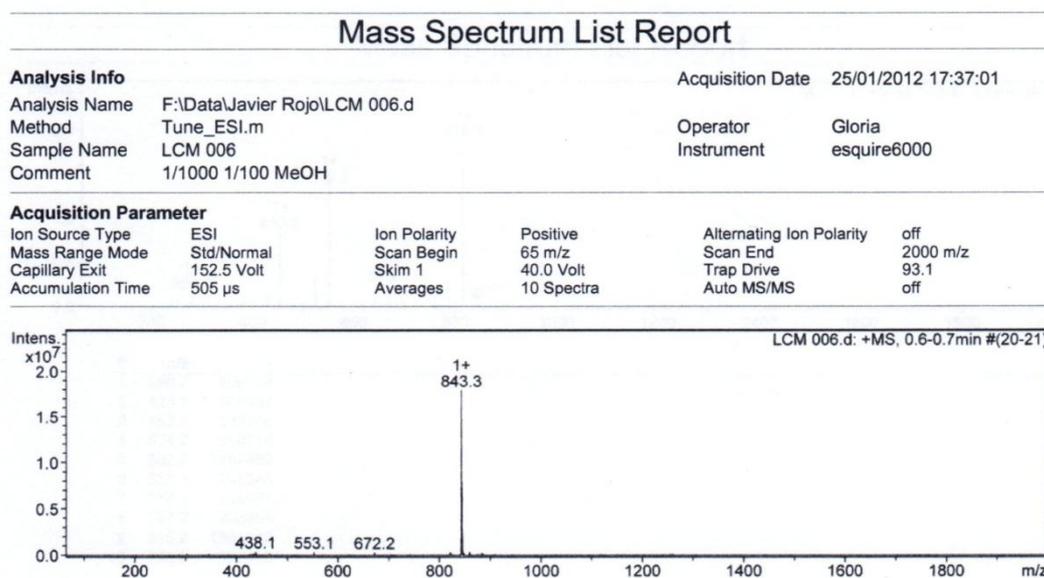
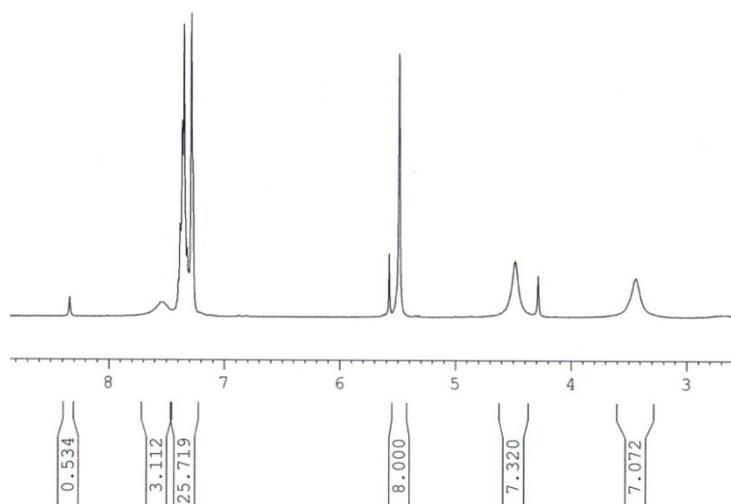


Figura 27. Espectro de massas do ligante tetramérico (L5), obtido por ionização *electrospray*.

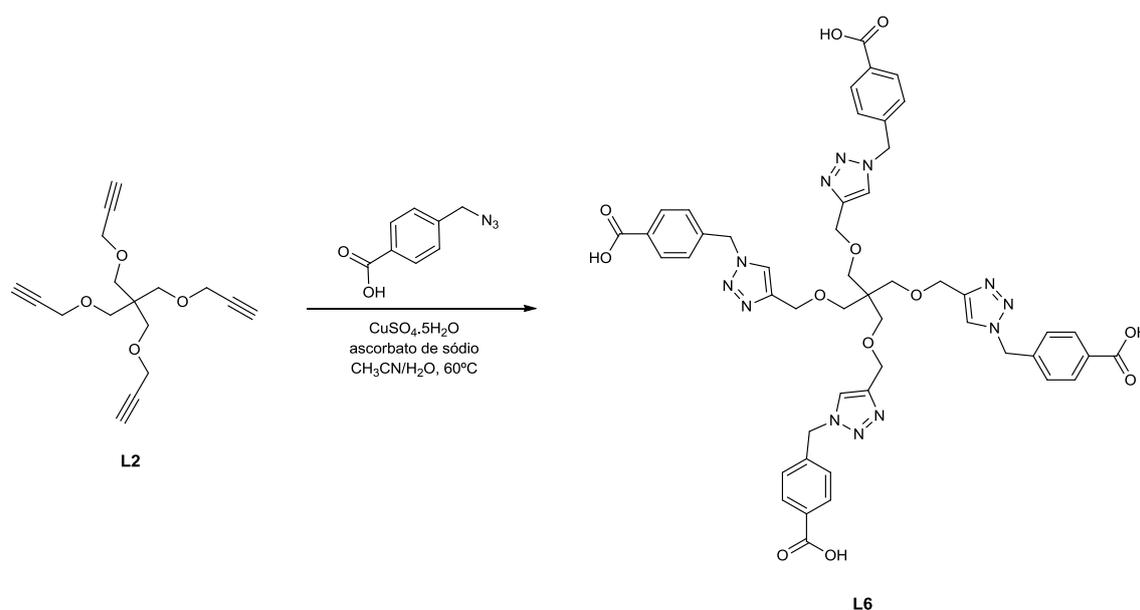
No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **L5** (Figura 28), foram observados simpletos em 3,40 ppm, 4,50 ppm e 5,52 ppm, relativos aos sinais de ressonância dos hidrogênios metilênicos dos grupos ligados ao carbono quaternário do núcleo, ao anel triazólico e ao anel aromático, respectivamente. Foram observados também, um multipletto em 7,20-7,40 ppm, correspondente ao sinal de ressonância dos hidrogênios dos anéis aromáticos e um simpleto em 7,55 ppm, correspondente ao sinal dos hidrogênios dos anéis triazólicos.



**Figura 28.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante tetramérico (**L5**) ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

### 3.2.6. Síntese do ligante tetramérico (L6)

O ligante tetramérico (**L6**) foi obtido com 30% de rendimento, por meio da reação de *Click Chemistry* entre o núcleo tetralquino (**L2**) e o ácido 4-(azidometil)benzóico (**L4**), utilizando-se uma mistura de água destilada e acetonitrila como solvente.



O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono-13.

No espectro de absorção na região do infravermelho de **L6** (Figura 29), foi observada uma banda de absorção em  $3370\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento O-H de ácido carboxílico, uma banda de absorção em  $2960\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-H de grupo metileno. Foram observadas também, uma banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C=O de ácido carboxílico, bandas de absorção em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e em  $1409\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento C=C de anel aromático, uma banda em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-N de anel triazólico, uma banda em  $1072\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-O-C de éter e uma banda em  $775\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação angular C-H de anel aromático *para*-dissubstituído.

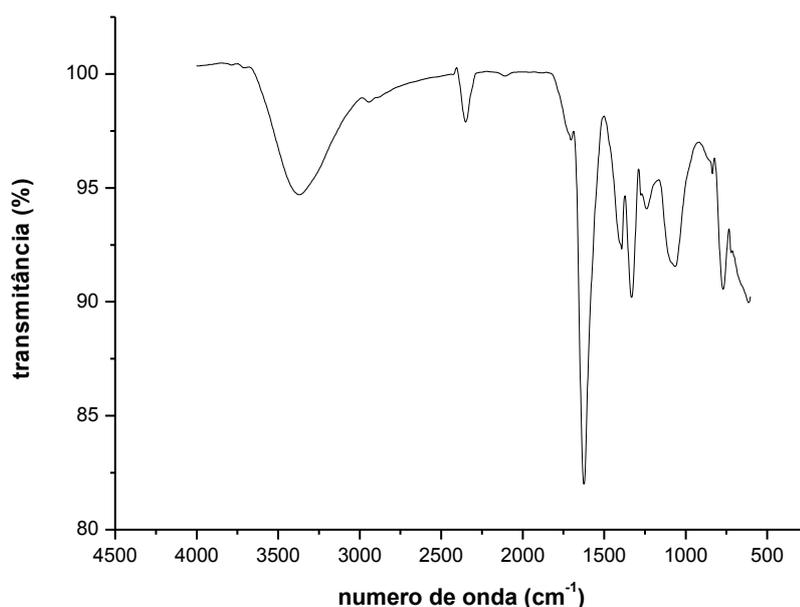


Figura 29. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante tetramérico (L6).

A presença de um pico com  $m/z$  995,3  $[M]^-$  no espectro de massas (*electrospray*) indicou a obtenção de L6 (Figura 30).

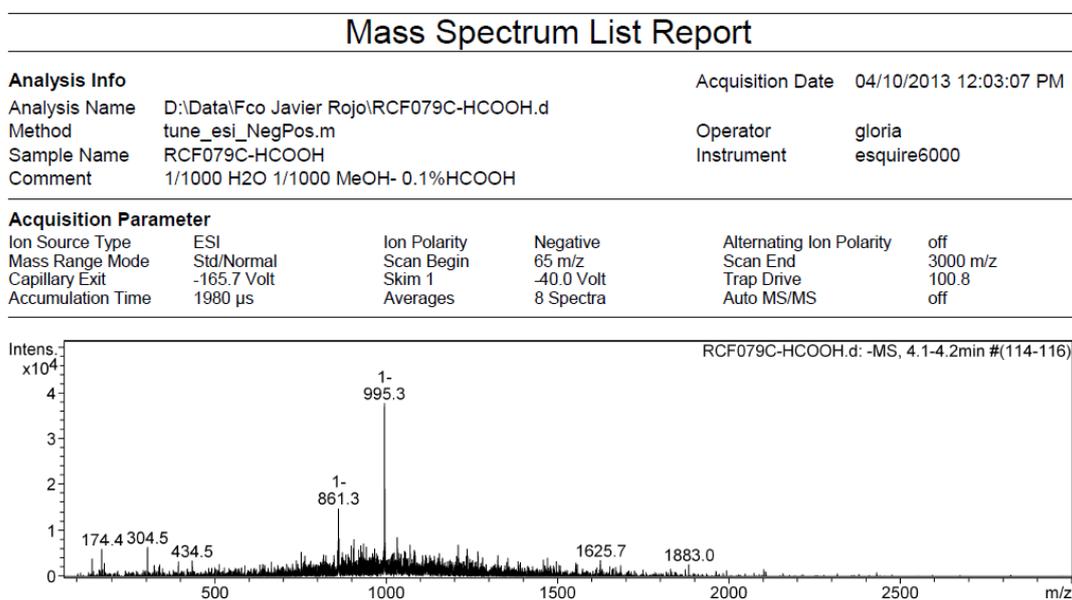
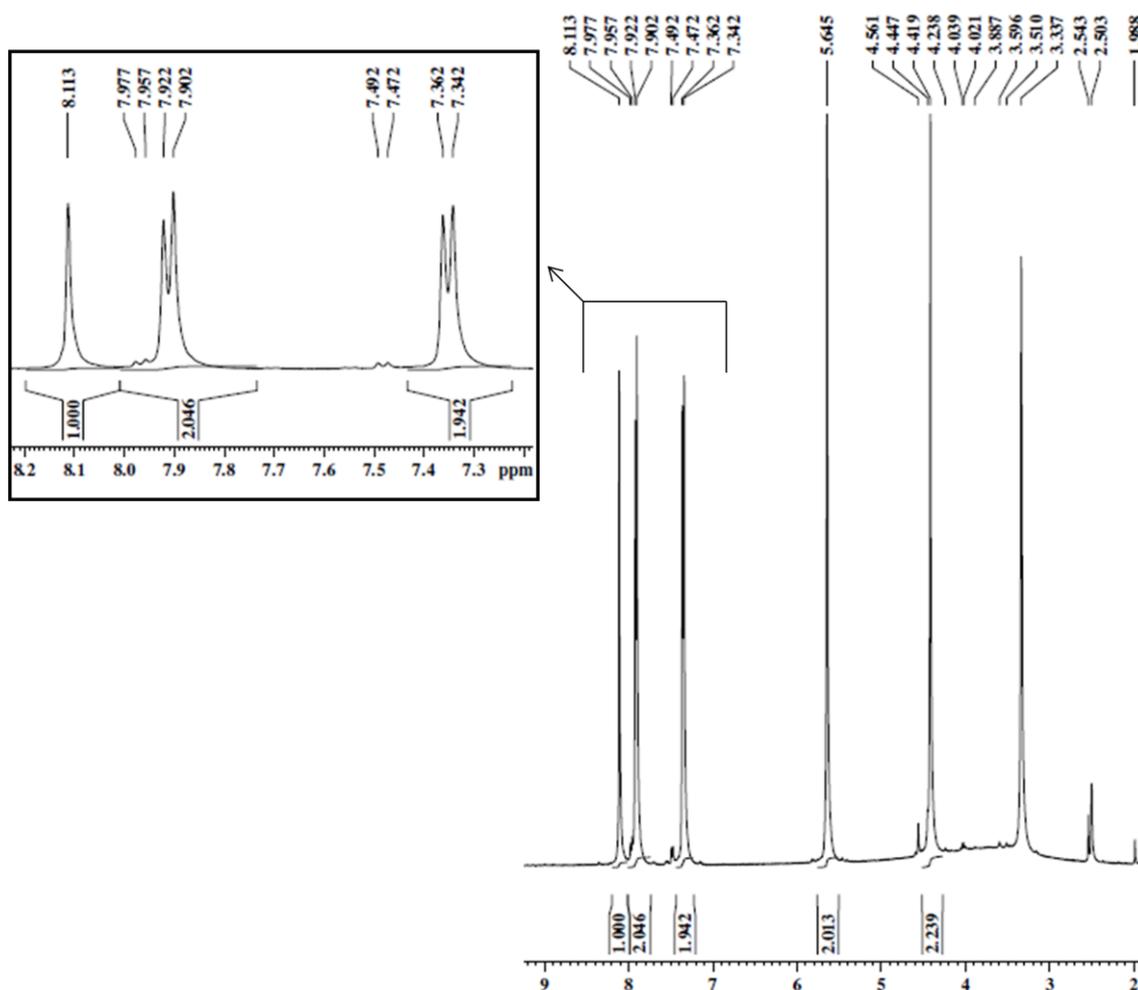


Figura 30. Espectro de massas do ligante tetramérico (L6), obtido por ionização *electrospray*.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **L6** (Figura 31), foram observados simpletos em 3,33 ppm, 4,42 ppm e 5,65 ppm, relativos aos sinais de ressonância dos hidrogênios metilênicos dos grupos ligados ao carbono quaternário do núcleo, ao anel triazólico e ao anel aromático, respectivamente; dupletos em 7,35 ppm e 7,91 ppm, com constantes de acoplamento de 8,0 Hz, relativos aos sinais dos hidrogênios aromáticos *orto* e *meta* ao grupo carboxila; e um simpleto em 8,11 ppm, correspondente ao sinal dos hidrogênios dos anéis triazólicos.



**Figura 31.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante tetramérico (**L6**) ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz).

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **L6** (Figura 32), foram observados: um sinal de ressonância em 44,8 ppm, relativo ao carbono quaternário; sinais de ressonância em 52,3 ppm, 64,1 ppm e 68,6 ppm, correspondentes aos carbonos metilênicos dos grupos ligados ao anel aromático, ao anel triazólico e ao carbono quaternário do núcleo, respectivamente. Foram observados

também, sinais em 127,7 ppm, 129,6 ppm, 130,8 ppm e 140,6 ppm, correspondentes aos carbonos aromáticos ( $\text{CH}_2\text{C}_{\text{ipso}}\text{CH}$ ,  $\text{CHC}_{\text{ipso}}\text{COOH}$ ,  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{COOH}$  e  $\text{CH}_2\text{C}_{\text{ipso}}$ ), respectivamente; sinais em 124,2 ppm e 144,4 ppm, correspondentes aos carbonos dos anéis triazólicos ( $\text{CH}_{\text{triazol}}$  e  $\text{C}_{\text{triazol}}$ ), respectivamente; e um sinal em 166,9 ppm, relativo aos carbonos carbonílicos.

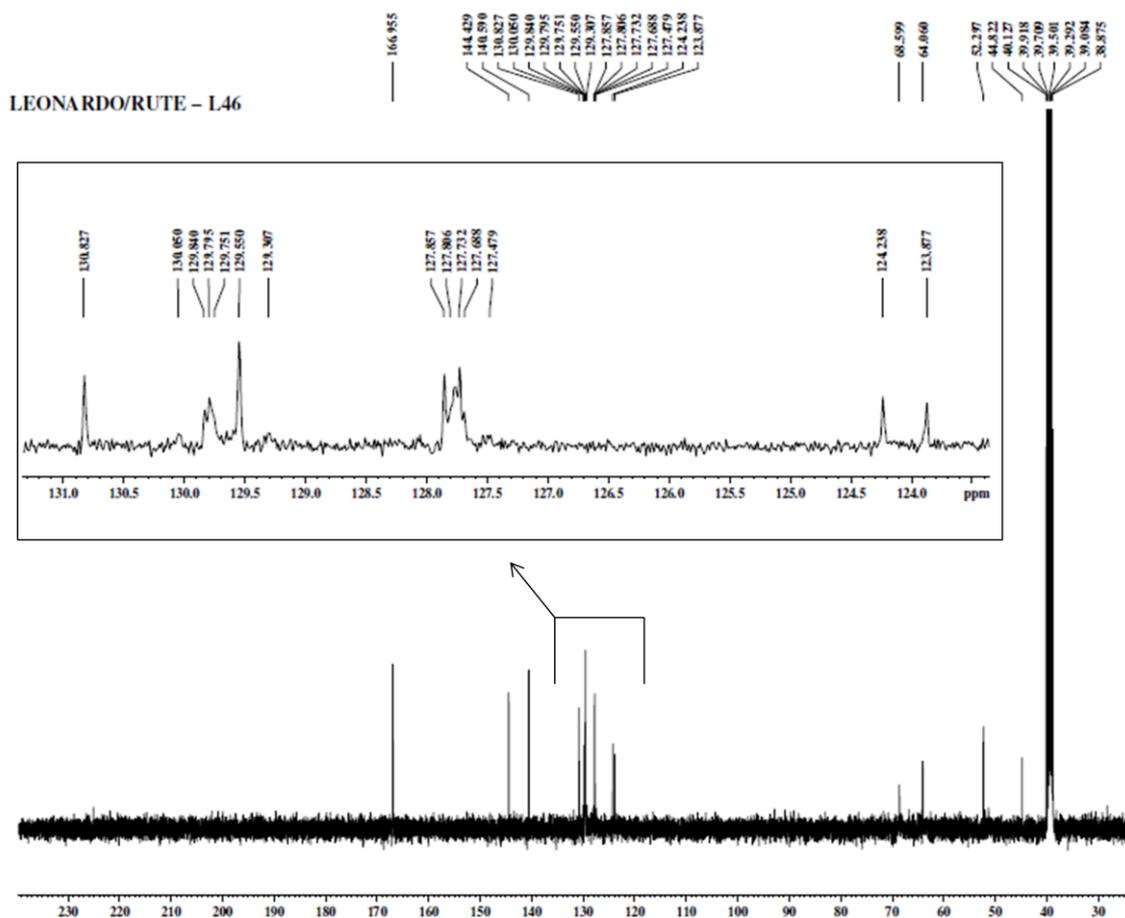
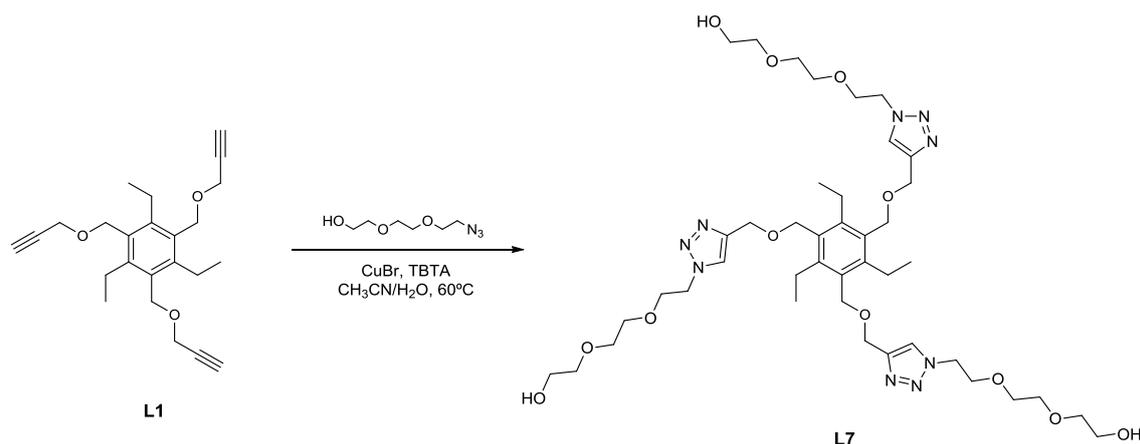


Figura 32. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do ligante tetramérico (L6) ( $\text{DMSO-}d_6$ , 100 MHz).

### 3.2.7. Síntese do ligante trimérico (L7)

O ligante trimérico (**L7**) foi obtido com 62% de rendimento, por meio da reação de *Click Chemistry* entre o núcleo trialquino (**L1**) e 1-azido-1-desoxietilenoglicol (obtido por meio da reação do cloreto correspondente com azida de sódio, 67%), utilizando-se uma mistura de água destilada, acetonitrila e diclorometano como solvente.



O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono-13.

No espectro de absorção na região do infravermelho de **L7** (Figura 33), foi observada uma banda de absorção em 3401 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento O-H de álcool, bandas em 2923 cm<sup>-1</sup> e em 2874 cm<sup>-1</sup>, referentes ao estiramento C-H de grupos metila e metileno. Foram observadas também, bandas de absorção em 1457 cm<sup>-1</sup> e em 1226 cm<sup>-1</sup>, referentes à deformação angular C-H de grupos metila e metileno, uma banda em 1357 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento C-N de anel triazólico, uma banda em 1108 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento C-O-C de éter e uma banda em 1061 cm<sup>-1</sup>, atribuída à absorção de anel triazólico.

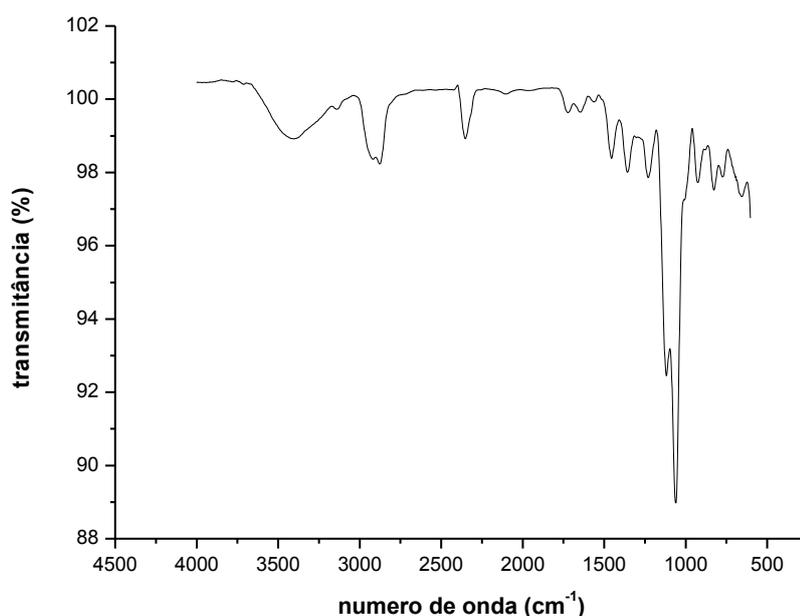


Figura 33. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante trimérico (L7).

A presença de um pico com  $m/z$  914,2  $[M + Na]^+$  no espectro de massas (*electrospray*) indicou a obtenção de L7 (Figura 34).

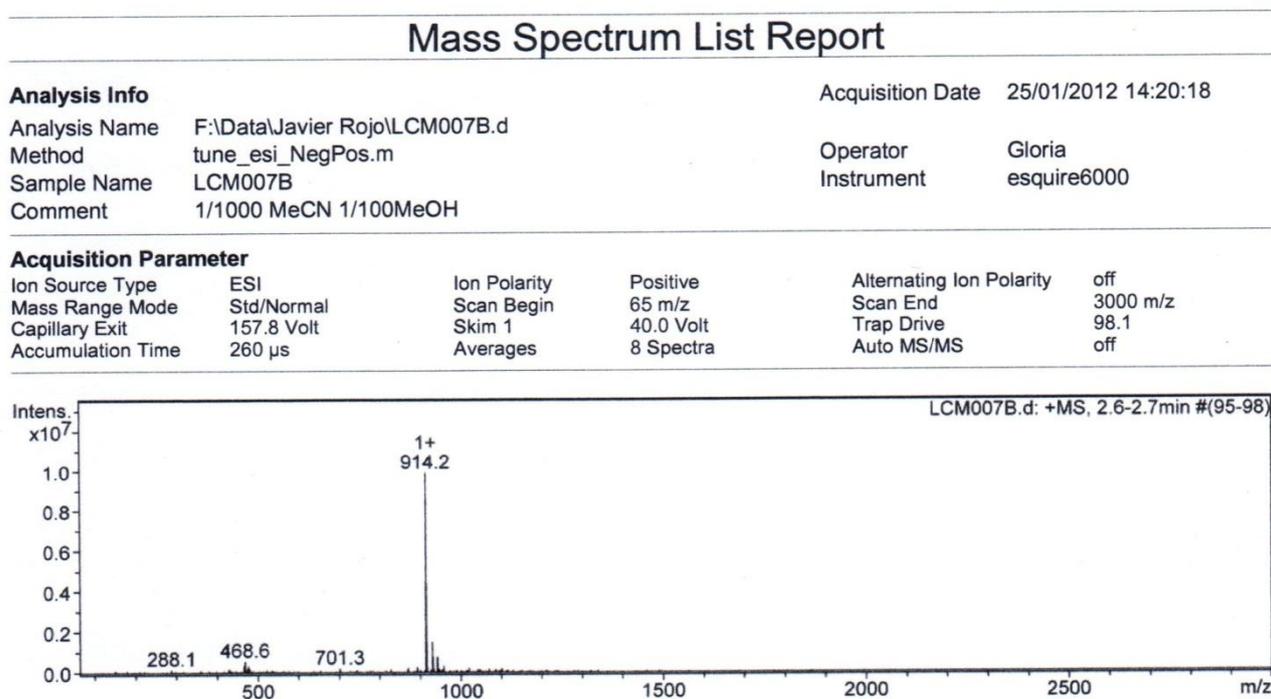


Figura 34. Espectro de massas do ligante trimérico (L7), obtido por ionização *electrospray*.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **L7** (Figura 35), foram observados: um tripleto em 1,05 ppm, com constante de acoplamento de 7,5 Hz, correspondente ao sinal de ressonância dos hidrogênios metílicos dos grupos etila; tripletos em 3,79 ppm e 4,46 ppm, com constantes de acoplamento de 5,0 Hz, correspondentes aos hidrogênios metilênicos assinalados dos grupos  $\text{N}_{\text{triazol}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  e  $\text{N}_{\text{triazol}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , respectivamente; multipletos em 2,63-2,74 ppm e 3,37-3,48 ppm, correspondentes aos hidrogênios metilênicos do grupo etila e vizinhos à hidroxila, respectivamente; e um multipletos em 3,48-3,60 ppm, correspondente aos hidrogênios metilênicos assinalados dos grupos  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  e  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Foram observados também, simpletos em 4,52 ppm, 4,68 ppm e 7,77 ppm, relativos aos hidrogênios dos grupos  $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{triazol}}$ ,  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{CH}_2\text{O}$ , e  $\text{CH}_{\text{triazol}}$ , respectivamente.

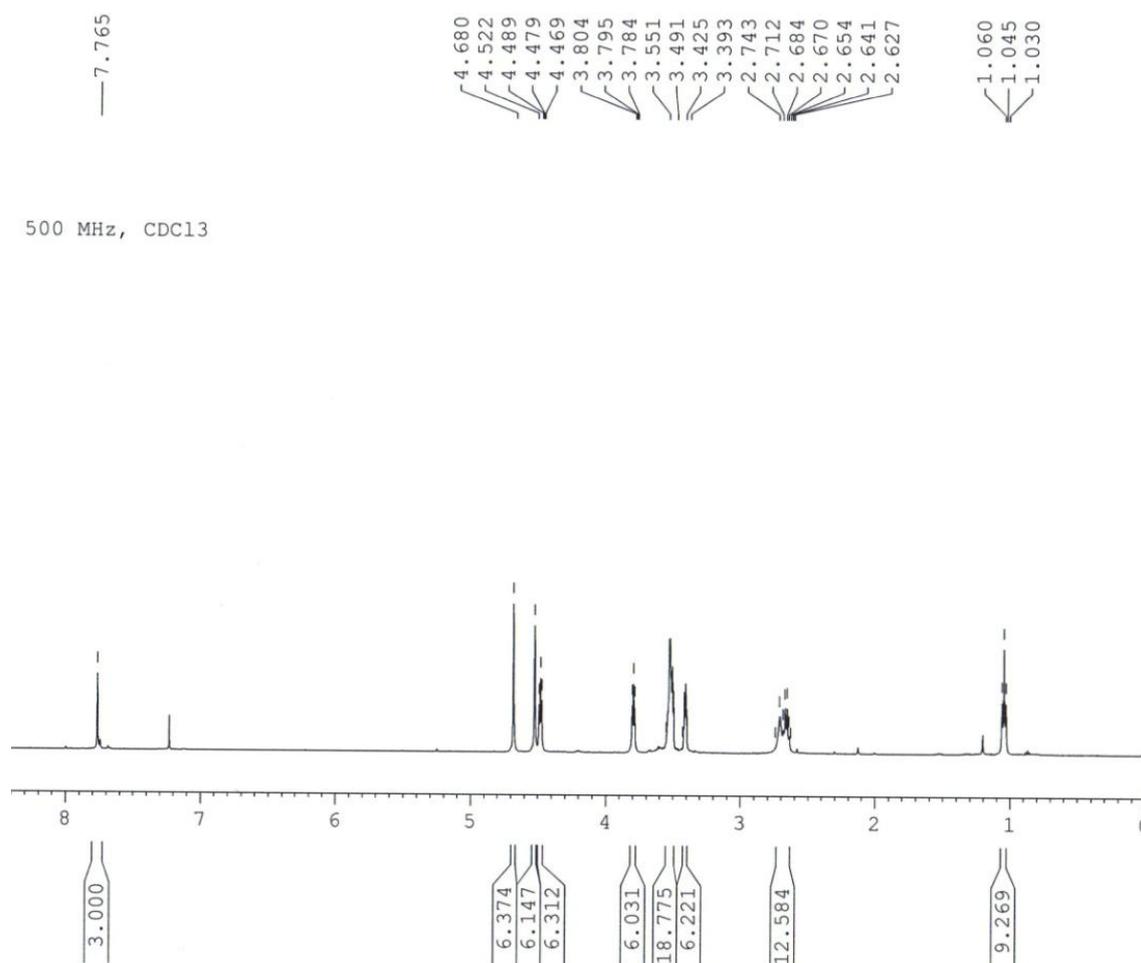
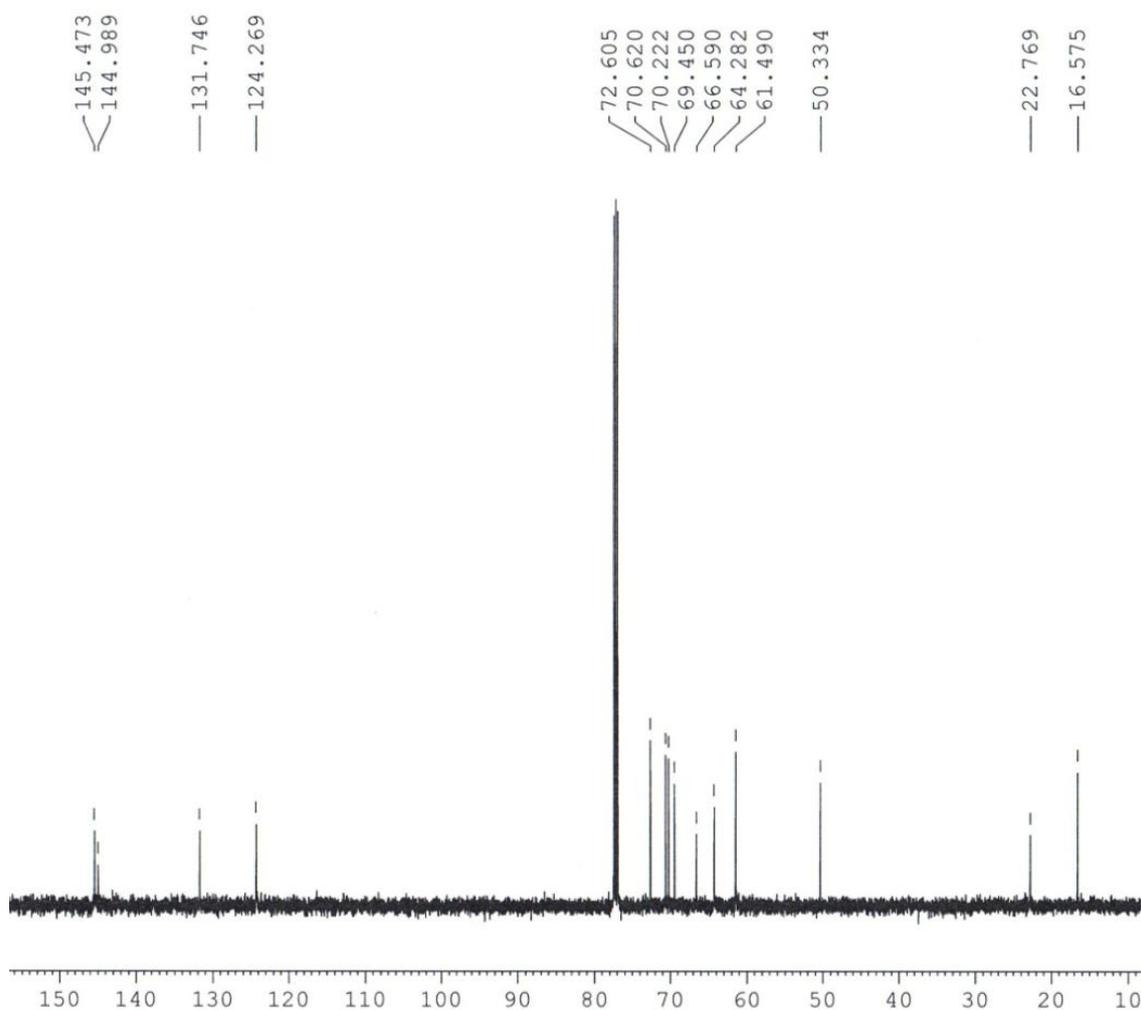


Figura 35. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante trimérico (**L7**) ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)

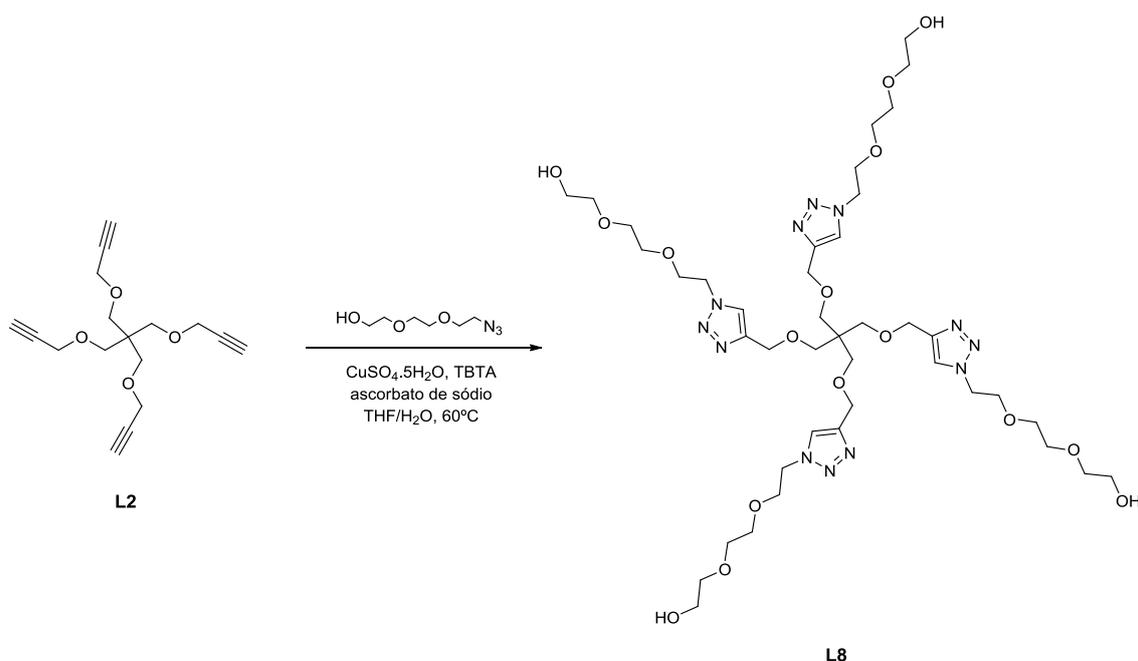
No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **L7** (Figura 36), foram observados: um sinal de ressonância em 16,6 ppm, correspondente aos carbonos metílicos; sinais de ressonância em 22,8 ppm, 50,3 ppm, 61,5 ppm, 64,3 ppm e 66,6 ppm e 72,6 ppm, correspondentes aos carbonos metilênicos dos grupos etila,  $\text{N}_{\text{triazol}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{triazol}}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  e  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{CH}_2\text{O}$ , respectivamente; sinais em 69,5 ppm, 70,2 ppm e 70,6 ppm, relativos aos carbonos metilênicos dos grupos  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{N}_{\text{triazol}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  e  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , respectivamente. Essas atribuições são intercambiáveis. Foram observados também, sinais em 131,7 ppm e 145,5 ppm, relativos aos carbonos aromáticos ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_{\text{ipso}}$  e  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{CH}_2\text{O}$ ); e sinais em 124,3 ppm e 144,9 ppm relativos aos carbonos hidrogenado e não hidrogenado de anel triazólico, respectivamente.



**Figura 36.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do ligante trimérico (**L7**) ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)

### 3.2.8. Síntese do ligante tetramérico (L8)

O ligante tetramérico (**L8**) foi obtido com 77% de rendimento, por meio da reação de *Click Chemistry* entre o núcleo tetralquino (**L2**) e 1-azido-1-desoxietilenoglicol, utilizando-se uma mistura de água destilada e tetrahidrofurano como solvente.



O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono-13.

No espectro de absorção na região do infravermelho de **L8** (Figura 37), foi observada uma banda de absorção em  $3408\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento O-H de álcool, bandas em  $2913\text{ cm}^{-1}$  e em  $2874\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento C-H de grupo metileno. Foram observadas também, bandas de absorção em  $1460\text{ cm}^{-1}$  e em  $1220\text{ cm}^{-1}$ , referentes à deformação angular C-H de grupo metileno, uma banda em  $1353\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-N de anel triazólico, uma banda em  $1115\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-O-C de éter e uma banda em  $1062\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à absorção de anel triazólico.

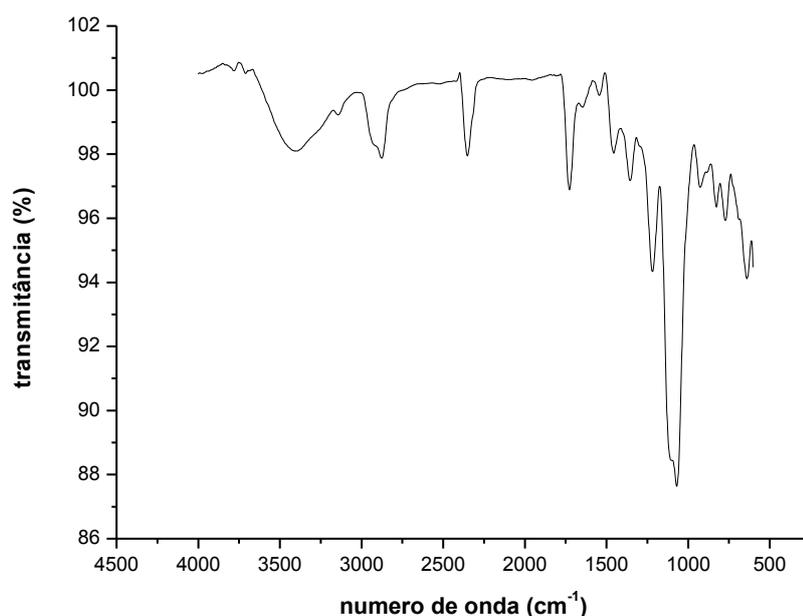


Figura 37. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante tetramérico (**L8**).

A presença de um pico com  $m/z$  1011,3  $[M + Na]^+$  no espectro de massas (*electrospray*) indicou a obtenção de **L8** (Figura 38).

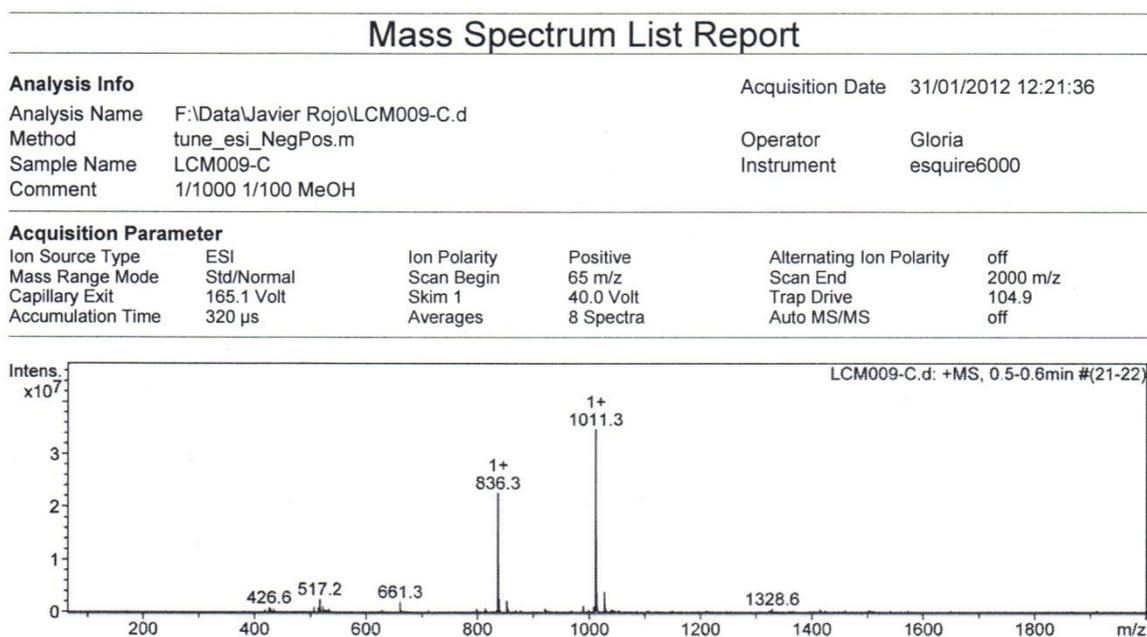
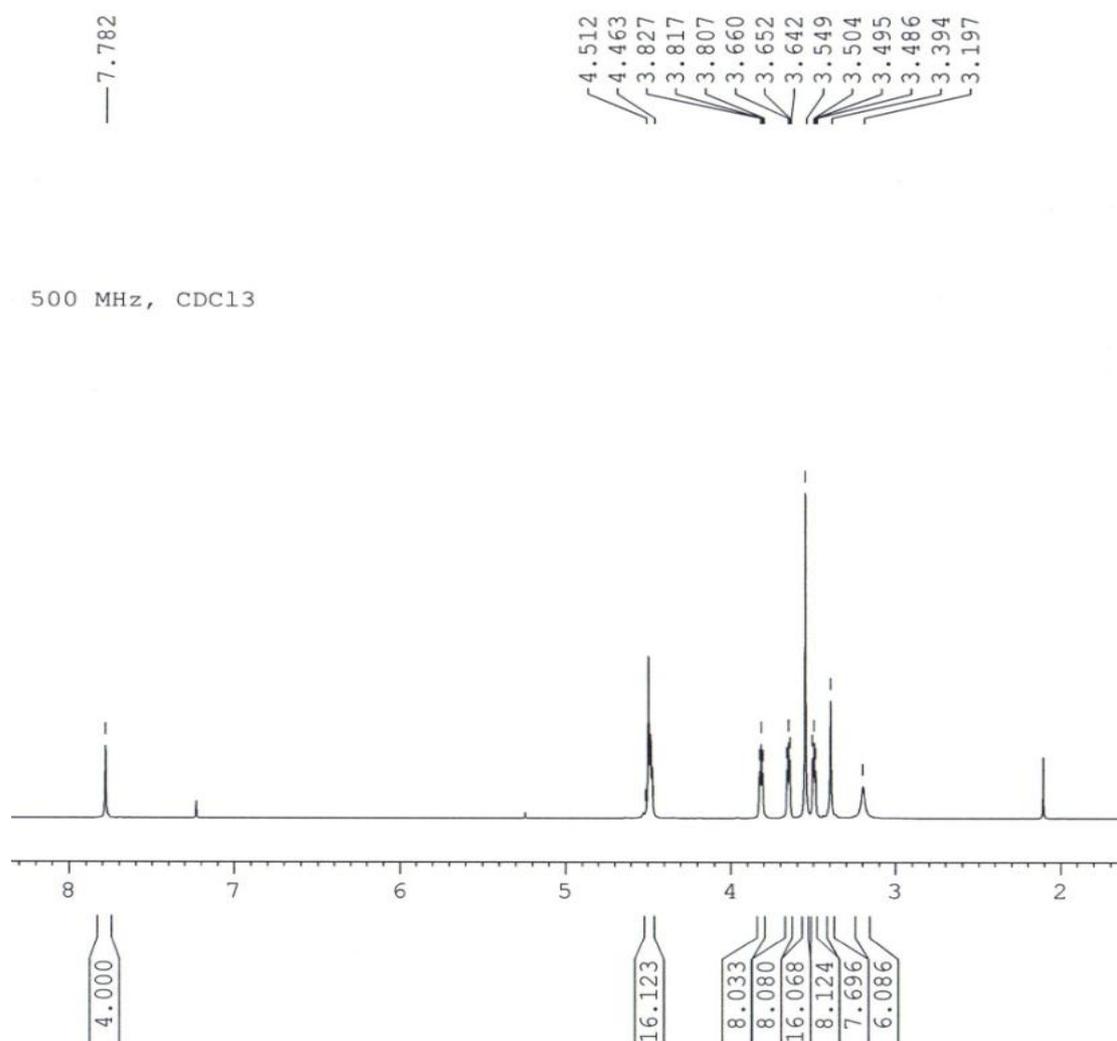


Figura 38. Espectro de massas do ligante tetramérico (**L8**), obtido por ionização *electrospray*.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **L8** (Figura 39), foram observados: um simpleto em 3,39 ppm, correspondente ao sinal de ressonância dos hidrogênios metilênicos do pentaeritritol; tripletos em 3,49 ppm, 3,65 ppm e 3,82 ppm, com constantes de acoplamento de 4,5, 4,5 e 5,0 Hz, correspondentes aos hidrogênios metilênicos assinalados dos grupos  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  e  $\text{N}_{\text{triazol}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , respectivamente. Foram observados também: um multipletto em 3,50-3,60 ppm, correspondente aos hidrogênios metilênicos dos grupos  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  e  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ; um multipletto em 4,46-4,51 ppm, correspondente aos hidrogênios metilênicos dos grupos  $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{triazol}}$  e  $\text{N}_{\text{triazol}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ; e um simpleto em 7,78 ppm, relativo ao sinal de ressonância dos hidrogênios de anel triazólico.



**Figura 39.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante tetramérico (**L8**) ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **L8** (Figura 40), foram observados: um sinal de ressonância em 45,4 ppm, correspondente ao carbono quaternário do pentaeritritol; um sinal em 72,7 ppm, correspondente ao carbonos metilênicos do pentaeritritol; sinais em 50,2 ppm, 61,6 ppm e 64,9 ppm, correspondentes aos carbonos metilênicos dos grupos  $\text{N}_{\text{triazol}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  e  $\text{OCH}_2\text{C}_{\text{triazol}}$ , respectivamente; sinais em 69,1 ppm, 69,5 ppm, 70,3 ppm e 70,5 ppm, relativos aos carbonos metilênicos dos grupos  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{N}_{\text{triazol}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , respectivamente. As quatro últimas atribuições são intercambiáveis. Foram observados também, sinais de ressonância em 124,2 ppm e 145,1 ppm, relativos aos carbonos hidrogenado e não hidrogenado de anel triazólico, respectivamente.

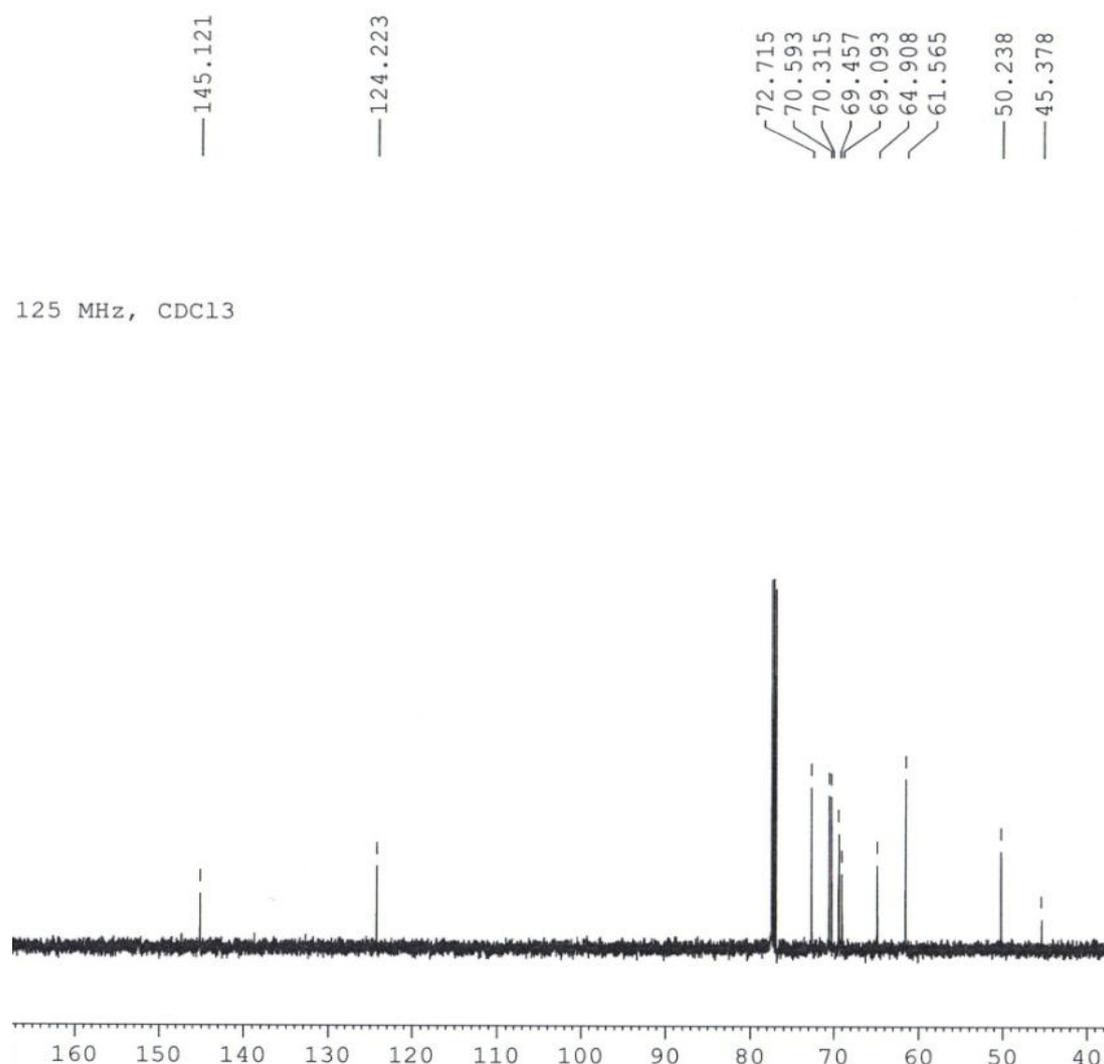
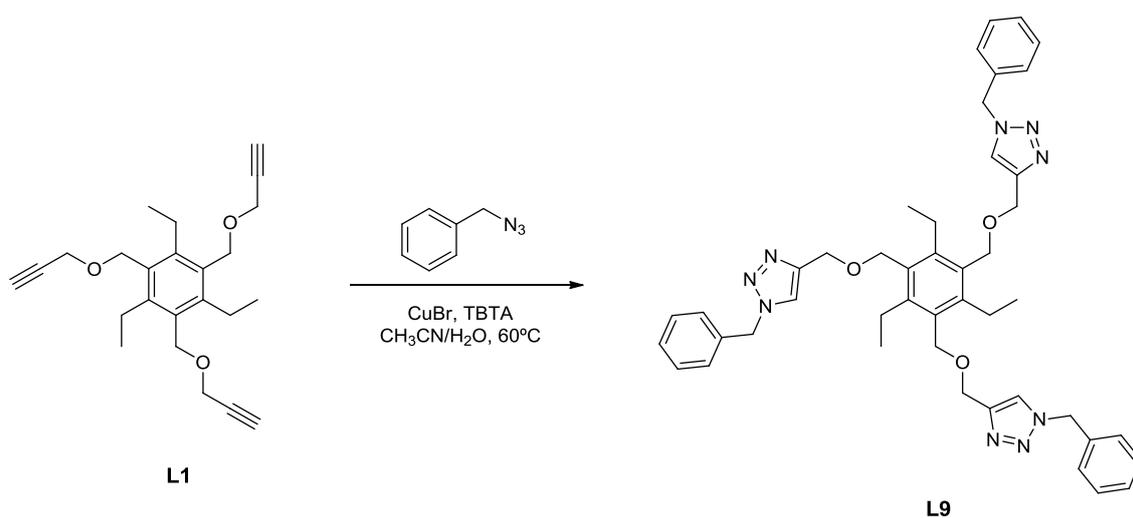


Figura 40. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do ligante tetramérico (**L8**) ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)

### 3.2.9. Tentativa de síntese do ligante trimérico (L9)

A tentativa de obtenção do ligante trimérico (**L9**) foi realizada por meio da reação de *Click Chemistry* entre o núcleo trialquino (**L1**) e a benzilazida (**L3**), utilizando-se uma mistura de água destilada, acetonitrila e diclorometano como solvente.



Entretanto, não foi possível isolar o produto final esperado devido às dificuldades de purificação do mesmo. O produto não purificado foi submetido a análise por espectrometria de massas. A presença de um pico com  $m/z$  788,3  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  no espectro de massas (*electrospray*) indicou a obtenção de **L9** impuro. O pico com  $m/z$  553,2  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  é referente ao TBTA (Figura 41).

## Mass Spectrum List Report

## Analysis Info

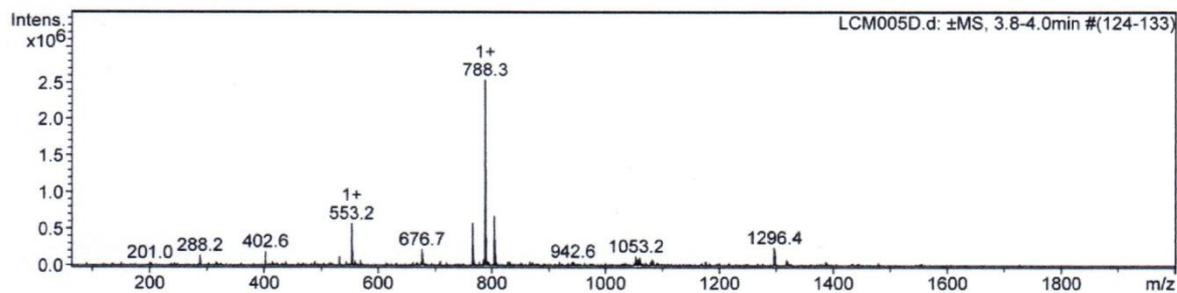
Analysis Name F:\Data\Javier Rojo\LCM005D.d  
Method tune\_esi\_NegPos.m  
Sample Name LCM005D  
Comment 1/1000 1/100 MeOH

Acquisition Date 24/01/2012 11:53:02

Operator Gloria  
Instrument esquire6000

## Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Scan Begin	65 m/z	Scan End	3000 m/z
Capillary Exit	148.4 Volt	Skim 1	40.0 Volt	Trap Drive	89.2
Accumulation Time	279 $\mu$ s	Averages	8 Spectra	Auto MS/MS	off



**Figura 41.** Espectro de massas do ligante trimérico impuro (**L9**), obtido por ionização *electrospray*.

# Capítulo 4

## Síntese dos Compostos de Coordenação

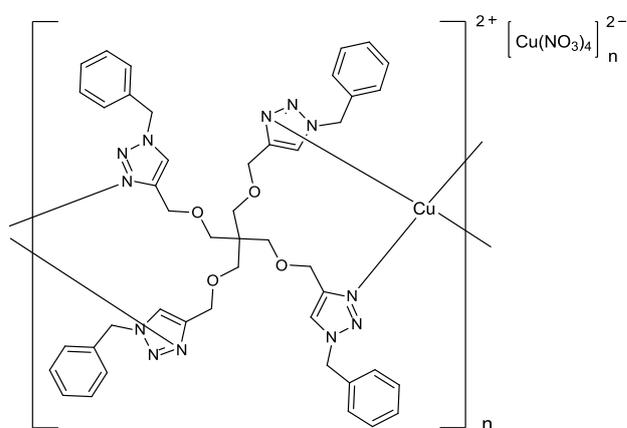


## 4. Síntese dos Compostos de Coordenação

Nesse capítulo estão descritas a síntese e caracterização dos compostos de coordenação **C1** e **C2**, obtidos por meio de reações de complexação entre o ligante tetramérico (**L5**) e o íon cobre(II), utilizando técnicas clássicas da química de coordenação em diferentes condições para cada caso.

### 4.1. Parte Experimental

#### 4.1.1. Síntese do complexo [Cu(L5)][Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**C1**)



**Fórmula Molecular:** C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>16</sub>O<sub>16</sub>

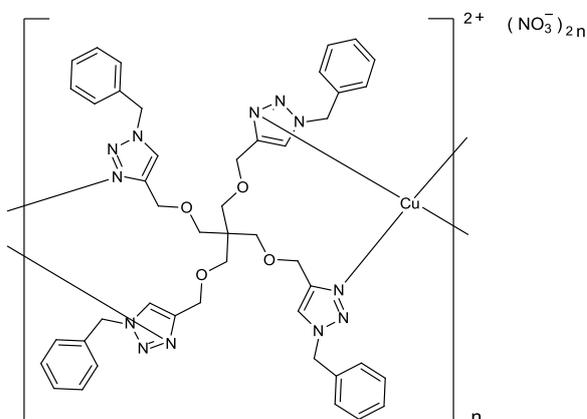
**Massa Molar:** 1195,10 g/mol

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 16,40 mg (0,02 mmol) do ligante **L5** e 3,0 mL de acetonitrila a 45°C (solução **A**). Em um béquer de 5,0 mL foram adicionados 4,83 mg (0,02 mmol) de nitrato de cobre(II) trihidratado, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, e 1,0 mL de acetonitrila à temperatura ambiente (solução **B**). A solução **B** foi adicionada, gota a gota, à solução **A**. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética a 45 °C por 15 minutos. Em seguida, a solução resultante foi transferida para uma placa de Petri, que foi tampada com filme plástico contendo pequenos furos, e deixada em repouso para a evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente. Após 48 horas, foi verificada a formação de monocristais azuis na forma de placas retangulares. Os cristais foram filtrados por centrifugação em um tubo Ultrafree-MC de 0,1 µm. Foram obtidos 8,10 mg do complexo [Cu(L5)][Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**C1**), com um rendimento de 68%.

**IV-FT ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ):** 3138(f) (C-H<sub>triazol</sub>), 3082(f) (C-H<sub>aromático</sub>), 2920(f) e 2878(f) (C-H<sub>alifático</sub>), 1560(f) e 1455(f) (anel aromático), 1343(F) (C-N<sub>triazol</sub>), 1153(f) (C-O-C<sub>éter</sub>), 1079(F) e 1048(f) (anel triazólico), 755(m) e 724(F) (anel aromático monossustituído) Intensidades das bandas: F = forte, m = média e f = fraca

**DRX de monocristal:** fórmula:  $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{N}_{16}\text{O}_{16}$ ; massa: 1195,10 g/mol; sistema cristalino: monoclinico; grupo espacial:  $P2/c$ ; a: 15,4561(6) Å; b: 8,6305(3) Å; c: 23,1852(11) Å;  $\alpha$ : 90,00°;  $\beta$ : 125,681(2)°;  $\gamma$ : 90,00°; V: 2512,18(18) Å<sup>3</sup>; Z: 2.

#### 4.1.2. Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$ (C2)



**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{CuN}_{14}\text{O}_{10}$

**Massa Molar:** 1007,55 g/mol

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 16,40 mg (0,02 mmol) do ligante **L5** e 4,0 mL de acetonitrila a 45 °C (solução **C**). Em um béquer de 5,0 mL foram adicionados 4,83 mg (0,02 mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e 1,0 mL de acetonitrila à temperatura ambiente (solução **D**). A solução **D** foi adicionada, gota a gota, à solução **C**. Em seguida, foram adicionadas 8 gotas de água destilada à mistura reacional, que foi mantida sob agitação magnética a 45 °C por 15 minutos. A solução resultante foi transferida para uma placa de Petri, que foi tampada com filme plástico contendo pequenos furos, e deixada em repouso para a evaporação lenta da mistura de solvente à temperatura ambiente. Após 48 horas, foi verificada a formação monocristais azuis na forma de placas retangulares estriadas. Os cristais foram filtrados por centrifugação em um tubo Ultrafree-MC de 0,1  $\mu\text{m}$ . Foram obtidos 6,50 mg do complexo  $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$  (**C2**), com um rendimento de 32%.

**IV-FT ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ):** 3133(f) ( $\text{C-H}_{\text{triazol}}$ ), 3084(f) ( $\text{C-H}_{\text{aromático}}$ ), 2913(f) e 2874(f) ( $\text{C-H}_{\text{alifático}}$ ), 1547(f) e 1455(f) (anel aromático), 1345(F) ( $\text{C-N}_{\text{triazol}}$ ), 1152(f) ( $\text{C-O-C}_{\text{éter}}$ ), 1079(F) e 1049(f) (anel triazólico), 754(m) e 720(F) (anel aromático monossubstituído) Intensidades das bandas: F = forte, m = média e f = fraca

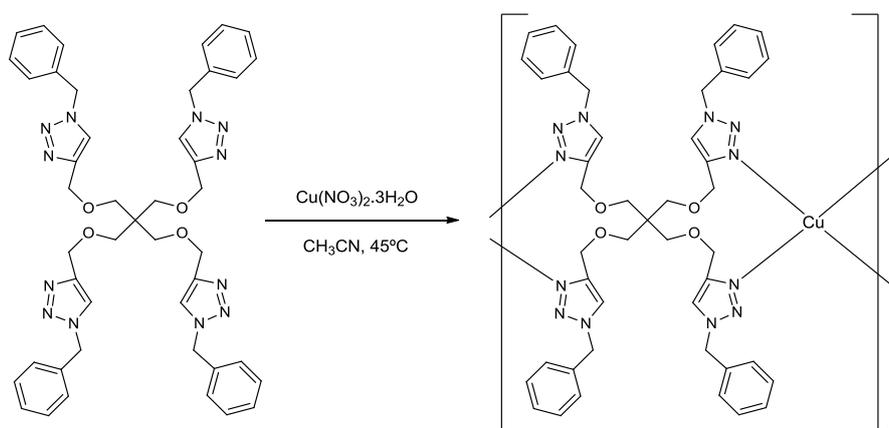
**DRX de monocristal:** fórmula:  $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{CuN}_{14}\text{O}_{10}$ ; massa: 1007,55 g/mol; sistema cristalino: monoclinico; grupo espacial:  $P2_1/c$ ; a: 8,8603(4) Å; b: 24,7746(12) Å; c: 22,4893(10) Å;  $\alpha$ : 90,00°;  $\beta$ : 99,639(2)°;  $\gamma$ : 90,00°; V: 4866,9(4) Å<sup>3</sup>; Z: 4.

## 4.2. Resultados e discussão

### 4.2.1. Compostos de coordenação C1 e C2

Os compostos de coordenação **C1** e **C2** foram obtidos, em diferentes condições, por meio de reações de complexação entre o ligante tetramérico (**L5**) e o metal de transição cobre.

O íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  foi utilizado como espécie central, **L5**, como ligante e acetonitrila ou uma mistura de acetonitrila e água destilada como solventes na reação de formação dos compostos **C1** ou **C2**, respectivamente. Como fonte de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , foi utilizado  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , para ambos compostos de coordenação. Em ambas as reações a proporção estequiométrica entre **L5** e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foi de 1:1 (Figura 42).



**Figura 42.** Esquema da síntese dos compostos de coordenação **C1** e **C2** a partir do ligante **L5**.

Inicialmente, foram realizados testes de solubilidade do ligante **L5** e do  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  para identificação do melhor solvente a ser utilizado à temperatura ambiente, como é mostrado na tabela 2. A escolha do  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  será discutida posteriormente.

**Tabela 2.** Solubilidade de **L5** e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à temperatura ambiente.

Solvente	Solubilidade	
	Ligante <b>L5</b>	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
água	insolúvel	solúvel
ciclohexanol	parcialmente solúvel	solúvel
metanol	insolúvel	solúvel
<i>N,N</i> -dimetilformamida	solúvel	solúvel

Dentre os solventes analisados na tabela 2, a DMF, com constante dielétrica relativamente alta ( $\epsilon = 37$ ), foi o único capaz de solubilizar tanto o ligante **L5** quanto o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , sendo assim, escolhida para a realização das primeiras tentativas de obtenção de **C1** e **C2**. Assim, foram realizadas várias tentativas de reações para obtenção do complexo desejado, entretanto, em todos os experimentos realizados não foi obtido êxito, sendo observada a precipitação do ligante **L5**. Essa precipitação pode ser devido à reação de formação do complexo  $[\text{Cu}(\text{L5})]^{2+}$  não ser favorável em DMF, uma vez que a substituição das moléculas de DMF pela molécula do ligante **L5** não ocorre na esfera interna de coordenação. Esse efeito pode ser explicado pela maior basicidade do átomo de oxigênio da DMF quando comparado ao átomo de nitrogênio (N3) do anel triazólico do ligante **L5**.

O uso de DMF não levou à obtenção de compostos de coordenação. Assim, a escolha do solvente mais adequado para essa reação foi baseada nos parâmetros empíricos do Número Doador (ND) de Gutmann (Tabela 3). O ND de Gutmann é uma medida da capacidade de um solvente (agindo como base de Lewis) interagir com um soluto por meio da doação de um par de elétrons (GUTMANN, 1976).

**Tabela 3.** Valores do Número Doador de Gutmann de alguns solventes (Adaptado de GUTMANN, 1976)

<b>Solvente</b>	<b>ND</b>
benzeno	0,1
diclorometano	1,0
triclorometano	4,0
acetonitrila	14,1
dioxano	14,3
acetona	17,0
acetato de etila	17,1
água	18,0
metanol	19,0
etanol	19,2
éterdietílico	19,2
butanol	19,5
1-propanol	19,8
tetrahidrofurano	20,0
isopropanol	21,1
<i>N,N</i> -dimetilformamida	26,6
dimetilsulfóxido	29,8
piridina	33,1
trietilamina	61,0

Levando-se em consideração os valores de ND, os valores dos pontos de ebulição e o grau de toxicidade de cada solvente apresentado na tabela 3, foi avaliado que a acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) foi o solvente mais indicado com relação aos requisitos mencionados. No entanto, após a realização do teste de solubilidade do ligante **L5** e do  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à temperatura ambiente, verificou-se que somente esse sal foi solúvel. Assim, a temperatura mínima para a completa solubilização do ligante **L5**, nesse solvente, foi 45 °C.

A utilização de acetonitrila, nessa reação, se justifica pelo fato de esse solvente apresentar um valor baixo do Número Doador (ND) de Gutmann. Assim, na reação de complexação entre o ligante **L5** e íons  $\text{Cu}^{2+}$  (uma reação ácido-base de Lewis) não há competição da acetonitrila com o ligante, pois quanto menor for o ND, menor é a probabilidade de ocorrer o deslocamento das moléculas do ligante pelas moléculas do solvente na esfera interna de coordenação.

A escolha do sal do metal utilizado para a obtenção dos complexos foi realizada mediante o método empírico. Assim, neste trabalho, foram realizadas dezenas de tentativas de obtenção de compostos de coordenação. No entanto, apenas a reação de complexação entre os íons  $\text{Cu}^{2+}$ , provenientes do  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , e o ligante **L5** mostrou-se favorável à obtenção de monocristais dos compostos **C1** (reação 10) e **C2** (reação 19), como é mostrado na tabela 4.

Em uma tentativa de aumentar o rendimento na obtenção de **C1**, foi realizada uma reação em que se utilizou  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e **L5** numa razão estequiométrica de 2:1 (metal:ligante). Entretanto, não houve aumento de rendimento e tão pouco foi observada mudança na estrutura cristalina do composto **C1**.

Foram realizadas outras tentativas de complexação entre diferentes íons metálicos e os ligantes **L6**, **L7** e **L8**, entretanto, nenhuma delas mostrou-se favorável à obtenção de monocristais. Essas tentativas de síntese estão descritas no anexo.

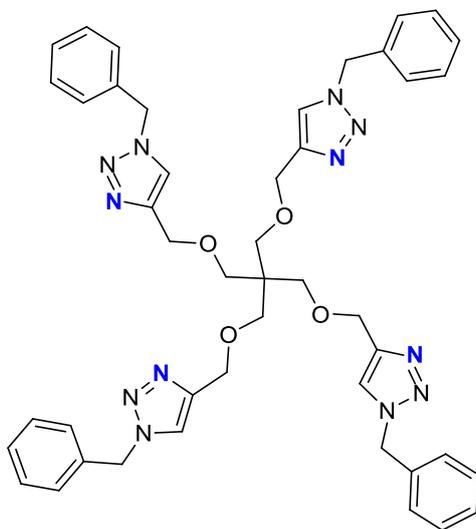
Tabela 4. Tentativas de obtenção de compostos de coordenação com o ligante L5.

Reação	Sal	Solvente	Resultado
01	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMF	Precipitação do ligante (EL)
02	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	DMF	Precipitação do ligante (EL)
03	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMF/THF	Precipitação do ligante (DL)
04	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMF/ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Precipitação do ligante (DL)
05	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMF/ $\text{CH}_3\text{CN}$	Precipitação do ligante (DL)
06	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMF/ $\text{CH}_3\text{OH}$	Precipitação do ligante (DL)
07	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMF/EtOH	Precipitação do ligante (DL)
08	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMF/DMSO	Precipitação do ligante (DL)
09	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMF	Precipitação do ligante (EL)
10	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Coordenação com o ligante (EL)
11	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Precipitação do ligante (EL)
12	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Precipitação do ligante (EL)
13	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Precipitação do ligante (EL)
14	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Precipitação do ligante (EL)
15	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Precipitação do ligante (EL)
16	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$	Precipitação do ligante (EL)
17	$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Precipitação do ligante (EL)
18	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	Precipitação do ligante (EL)
19	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$	Coordenação com o ligante (EL)
20	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Precipitação do ligante (EL)
21	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$	Precipitação do ligante (EL)
22	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Precipitação do ligante (EL)
23	$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$	Precipitação do ligante (EL)
24	$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Precipitação do ligante (EL)
25	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Precipitação do ligante (EL)
26	$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Precipitação do ligante (EL)
27	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Precipitação do ligante (EL)
28	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Precipitação do ligante (EL)

DL = Difusão Lenta; EL = Evaporação Lenta

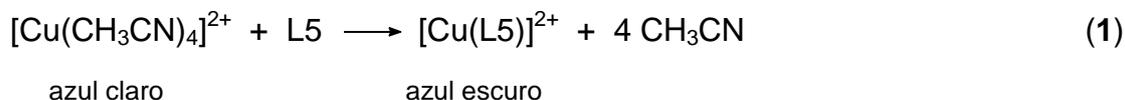
A solubilização de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em acetonitrila leva à obtenção de uma solução azul claro, devido à possível formação do complexo  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ , uma vez que são mais comumente encontrados complexos de  $\text{Cu}(\text{II})$  ( $d^9$ ) apresentando geometrias tetragonais (quadrática planar ou tetraédrica) (CIRERA et al, 2004). Com a adição de **L5** a essa solução, a 45 °C, observa-se a mudança de cor da solução para azul escuro, referente à formação do complexo  $[\text{Cu}(\text{L5})]^{2+}$ , confirmada pela análise de difração de raios X (página 80). Esse complexo, por possuir um ligante tetradentado (**L5**), é mais estável do que o complexo  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ , o qual apresenta quatro moléculas de  $\text{CH}_3\text{CN}$  como ligantes monodentados.

O ligante **L5** tem como característica principal a presença de quatro sítios de coordenação. Essa característica é observada devido à apresentação tetramérica de anéis do tipo 1,2,3-triazol em sua constituição. Cada um desses anéis possui um átomo de nitrogênio eletrodoador disponível para se ligar ao íon metálico de cobre(II). Esse átomo está presente na posição 3 de cada anel triazólico (N3), como mostrado na figura 43.



**Figura 43.** Estrutura do ligante **L5** com destaque no átomo de nitrogênio eletrodoador (N3).

A reação de formação do complexo  $[\text{Cu}(\text{L5})]^{2+}$  ocorre pela provável substituição das moléculas de  $\text{CH}_3\text{CN}$  pela molécula do ligante tetramérico (**L5**), de acordo com a equação 1.



A estabilidade adicional ao complexo  $[\text{Cu}(\text{L5})]^{2+}$  em relação ao complexo  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$  deve-se ao fato de que o ligante tetradentado (**L5**) substitui os quatro ligantes monodentados ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), aumentando o número de moléculas livres, o que resulta em um aumento de entropia, favorecendo assim, a formação do quelato (Equação 1) (BARROS, 1992; FARIAS, 2009; HUHEEY et al, 1993). Além disso, a hibridação  $sp^2$  do átomo de nitrogênio (N3) do anel triazólico de **L5** acarreta uma maior basicidade deste quando comparado ao átomo de nitrogênio da acetonitrila, que apresenta hibridação  $sp$ . Essa diferença de força da base também leva a uma maior estabilidade do complexo  $[\text{Cu}(\text{L5})]^{2+}$  em relação ao complexo  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ .

A formação de compostos de coordenação é favorecida por fatores que aumentam sua estabilidade, tais como: estado de oxidação do metal, orbitais vazios do metal com energia adequada, natureza do ligante, arranjo espacial simétrico, entre outros. Desse modo, como o íon  $\text{Cu}^{2+}$  possui configuração  $d^9$ , é possível sua complexação com o ligante **L5**. Assim, os átomos de nitrogênio (N3) eletrodoadores dos anéis triazólicos do ligante **L5** estabelecem ligações coordenadas (Cu-N) relativamente estáveis.

O arranjo espacial entre o íon metálico e seus ligantes em um complexo é conhecido como estereoquímica do complexo. O número de coordenação (NC), que é o número total de átomos eletrodoadores ligados ao metal, indica geometrias diferentes para cada tipo de complexo formado por metais de transição (BARROS, 1992). O arranjo dos ligantes ao redor do íon central é influenciado pelo tamanho e pela natureza do ligante, e em alguns casos, pelo procedimento de síntese utilizado. Além disso, a repulsão mútua entre ligantes e o impedimento estérico de ligantes polidentados são fatores que também interferem na distribuição destes em torno do íon do metal. Os números de

coordenação podem variar de 1 a 12, sendo que os complexos que apresentam números de coordenação 4, 5 e 6 são os mais comuns (BARROS, 1992; HUHEEY et al, 1993). Neste trabalho, os compostos de coordenação **C1** e **C2** apresentam geometria quadrática planar, que corresponde ao número de coordenação 4.

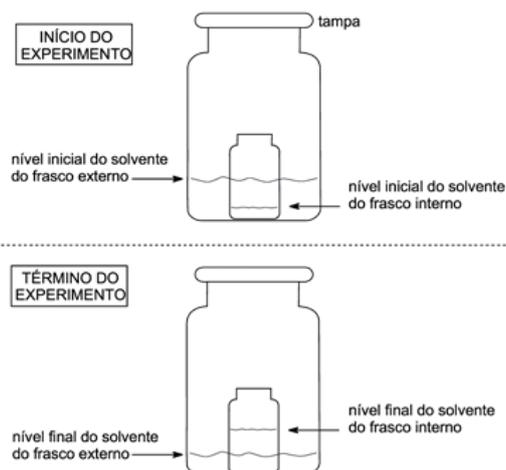
#### 4.2.2. Técnicas de cristalização

A formação de monocristais de tamanho e forma adequados é a etapa mais importante para a eficácia da determinação da estrutura cristalina por meio da técnica de difração de raios X (SPINGLER et al, 2012).

Diferentes técnicas de cristalização podem ser empregadas para a formação e o crescimento de monocristais de qualidade apropriada para a realização de análises cristalográficas.

Nas tentativas de obtenção de monocristais dos compostos de coordenação com o ligante **L5**, descritos neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de cristalização por difusão lenta e por evaporação lenta. A relação de solventes utilizados em todas essas tentativas está descrita na tabela 4 (página 69).

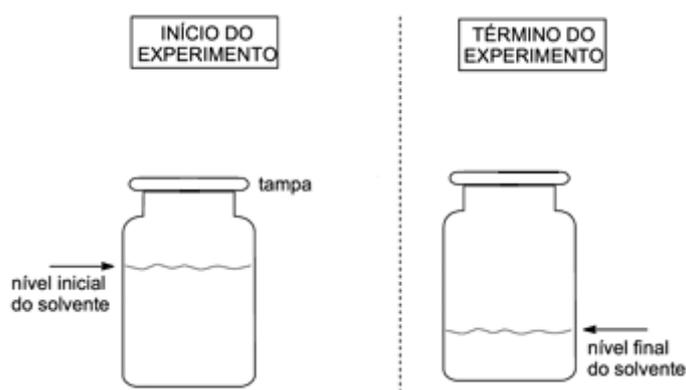
O método de cristalização por difusão lenta consiste na saturação líquido-vapor de um líquido de maior ponto de ebulição (solvente) pelo vapor de um outro líquido de menor ponto de ebulição (antissolvente) (CUNHA, 2008). A montagem experimental é constituída por um frasco contendo a solução (composto a ser cristalizado e solvente) dentro de um outro frasco contendo o antissolvente, de modo que ambos recipientes compartilham a mesma atmosfera (Figura 44) (SPINGLER et al, 2012).



**Figura 44.** Representação esquemática do método de cristalização por difusão lenta (Extraído de CUNHA, 2008).

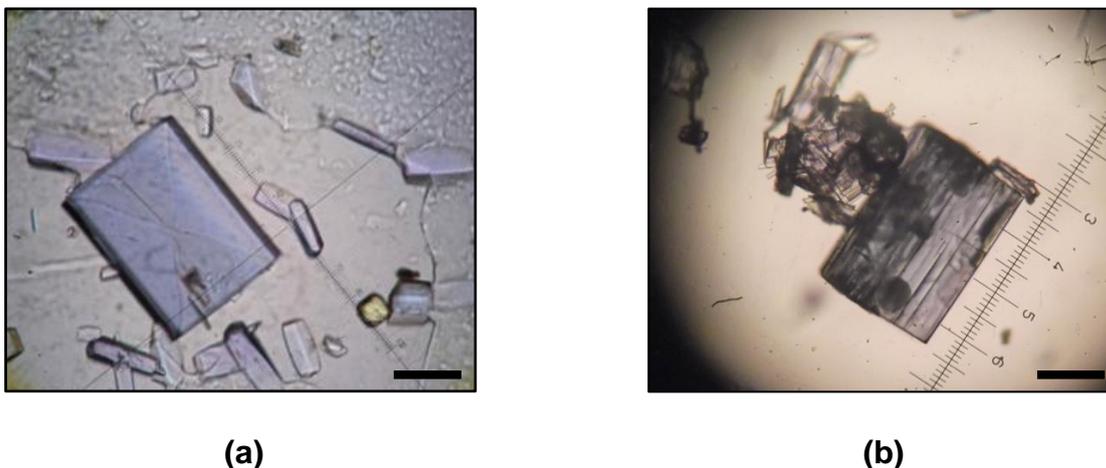
Em função da volatilização preferencial do antissolvente, a câmara fica saturada com o vapor desse líquido, que lentamente difunde na solução do composto, o que diminui lenta e gradualmente sua solubilidade, proporcionando assim, a formação de cristais (CUNHA, 2008). Entretanto, esse método de cristalização mostrou-se ineficiente na formação de monocristais para **C1** e **C2**.

A evaporação lenta é o método de cristalização mais utilizado por ser o mais simples. Por esse método, a solução contendo o composto a ser cristalizado é deixada em repouso para evaporação lenta do solvente, à temperatura ambiente, favorecendo sua cristalização (Figura 45) (TARJÁN; MÁTRAI, 1972).



**Figura 45.** Representação esquemática do método de cristalização por evaporação lenta (Extraído de CUNHA, 2008).

Quanto mais lentamente o solvente é evaporado, maior é a quantidade de cristais bem formados. No entanto, a utilização de solventes muito voláteis aumenta a velocidade de cristalização, o que pode levar a formação de cristais de tamanho e forma inadequados para a difração de raios X (TARJÁN; MÁTRAI, 1972). Os monocristais dos compostos de coordenação **C1** e **C2** foram obtidos por esse método (Figura 46).



**Figura 46.** Monocristais de **C1** (a) e **C2** (b) obtidos por evaporação lenta em acetonitrila, fotografados em microscópio óptico com aumento de 400X (Barra de escala = 50 µm).

#### 4.2.3. Caracterização dos compostos de coordenação **C1** e **C2**

Os compostos de coordenação obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, fluorescência de raios X por reflectância total, análise térmica e por difração de raios X de monocristal. Foi realizado também o estudo das propriedades magnéticas dos compostos sintetizados.

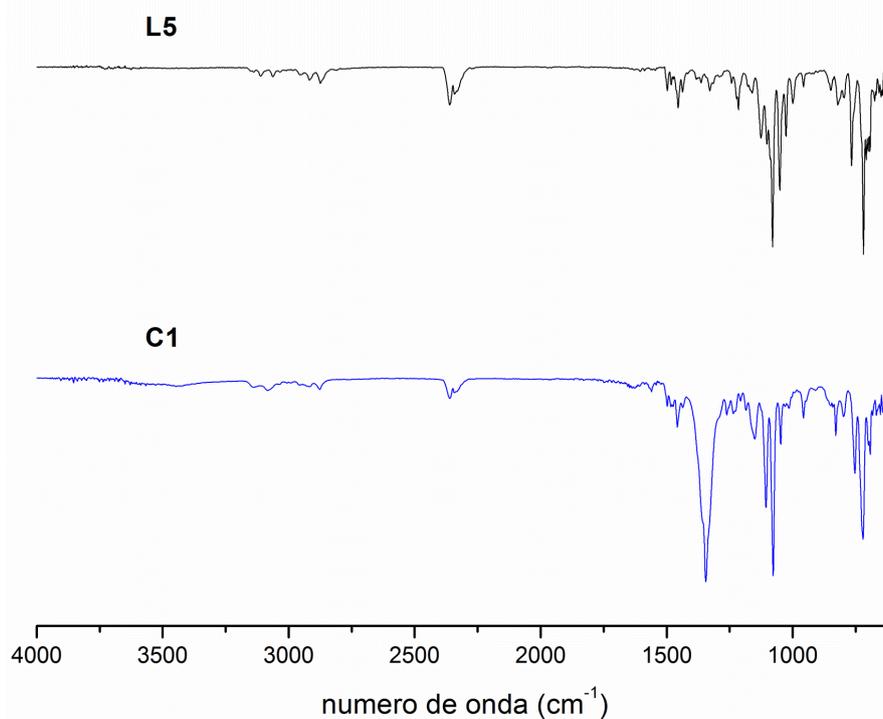
##### 4.2.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

###### Composto $[\text{Cu}(\text{L5})][\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ (**C1**)

No espectro de absorção na região do infravermelho de **C1** (Figura 47), foi observada uma banda de absorção em  $3138\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-H de anel triazólico, uma banda de absorção em  $3082\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-H de anel aromático, bandas em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e em  $2878\text{ cm}^{-1}$ ,

referentes ao estiramento C-H de grupo metileno. Foram observadas também, bandas de absorção em  $1560\text{ cm}^{-1}$  e em  $1455\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento C=C de anel aromático, uma banda em  $1343\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-N de anel triazólico e uma banda em  $1153\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-O-C de éter. As bandas em  $1079\text{ cm}^{-1}$  e em  $1048\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas à absorção de anel triazólico e as bandas em  $755\text{ cm}^{-1}$  e em  $724\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas à deformação C-H de anel aromático monossustituído.

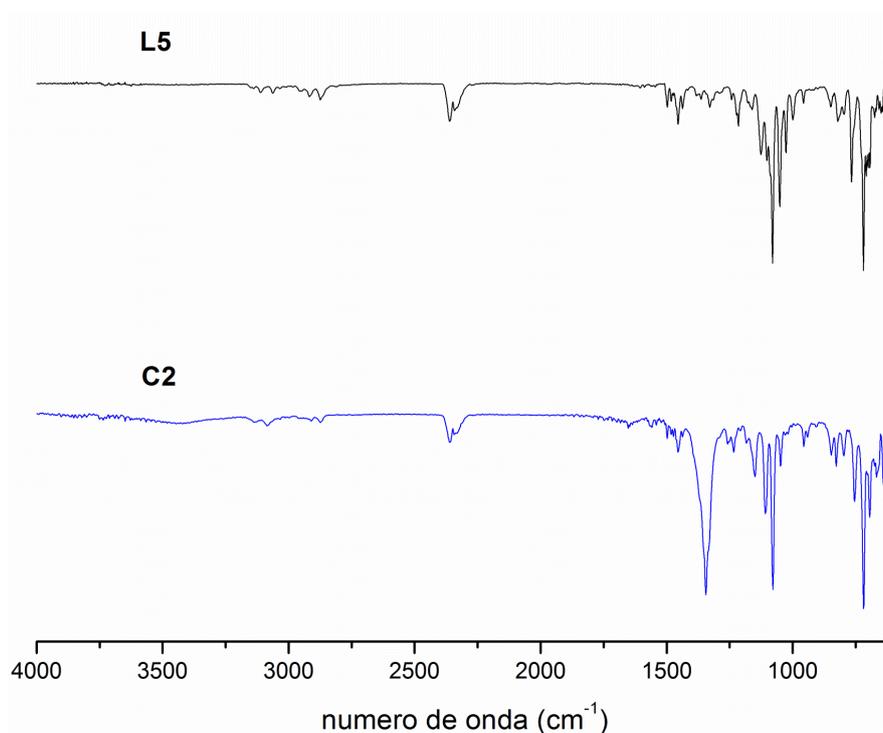
Os deslocamentos das bandas de absorção observados no espectro de **C1** para frequências maiores (exceto as bandas em  $1455\text{ cm}^{-1}$ ,  $1079\text{ cm}^{-1}$ ,  $1048\text{ cm}^{-1}$  e  $755\text{ cm}^{-1}$ ) em relação ao espectro de **L5** indicam que houve a complexação do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  com esse ligante. Além disso, no espectro de **C1**, foi observado um aumento da intensidade da banda de absorção referente ao estiramento C-N de anel triazólico ( $1343\text{ cm}^{-1}$ ), em relação à banda correspondente no espectro de **L5** ( $1326\text{ cm}^{-1}$ ). Isso ocorre devido à ligação estabelecida entre o átomo de nitrogênio eletrodoador (N3) e o íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  (Cu-N), o que resulta em um aumento da eletronegatividade desse átomo de nitrogênio.



**Figura 47.** Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante **L5** (linha preta) e do composto de coordenação **C1** (linha azul).

**Composto [Cu(L5)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (C2)**

O espectro de absorção na região do infravermelho de **C2** (Figura 48) foi análogo ao espectro obtido para **C1**. Portanto, suas interpretações foram realizadas de maneira semelhante (página 65).



**Figura 48.** Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante **L5** (linha preta) e do composto de coordenação **C2** (linha azul).

**4.2.3.2. Fluorescência de raios X por reflectância total****Composto [Cu(L5)][Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (C1)**

Pela análise de fluorescência de raios X por reflectância total foi observado que o teor de Cu<sup>2+</sup> presente na amostra de **C1** é de 11,10%. Considerando a massa molar de **C1** (1195,10 g/mol), o valor teórico é de 10,63 %, apresentando um erro de 4,42%.

### Composto [Cu(L5)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (C2)

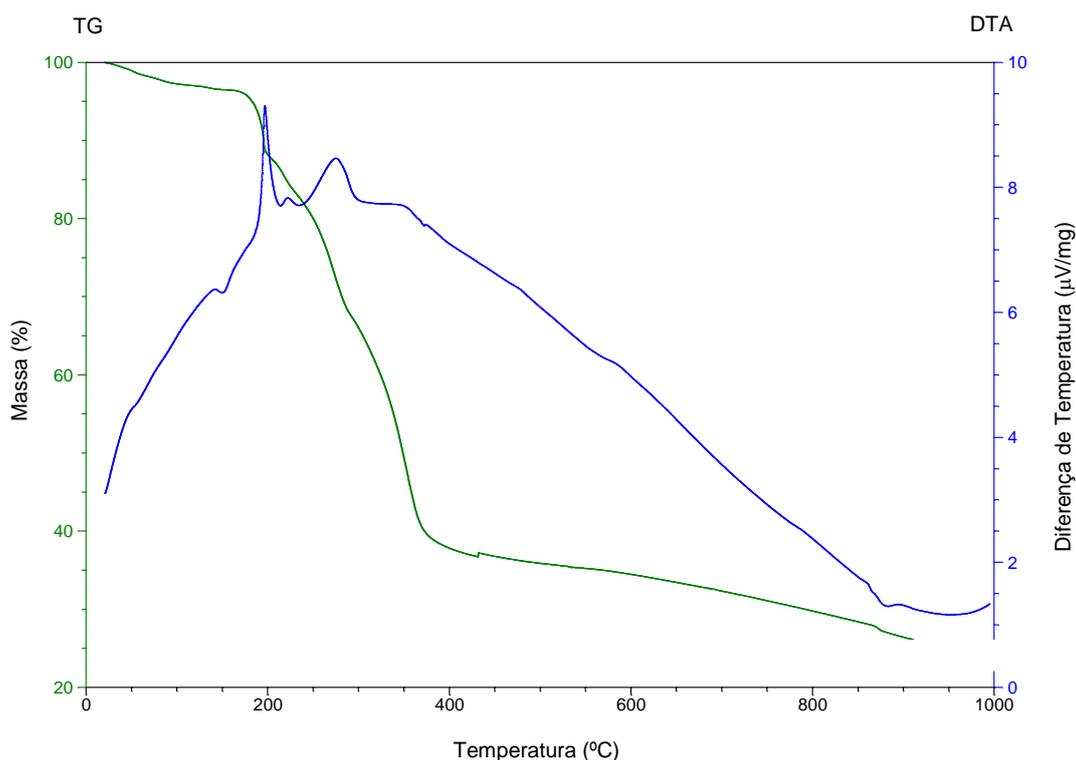
Pela análise de fluorescência de raios X por reflectância total foi observado que o teor de Cu<sup>2+</sup> presente na amostra de **C2** é de 6,0%. Considerando a massa molar de **C2** (1007,55 g/mol), o valor teórico é de 6,3 %, apresentando um erro de 4,76%.

#### 4.2.3.3. Análise térmica (TG e DTA)

### Composto [Cu(L5)][Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (C1)

Na curva termogravimétrica (TG) de **C1** (Figura 49), realizada sob atmosfera de N<sub>2</sub>, foram observados dois eventos principais de perda de massa. O primeiro corresponde à perda de massa de 3,51% (43,39 g/mol), na faixa de temperatura de 20,44 °C a 153,64 °C, que pode ser atribuída à perda de um mol de CH<sub>3</sub>CN de cristalização (calc. 3,32%). O segundo corresponde à perda de massa de 64,08% (792,09 g/mol), na faixa de temperatura de 153,64 °C a 497,65 °C, que pode ser atribuída à decomposição térmica do ligante **L5**, pela perda de quatro mols de grupo benzila (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), dois mols de nitrato (NO<sub>3</sub>), seis mols de N<sub>2</sub>, dois mols de CO<sub>2</sub> e um mol de H<sub>2</sub>O (calc. 64,96%). Ao final da decomposição, foi observado um resíduo de 22,24% (274,91 g/mol) a 995,06 °C, que pode ser atribuído à formação de um mol de CuO e à presença de um mol de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (calc. 21,61%).

Na curva DTA (Figura 49) foram observados um evento endotérmico que corresponde à saída de um mol de acetonitrila e três eventos exotérmicos associados à termodecomposição do ligante.

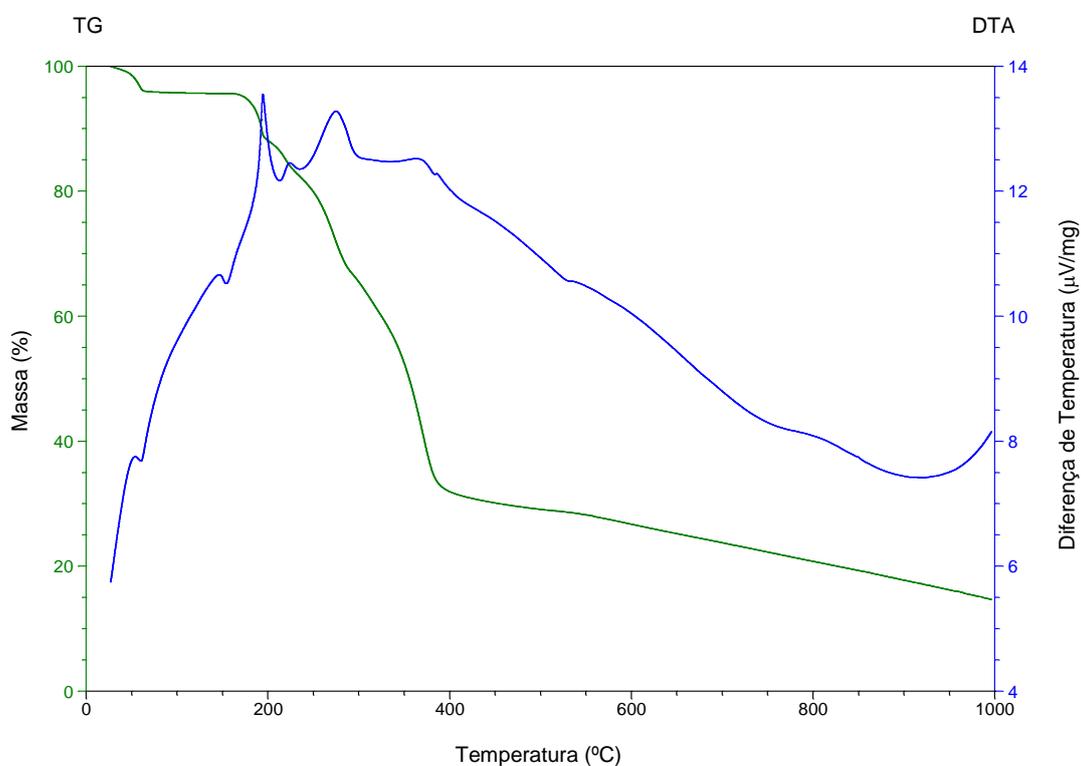


**Figura 49.** Termograma do composto  $[\text{Cu}(\text{L5})][\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$  (**C1**). TG (linha verde); DTA (linha azul).

### Composto $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$ (**C2**)

Na curva termogravimétrica (TG) de **C2** (Figura 50), realizada sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , foram observados dois eventos principais de perda de massa. O primeiro corresponde à perda de massa de 4,10% (42,99 g/mol), na faixa de temperatura de 26,68 °C a 73,08 °C, que pode ser atribuída à perda de um mol de  $\text{CH}_3\text{CN}$  de cristalização (calc. 3,91%). O segundo corresponde à perda de massa de 70,92% (743,63 g/mol), na faixa de temperatura de 73,08 °C a 500,50 °C, que pode ser atribuída à decomposição térmica do ligante **L5**, pela perda de quatro mols de grupo benzila ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ), dois mols de nitrato ( $\text{NO}_3$ ), seis mols de  $\text{N}_2$ , um mol de  $\text{CO}_2$  e um mol de  $\text{H}_2\text{O}$  (calc. 72,39%). Ao final da decomposição, foi observado um resíduo de 14,69% (154,03 g/mol) a 996,23 °C, que pode ser atribuído à formação de dois mols de  $\text{CuO}$  (calc. 15,17%).

Na curva DTA (Figura 50) foram observados dois eventos endotérmicos que correspondem à saída de um mol de acetonitrila e três eventos exotérmicos associados à termodecomposição do ligante.

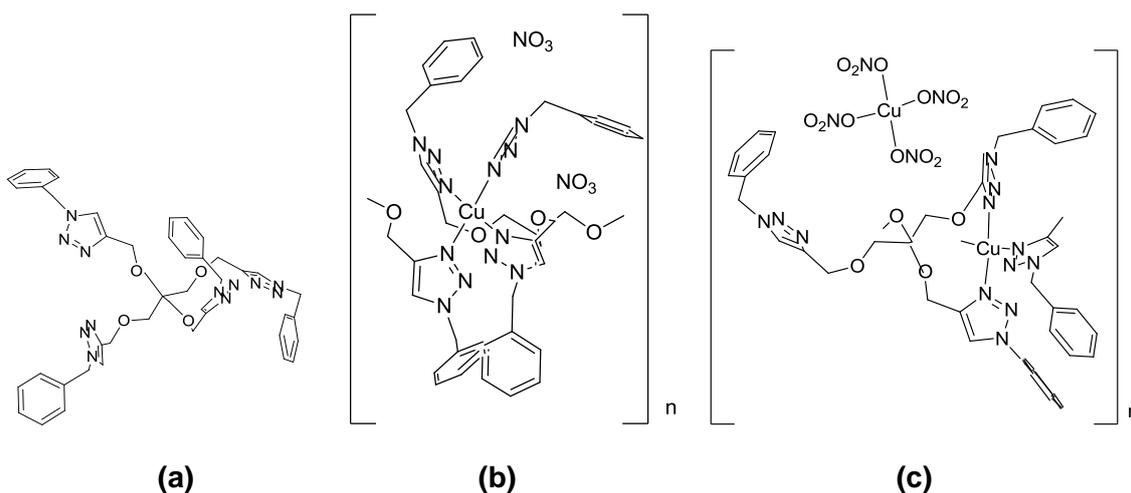


**Figura 50.** Termograma do composto  $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$  (**C2**). TG (linha verde); DTA (linha azul).

## 4.2.3.4. Difração de raios X de monocristal

Descrição das estruturas cristalinas **C1** e **C2**

Os dois compostos de cobre,  $[\text{Cu}(\text{L5})][\text{Cu}(\eta^1\text{-NO}_3)_4]$  (**C1**) e  $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$  (**C2**) derivados do nitrato de cobre e do ligante **L5** (Figura 51), cristalizam em um sistema monoclinico, mas em grupos espaciais  $P2_1/c$  e  $P2/c$ , respectivamente.



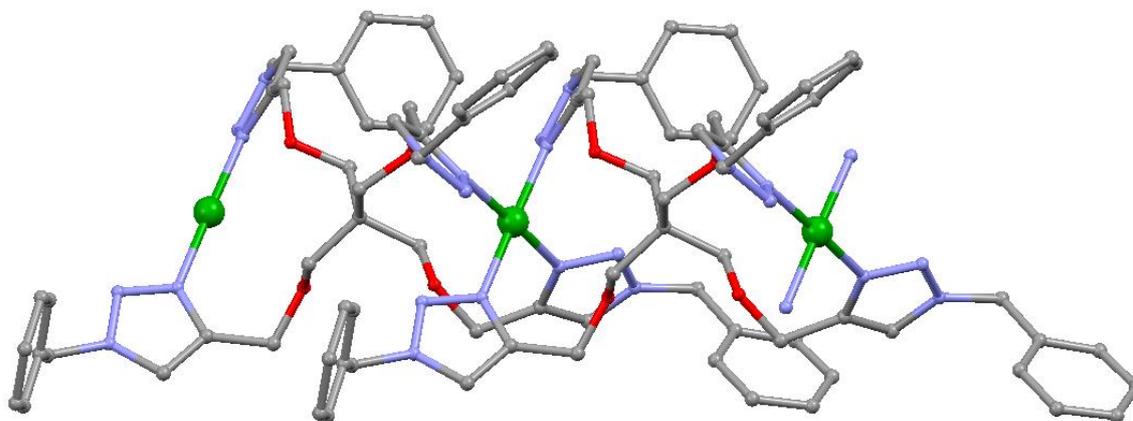
**Figura 51.** (a) Tetra[O-((1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)] pentaeritritol (**L5**). (b) Unidade assimétrica de  $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$  (**C2**). (c) Unidade assimétrica de  $[\text{Cu}(\text{L5})][\text{Cu}(\eta^1\text{-NO}_3)_4]$  (**C1**).

Ambos complexos aparecem na estrutura cristalina com uma cadeia catiônica polinuclear semelhante, ainda que apresentem contraíons muito diferentes, dependendo dos solventes utilizados na formação dos complexos. Os dados cristalográficos coletados das estruturas cristalinas dos compostos de coordenação **C1** e **C2** são apresentados na tabela 5.

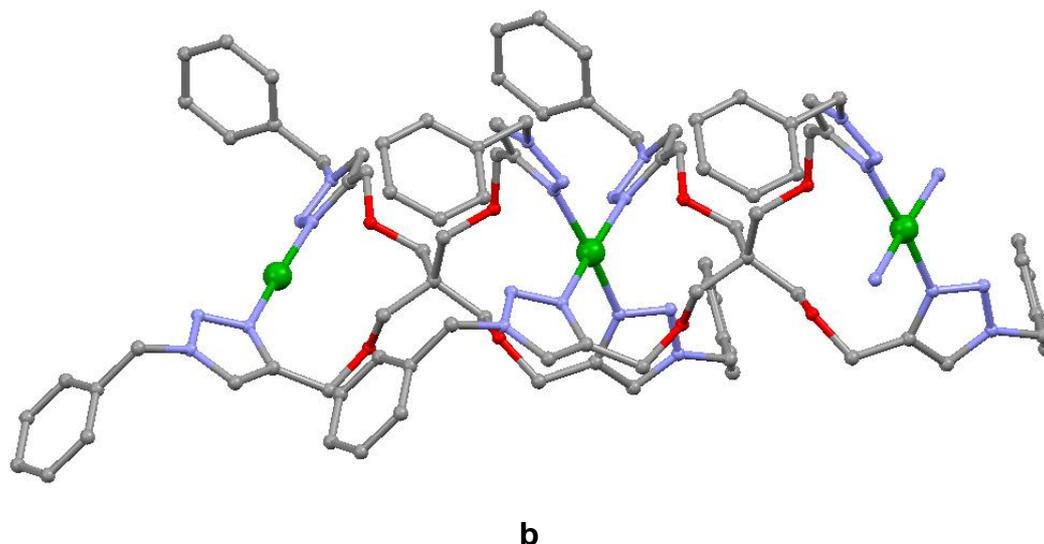
Tabela 5. Resumo dos dados de cristalografia para os compostos **C1** e **C2**.

	[Cu(L5)][Cu( $\eta^1$ -NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] (C1)	[Cu(L5)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C2)
Formula	C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>16</sub> O <sub>16</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> CuN <sub>14</sub> O <sub>10</sub>
massa (g/mol)	1195,10	1007,55
sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
grupo espacial	<i>P2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
a (Å)	15,4561(6)	8,8603(4)
b (Å)	8,6305(3)	24,7746(12)
c (Å)	23,1852(11)	22,4893(10)
$\alpha$ (grau)	90,00	90,00
$\beta$ (grau)	125,681(2)	99,639(2)
$\gamma$ (grau)	90,00	90,00
V (Å <sup>3</sup> )	2512,18(18)	4866,9(4)
Z	2	4

As estruturas moleculares de **C1** e **C2**, obtidas por meio da difração de raios X de monocristal, são visualizadas nas figuras 52a e 52b, respectivamente.

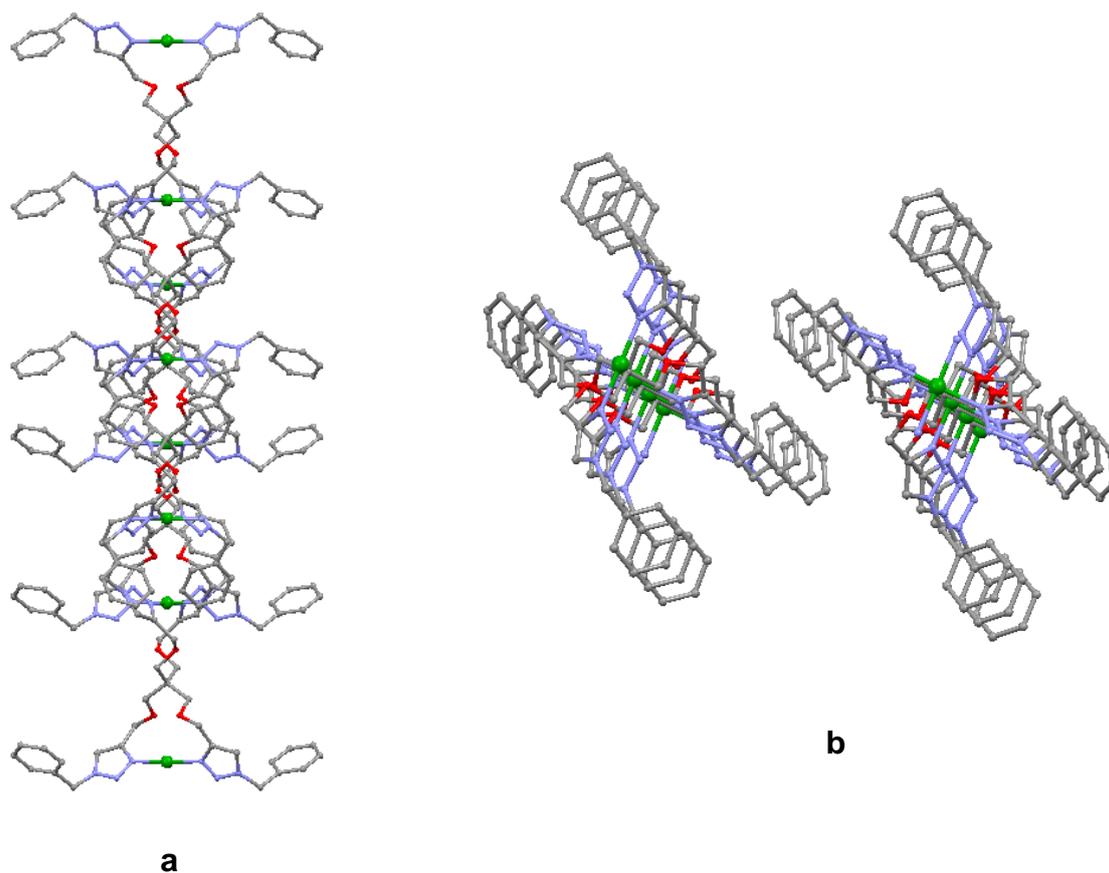


a

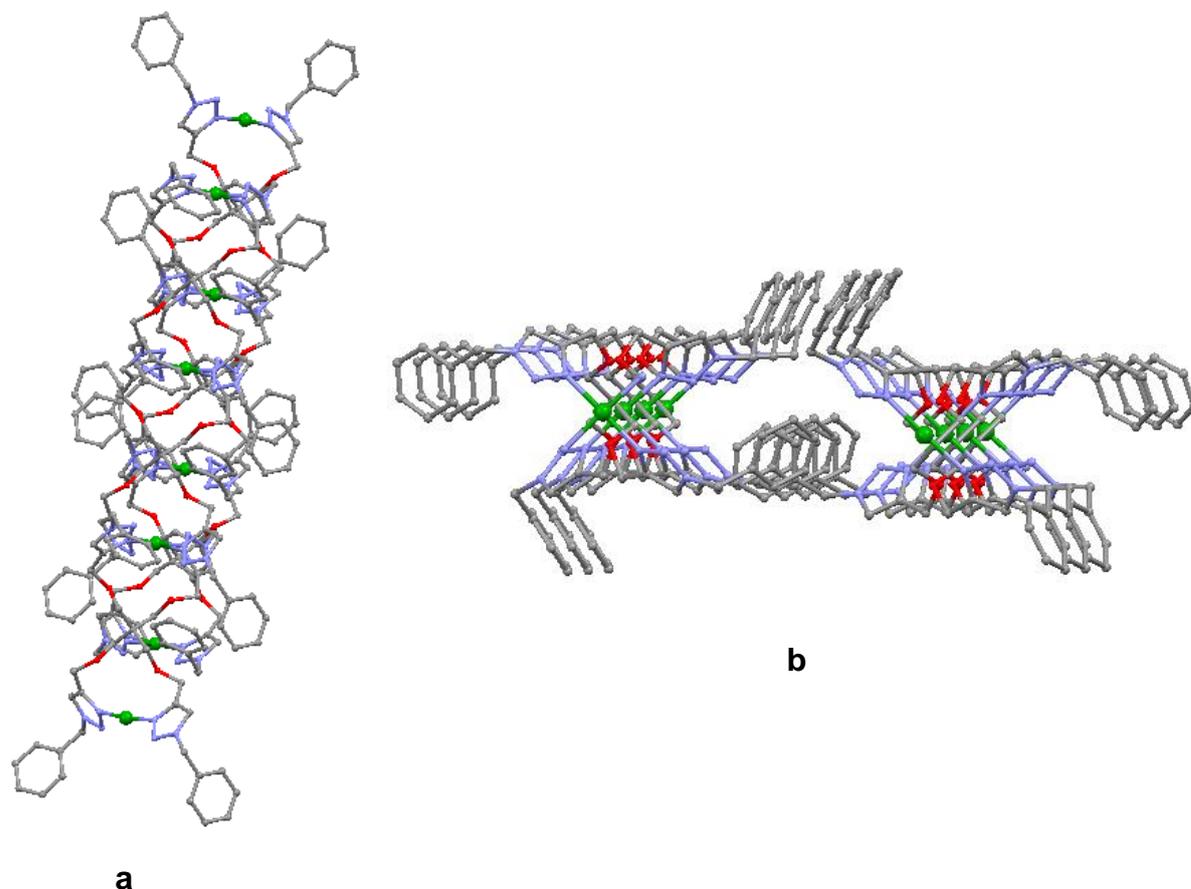


**Figura 52.** Estruturas moleculares de **C1** (a) e **C2** (b), obtidas por meio da difração de raios X de monocristal. Representação dos átomos: Cu (verde), N (azul), O (vermelho) e C (cinza). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

As cadeias catiônicas polinucleares são formadas por unidades alternadas de íons cobre e tetra[O-((1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)]-pentaeritritol (**L5**), de modo tal que os átomos do metal e os átomos de carbono quaternário do pentaeritritol estão centralizados no eixo da cadeia (Figuras 53 e 54). Esses ligantes tetratópicos conectam os metais por meio de uma configuração de dupla ponte em cada lado, de modo que o ligante **L5** se coordena a cada um dos dois íons cobre adjacente ladeado por um par de átomos de nitrogênio dos grupos triazol em uma configuração *trans*. Por sua vez, o Cu(II) adota uma geometria quadrática planar com dupla coordenação dos grupos triazol *trans* na posição 3, de modo que cada par de grupos triazol *trans* pertence a cada um dos dois ligantes tetratópicos **L5** que o cercam. Todas as ligações Cu-N apresentam comprimentos na faixa de 1,998(6) a 2,001(5) Å, para ambos polímeros catiônicos. Isto fornece um modo simples e direto de coordenação para o espaçador suportar cadeias polinucleares. Os polímeros catiônicos **C1** e **C2** também apresentam ligações de hidrogênio intracadeia que variam de 2,82 a 3,08 Å. Essas interações permitem o empacotamento molecular do sistema, o que pode conferir uma estabilidade adicional às estruturas cristalinas.



**Figura 53.** Empacotamento molecular de  $[\text{Cu}(\text{L5})][\text{Cu}(\eta^1\text{-NO}_3)_4]$  (**C1**) visto ao longo do eixo cristalográfico *c* (**a**) e visto ao longo do eixo cristalográfico *b* (**b**). Representação dos átomos: Cu (verde), N (azul), O (vermelho) e C (cinza). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

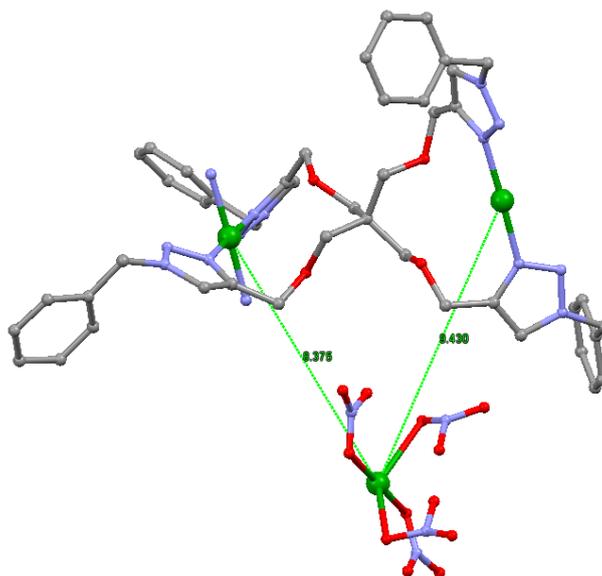


**Figura 54.** Empacotamento molecular de  $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$  (**C2**) visto ao longo do eixo cristalográfico *b* (**a**) e ao longo do eixo cristalográfico *a* (**b**). Representação dos átomos: Cu (verde), N (azul), O (vermelho) e C (cinza). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Na estrutura de **C1**, os dois ligantes nitrato no ânion  $[\text{Cu}(\eta^1\text{-NO}_3)_4]^{2-}$  e os dois grupos fenila do ligante **L5** do cátion  $[\text{Cu}(\text{L5})]^{2+}$  aparecem desordenados na unidade assimétrica para  $[\text{Cu}(\text{L5})][\text{Cu}(\eta^1\text{-NO}_3)_4]$ . Todos estes grupos desordenados foram claramente observados desordenados em duas posições que foram refinadas com parâmetros de deslocamento anisotrópico.

Os contraíons para **C2**, que foi preparado utilizando-se uma mistura de acetonitrila e água como solvente na reação de complexação, consistem em duas unidades discretas de ânions nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) para cada átomo de cobre presente na cadeia catiônica. No entanto, **C1**, que foi sintetizado utilizando-se apenas acetonitrila como solvente, forma uma unidade aniônica de tetranitratocuprato(II)  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  para cada átomo de cobre presente na

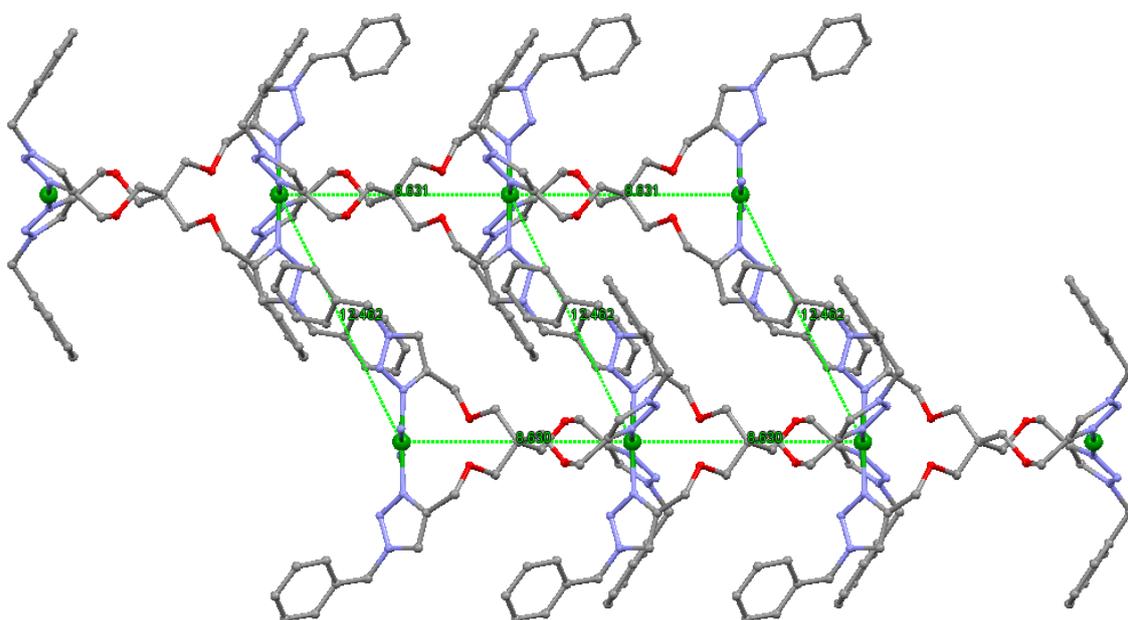
cadeia catiônica polinuclear. Nesse caso, as distâncias Cu-Cu são 8,38 e 9,43 Å (Figura 55). O ânion  $[\text{Cu}(\eta^1\text{-NO}_3)_4]^{2-}$  é coordenado numa geometria quadrática planar por quatro grupos nitrato monodentados, sendo que dois desses aparecem desordenados em duas posições que foram refinadas com parâmetros de deslocamento anisotrópico. As distâncias Cu-O variam de 1,78(2) a 2,08(2) Å, embora os grupos nitrato também façam contatos fracos com o átomo de cobre por meio de um segundo átomo de oxigênio (ca. 2,67 Å). Isto é similar para outras estruturas que contenham este tetranitratocuprato(II) (TRUMM et al, 2010), considerando o erro envolvido na desordem observada. Além disso, um dos dois grupos 1-N-benziltriazol simetricamente independente também aparece desordenado, sendo refinado nas mesmas condições dos grupos nitrato.



**Figura 55.** Distâncias Cu-Cu dos átomos presente na cadeia catiônica e seu correspondente na unidade aniônica  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ . Representação dos átomos: Cu (verde), N (azul), O (vermelho) e C (cinza). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

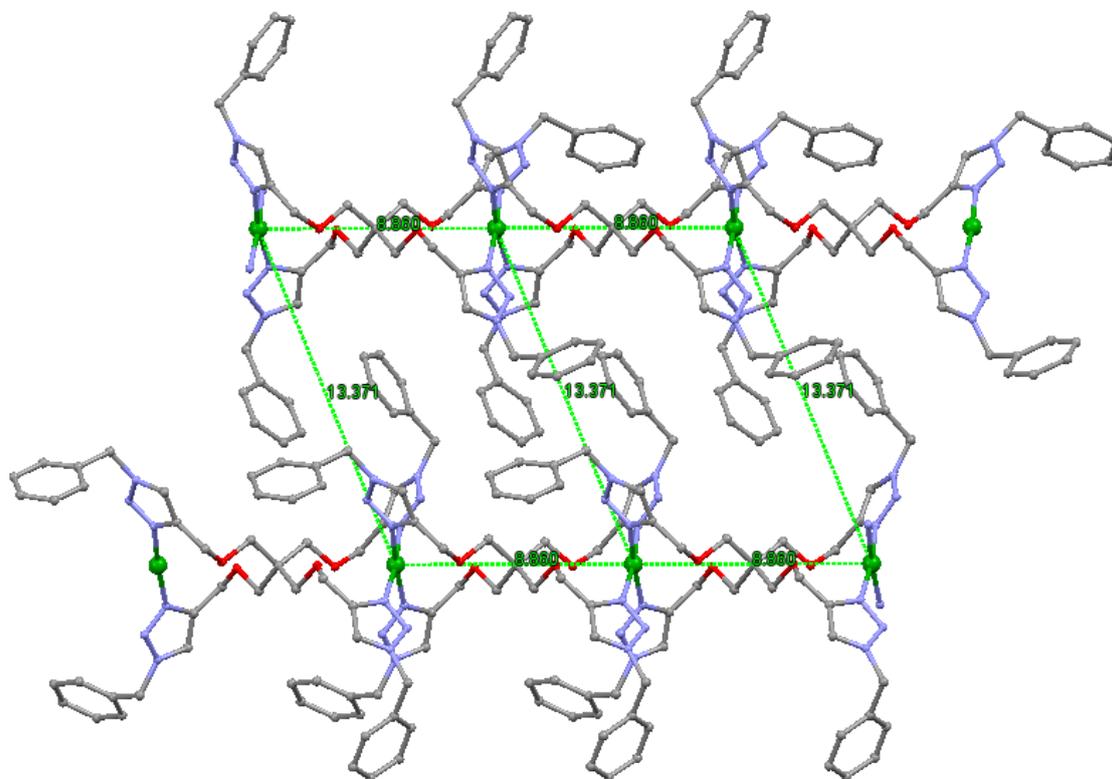
Em ambas estruturas cristalinas os ânions estão localizados entre as cadeias catiônicas ajudando a preservar a estabilidade eletrostática das estruturas, e, deste modo, a integridade estrutural dos cristais. As cadeias catiônicas adjacentes estão fixadas em um equilíbrio dos modos face a face e lado a face com o menor contato comum entre ca. 3,468 e 4,377 Å. Essas interações aromáticas intermoleculares fracas favorecem o arranjo das cadeias catiônicas em uma estrutura tridimensional.

Na estrutura de **C1**, as distâncias Cu-Cu intracadeia e intercadeia, ao longo do eixo *a*, são de 8,63 e 12,46 Å, respectivamente (Figura 56).



**Figura 56.** Distâncias Cu-Cu intracadeia e intercadeia de **C1** ao longo do eixo *a*. Representação dos átomos: Cu (verde), N (azul), O (vermelho) e C (cinza). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Na estrutura de **C2**, as distâncias Cu-Cu intracadeia e intercadeia, ao longo do eixo *c*, são de 8,86 e 13,37 Å, respectivamente (Figura 57).



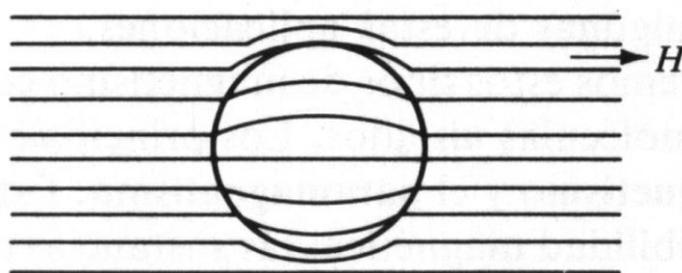
**Figura 57.** Distâncias Cu-Cu intracadeia e intercadeia de **C2** ao longo do eixo *c*. Representação dos átomos: Cu (verde), N (azul), O (vermelho) e C (cinza). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

#### 4.2.3.5. Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas observadas na matéria estão associadas aos momentos magnéticos, os quais podem ser de origem eletrônica ou nuclear. Os momentos magnéticos atribuídos aos elétrons podem ser gerados por dois modos distintos. Em um deles, o elétron pode ser considerado como uma esfera carregada girando em torno de si mesma. Este giro (*spin*) resulta no momento magnético de *spin*, que pode ser comparado ao campo magnético de um pequeno ímã. O outro se refere ao movimento do elétron em órbitas em torno do núcleo, o resultado é o momento magnético orbitalar, que pode ser comparado a um campo magnético gerado pelo fluxo de corrente elétrica em um anel metálico (STILL, 1946; CULLITY, 1972; MILLER, 2000).

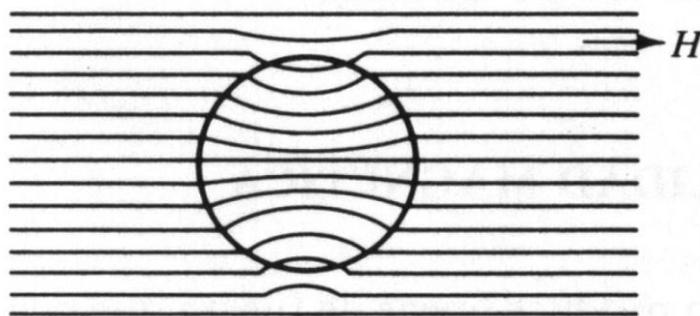
Como no estado sólido o momento magnético orbitalar de um íon é muito fraco, torna-se razoável, em muitos casos, ignorar o momento magnético orbitalar e considerar apenas o momento magnético de *spin* como responsável pelas propriedades magnéticas observadas. Desse modo, átomos ou moléculas exibem dois tipos de comportamentos magnéticos: o diamagnético e o paramagnético (STILL, 1946; MILLER, 1991; MILLER, 2000).

O comportamento diamagnético é o resultado da interação entre os elétrons emparelhados de orbitais atômicos ou moleculares com o campo magnético aplicado, sendo caracterizado pela repulsão de uma determinada substância para fora desse campo (Figura 58) (CULLITY, 1972).



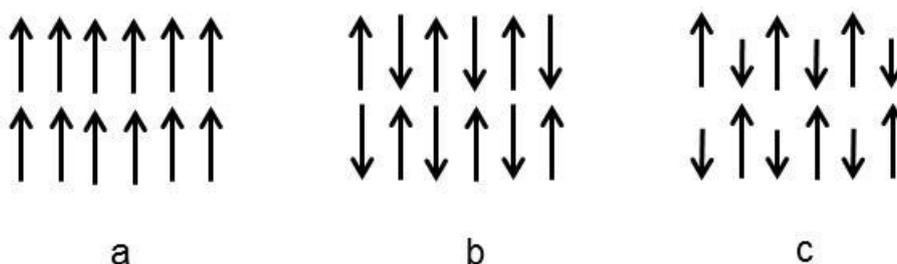
**Figura 58.** Representação esquemática de um material diamagnético submetido a um campo magnético  $H$  (Extraído de SIMÕES, 2014).

O comportamento paramagnético é o resultado da interação entre os elétrons desemparelhados de orbitais atômicos ou moleculares com o campo magnético aplicado, sendo caracterizado pela atração entre uma determinada substância e o campo (Figura 59) (CULLITY, 1972). Um material paramagnético típico é determinado pela presença de *spins* associados aos elétrons desemparelhados e à forma de como eles interagem entre si (MILLER, 1991; MILLER, 2000; COEY, 2001).



**Figura 59.** Representação esquemática de um material paramagnético submetido a um campo magnético  $H$  (Extraído de SIMÕES, 2014).

Os materiais paramagnéticos apresentam três tipos de interações magnéticas mais comuns: ferromagnética, antiferromagnética e ferrimagnética. Na interação ferromagnética ocorre um alinhamento paralelo dos spins dos elétrons, fazendo com que o momento magnético resultante seja elevado. Na interação antiferromagnética ocorre uma orientação antiparalela dos *spins*, fazendo com que os mesmos se anulem. E na interação ferrimagnética, o alinhamento antiparalelo entre *spins* é de magnitude diferente e, portanto, não anula o campo magnético total, ou seja, ocorre um acoplamento antiferromagnético entre *spins* de resultante não nula. Esse acoplamento pode levar a uma ordem ferromagnética através da interação entre os *spins* resultantes (Figura 60) (CARLIN, 1986).



**Figura 60.** Representação esquemática do acoplamento de spins de acordo com as interações ferromagnética (a), antiferromagnética (b) e ferrimagnética (c).

Esses tipos de comportamentos podem ser determinados por meio de um campo magnético externo ( $H$ ) aplicado a materiais de interesse, a fim de investigar suas propriedades magnéticas. Desse modo, quando uma

determinada substância for exposta a esse campo, será gerado no interior desta um outro campo, diferente do campo externo aplicado, denominado fluxo magnético (B) (EARNSHAW, 1968; OCONNOR, 1982; CARLIN, 1986; SMART; MOORE, 1992; KAHN, 1993) (Equação 2).

$$B = H + \Delta H \quad (2)$$

A diferença entre o campo externo e o campo gerado pela substância ( $\Delta H$ ) é definida como intensidade da magnetização (M), que é a densidade de momentos magnéticos por unidade de volume (Equação 3).

$$B = H + 4\pi M \quad (3)$$

A magnetização é obtida submetendo-se um determinado material a um campo magnético crescente e a uma temperatura constante. Quando os valores do campo ficam suficientemente elevados, a magnetização começa a ficar constante até um valor de saturação, esse valor é denominado de magnetização de saturação ( $M_S$ ) (Equação 4), onde  $g$  = fator de Landé;  $S$  = *spin* da espécie considerada;  $N$  = constante de Avogadro;  $\beta$  = magnéton Bohr. A magnetização de saturação corresponde à situação onde todos os *spins* do material estão alinhados na direção do campo (KAHN, 1993).

$$M_S = g S N \beta \quad (4)$$

A resposta do material frente ao campo magnético aplicado é denominada susceptibilidade magnética ( $\chi$ ), que é definida pela relação entre a magnetização e o campo magnético (Equação 5) (KAHN, 1993).

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (5)$$

Desde que a variação do campo magnético seja pequena, a susceptibilidade magnética pode ser considerada como a razão entre a magnetização e o campo. Assim, a magnetização varia linearmente em função do campo aplicado (Equação 6).

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (6)$$

A susceptibilidade magnética total ( $\chi$ ) de um material pode ser escrita como a soma algébrica das contribuições diamagnética ( $\chi_d$ ) e paramagnética ( $\chi_p$ ) (Equação 7). A fim de obter somente a contribuição paramagnética da susceptibilidade, é necessário corrigir as medidas magnéticas. Essa correção é realizada utilizando-se as constantes de Pascal (STILL, 1946; KAHN, 1993), que permitem determinar os valores de  $\chi_d$  de um material.

$$\chi = \chi_d + \chi_p \quad (7)$$

A lei de Curie (MILLER, 1991; COEY, 2001) expressa pela equação 8, descreve a variação da susceptibilidade magnética molar ( $\chi_M$ ) com o inverso da temperatura (T) para um material paramagnético ideal, onde C = constante de Curie. Essa lei é válida quando as interações entre os momentos magnéticos das espécies envolvidas são desconsideradas.

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad (8)$$

Quando são consideradas as interações entre os momentos magnéticos das espécies, a lei de Curie pode ser expressa de acordo com a equação 9, que é conhecida como a lei de Curie-Weiss, onde  $\theta$  = constante de Curie-Weiss (KAHN, 1993).

$$\chi_M = \frac{C}{(T-\theta)} \quad (9)$$

A constante de Curie-Weiss ( $\theta$ ) é definida pela equação 10, onde J = constante de acoplamento; z = número de espécies portadoras de *spin*; k = constante de Boltzmann (KAHN, 1993).

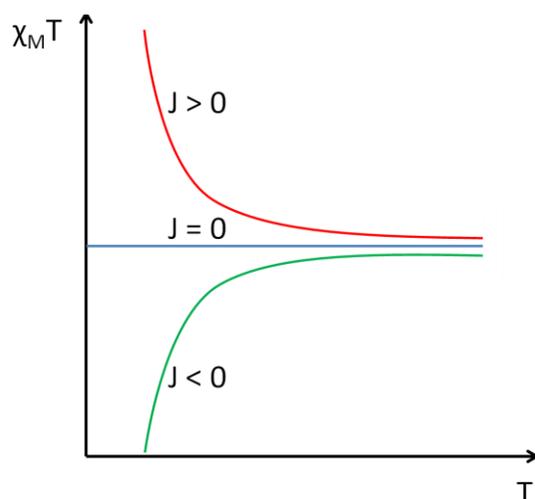
$$\theta = zJ \frac{(S+1)}{3kT} \quad (10)$$

Quando há interação entre dois centros paramagnéticos, o parâmetro de interação magnética (J) pode se comportar de três maneiras distintas (Figura 61).

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

$J > 0$ , acoplamento ferromagnético (alinhamento paralelo entre os *spins* e soma de seus momentos magnéticos);

$J < 0$ , acoplamento antiferromagnético (alinhamento antiparalelo entre os *spins* e subtração de seus momentos magnéticos) (CARLIN, 1986).



**Figura 61.** Variação de  $\chi_M T$  em função da temperatura de acordo com a constante de acoplamento ( $J$ ) (Extraído de PIM, 2013).

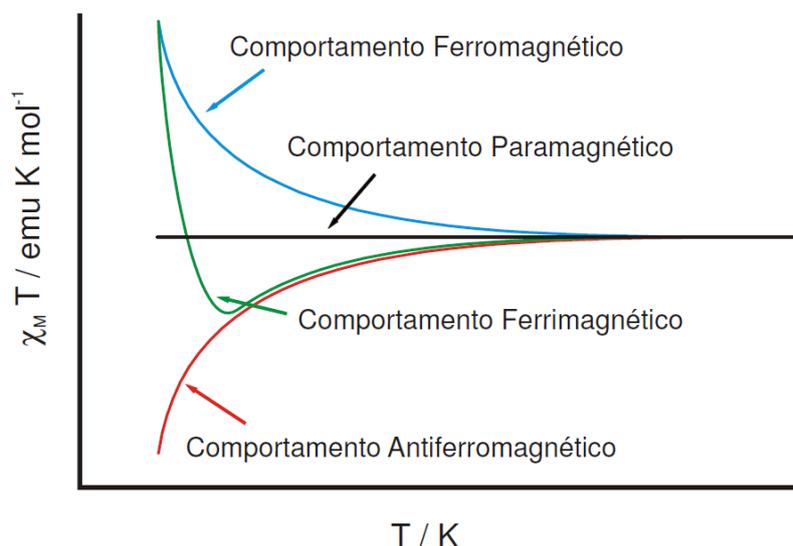
Por meio de cálculos teóricos (KAHN, 1993), a constante de Curie ( $C$ ) pode ser dada pela equação de *spin-only* (equação 11), que desconsidera tanto as interações entre os *spins* quanto a contribuição orbitalar.

$$C = \frac{N \beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT} \quad (11)$$

A maneira mais conveniente de mensurar a capacidade paramagnética (obedece à lei de Curie), ferromagnética, antiferromagnética ou ferrimagnética de um composto é por meio do produto  $\chi_M T$  (SOUZA, 2006). Assim, é possível utilizar a equação 12, que considera as espécies isoladas, para calcular o valor teórico de  $\chi_M T$ . Desse modo, ao substituir os valores das constantes, obtém-se a equação *spin-only* simplificada (Equação 12) (KAHN, 1993).

$$\chi_M T = \sum \frac{g^2 S(S+1)}{8} \quad (12)$$

Na figura 62, podem ser observadas as curvas características da dependência do produto  $\chi_M T$  em função da temperatura de materiais apresentando comportamentos paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético.



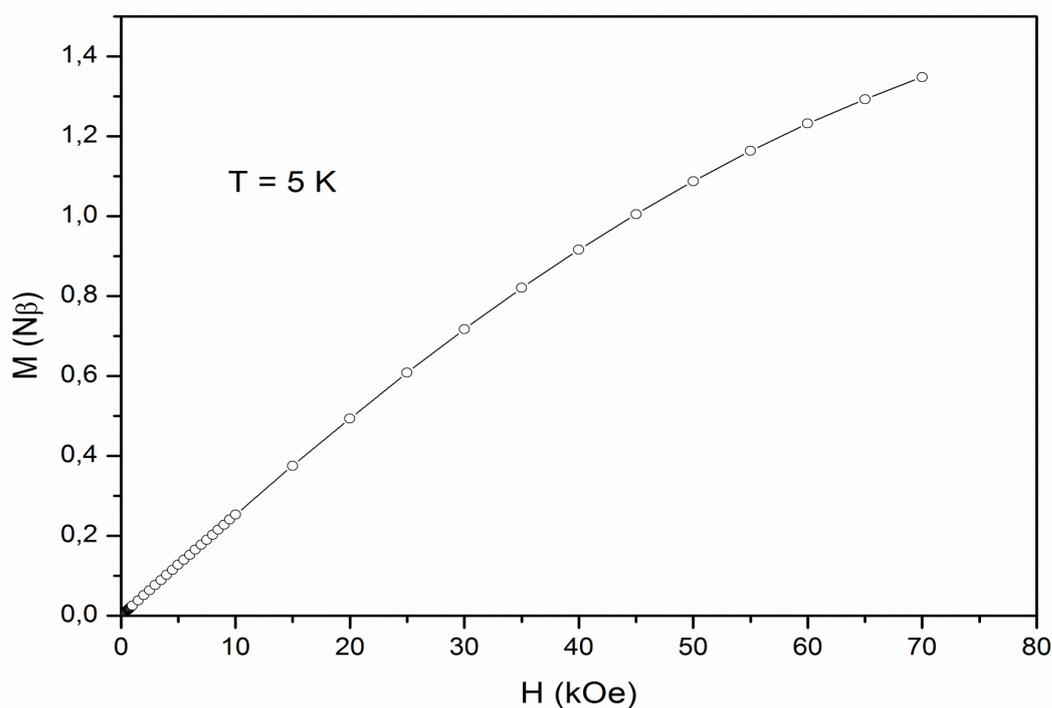
**Figura 62.** Variação do produto  $\chi_M T$  em função da temperatura de materiais com comportamento ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético (Extraído de SOUZA, 2006).

As propriedades magnéticas do composto  $[\text{Cu}(\text{L5})][\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$  (**C1**) e  $[\text{Cu}(\text{L5})](\text{NO}_3)_2$  (**C2**) foram analisadas por meio de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado e de medidas preliminares de susceptibilidade magnética em função da temperatura. Por meio da análise das curvas do produto  $\chi_M T$  em função da temperatura para os compostos **C1** e **C2** foi possível observar um decréscimo do valor de  $\chi_M T$  com o resfriamento da amostra, o que indica um comportamento antiferromagnético para ambos compostos, decorrente do acoplamento magnético (intracadeia) dos spins dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e de interações dipolares intercadeias.

Na curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para **C1**, obtida na temperatura de 5 K (Figura 63), é observada uma tendência de saturação da magnetização ( $M_S$ ) em  $1,35 N\beta$  em um campo de 70 kOe. Esse valor está abaixo da magnetização de saturação calculada conforme a

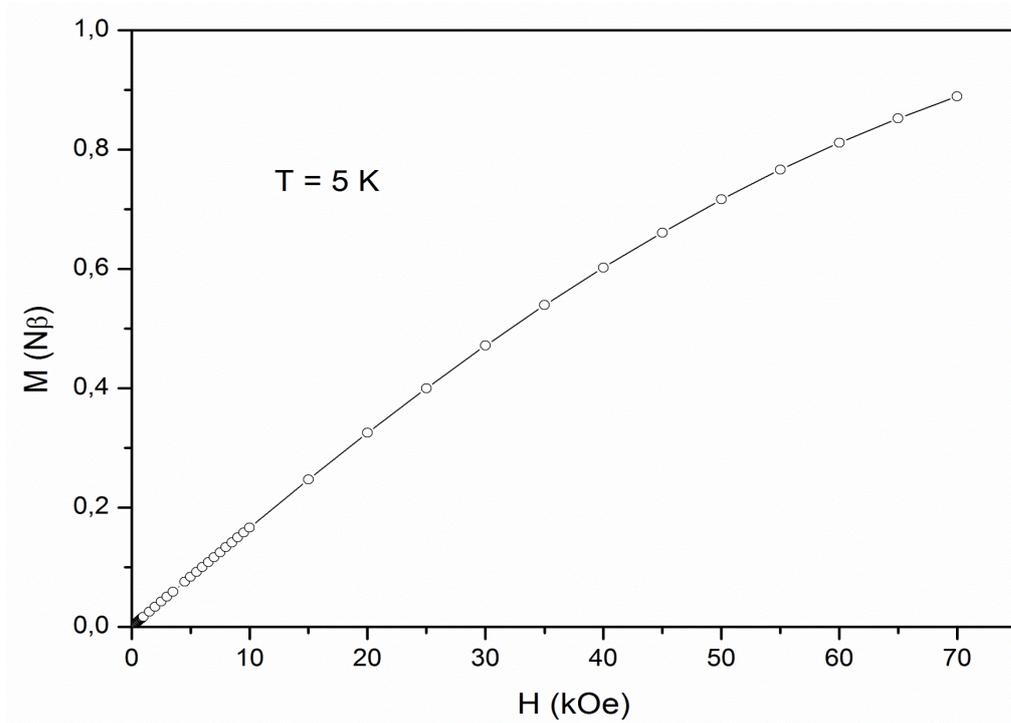
equação 4, considerando  $S = 1/2$  e  $g = 2$  ( $M_S = 2,0 N\beta$ ) para dois íons  $\text{Cu}^{2+}$  na estrutura de **C1**. Este comportamento é esperado para sistemas paramagnéticos de *spins* isolados ou com interações antiferromagnéticas, onde uma saturação (todos os *spins* alinhados com o campo) só pode ser alcançada com um valor mais elevado de campo magnético aplicado o que não é disponível neste tipo de equipamento.

$$M_S = g S N \beta \quad (4)$$



**Figura 63.** Variação da magnetização ( $M$ ) em função do campo magnético ( $H$ ) para o composto **C1**, em uma temperatura de 5 K.

Na curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para **C2**, obtida na temperatura de 5 K (Figura 64), é observada uma tendência de saturação da magnetização ( $M_S$ ) atingindo o valor de  $0,89 N\beta$  em um campo de 70 kOe. Esse valor está de acordo com o esperado, como explicado para o composto **C1**, porém a magnetização de saturação calculada (equação 4;  $S = 1/2$  e  $g = 2$ ) para um íon  $\text{Cu}^{2+}$  na estrutura de **C2** é de  $1,0 N\beta$ .



**Figura 64.** Variação da magnetização ( $M$ ) em função do campo magnético ( $H$ ) para o composto **C2**, em uma temperatura de 5 K.

# Capítulo 5

## Conclusões



## 5. Conclusões

Neste trabalho foi realizada a síntese de uma série de ligantes multiméricos inéditos (**L5**, **L6**, **L7** e **L8**) baseados em anéis do tipo 1,2,3-triazol por meio da reação de cicloadição 1,3-dipolar entre um alquino terminal e uma azida orgânica catalisada por Cu(I) (*Click Chemistry*). Essa reação demonstrou ser muito eficiente e robusta na obtenção dos ligantes multiméricos.

Dentre os ligantes sintetizados, foi verificado que apenas **L5** foi eficiente na obtenção dos compostos de coordenação. Não foi observada a formação de complexos a partir de **L6**, **L7** ou **L8** nas mesmas condições de síntese. O ligante **L6** (análogo de **L5**), mesmo apresentando um segundo e importante sítio de coordenação, o grupo carboxilato, não formou complexos com os metais de transição testados devido à sua dificuldade de solubilização no solvente adequado. Os ligantes **L7** e **L8** também não foram eficientes na formação de complexos devido à sua natureza alifática. Esses fatores podem ter favorecido a precipitação de **L6**, **L7** e **L8** no meio reacional.

Foi observado que a complexação é desfavorecida por esse solvente, uma vez que a DMF compete com **L5** pela complexação com os metais testados. Assim, de acordo com os parâmetros empíricos do Número Doador de Gutmann, verificou-se que a acetonitrila pode ser facilmente deslocada pelo ligante **L5**, necessitando apenas de um leve aquecimento (45°C) para que ocorra a solubilização do ligante e subsequente, reação de complexação.

A escolha do sal do metal utilizado para a obtenção dos complexos foi realizada empiricamente, sendo que somente o nitrato de cobre II trihidratado,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , apresentou melhor resultado. Interessantemente, as reações utilizando os sais de Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e Cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) não apresentaram resultados favoráveis. Também foram testados sais de Gadolínio ( $\text{Gd}^{3+}$ ), Praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ), Manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ) e Ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), não sendo observada a formação de complexos com o ligante **L5**.

Foram obtidos dois compostos de coordenação inéditos a partir da reação de complexação entre o ligante **L5** e íons  $\text{Cu}^{2+}$  (**C1** e **C2**). O composto **C1** foi sintetizado utilizando acetonitrila como solvente e o composto **C2** foi sintetizado

utilizando uma mistura de acetonitrila e água como solvente. Pela análise de difração de raios x de monocristal foi possível observar estruturas cristalinas distintas para **C1** e **C2**, ambas na forma de cadeia catiônica. O íon  $\text{Cu}^{2+}$  adota uma geometria quadrática planar pela coordenação com quatro grupos triazol através da ligação Cu-N.

Os compostos de coordenação obtidos, **C1** e **C2**, apresentaram um comportamento antiferromagnético devido acoplamento magnético (intra-cadeia) dos *spins* dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e de interações dipolares inter-cadeias.

A síntese de compostos de coordenação contendo ligantes triazólicos, buscando o desenvolvimento de novos materiais para diversas aplicações, é de suma importância para a química de coordenação.

# Capítulo 6

## Referências Bibliográficas



## 6. Referências Bibliográficas

AMBLARD, F.; CHO, J.H.; SCHINAZI, R.F. **Chemical Reviews**, v.109, p.4207–4220, 2009.

AROMI, G., BARRIOS, L.A., ROUBEAU, O., GAMEZ, P. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 485-546, 2011.

BARROS, H. L. C. **Química Inorgânica: uma introdução**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1992. 509p.

BATTAGLIA, U., MOODY, C. J. **Journal of Natural Products**, v.73, n.11, p. 1938-1939, 2010.

BENCINI, A. **Inorganica Chimica Acta**, v.361, p. 3820-3831, 2008.

BIET, T.; CAUCHY, T.; AVARVARI, N. **Chemistry-A European Journal**, v.18, p.16097-16103, 2012.

BLAKE, A. J.; CHAMPNESS, N. R.; LI, P. H. W-S.; WITHERSBY, M. A.; SCHRÖDER, M.; **Coordination Chemistry Reviews**, v.183, p.117-138, 1999.

BROWN, D. G.; SANGUANTRAKUN, N SCHULZE, B.; SCHUBERT, U. S.; BERLINGUETTE, C. P. Bis(tridentate) Ruthenium–Terpyridine Complexes Featuring Microsecond Excited-State Lifetimes, **Journal of the American Chemical Society**. v.134, p.12354–12357, 2012.

CAREY, F. A. **Organic Chemistry** 4<sup>a</sup> ed. New York: Murray Hill Books, Inc., 2000. 1108p.

CARLIN, R. L., **Magnetochemistry**. Berlin: Springer-Velag, 1986. 328p.

CHAN, T. R.; HILGRAF, R.; SHARPLESS, K. B.; FOKIN, V. V. **Organic Letters**, v.6, p.2853-2855, 2004.

CIRERA, J.; ALEMANY, P.; ALVAREZ, S. **Chemical European Journal**, v.10, p.190, 2004.

COEY, J. M.D. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.226, p.2107-2112, 2001.

- COLASSON, B.; POUL, N.; MEST, Y., REINAUD, O. Electrochemically Triggered Double Translocation of Two Different Metal Ions with a Ditopic Calix[6]arene Ligand. **Journal of Chemical Society**, v.132, p.4393–4398, 2010.
- CORONADO, E.; DUNBAR, K. R.; **Inorganic Chemistry**, v.48, p.5047-5047, 2009.
- CORONADO, E.; GATTESCHI, D.; **Journal of Materials Chemistry**, v.16, p.2513-2515, 2006.
- CROAT, J.J; HERBST, J. F. **Materials Research Society Bulletin**, jun, 27, 1998.
- CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials**. New York: Wesley, 1972. 494p.
- CUNHA, S. **Química Nova**, v.31, p.906-909, 2008.
- DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, Á.; MORENO, A. **Chemical Society Reviews**, v.34, p.164-178, 2005.
- EARNSHAW, A. **Introduction to Magnetochemistry**; Academic Press, New York, 1968. 115p.
- FARIAS, R. F. **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. Campinas: Editora Átomo, 2009. 86p.
- FREITAS, L. B. O.; RUELA, F. A.; PEREIRA, G. R.; ALVES, R. B.; FREITAS, R. P.; SANTOS, L. J. **Química Nova**, v.34, p.1791-1804, 2011.
- FURUIKE, T.; SADAMOTO, R.; NIIKURA, K.; MONDE, K.; SAKAIRI, N.; NISHMURA, S.I. **Tetrahedron**, v. 67, p.1737-1742, 2005.
- GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, H. E.; HALSTEAD, S. J. B.; MICHAEL P.; MINGOS, D. **Chemical Society Reviews**, v.27, p.213-224, 1998.
- GOWER, M. L., CROWLEY, J. D. **Dalton Transactions**, v.39, p.2371-2378, 2010.

GOYARD, D.; PRALY, J.; VIDAL, S. **Carbohydrate Research**, v.362, p.79-83, 2012.

GUEDES G. P.; ALLÃO R. A., MERCANTE L. A., VAZ M. G. F. **Química Nova**, v. 33, p.1756-1764, 2010.

GUHA, P.M.; PHAN, H.; KINYON, J. S.; BROTHERTON, W. S.; SREENATH, K.; SIMMONS, J. T.; WANG, Z.; CLARK, R. J.; DALAL, N. S.; SHATRUK, M.; ZHU, L. **Inorganic Chemistry**, v.51, p.3465–3477, 2012.

GUTMANN, V. **Electrochimica Acta**, v.21, p.661-670, 1976.

HEIN, J. E.; FOKIN, V.V. Copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylides. **Chemical Society Reviews**. v.39, p.1302–1315, 2010.

HUA, C.; VUONG, K. Q.; BHADBHADE, M.; MESSERLE, B. A. **Organometallics**, v.31, p.1790–1800, 2012.

HUANG, D.; ZHAO, P.; ASTRUC, D. **Coordination Chemistry Reviews**, 2014, *IN PRESS*.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity**. New York: Editora Harper Collins, 1993. 964p.

IMAMURA, N., MURATA, M., YAO, T., OIWA, R., TANAKA, H., OMURA, S. **The journal of Antibiotics**, v.38, p.1110-1111, 1985.

JANA, A.D.; SAHA, R.; GHOSH, A.K.; MANNA, S.; RIBAS, J.; RAY; CHAUDHURI, N.; MOSTAFA, G. **Polyhedron** v.28, p.3065–3077, 2009.

KAHN, O. **Molecular Magnetism**, New York:John Wiley & Sons, 1993. 380p.

KAPPE, C. O. *Angewandte Chemie International Edition*, v.43, p.6250-6284, 2004.

KOLB, H. C.; FINN, M. G.; BARRY SHARPLESS, K. **Angewandte Chemie International Edition**, v.40, p.2004-2021, 2001.

LAU, Y.H.; RUTLEDGE, P.J.; WATKINSON, M.; TODD, M.H. **Chemical Society Reviews**, v.40, p.2848–2866, 2011.

LI, C., AN, C., LI, X., GAO, S., CUI, C., SUN, H., WANG, B. **Journal of Natural Products**, v.74, p.1331-1334, 2011.

MARIN, G.; ANDRUH, M.; MADALAN, A. M.; BLAKE, A. J.; WILSON, C.; CHAMPNESS, N. R.; SCHÖDER, M.; *Crystal Growth & Design*, v.8, p.964-975, 2008.

MARINHO, M. V.; SIMÕES, T. R. G.; RIBEIRO, M. A.; PEREIRA, C. L. M.; MACHADO, F. C.; PINHEIRO, C. B.; STUMPF, H. O.; CANO, J.; LLORET, F.; JULVE, M. **Inorganic Chemistry**, v.52, p.8812–8819, 2013

MEUNIER-PIRET, J.; PIRET, P.; PUTZEYS, J. P.; VAN MEERSSCHE, M. *Acta Crystallographica. B*, v.32, p.714–717, 1976.

MILLER, J. S. **Inorganic Chemistry**, v.39, p.4392-4408, 2000.

MILLER, J.S.; EPSTEIN, A.J., **ChemTech**, v.21, p.168-173, 1991.

MILLER, J.S.; EPSTEIN, A.J., **Materials Research Society Bulletin**, nov, 21, 2000.

NEWKOME, G. R., LIN, X. **Macromolecules**, v. 24, p.1443-1444, 1991.

NUCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; BONRATH, W.; GUM, A. **Green Chemistry**, v.6, p.128-141, 2004.

OCONNOR, C. J., **Progress in Inorganic Chemistry**, v.29, p.203-283, 1982.

ORSINI, F.; VILLA, P.; PARRELLA, S.; ZANGARI, R.; ZANIER, E. R.; GESUETE, R.; STRAVALACI, M.; FUMAGALLI, S.; OTTRIA, R.; REINA, J. J.; PALADINI, A.; MICOTTI, E.; RIBEIRO-VIANA, R.; ROJO, J.; PAVLOV, V. I.; STAHL, G. L.; BERNARDI, A.; GOBBI, M.; DE SIMONI, M. G. **Circulation**, v.126, p.1484-1494, 2012.

PEI, Y.; VERDAGUER, M.; KAHN, O.; SLETTEN, J.; RENARD, J. P. **Journal of the American Chemical Society**, v.108, p.7428-7430, 1986.

PIM, W. D. **Complexos Dinucleares de Cu(II) Multifuncionais: Síntese, Estruturas Cristalinas, Propriedades Magnéticas e Catalíticas**. 2013. 128f. Dissertação (mestrado) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2013.

RIBEIRO-VIANA, R. M. **Síntesis y evaluación biológica de sistemas glicodendríticos basados en la reacción de cicloadición 1,3-dipolar catalizada por Cu(I)**. 2012. 267f. Tese (Doutorado)- Instituto de Investigaciones Científicas, Universidade de Sevilha, Sevilha, 2012a.

RIBEIRO-VIANA, R.; SÁNCHEZ-NAVARRO, M.; LUCZKOWIAK, J.; KOEPPE, J. R.; DELGADO, R.; ROJO, J.; DAVIS, B. G. **Nature Communication**, v. 3, p. p.1303-1311, 2012b.

ROBERTSON, C. M.; LEITCH, A. A.; CVRKALJ, K.; REED, R. W.; MYLES, D. J. T.; DUBE, P. A.; OAKLEY, R. T.; **Journal of the American Chemical Society**, v.130, p.8414-8425, 2008.

ROY, R.; DAS, S. K.; DOMINIQUE, R.; TRONO, M. C.; HERNANDEZ-MATEO, F.; SANTOYO-GONZÁLEZ, F. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, p.565-571, 1999.

SCHWEINFURTH, D.; DEMESHKO, S.; KHUSNIYAROV, M. M.; DECHERT, S.; GURRAM, V.; BUCHMEISER, M.; MEYER, F.; SARKAR, B. **Inorganic Chemistry**, v., 51, p.7592–7597, 2012 (a).

SCHWEINFURTH, D.; SU, C. Y.; WEI, S. C.; BRAUNSTEIN, P.; SARKAR, B. **Dalton Transaction**, v.41, p.12984, 2012(b).

SCHWEINFURTH, D.; KRZYSZEK, J.; SCHAPIRO, I.; DEMESHKO, S.; KLEIN, J.; TELSER, J.; OZAROWSKI, A.; SU, C.; MEYER, F.; ATANASOV, M.; NEESE, F.; SARKAR, B. **Inorganic Chemistry**, v.52, p.6880–6892, 2013.

SHARPLES, J. W., COLLISON, D. **Polyhedron**, v.54, p.91-103, 2013.

SIMÕES, T. R. G. **Síntese de Magnetos Moleculares à Base de Ligantes Derivados de Fenilenobis(oxamato) via Estratégia Metalosupramolecular.** 2014. 172f. Tese (doutorado)- Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2014.

SMART, L.; MOORE, E. **Solid State Chemistry: an Introduction.** Londres: Chapman & Hall, 1992. 432p.

SOUZA, G. P. **Síntese e Propriedades Magnéticas de Materiais Moleculares contendo Ferro e Cobre.** 2006. 139f. Tese (doutorado)- Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2006.

SPINGLER, B.; SCHNIDRIG, S.; TODOROVA, T.; WILD, F. *CrystEngComm*, v.14, p.751-757, 2012.

STILL, A. **Soul of lodestone - The background of magnetical science,** New York: Murray Hill Books, Inc. 1946. 233p.

STUMPF, H.O. OUAHAB, L. PEI, Y. GRANDJEAN, D. KAHN; O. **Science**, v.261, p.447-449, 1993.

SWANICK, K.N.; LADOUCEUR, S.; ZYSMAN-COLMAN, E.; DING, Z. **Chemical Communication**, v.48, p.3179–3181, 2012.

TARJÁN, I.; MÁTRAI, M. **Laboratory Manual on Crystal Growth.** Budapest: Akadémiai Kiadó, 1972. 250p.

TOMALIA, D. A. **Progress in Polymer Science**, v. 30, p. 294-324, 2005.

TORNØE, C. W.; CHRISTENSEN, C.; MELDAL, M. **Journal of Organic Chemistry**, v.67, p.3057-3064, 2002.

TRUMM, C.; HUBNER, O.; KAIFER, E.; HIMMEL, H. J. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p.3102-3108, 2010.

VILELA, R. S.; OLIVEIRA, T. L.; MARTINS, F. T.; ELLENA, J. A.; CLLORET, F.; JULVE, M.; CANGUSSU, D. **Comptes Rendus Chimie** v.15, p.856–865, 2012.

WANG, D.; DENUX, D.; RUIZ, J.; ASTRUC, D. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 355, p. 129 – 142, 2013.

WANG, Q.; CHAN, T. R.; HILGRAF, R.; FOKIN, V. V.; SHARPLESS, K. B.; FINN, M. G. **Journal of the American Chemical Society**, v.125, p.3192-3193, 2003.

WERNER, A.; STIASNY, E. **Berichte**, v. 32, p.3256–3282, 1899.

WITKOWSKI, J. T., ROBINS, R. K. **Journal of Organic Chemistry**, v.35, p.2635-2641, 1970.

YANG, W.; WANG, L.; ZHONG, Y.; YAO, J. **Organometallics**, v.30, p.2236–2240, 2011.

## Anexo

Tentativas de complexação entre íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$  com os ligantes **L6**, **L7** e **L8**. Para essas tentativas foi utilizada a técnica de cristalização por evaporação lenta, sendo que em todos os casos, não foi observada a formação de monocristais. A relação de solventes e sais utilizados está descrita na tabela A1.

**Tabela A1.** Tentativas de obtenção de complexos com os ligantes **L6**, **L7** e **L8**.

Reação	Sal	Ligante	Solvente
01	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	L6	$\text{H}_2\text{O}$
02	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	L6	$\text{H}_2\text{O}$
03	$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	L6	$\text{H}_2\text{O}$
04	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	L6	$\text{H}_2\text{O}$
05	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$	L6	$\text{H}_2\text{O}$
06	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	L6	$\text{H}_2\text{O}$
07	$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	L6	$\text{H}_2\text{O}$
08	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	L6	$\text{CH}_3\text{CN}$
09	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	L7	$\text{CH}_3\text{CN}$
10	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	L8	$\text{CH}_3\text{CN}$