

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

**Ana Luísa Almeida Lage**

**Síntese e caracterização de novos complexos  
supramoleculares derivados do ferroceno e do ligante  
fenilenobis(oxamato)**

Belo Horizonte

2015

UFMG/ ICEx/ DQ 1069<sup>a</sup>  
D. 588<sup>a</sup>

**Ana Luísa Almeida Lage**

**Síntese e caracterização de novos complexos  
supramoleculares derivados do ferroceno e do ligante  
fenilenobis(oxamato)**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cynthia Lopes Martins Pereira

Belo Horizonte

2015

L172s Lage, Ana Luísa Almeida  
2015 Síntese e caracterização de novos complexos  
I supramoleculares derivados do ferroceno e do ligante  
fenilenobis(oxamato) [manuscrito] / Ana Luísa Almeida  
Lage. 2015.  
110f.: il.

Orientadora: Cynthia Lopes Martins Pereira

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

1. Ferroceno- Teses 2. Reações de condensação-  
Teses 3. Ligante oxamato - Teses 4. Magnetismo  
molecular - Teses I. Pereira, Cynthia Lopes Martins  
Orientador II II. Título.

CDU 043

## **Agradecimentos**

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus. Quando nos dizem que a fé move montanhas é a mais pura verdade. Obrigada, Deus, por me acompanhar nessa jornada.

Gostaria de agradecer à minha família: meu pai, Renato, minha mãe, Aparecida e meus irmãos, Renato, Gabriel Vinícius. Sem vocês eu não chegaria a lugar nenhum. O amor da minha família foi extremamente importante para a conclusão dessa etapa.

Ao meu, antes de tudo, amigo. E hoje, meu amor, Artur. O que seria de mim sem você? Obrigado por estar sempre ao meu lado e acreditar que eu conseguiria terminar. Muitas vezes o desânimo bateu e era você que estava ao meu lado pra me dar força pra continuar. Amo muito você.

Agradeço também aos meus sogros, Rosângela e Luiz, que sempre estiveram presentes para nos proporcionar todo apoio do qual precisávamos.

Não posso esquecer-me dos meus queridos amigos do LQMMol: Tamyris, Willian, Wallace, Natália, Wdeson, Érica, Ingrid, Ana Luiza e Capruni. Todos de uma forma ou de outra contribuíram para esse trabalho. Mas não posso deixar de agradecer em especial à Tamyris e Willian, que sempre estiveram ao meu lado no laboratório. Além de tudo, são amigos pra toda obra! Queria agradecer ao Wdeson também, que nessa reta final me aturou bastante e me ajudou muito em várias discussões do meu trabalho.

Agradeço a todos os amigos que fiz no DQ durante esses dois anos, principalmente aos amigos do Grupo de Catálise e do NEPLAM, em especial à minha amiga e irmã Josana, por compartilhar comigo dos sofrimentos acadêmicos desde a época da graduação!

Agradeço ao Marcos por estar sempre de prontidão em fazer as medidas cristalográficas dos meus compostos e me entregar resultados na velocidade da luz. Obrigada, parceiro!

Agradeço também aos outros profissionais que colaboraram para que esse trabalho fosse finalizado: Prof. Antônio Carlos Doriguetto da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) pela estrutura difratada, Alexandre do LabCri pelas medidas de raios X de pó e Prof. Wallace Nunes da UFF pelas medidas magnéticas.

Agradeço à Prof<sup>a</sup>. Cynthia Lopes pela orientação e pelos puxões de orelha às vezes necessários. Sem isso não teria conseguido terminar esse trabalho.

Agradeço aos meus queridos mestres, com os quais aprendi muito nesses dois anos. Em especial à Prof<sup>a</sup>. Maria Helena Araújo (Mari), que colaborou bastante com esse trabalho e à Prof<sup>a</sup>. Dayse Martins, pelos bons conselhos de sempre!

Não poderia deixar de agradecer também aos funcionários do DQ, em especial aos nossos porteiros, que nos recebem com belos sorrisos e um belo bom dia quando chegamos. À Paulete e todas as outras funcionárias da pós, que na maior boa vontade nos atendem e resolvem nossos problemas.

Por fim, agradeço ao CNPq pela bolsa concedida e a CAPES e FAPEMIG pelos suportes financeiros.

## Lista de Abreviações

0D	zerodimensional
1D	unidimensional
2D	bidimensional
3D	tridimensional
a	eixo cristalografico
b	eixo cristalografico
B	indução magnética
bpc	bis(2-piridilcarbonil)-amideto
Bu <sub>4</sub> N	tetrabutlamônio
Bu <sub>4</sub> NOH	hidróxido de tetrabutlamônio
c	eixo cristalografico
C	constante de Curie
CHN	experimento de dosagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio
Cp	ciclopentadienil
dcopba	dicloro-orto-fenilenobis(oxamato)
dmoba	dimetil-orto-fenilenobis(oxamato)
dms	dimetilsulfóxido
dms-d <sub>6</sub>	dimetilsulfóxido deuterado
Et <sub>3</sub> N	triethylamina
EtOH	etanol
FCM	Field Cooled Magnetization
G	Gauss
g	fator de Landé
GTA-DQ	Grupo de Tecnologias Ambientais da UFMG
H	campo magnético homogêneo
H <sub>c</sub>	campo coercitivo
IV	infravermelho
J	constante de acoplamento
K	temperatura em Kelvin
KBr	brometo de potássio
LabCri	Laboratório de Cristalografia
LAREMAR	Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução

LQMMol	Laboratório de Química de Materiais Moleculares
m	massa
$m_{ap}$	momento magnético total
MM	massa molar
mpba	N,N'-1,2-fenilenobis(oxamato)
$M_R$	magnetização remanescente
$M_S$	magnetização de saturação
N	número de Avogadro
Oe	Oersted
$Oe\text{ cm}^{-3}$	unidade eletromagnética
opba	orto-fenilenobis(oxamato)
P.A	para análise
pH	potencial hidrogeniônico
pma	feniloxamato
REM	Remanent Magnetization
RMN	ressonância magnética nuclear
S	spin
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
T	temperatura
$T_C$	temperatura de Curie (transição ferromagnética)
TG	termogravimetria
thf	tetraidrofurano
UFF	Universidade Federal Fluminense
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFPR	Universidade Federal do Paraná
Unifal	Universidade Federal de Alfenas
V	volume da célula unitária
V	volts
Z	número de unidades assimétricas por célula unitária
ZFCM	Zero Field Cooled Magnetization
$\beta$	magnetons de Bohr
$\delta$	deformação angular
$\theta$	constante de Curie - Weiss

$\kappa$	suscetibilidade magnética por volume
$\lambda$	comprimento de onda
$\nu$	estiramento
$\chi$	suscetibilidade magnética
$\chi_M$	suscetibilidade magnética molar



## Lista de Figuras

- Figura 1.** Representação da estrutura molecular do ferroceno nas conformações eclipsada e alternada, respectivamente..... 2
- Figura 2.** Reações orgânicas com ferroceno para obtenção de produtos derivados.... 4
- Figura 3.** Complexos de paládio com ferrocenil tiazolidinas..... 6
- Figura 4.** Complexos (A) trans-1-ferrocenil-2-(4-nitrofenil)etileno e (B) trans-1-ferrocenil-2-(N-metilpiridina)iodeto de etileno..... 7
- Figura 5.** Complexo (N-ferrocenilmetil)amina derivado do esteróide..... 8
- Figura 6.** Estrutura cristalina do complexo  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(1,1\text{-fcba})]$ ..... 9
- Figura 7.** Reação genérica de uma condensação para a formação de uma ferrocenilimina, onde  $R = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $R' =$  grupos orgânicos..... 10
- Figura 8.** Estrutura de uma ferrocenilimina ciclopaladato  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ..... 10
- Figura 9.** Estrutura do complexo ácido 2-ferrocenilmetilamino-5-metil-benzóico..... 11
- Figura 10.** Estrutura cristalina das cadeias ferrimagnéticas de (a)  $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_2\text{-dmsO}$  (linear) e (b)  $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{dmsO})_3$  (ziguezague)..... 14
- Figura 11.** Esquema de sistemas de diferentes dimensionalidades, 1D, 2D e 3D..... 14
- Figura 12.** Representação de estruturas multidimensionais preparadas com ligantes do tipo oxamato. a) Estrutura 1D contendo o ligante pma coordenado de forma trans. b) Estrutura 2D contendo o ligante pma coordenado de forma cis. c) Estrutura 2D contendo o ligante mpba coordenado com configuração  $[\text{M}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$ . d) Estrutura 3D

contendo o ligante mpba coordenado com configuração $[M_2(mpba)_3]$ .....	16
<b>Figura 13.</b> Representação da estrutura do composto trinuclear $[Bu_4N]_2[Cu\{Cu(dcopba)\}_2](dmsO)_4$ .....	17
<b>Figura 14.</b> (a) Medidas de espalhamento da radiação visível (480 nm) mostrando a quebra e formação da emulsão água-ciclohexano utilizando-se mudança de pH. Note que no pH = 5 o sistema está emulsionado, enquanto em pH = 12 a emulsão é quebrada. (b) Esquema mostrando a interconversão dos compostos $[Cu_2(H_2L^{anti})_2(EtOH)_2]_2EtOH$ e $[n-Bu_4N]_4[Cu_2(L^{gauche})_2]\cdot 4H_2O$ em solução aquosa (L = N,N'-2,2'-etilenodifenileno-bis(oxamato) e $Bu_4N^+$ = cátion tetra-nbutilamônio). A parte curva representa os anéis aromáticos, enquanto os círculos verdes representam os íons $Cu^{II}$ .....	17
<b>Figura 15.</b> Representação das curvas da dependência de $\chi_M T \times T$ para sistemas dinucleares com interações ferro- e antiferromagnéticas entre os spins.....	21
<b>Figura 16.</b> Representação dos domínios magnéticos. (a) corpo desmagnetizado (b) corpo magnetizado.....	22
<b>Figura 17.</b> Curva de histerese. A linha pontilhada é a primeira curva de magnetização e o ciclo é a curva de histerese.....	23
<b>Figura 18.</b> Exemplos de cristalizadores (a) tubo de ensaio e (b) tubo em H, (c) e (d) cristalizadores utilizados na técnica de evaporação lenta.....	33
<b>Figura 19.</b> Estrutura dos complexos $[1-\{N-2(\text{fenilamino})\text{iminametino}\}\text{ferroceno}]$ ( <b>1</b> ) e acetilferroceno-oximina(oxamato) ( <b>2</b> ).....	39
<b>Figura 20.</b> Esquema de síntese do composto <b>1</b> .....	39
<b>Figura 21.</b> Esquema de síntese do composto <b>2</b> .....	41
<b>Figura 22.</b> Representação da estrutura cristalina do composto <b>1</b> . Os átomos e suas respectivas cores são: C (cinza), N (azul), Fe (laranja). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.....	41

<b>Figura 23.</b> Estrutura em Ortep <sup>®</sup> para composto <b>1</b> , com elipsóides de probabilidade de 50%. Os hidrogênios foram emitidos para uma melhor visualização.....	44
<b>Figura 24.</b> Representação da célula unitária do composto <b>1</b> .....	44
<b>Figura 25.</b> Cadeia ziguezague do composto <b>1</b> e suas respectivas interações intermoleculares.....	45
<b>Figura 26.</b> Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e simulado no programa Mercury <sup>®</sup> para o composto <b>1</b> .....	46
<b>Figura 27.</b> Espectro de absorção na região do IV realizado a temperatura ambiente para o composto <b>1</b> .....	47
<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto <b>1</b> obtido em dms <sub>2</sub> <sup>o</sup> -d <sub>6</sub> na frequência de 200 MHz. A numeração dos hidrogênios acompanha a numeração dos carbonos.....	48
<b>Figura 29.</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C do composto <b>1</b> obtido em dms <sub>2</sub> <sup>o</sup> -d <sub>6</sub> na frequência de 200 MHz.....	49
<b>Figura 30.</b> Voltamograma cíclico do composto <b>1</b> , feito a uma velocidade de varredura de 100 mVs <sup>-1</sup> , utilizando-se perclorato de sódio 0,1 mol/L como eletrólito suporte.....	50
<b>Figura 31.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H o composto <b>2</b> obtido em dms <sub>2</sub> <sup>o</sup> -d <sub>6</sub> na frequência de 200 MHz.....	51
<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C do composto <b>2</b> obtido em dms <sub>2</sub> <sup>o</sup> -d <sub>6</sub> na frequência de 200 MHz.....	52
<b>Figura 33.</b> Espectro de absorção na região do IV para o composto <b>2</b> .....	53
<b>Figura 34.</b> Voltamograma cíclico para o composto <b>2</b> , feito a uma velocidade de varredura de 100 mVs <sup>-1</sup> , utilizando-se perclorato de sódio 0,1 mol/L como eletrólito suporte.....	54

<b>Figura 35.</b> Representação esquemática para a formação de monocristais de <b>3</b> , aqui representados pelos XXXX azuis.....	61
<b>Figura 36.</b> Representação da estrutura cristalina do composto <b>3</b> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização. Os átomos e suas devidas cores são: Cu (verde), N (azul), O (vermelho), C (cinza).....	63
<b>Figura 37.</b> Unidade monomérica de <b>3</b> , com elipsoides de probabilidade de 50%. Os hidrogênios foram omitidos para uma melhor visualização.....	64
<b>Figura 38.</b> Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e calculado para o composto <b>3</b> .....	65
<b>Figura 39.</b> Espectro de absorção na região do IV do composto <b>3</b> .....	66
<b>Figura 40.</b> Curvas de TG (linha contínua) e DTA (linha pontilhada) para composto <b>3</b> em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	67
<b>Figura 41.</b> Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto <b>3</b> , em um campo de 2 kOe. As bolas representam os pontos experimentais e a linha cheia o ajuste teórico realizado.....	68
<b>Figura 42.</b> Curva de magnetização em função do campo aplicado a 2 K para o composto <b>3</b> .....	70
<b>Figura 43.</b> Representação da estrutura cristalina de <b>4</b> . As cores e seus respectivos átomos são: Cu (verde), N (azul), O (vermelho), Cl (rosa), S (amarelo), C (cinza escuro), H (cinza claro).....	72
<b>Figura 44.</b> Estrutura cristalina em Ortep para o composto <b>4</b> , com elipsoides de probabilidade de 50%. Os hidrogênios foram omitidos para uma melhor visualização.....	72
<b>Figura 45.</b> Representação da estrutura cristalina de <b>5</b> . As cores e seus respectivos átomos são: Cu (verde), N (azul), O (vermelho), Cl (rosa), S(amarelo), C (cinza escuro), H (cinza claro).....	73

<b>Figura 46.</b> Estrutura cristalina em Ortep para o composto <b>5</b> , com elipsoides de probabilidade de 50%. Os hidrogênios foram omitidos para uma melhor visualização...	73
<b>Figura 47.</b> Representação da célula unitária para <b>4</b> . Em tracejado, a interação do tipo <i>pi-stacking</i> entre os dois anéis do ligante opba. A distância entre os centroides é de 3,561 Å. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.....	74
<b>Figura 48.</b> Representação da célula unitária para <b>5</b> . Em tracejado, a interação do tipo <i>pi-stacking</i> entre os anéis piridínicos do bpca. A distância entre os centroides é de 3,738 Å. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.....	75
<b>Figura 49.</b> Comparação dos padrões de difração de raios X de policristais experimental e simulado para os compostos <b>4</b> e <b>5</b> .....	76
<b>Figura 50.</b> Espectro de IV para os compostos <b>4</b> e <b>5</b> .....	77
<b>Figura 51.</b> Estrutura cristalina de $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , com elipsoides de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.....	78

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Dados cristalográficos e condições de refinamento para o composto <b>1</b> .....	42
<b>Tabela 2.</b> Tentativas de atribuição das principais bandas de IV do composto <b>1</b> .....	47
<b>Tabela 3.</b> Atribuição das bandas de IV para o composto <b>2</b> .....	53
<b>Tabela 4.</b> Dados cristalográficos e condições de refinamento para o composto <b>3</b> .....	62
<b>Tabela 5.</b> Distâncias de ligação Cu(II)-Cu(II) do composto <b>3</b> .....	64
<b>Tabela 6.</b> Atribuição das principais bandas de IV do composto <b>3</b> .....	66
<b>Tabela 7.</b> Dados cristalográficos e condições de refinamento para os compostos <b>4 e 5</b>	71
<b>Tabela 8.</b> Atribuição das bandas de IV dos compostos <b>4 e 5</b> .....	77
<b>Tabela C1.</b> Comprimento de ligação para o composto <b>1</b> .....	93
<b>Tabela C2.</b> Ângulo das ligações ( $^{\circ}$ ) para o composto <b>1</b> .....	94
<b>Tabela C3.</b> Comprimentos de ligação para o composto <b>3</b> .....	97
<b>Tabela C4.</b> Ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ) para o composto <b>3</b> .....	97
<b>Tabela C5.</b> Comprimentos de ligação para o composto <b>4</b> .....	102
<b>Tabela C6.</b> Ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ) para o composto <b>4</b> .....	103

## Resumo

Neste trabalho serão descritas as sínteses e caracterizações de cinco novos compostos, sendo que dois são complexos contendo ferroceno e os outros três são complexos supramoleculares contendo dois derivados do bloco construtor  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  ( $\text{opba} = \text{orto-fenilenobis(oxamato)}$ ):  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dmopba})]$  ( $\text{dm} = \text{dimetil}$ ) e  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dcopba})]$  ( $\text{dc} = \text{dicloro}$ ). O contra íon para esses complexos é o tetrabutylamônio ( $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ). Para a formação de iminas com os compostos contendo ferroceno foi feita uma reação de condensação utilizando-se duas rotas de síntese distintas: a primeira utilizando-se *orto*-fenilenodiamina e benzeno como solvente, resultando no composto o [1-{N-2(fenilamino)iminametino}ferroceno] (**1**). Segundo, utilizando-se cloridrato de hidroxilamina e metanol seco como solvente, formando o composto acetilferrocenooximina(oxamato) (**2**). Para o composto **1** foi possível a obtenção de monocristais para utilização da técnica de difração de raios X em monocristal. Para os compostos **1** e **2** ainda foram feitos estudos eletroquímicos que mostraram a pouca influência dos substituintes nos potenciais redox do ferro, se comparado ao ferroceno livre. Para os compostos  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dmopba})]$  e  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dcopba})]$  utilizou-se a estratégia de “complexo como ligante” para síntese de três novos compostos supramoleculares utilizando-se o bloco construtor bis(2-piridilcarbonil)amideto de cobre(II),  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : um composto hexanuclear  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{dmopba})(\text{H}_2\text{O})]\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (composto **3**) e dois trinucleares  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{dcopba})(\text{dmsO})]\}$  (composto **4**) e  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{bpca})][\text{Cu}(\text{dcopba})(\text{dmsO})]\}$  (composto **5**). Para o composto **3** foram feitos estudos magnéticos, que mostraram um acoplamento (J) antiferromagnético de  $-69,8 \text{ cm}^{-1}$ . Para o mesmo composto, a magnetização de saturação a 2 K não foi alcançada para o campo máximo aplicado de 50 kOe. Os compostos **4** e **5** foram obtidos de uma mesma síntese e eles possuem basicamente a mesma estrutura cristalina. A diferença consiste na presença de uma molécula de água em **5**.

Palavras-chave: ferroceno, reações de condensação, ligantes oxamato, magnetismo molecular.

## Abstract

In this work, the synthesis and characterization of five new compounds are described, being two of them complexes containing ferrocene and other three are supramolecular complexes containing two derivatives of the building block  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  (opba = *ortho*-phenylenebis(oxamate)):  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dmopba})]$  (dm = dimethyl) and  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dcopba})]$  (dc = dichloro). The counterion for these complexes is tetrabutylammonium ( $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ). To the formation of imines with ferrocene compounds, a condensation reaction using two different synthetic routes was done: first of all, using *ortho*-phenylenediamine and benzene as a solvent, resulting in the compound [1-{N-2-(phenylamine)ferrocene}iminemethyl] (**1**). Second of all, using hydroxylamine chlorohydrate and dry methanol as a solvent, forming acetylferroceneoximine(oxamate). For compound **1** it was possible to obtain single crystals for X-ray diffraction crystallography. To compounds **1** and **2** electrochemical studies showed a small influence of the substituents on the redox potentials of iron if compared to the ferrocene free. For compounds  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dmopba})]$  and  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dcopba})]$  it has been used the strategy "complex as ligand" for synthesis of three new supramolecular compounds using the building block bis(2-pyridylcarbonyl)amidate copper(II),  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : a hexanuclear compound  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{dmopba})(\text{H}_2\text{O})]\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (compound **3**) and two trinucleaires  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{dcopba})(\text{dmsO})]\}$  (compound **4**) and  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{bpca})][\text{Cu}(\text{dcopba})(\text{dmsO})]\}$  (compound **5**). For compound **3**, magnetic studies showed an antiferromagnetic coupling ( $J$ ) of  $-69.8 \text{ cm}^{-1}$ . For this compound, the saturation of the magnetization at 2 K was not reached to the maximum of applied field of 50 kOe. Compounds **4** and **5** were obtained in the same synthesis process and they have basically the same crystal structure. The difference consists in the presence of one water molecule in **5**.

Keywords: ferrocene, condensation reactions, oxamate ligands, molecular magnetism.



# Sumário

<i>Capítulo 1- Introdução</i> .....	1
1.1 Ferroceno.....	2
1.1.1 A química do ferroceno.....	3
1.1.2 Estrutura eletrônica do ferroceno.....	4
1.1.3 Aplicações do ferroceno.....	5
1.1.3.1 Ferroceno e Catálise Assimétrica.....	5
1.1.3.2 Sensores aniônicos incorporando unidades de ferroceno.....	6
1.1.3.3 Ferroceno e a ótica não linear de segunda ordem.....	6
1.1.3.4 Química bioorganometálica de derivados do ferroceno.....	8
1.2 Materiais Magnéticos.....	11
1.3 Aspectos Gerais do Magnetismo.....	18
1.3.1 Tipos de comportamento magnético	20
1.3.2 Curva de primeira magnetização e histerese	21
1.4 Objetivos.....	24
1.4 Referências Bibliográficas.....	25
<i>Capítulo 2 - Técnicas Experimentais</i> .....	31
2.1 Técnicas de Cristalização.....	32
2.1.1 Evaporação lenta.....	32
2.1.2 Difusão lenta.....	33
2.2 Técnicas de Caracterização.....	33
2.2.1 Análise elementar.....	33
2.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV).....	34
2.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	34
2.2.4 Análise térmica.....	34
2.2.5 Voltametria Cíclica (VC).....	34
2.2.6 Difração de raios X de pó.....	35
2.2.7 Difração de raios X em monocristal.....	35
2.2.8 Medidas Magnéticas.....	36
2.3 Referências Bibliográficas.....	37
<i>Capítulo 3-Síntese e caracterização de novas ferroceniliminas</i> .....	38
3.1 Introdução.....	39

3.2 Procedimento Experimental.....	40
3.2.1 Síntese do composto [1-{N-2(fenilamino)anilinaiminametil}ferroceno] (Composto 1).....	40
3.2.2 Síntese do composto acetilferrocenooximina(oxamato) (Composto 2)...	41
3.3 Resultados e Discussão.....	41
3.3.1 Caracterização do composto 1.....	41
3.3.2 Caracterização do composto 2: acetilferrocenooximina(oxamato).....	51
3.4 Conclusão.....	54
3.5 Referências Bibliográficas.....	56
<i>Capítulo 4 - Complexos derivados do [Cu(opba)]<sup>2-</sup> contendo bpca.....</i>	<i>58</i>
4.1 Introdução.....	59
4.2 Parte Experimental.....	59
4.2.1 Síntese do monômero [Cu(bpca)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][NO <sub>3</sub> ].2H <sub>2</sub> O.....	59
4.2.2 Síntese dos monômeros (Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Cu(dmopba)] e (Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Cu(dcopba)].....	60
4.2.3 Síntese do complexo hexanuclear {[Cu(bpca)] <sub>2</sub> [Cu(dmopba)(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> }.4H <sub>2</sub> O	60
4.2.4 Síntese dos complexos trinucleares {[Cu(bpca)] <sub>2</sub> [Cu(dcopba)(dmso)] (composto 4) e {[Cu(bpca)(H <sub>2</sub> O)][Cu(bpca)][Cu(dcopba)(dmso)] (composto 5).....	61
4.3 Resultados e Discussão.....	62
4.3.1 Determinação da estrutura molecular do composto 3.....	62
4.3.1.1 Estudo das propriedades magnéticas do composto 3.....	67
4.3.2 Determinação da estrutura molecular dos compostos {[Cu(bpca)] <sub>2</sub> [Cu(dcopba)(dmso)] (composto 4) e {[Cu(bpca)(H <sub>2</sub> O)][Cu(bpca)][Cu(dcopba)(dmso)] (composto 5).....	70
4.4 Conclusão.....	79
4.5 Referências Bibliográficas.....	80
<i>Capítulo 5-Conclusões gerais e perspectivas.....</i>	<i>82</i>
5.1 Conclusões Gerais.....	83
5.2 Perspectivas.....	84
5.3 Referências Bibliográficas.....	85
<i>Anexos.....</i>	<i>89</i>
Anexo A – Sínteses.....	87
A.1 Síntese e caracterização do complexo acetilferrocenooximina.....	87

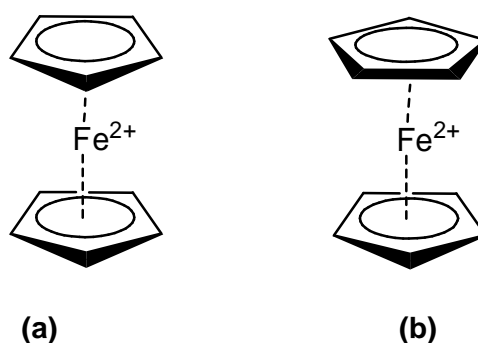
A.2 Síntese e caracterização de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	88
A.3 Síntese e caracterização do monômero $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dmopba})]$ .....	88
A.3.1 Síntese do ligante $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{dmopba})$ .....	89
A.3.2 Síntese do monômero $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dmopba})]$ .....	89
A.4 Síntese e caracterização do monômero $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dcopba})]$ .....	90
A.4.1 Síntese do ligante $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{dcopba})$ .....	91
A.4.2 Síntese do monômero $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dcopba})]$ .....	91
Anexo B – Procedimento para secagem de metanol e thf.....	92
B.1 Secagem de metanol.....	92
B.2 Secagem de thf.....	92
Anexo C – Dados Cristalográficos.....	93

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

## 1.1 Ferroceno

O ferroceno (Figura 1) foi isolado pela primeira vez em 1951 por dois grupos de pesquisa independentes. Kealy e Pauson<sup>1</sup> publicaram suas contribuições na revista *Nature* em dezembro de 1951, enquanto Miller e colaboradores<sup>2</sup> fizeram uma síntese totalmente diferente e publicaram na *Journal of the Chemical Society* no mesmo ano. Este composto de cor alaranjada possui boa estabilidade ao ar, é insolúvel em água, possui ponto de fusão de 173 °C<sup>1,2</sup> e tais observações excluíram a possibilidade de que as ligações  $\sigma$  C-Fe seriam puramente iônicas. Em 1952, a estrutura correta do ferroceno foi elucidada por G. Wilkinson e colaboradores<sup>3</sup>. Descobriu-se, através de espectros na região do infravermelho (IV), que todos os carbonos eram eletronicamente equivalentes, já que existia apenas um estiramento C-H e que, devido a isso, todos os carbonos contribuíam igualmente para a ligação ao átomo de Fe<sup>2+</sup>. Estudos de difração de raios X de monocristais confirmaram, enfim, a estrutura molecular do ferroceno, onde um íon Fe(II) encontra-se coordenado a dois anéis ciclopentadienil<sup>3</sup>. A aromaticidade do ferroceno foi confirmada por Woodward<sup>3</sup> através de reações de substituição eletrofílica aromática, mais precisamente por uma acilação de Friedel-Crafts utilizando tricloreto de alumínio (AlCl<sub>3</sub>). Percebeu-se, através destas reações, que o ferroceno é  $3 \times 10^6$  vezes mais reativo do que o benzeno<sup>4</sup>.



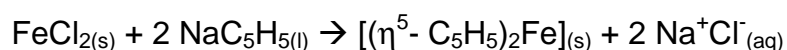
**Figura 1.** Representação da estrutura molecular do ferroceno nas conformações eclipsada (a) e alternada (b), respectivamente.

Os dois anéis ciclopentadienil (Cp) podem estar orientados de duas maneiras diferentes. A primeira maneira é a conformação eclipsada, sendo seu grupo pontual D<sub>5h</sub>; a segunda é a conformação alternada, cujo grupo pontual é D<sub>5d</sub>. Como a

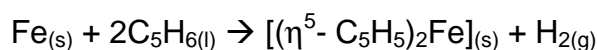
energia de rotação em torno do eixo principal é muito baixa (em torno de  $4 \text{ kJmol}^{-1}$ ), as duas conformações podem ser encontradas facilmente<sup>5</sup>.

### 1.1.1 A química do ferroceno

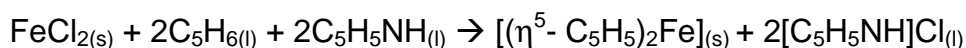
O ferroceno, assim como outros metallocenos, pode ser preparado por três rotas sintéticas diferentes<sup>6</sup>. A primeira delas envolve uma quebra do dicitlopentadieno (uma reação do tipo retro Diels-Alder), seguida por uma desprotonação do ciclopentadieno pela saída de um metal alcalino e posterior tratamento com cloreto de ferro (II):



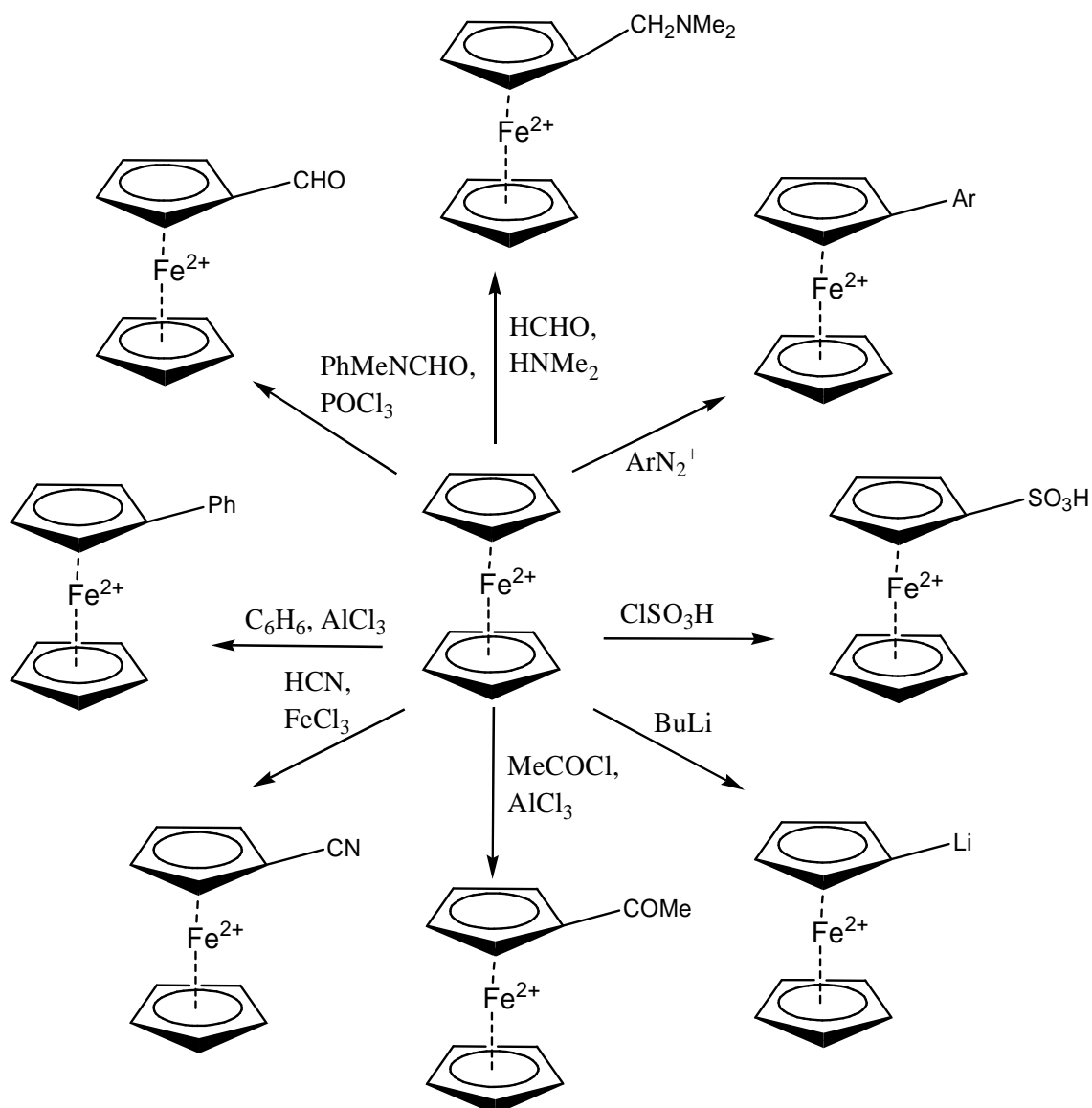
O segundo método consiste no aquecimento do ferro a altas temperaturas e, posteriormente, é adicionado ao ciclopentadieno em uma superfície metálica fria:



No terceiro método, a reação é promovida por adição de base e o ânion ciclopentadienil é formado *in situ*:



Várias reações podem ser realizadas para a síntese de derivados do ferroceno, como mostrado na Figura 2.



**Figura 2.** Reações orgânicas com o ferroceno para obtenção de produtos derivados<sup>5</sup>

Devido à sua estabilidade, o ferroceno pode ser utilizado em sistemas com condições severas, tais como altas temperaturas e sistemas com o pH muito sem que sua estrutura seja destruída.

### 1.1.2 Estrutura eletrônica do ferroceno

A estrutura do ferroceno consiste em um íon  $\text{Fe}^{2+}$  (possui seis elétrons-d) ligado a dois anéis ciclopentadienil (cada anel contendo seis elétrons- $\pi$ ). Dessa forma, o ferroceno segue a regra dos dezoito elétrons – todos os elétrons de

valência encontram-se em orbitais ligantes ou não ligantes. Como os orbitais antiligantes estão vazios, o ferroceno pode ser considerado um composto estável.

### **1.1.3 Aplicações do ferroceno**

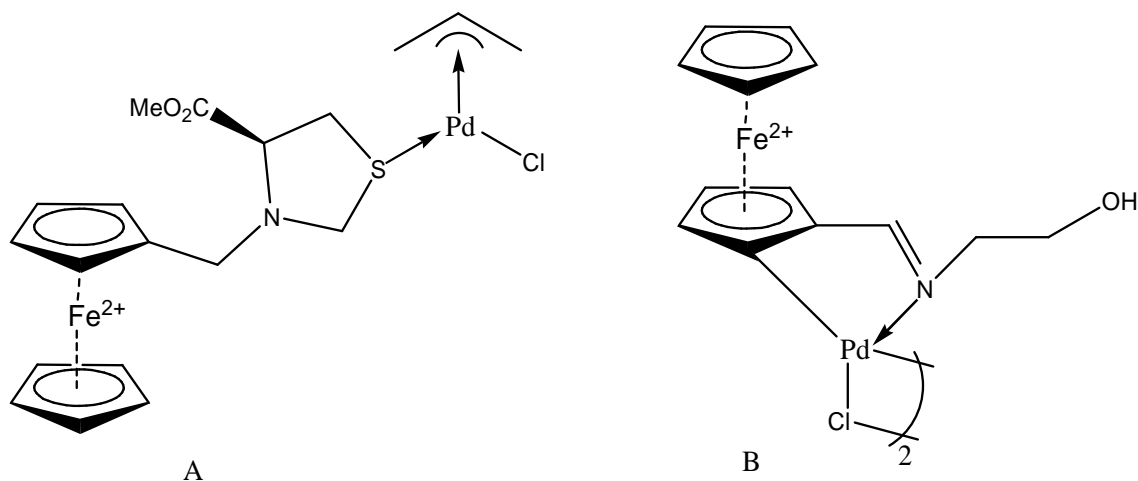
Devido ao comportamento eletroquímico e espectroscópico bem definido<sup>5</sup>, e também devido a sua baixa toxicidade e estabilidade química, surgiram ao longo desses 64 anos desde a sua descoberta, diversas aplicações, tais como detecção de ânions, catálise assimétrica, mediação de eletrodos de enzimas redox, materiais de alta eficiência para a utilização em ótica não linear e também incorporação em biomoléculas.

#### *1.1.3.1 Ferroceno e Catálise Assimétrica*

Durante os últimos 25 anos, tem havido uma crescente utilização de derivados do ferroceno como auxiliares quirais em catálise assimétrica homogênea, tanto na pesquisa, como em escala industrial. O ferroceno oferece muitas vantagens para essas reações. Primeiro, é um ligante redox quiral e ativo, capaz de atuar como um auxiliar quiral numa transformação orgânica, com subsequente descomplexação do ligante por oxidação eletroquímica, facilitando o ciclo catalítico. Segundo, devido ao tamanho, um ferroceno adjacente a um centro estereogênico pode melhorar a seletividade devido ao impedimento estérico e as reações de substituição nucleofílica nas posições vicinais ao grupo ferroceno são altamente favorecidas, e ocorrem com retenção de configuração.

No ano de 2001, González e colaboradores<sup>7</sup> descreveram a síntese de complexos de paládio quirais com ferrocenil tiazolidinas, utilizando átomos S-doador derivados da L-cisteína. O arranjo dos ligantes no complexo é mostrado na Figura 3.





**Figura 3.** Complexos de paládio com ferrocenil tiazolidinas

#### 1.1.3.2 Sensores aniônicos incorporando unidades de ferroceno

Receptores de ânions baseados em ferroceno vêm sendo muito estudados<sup>8</sup>. Em processos biológicos, a maioria dos substratos de enzimas é aniônica<sup>9</sup>. Portanto, a compreensão das interações que unem o ferroceno e esses substratos é extremamente importante, visto que esses sistemas podem levar à obtenção de drogas capazes de mimetizar essas interações. A doença de Alzheimer, por exemplo, tem sido associada a ligações iônicas de enzimas; a fibrose cística é conhecida por ser causada por uma desregulação em canais de cloreto. Do ponto de vista ambiental, ânions nitrato e fosfato precisam ser monitorados continuamente devido ao grau de toxicidade<sup>10</sup>.

Os primeiros receptores aniônicos à base de metallocenos descritos na literatura foram obtidos com base no cobaltoceno catiônico, que eram susceptíveis a ligações aniônicas de haletos, através de interações eletrostáticas favoráveis. Eletroquimicamente, o par redox  $\text{Cp}_2\text{Co}/\text{Cp}_2\text{Co}^+$  mostrou mudanças catódicas significativas após a coordenação do ânion, pois o ligante estabiliza o cobalto, que está carregado positivamente, tornando a redução mais difícil<sup>11</sup>.

#### 1.1.3.3 Ferroceno e a ótica não linear de segunda ordem

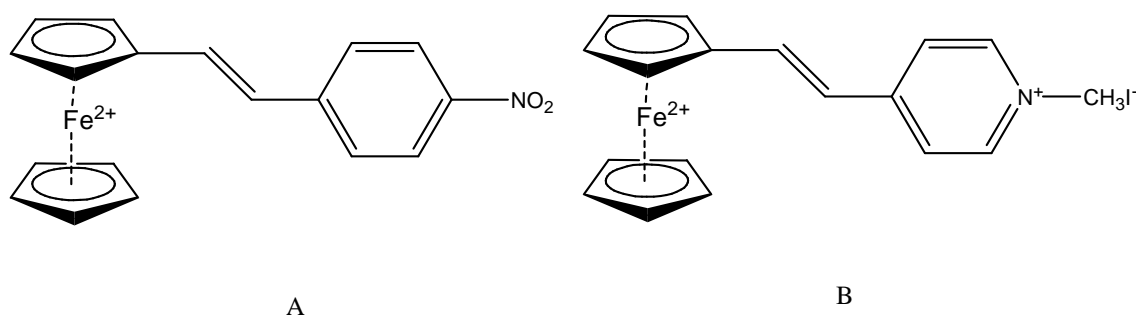
O interesse por materiais que possuam uma grande não-linearidade ótica de segunda ordem decorre da sua aplicação em telecomunicações, computação ótica e

processamento de informação ótica. Nesses materiais, não existe a linearidade entre o momento de dipolo induzido e o campo elétrico aplicado, proporcionando um campo de alta intensidade (como é o caso dos lasers).

Grandes hiperpolarizabilidades estão associadas a moléculas que possuem grandes diferenças de momento dipolo entre o seu estado fundamental e excitado e uma pequena diferença de energia entre esses estados<sup>12</sup>. Cromóforos orgânicos que cumprem esses critérios possuem um sistema chamado “vai e vem” (ou “*push-pull*”, em inglês) e tem unidades de doadores/receptores separadas por pontes conjugadas, tais como o (E)-4-(metóxi)-4'-nitroestilbeno.

Derivados de ferroceno vêm sendo utilizados nos últimos anos, visto que são adequados para funcionalização como doadores nesses materiais, pois possuem bandas de transferência de carga na região do visível, possuem potencial redox relativamente baixo e também possuem uma deslocalização de elétrons  $\pi$  em sistemas substituídos.

Os primeiros derivados de ferroceno que possuíram uma hiperpolarizabilidade foram preparados por Calabrese<sup>13</sup> e colaboradores da DuPont<sup>®</sup>. O trans-1-ferrocenil-2-(4-nitrofenil)etileno (Figura 4a) e o trans-1-ferrocenil-2-(N-metilpiridina)iodeto de etileno (Figura 4b), exibiram uma segunda harmônica alta, mostrando que esses complexos podem ser utilizados, por exemplo, para fabricação de lasers e fibras óticas.



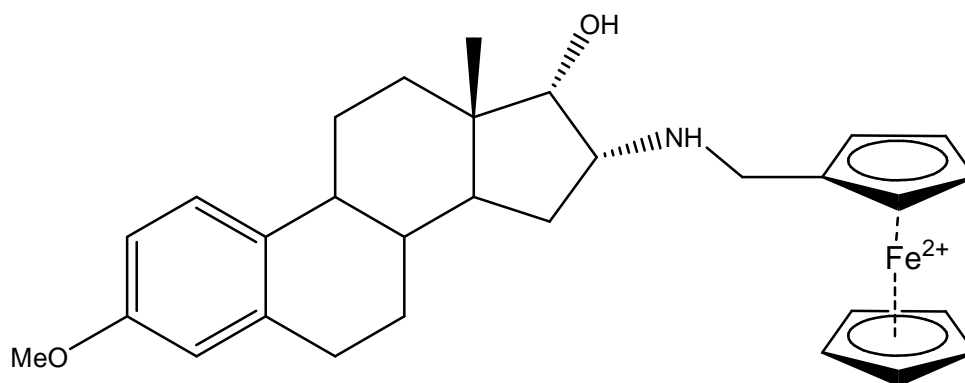
**Figura 4.** Complexos (A) trans-1-ferrocenil-2-(4-nitrofenil)etileno e (B) trans-1-ferrocenil-2-(N-metilpiridina)iodeto de etileno.

### 1.1.3.4 Química bioorganometálica de derivados do ferroceno

A química bioorganometálica é uma área de interesse de vários grupos de pesquisa e incorpora várias áreas, como por exemplo, a química inorgânica medicinal<sup>14</sup>. Essa área tira proveito de compostos organometálicos, que são utilizados na incorporação ou detecção de biomoléculas.

A indústria farmacêutica nos dias atuais possui um grande problema relacionado aos organismos patogênicos, visto que os antibióticos se tornaram pouco eficientes. Resistência micobacteriana a agentes antituberculosos se tornaram preocupantes, pois a tuberculose mata cerca de 3 milhões de pessoas por ano. Por isso, existe a necessidade de novos fármacos mais eficazes contra esse tipo de problema, e o ferroceno é uma boa alternativa, devido a sua estabilidade e baixa toxicidade<sup>15</sup>.

O derivado do esteroide (N-ferrocenilmetil)amina (Figura 5) foi sintetizado por Krieg e colaboradores<sup>15</sup> e testado *in vitro* contra diversos organismos, tais como fungos e micobactérias, e demonstrou ser eficaz contra esses tipos de organismos.

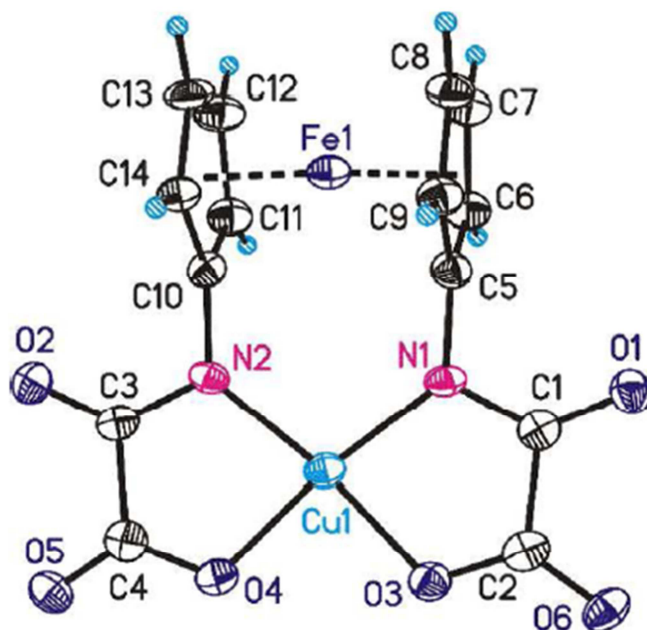


**Figura 5.** Complexo (N-ferrocenilmetil)amina derivado do esteróide.

A utilização de ferrocenos funcionalizados contendo grupos que possam reagir com íons metálicos pode originar complexos metálicos que podem ser aplicados nas áreas já citadas.

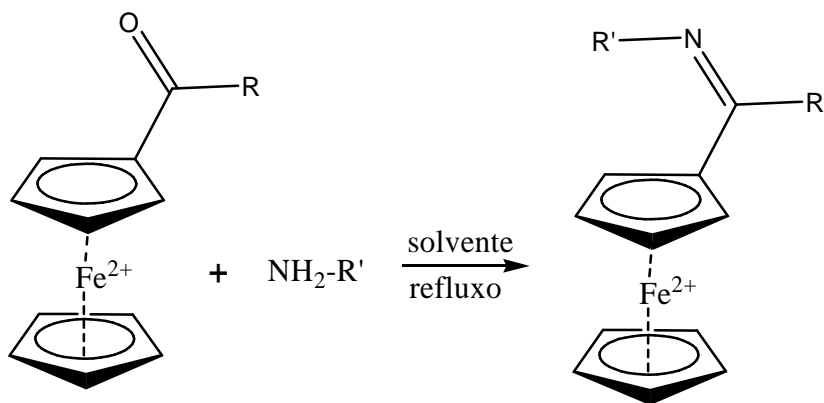
Apesar de um grande número de derivados do ferroceno ter sido sintetizado nos últimos anos, há uma pequena parcela desses compostos que possui grupos doadores em que exista a possibilidade de inserção de outros centros metálicos<sup>16</sup>.

Em 2013, Abdulmalic e colaboradores<sup>17</sup> sintetizaram, pela primeira vez, complexos de ferroceno contendo ligantes do tipo oxamato. A reação do complexo 1,1'-diaminoferroceno com cloreto de etiloxalila formou o dietil éster ácido N,N'-ferrocenilenobis(oxâmico) (1,1'-fcbaH<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>), que foi convertido à (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[1,1'-fcbaH<sub>2</sub>]. A adição de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O formou o complexo (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(1,1'-fcba)], que é mostrado na Figura 6. Estudos de suscetibilidade magnética em função da temperatura mostraram um fraco acoplamento antiferromagnético entre Cu(II) e Fe(III), com um valor de constante de acoplamento J igual a - 2 cm<sup>-1</sup>.



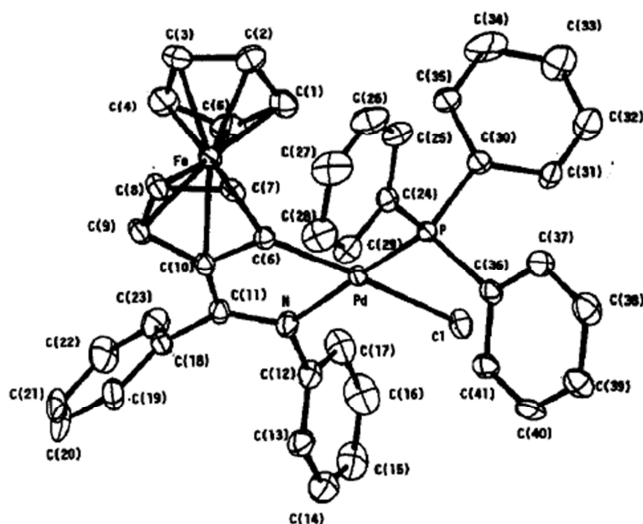
**Figura 6.** Estrutura cristalina do complexo (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(1,1'-fcba)].

Outra área que vem sendo explorada nas últimas duas décadas é a síntese de ferroceniliminas, que envolve as reações de condensação de aminas com derivados do ferroceno, tais como acetilferroceno e formilferroceno, como mostrado na reação genérica da Figura 7.



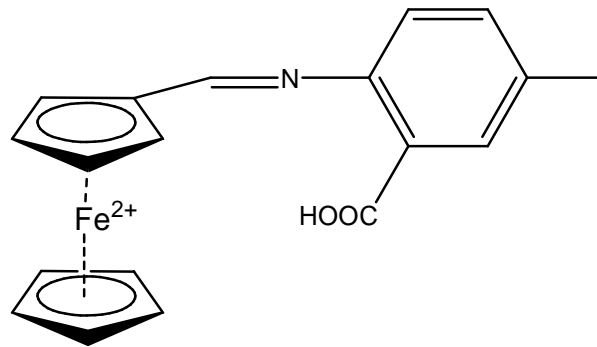
**Figura 7.** Reação genérica de uma condensação para a formação de uma ferrocenilimina, onde  $R = H, CH_3$ ;  $R'$  = grupos orgânicos.

Em 1994, Bosque e colaboradores<sup>18</sup> estudaram a influência dos substituintes metil e hidrogênio no carbono imínico nas propriedades de ciclopaladatos sintetizados. Através dos estudos, os pesquisadores perceberam uma tendência das ferroceniliminas formarem endociclos devido ao fato do paládio se coordenar ao anel ciclopentadienil do ferroceno, como mostrado na Figura 8.



**Figura 8.** Estrutura de uma ferrocenilimina ciclopaladato  $[Pd\{(\eta^5-C_5H_5)Fe[(\eta^5-C_5H_5)-C(C_6H_5)=N-C_6H_5)]\}Cl(PPh_3)]$ .

Em 1995, Cano e colaboradores<sup>16</sup> fizeram estudos espectroscópicos e eletroquímicos de novas ferroceniliminas obtidas pela condensação do formilferroceno e derivados do ácido 2-aminobenzóico, e perceberam que o processo de hidrólise para a adição de outros metais promove a ruptura da ligação  $C=N$  e o metal é apenas um espectador da reação, como mostrado na Figura 9.



**Figura 9.** Estrutura do complexo ácido 2-ferrocenilmetilamino-5-metil-benzóico

## 1.2 Materiais Magnéticos

Atualmente, existe uma enorme busca por novos materiais com propriedades de interesse tecnológico, e estes vêm sendo estudados por pesquisadores de todo mundo. Para compreender os critérios que fazem parte desse processo de planejamento de novos materiais, é necessário conhecer alguns comportamentos magnéticos básicos da matéria.

Existem dois tipos importantes de magnetos clássicos utilizados no nível tecnológico: os magnetos duros, de alto campo coercitivo, ou seja, de difícil desmagnetização; e os magnetos macios, que possuem baixo campo coercitivo e são facilmente desmagnetizados<sup>19</sup>. Os magnetos duros são utilizados, por exemplo, em cartões magnéticos e discos rígidos, que são materiais que necessitam de uma magnetização prolongada. Os magnetos macios são utilizados em materiais que necessitam de magnetizar e desmagnetizar outros materiais, como, por exemplo, cabeças de leitura e gravação de dados.

Os materiais geralmente utilizados em magnetos clássicos são ligas metálicas de AlNiCo, SmCo, ferritas de zinco e bário e também terras raras<sup>19</sup>. Todos estes magnetos possuem propriedades mecânicas e óticas comuns entre si: são duros, opacos e quebradiços. Tais propriedades os impedem de ser utilizados em situações em que se desejam materiais de baixa densidade, translúcidos e que consumam menos energia para serem produzidos, o que na indústria pode corresponder à obtenção de compostos em temperaturas próximas à do ambiente.

Uma alternativa para a substituição de magnetos clássicos encontrada por alguns pesquisadores foi o estudo de magnetos utilizando materiais orgânicos que possam se ligar a metais de transição<sup>20</sup>. Este ligante orgânico deve permitir a propagação das propriedades magnéticas através dele e por toda a rede. O magnetismo resultante é devido às interações cooperativas que ocorrem na molécula como um todo, e não somente à presença de um só átomo ou íon, como ocorre nos magnetos clássicos. Esses compostos foram chamados de magnetos moleculares. Esses magnetos moleculares são uma alternativa promissora, pois pode-se manipular a propriedades magnéticas do composto somente mudando os grupos ligados ao metal de transição, gerando compostos que possuem baixa densidade, podendo ser solúveis em solventes polares e apolares, sem perder suas propriedades magnéticas, além de que em sua forma cristalina tendem a ser translúcidos.

Potencialmente, os magnetos moleculares apresentam muitas vantagens quando comparados aos magnetos clássicos em virtude de suas aplicações. A principal delas é a síntese a baixas temperaturas, o que permite a fácil integração de dispositivos<sup>20</sup> e a possibilidade de produção de material a baixo custo. Apesar do apelo tecnológico muito grande nessa classe de materiais, ainda existe um obstáculo, que é a obtenção de um magneto molecular que apresente propriedades magnéticas relevantes em temperaturas de operação da maioria dos dispositivos, que pode variar entre 77 K (temperatura do N<sub>2</sub> líquido) e temperaturas maiores que a do ambiente<sup>19</sup>.

O magnetismo molecular é uma área interdisciplinar e a obtenção desses magnetos é feita pela química metalosupramolecular.

A química supramolecular é a química que visa a construção de sistemas com um alto nível de complexidade e esses são construídos através de forças intermoleculares.

Em sistemas supramoleculares, existe uma alta organização que é baseada em ligações de hidrogênio, interações pi-pi (sistemas orgânicos) e ligações metal-ligante (sistemas metalorgânicos) e este último, apesar de possuir um alto caráter covalente, foi adicionado ao conceito de química supramolecular.

Uma grande contribuição da química supramolecular é a implementação do conceito de “informação molecular”, onde se utilizam sistemas químicos programados, que tem como objetivo o controle estrutural e dinâmico da matéria<sup>21; 22;</sup>

<sup>23</sup>. A química supramolecular é dinâmica devido a labilidade das interações não covalentes que unem os componentes moleculares, o que permite uma auto-organização seletiva, conferindo aos sistemas supramoleculares a capacidade de adaptação da estrutura, bem como a sua constituição, que dependerá de fatores como pressão, pH, temperatura e solvente. Esses fatores são extremamente importantes, pois a mudança de qualquer um deles interfere diretamente nos produtos obtidos<sup>24; 25</sup>.

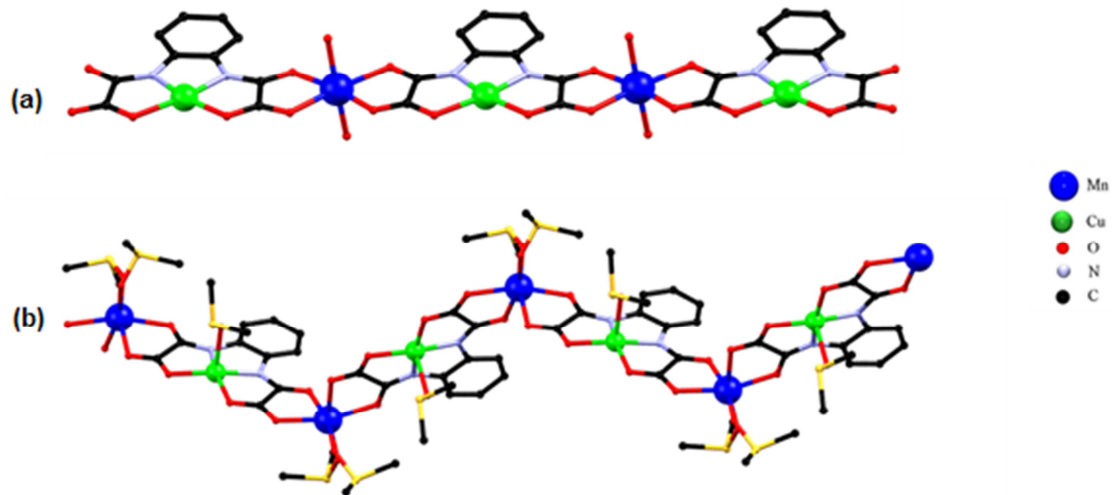
Uma estratégia muito utilizada na química metalosupramolecular é a utilização de “complexos como ligantes”, que são compostos de coordenação que possuem um centro metálico e outros sítios de coordenação que permitam a inserção de grupos químicos.

Quando esses sítios se coordenam a outros íons metálicos, podem ser formados *clusters*, que são sistemas chamados de zerodimensionais, e também, sistemas uni, bi e tridimensionais<sup>17; 26; 27; 28</sup>.

Ligantes do tipo oxamato vem sendo muito utilizados na área de magnetismo molecular<sup>28; 29; 30; 31</sup>. Esses são utilizados na síntese de blocos construtores, pois podem atuar como “pontes” e transmitir momento magnético entre as espécies envolvidas.

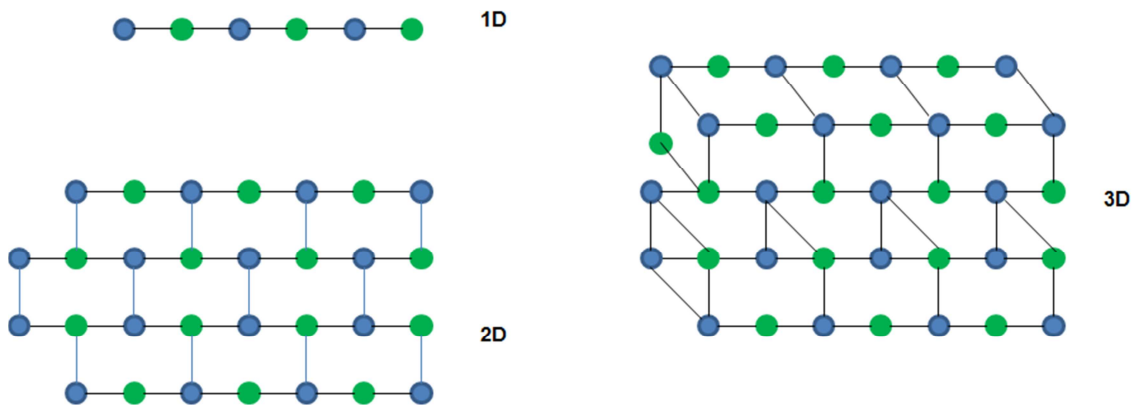
Sabe-se que o conhecimento das condições de reação é importante quando se trata de sistemas moleculares. A modificação de um solvente e a mudança da proporção de reagentes, por exemplo, são capazes de mudar os produtos. Um exemplo é o caso de cadeias bimetálicas de MnCu(opba), em que opba é o ligante orto-fenilenobis(oxamato)<sup>28</sup>. Se a síntese é feita em uma proporção de solvente dmsó:água 1:1, o produto formado é o MnCu(opba)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·dmsó e a cadeia é linear, já que as duas moléculas de água se coordenam ao íon Mn<sup>II</sup> de forma *trans*. Quando a síntese é feita somente na presença de dmsó, o produto é o MnCu(opba)(dmsó)<sub>3</sub> e a cadeia é zigue-zague. Nesse caso, as moléculas de dmsó ocupam as posições equatoriais e se coordenam ao íon Mn<sup>II</sup> na forma *cis*. As duas estruturas são mostradas na Figura 10.





**Figura 10.** Estrutura cristalina das cadeias ferrimagnéticas de (a)  $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{dmsO}$  (linear) e (b)  $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{dmsO})_3$  (zigue-zague).

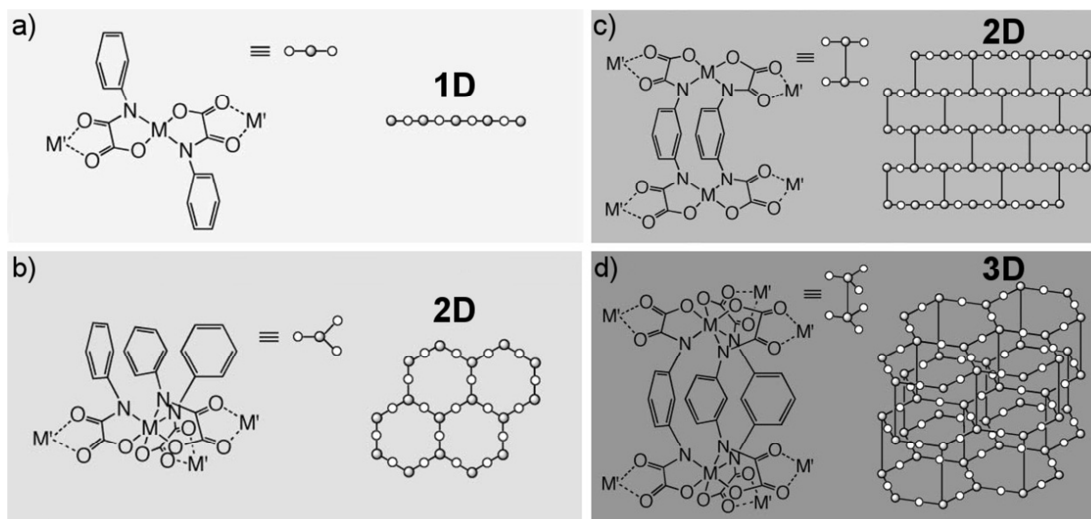
A dimensionalidade em química metalosupramolecular pode ser entendida pela Figura 11. Um sistema que se estende ao infinito em apenas uma direção é denominado de sistema unidimensional (1D). Se o sistema se estende em duas ou três direções são chamados de bidimensional (2D) e tridimensional (3D), respectivamente. Sistemas discretos, tais como os *clusters*, são chamados de sistemas zerodimensionais (0D). Sistemas 0D e 1D são considerados sistemas de baixa dimensionalidade. Um esquema da dimensionalidade é mostrado na Figura 11.



**Figura 11.** Esquema de sistemas de diferentes dimensionalidades, 1D, 2D e 3D

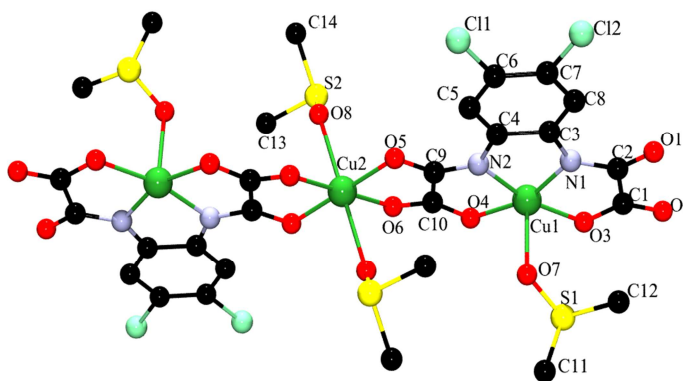
O comportamento magnético de um material está diretamente ligado à sua dimensionalidade. Existem regras básicas para que um composto seja considerado um magneto molecular. Primeiro, é necessário que aconteça um “transporte” de momento magnético entre os centros metálicos e o ligante, resultando, assim, em um acoplamento entre os spins. Esse comportamento pode ser ferromagnético, onde os spins estão alinhados paralelamente, ou antiferromagnético, onde os spins encontram-se alinhados antiparalelamente. Além do mais, para um composto ser considerado um magneto molecular, o mesmo deve possuir remanência, que é a capacidade do sistema em continuar magnetizado mesmo que se deixe de aplicar um campo magnético. Essa propriedade é importante, pois faz com que esses sistemas possam ser utilizados, por exemplo, como dispositivos de memória.

Muitos magnetos moleculares de dimensionalidade 1D (cadeias), 2D e 3D (planos empilhados ou entrelaçados) utilizando-se pontes do tipo oxamato<sup>32</sup> já foram preparados e caracterizados magneticamente<sup>33; 34</sup>. Alguns desses sistemas são mostrados na Figura 12, que ilustra, no primeiro caso (a), a reação do precursor  $[\text{Cu}(\text{pma})_2]^{2-}$  (pma = feniloxamato) com íons  $\text{Co}^{2+}$ , o que leva a formação de uma cadeia linear<sup>35</sup>. Para este caso, a configuração do ligante é *trans*. No segundo caso (b), tem-se o precursor  $[\text{M}(\text{pma})_3]^{4-}$  (M = cátion divalente da terceira série de transição) que exibe uma configuração *cis*, forma um sistema 2D quando ocorre adição de  $\text{Co}(\text{II})$ <sup>36</sup>. No terceiro (c) e quarto (d) casos, tem-se o precursor  $\text{H}_4\text{mpba}$  (mpba = N,N'-1,2-fenilenobis(oxamato)). Em (c), tem-se a configuração do tipo  $[\text{M}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  e a formação de um sistema bidimensional<sup>33</sup>; em (d), tem-se a configuração do tipo  $[\text{M}_2(\text{mpba})_3]^{8-}$  e a formação de um sistema tridimensional<sup>32; 36</sup>.



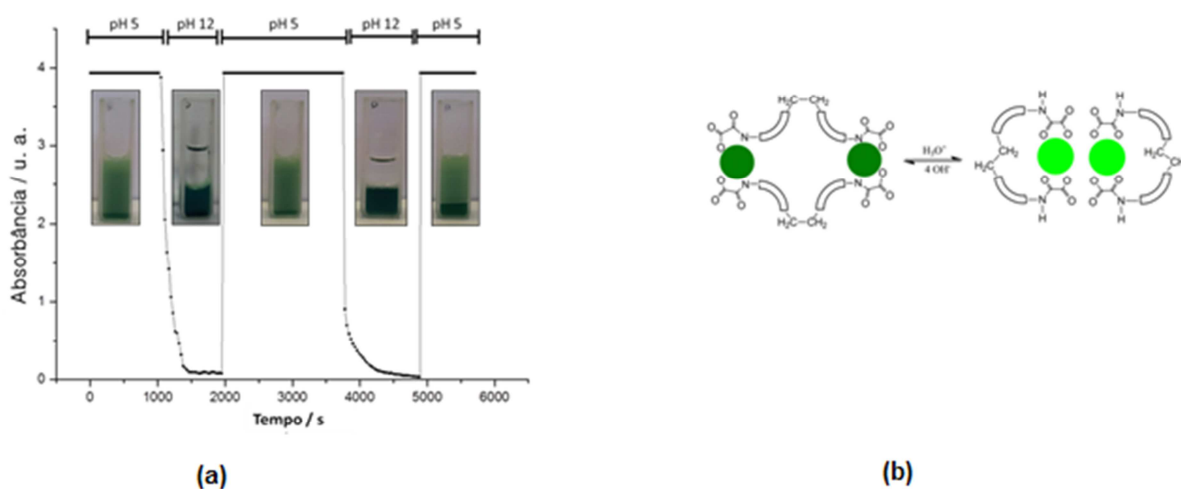
**Figura 12.** Representação de estruturas multidimensionais preparadas com ligantes do tipo oxamato. a) Estrutura 1D contendo o ligante pma coordenado de forma *trans*. b) Estrutura 2D contendo o ligante pma coordenado de forma *cis*. c) Estrutura 2D contendo o ligante mpba coordenado com configuração  $[M_2(mpba)_2]^{4-}$ . d) Estrutura 3D contendo o ligante mpba coordenado com configuração  $[M_2(mpba)_3]^{36}$ .

O bloco construtor  $[M^{x+}(opba)]^{x-4}$  é estudado amplamente no Laboratório de Química de Materiais Moleculares (LQMMol) da UFMG e, através do mesmo, já se conseguiram sistemas de grande relevância científica, tal como o primeiro composto trinuclear sintetizado sem a utilização de ligantes de terminação, o  $[Bu_4N]_2[Cu\{Cu(dcopba)\}_2](dmsO)_4$ <sup>37</sup> (dcopba= dicloro-*orto*-fenilenobis(oxamato)), que é mostrado na Figura 13. Esse composto apresenta quatro sítios de coordenação disponíveis que permitem a extensão do sistema. Com a obtenção de compostos discretos como o citado, tem-se a possibilidade de desenvolvimento de uma estratégia de síntese de nanomagnetos moleculares, usando o composto trinuclear na estratégia de “complexo como ligante”.



**Figura 13.** Representação da estrutura do composto trinuclear  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{dcoeba})\}_2](\text{dmsO})_4$ .

Outro trabalho com um grande impacto mostra a utilização de um complexo de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  metalacíclico bioestável como *switch* para formação reversível de emulsões e oxidação de contaminantes nitrogenados para simples variação do pH<sup>38</sup>. O complexo é mostrado na Figura 14.



**Figura 14.** (a) Medidas de espalhamento da radiação visível (480 nm) mostrando a quebra e formação da emulsão água-ciclohexano utilizando-se mudança de pH. Note que no pH = 5 o sistema está emulsionado, enquanto em pH = 12 a emulsão é quebrada. (b) Esquema mostrando a interconversão dos compostos  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{anti}})_2(\text{EtOH})_2]\text{EtOH}$  e  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{gauche}})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em solução aquosa (L = *N,N'*-2,2'-etilenodifenilenobis(oxamato) e  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  = cátion tetra-*n*butilamônio). A parte curva representa os anéis aromáticos, enquanto os círculos verdes representam os íons  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

### 1.3 Aspectos gerais do magnetismo

Toda e qualquer substância é afetada, de alguma forma, quando exposta a um campo magnético. Quando uma substância é colocada em um campo magnético homogêneo,  $H$ , o valor do campo no interior do corpo geralmente difere do valor no espaço exterior<sup>39; 40; 41</sup>. O campo no interior do corpo, chamado de indução magnética,  $B$ , pode ser expresso pela equação:

$$B = H + \Delta H \quad (\text{Equação I})$$

O corpo em questão, então, torna-se magnetizado e  $\Delta H$  é definido como a intensidade da magnetização  $M$  do corpo, mostrado abaixo:

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

Existem também outras duas formas de expressar a magnetização. Uma delas é a magnetização molar,  $M_M$ , ao qual é mais fácil de ser trabalhada por utilizar a massa molar das substâncias.

$$M_M = m_{ap}/n = m_{ap}M/m \quad (\text{emu Oe mol}^{-1}) \quad (\text{Equação III})$$

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

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

$$1N\beta = 5585 \text{ emu Oe mol}^{-1} \quad (\text{Equação IV})$$

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

$$M_S = g S N\beta \quad (\text{Equação V})$$

em que  $g$  é o fator de Landé e  $S$  é o valor de spin da espécie.

As propriedades magnéticas de um material são caracterizadas não só pela análise da magnetização, mas também pela forma com que  $M$  varia com  $H$ . A razão entre essas duas grandezas é chamada de suscetibilidade magnética por volume  $\kappa$ , e temos que  $\kappa = M/H$  ( $\text{emu cm}^{-3}$ ). Com isso, podemos reescrever a equação II<sup>41</sup>:

$$B/H = 1 + 4\pi\kappa \quad (\text{Equação VI})$$

Devido à facilidade em se trabalhar com a massa da amostra comparada ao volume, utiliza-se a suscetibilidade magnética molar,  $\chi_M$

$$\chi_M = M_M/H = \chi MM \text{ (emu mol}^{-1}\text{)} \quad (\text{Equação VII})$$

onde  $\chi$  é a suscetibilidade magnética por massa de material.

A equação V nos leva a uma das mais fundamentais classificações magnéticas das substâncias, mostrada abaixo:

$$B/H < 1 \quad (\text{Equação VIII})$$

ou seja,  $M$ ,  $\kappa$  e  $\chi$  são negativos, o que torna a substância diamagnética e provoca uma diminuição na densidade das linhas de força do campo magnético aplicado. Isso se equivale a um fluxo magnético oposto ao campo.

Existe também a relação:

$$B/H > 1 \quad (\text{Equação IX})$$

e, neste caso,  $M$ ,  $\kappa$  e  $\chi$  são positivos. Portanto, a substância é dita paramagnética e provoca um aumento na densidade das linhas de força do campo magnético aplicado. Isso se equivale a um fluxo magnético na mesma direção do campo.

### 1.3.1 Tipos de comportamento magnético

O diamagnetismo é uma propriedade pertencente a qualquer material, e essa surge da interação dos elétrons emparelhados com o campo magnético. Já o paramagnetismo se dá por interações entre o momento angular orbital e/ou momento angular de spin dos elétrons desemparelhados e o campo aplicado<sup>39</sup>.

Como visto anteriormente, a suscetibilidade magnética é importante para descrever algumas propriedades magnéticas de um material. As primeiras medidas foram feitas por Pierre Curie e descritas em 1885. Ele descobriu que a suscetibilidade magnética,  $\chi$ , era independente da temperatura para materiais diamagnéticos e inversamente proporcionais a temperatura para materiais paramagnéticos, como mostrado na equação X:

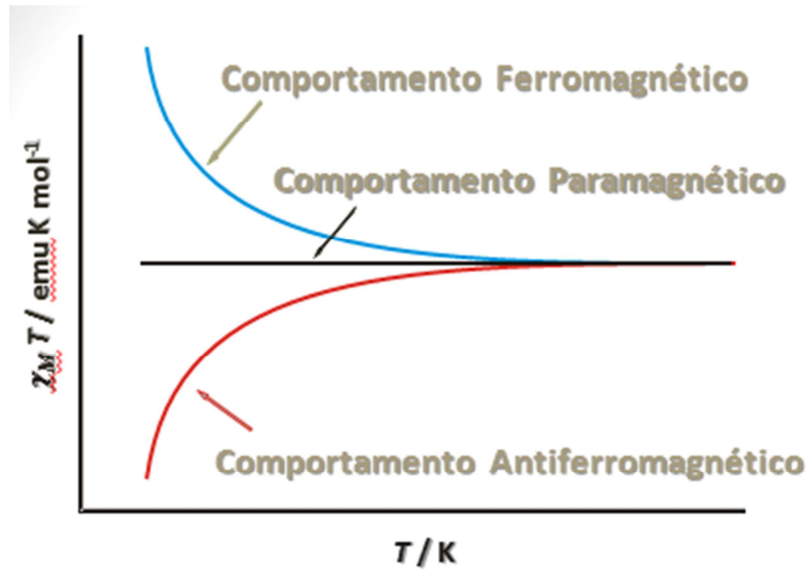
$$\chi = C/T \quad \text{(Equação X)}$$

Essa relação é denominada Lei de Curie, em que C é a constante de Curie por grama. Porém, existe uma lei mais geral, demonstrada na equação XI:

$$\chi = C/T - \theta \quad \text{(Equação XI)}$$

Essa equação é denominada Lei de Curie-Weiss, em que  $\theta$  é a constante de Weiss, que considera as interações entre spins, que podem ser ferro- ou antiferromagnéticas.

Esse desvio é melhor observado em um gráfico  $\chi_M T \times T$ . Em um sistema simples, tal como um dímero, podem ocorrer interações ferro- e antiferromagnéticas e interações intermoleculares entre os spins são desprezíveis. Interações ferromagnéticas ocorrem quando os spins se encontram alinhados paralelamente e observa-se um aumento de  $\chi_M T$  com o abaixamento da temperatura. Em interações antiferromagnéticas, os spins encontram-se alinhados antiparalelamente e observa-se uma diminuição dos valores de  $\chi_M T$  com a diminuição da temperatura. Na Figura 16 podem ser observadas as formas das curvas para sistemas onde ocorrem desvios da Lei de Curie:



**Figura 15.** Representação das curvas da dependência de  $\chi_M T$  x  $T$  para sistemas dinucleares com interações ferro- e antiferromagnéticas entre os spins<sup>41</sup>.

Qualquer material magnético comporta-se como um paramagneto em altas temperaturas, devido ao efeito de  $kT$ , que faz com que os efeitos das interações entre os spins seja praticamente nulo. Dessa forma, pode-se calcular o valor teórico de  $\chi_M T$ , denominada *spin-only*, que considera que todas as espécies estejam isoladas:

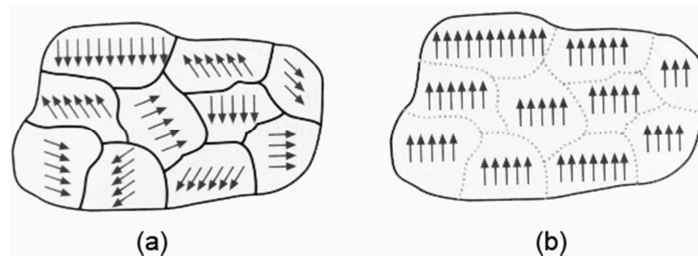
$$\chi_M T = \sum g^2 S(S+1)/8 \text{ emu K mol}^{-1} \quad (\text{Equação XII})$$

Quando se abaixa a temperatura, a transição de um estado paramagnético para um estado magneticamente ordenado ocorre abaixo de uma determinada temperatura  $T_C$  (temperatura de Curie) no caso de ordenamento ferro e ferrimagnético, e  $T_N$  (temperatura de Néel) para ordenamento antiferromagnético.

### 1.3.2 Curva de primeira magnetização e histerese

As propriedades magnéticas também podem ser estudadas através da variação da magnetização em função do campo aplicado. Quando falamos de um material desmagnetizado, seus domínios estão orientados ao acaso, o que faz com que seus efeitos se cancelem. Porém, esses domínios podem ser alinhados pela aplicação de um campo magnético, como mostrado na Figura 18.

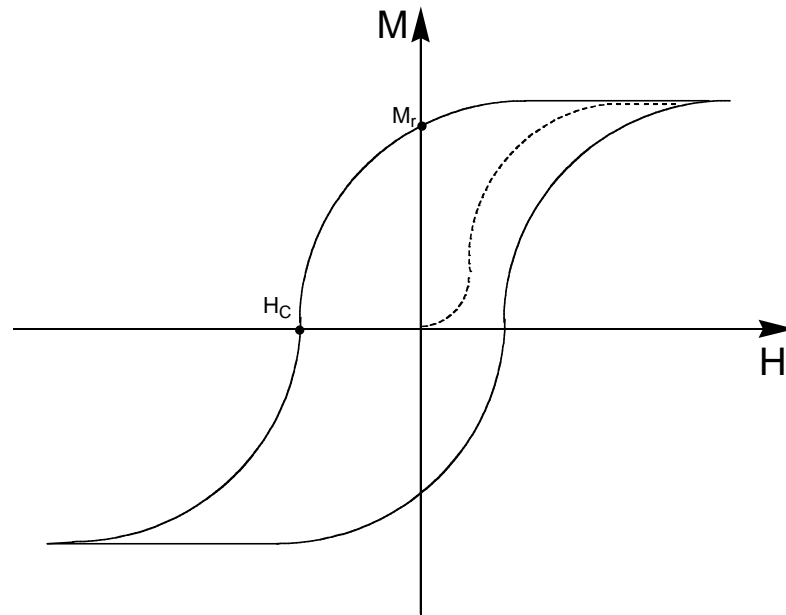




**Figura 16.** Representação dos domínios magnéticos. (a) corpo desmagnetizado (b) corpo magnetizado.

A primeira curva de magnetização é obtida submetendo-se o material desmagnetizado a um campo ( $H$ ) crescente em uma temperatura constante abaixo da temperatura crítica ( $T_C$ ). Quando os valores do campo atingem um valor suficientemente alto, a magnetização começa a ficar constante até o valor de saturação ( $M_S$ ). Nesse valor, os spins da amostra estão todos alinhados na direção do campo.

A curva de histerese é obtida após a curva da primeira magnetização. Quando se atinge a saturação, o campo aplicado é diminuído a partir desse valor. Esse valor decresce até um valor residual em um campo não nulo. Esse valor de magnetização é chamado de magnetização remanescente ( $M_R$ ), onde o material permanece magnetizado sem que haja aplicação de um campo. Isso ocorre porque, depois da magnetização, deslocamentos irreversíveis acontecem nos domínios. Quando se inverte o sentido do campo, a magnetização continua a diminuir até que seja anulada pelo valor de campo coercitivo ( $H_C$ ). Se há variação no módulo do campo, o material volta a uma região de saturação. A repetição desse ciclo no sentido inverso nos fornece a curva de histerese<sup>42; 43</sup>, mostrada na Figura 19.



**Figura 17.** Curva de histerese. A linha pontilhada é a primeira curva de magnetização e o ciclo é a curva de histerese.

Através das curvas de histerese podemos determinar se um magneto tem características duras ou macias. Se um magneto possui uma curva de histerese larga, significa que é necessário um campo muito alto para a desmagnetização e esse é chamado de magneto duro. Se a curva de histerese é estreita e de fácil desmagnetização, o magneto é chamado de macio.

## 1.4 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Síntese e caracterização de complexos derivados do ferroceno e seus estudos eletroquímicos;
- Síntese de sistemas contendo derivados do  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  ( $[\text{Cu}(\text{dmopba})]$  e  $[\text{Cu}(\text{dcopba})]$ ) utilizando-se o complexo de  $\text{Cu}(\text{bpca})^-$  como ligante de terminação;
- Análise do efeito dos substituintes nas propriedades magnéticas e nos modos de coordenação dos compostos obtidos.

## 1.5 Referências Bibliográficas

- 1 KEALY, T. J.; PAUSON, P. L. A new type of organo-iron compound. **Nature**, v. 168, n. 4285, p. 1039-1040, 1951.
- 2 MILLER, S. A.; TEBBOTH, J. A.; TREMAINE, J. F. Dicyclopentadienyliron. **Journal of the Chemical Society**, n. FEB, p. 632-635, 1952.
- 3 WILKINSON, G. et al. The structure of iron bis-cyclopentadienyl. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 8, p. 2125-2126, 1952.
- 4 PAGE, J. A.; WILKINSON, G. The polarographic chemistry of ferrocene, ruthenocene and the metal hydrocarbon ions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 23, p. 6149-6150, 1952.
- 5 BRENNAN, N. **The Synthesis, Characterisation, and Application of Novel N-Ferrocenoyl Peptide Derivatives**. 2010. 217 (Ph.D). School of Chemical Sciences, Dublin City University
- 6 ANTONIO TOGNI, R. L. H. **Metallocenes: Synthesis Reactivity Applications**. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2008.
- 7 GONZALEZ, A.; GRANELL, J. R.; LOPEZ, C. Chiral ferrocenylthiazolidines, new ligands for palladium complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 637, p. 116-125, Dezembro 2001.
- 8 KAVALLIERATOS, K.; HWANG, S.; CRABTREE, R. H. Aminoferrocene derivatives in chloride recognition and electrochemical sensing. **Inorganic Chemistry**, v. 38, n. 22, p. 5184, Novembro 1999.

- <sup>9</sup> BEER, P. D. et al. Neutral ferrocenoyl receptors for the selective recognition and sensing of anionic guests. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 10, p. 2112-2118, Maio 1997.
- <sup>10</sup> BEER, P. D.; CADMAN, J. Electrochemical and optical sensing of anions by transition metal based receptors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 205, p. 131-155, Agosto 2000.
- <sup>11</sup> BEER, P. D.; KEEFE, A. D. A new approach to the coordination of anions, novel polycobalticinium macrocyclic receptor molecules. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 375, n. 1, p. C40-C42, Outubro 1989.
- <sup>12</sup> PAL, S. K. et al. Schiff base linked ferrocenyl complexes for second-order nonlinear optics. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 604, n. 2, p. 248-259, Junho 2000.
- <sup>13</sup> CALABRESE, J. C. et al. Molecular 2nd-order optical nonlinearities of metallocenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 19, p. 7227-7232, Setembro 1991.
- <sup>14</sup> JAOUEN, G.; VESSIERES, A.; BUTLER, I. S. Bioorganometallic chemistry - a future-direction for transition-metal organometallic chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 26, n. 7, p. 361-369, Julho 1993.
- <sup>15</sup> KRIEG, R. et al. Novel (N-ferrocenylmethyl)amines and (N-ferrocenylmethylen)imines derived from vicinal steroid amino alcohols and amines: Synthesis, molecular structure, and biological activity. **Steroids**, v. 63, n. 10, p. 531-541, Outubro 1998.
- <sup>16</sup> CANO, J. et al. Ferrocene containing chelating ligands .3. Synthesis, spectroscopic characterization, electrochemical-behavior and interaction with

metal-ions of new ligands obtained by condensation of ferrocenecarboxaldehyde with 2-amino-benzoic acid-derivatives - crystal-structures of 2-ferrocenylmethylamino-5-methyl-benzoic acid and 2-bis(ferrocenylmethyl) ammonium-5-methyl-benzoic acid perchlorate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 231, n. 1-2, p. 45-56, Mar 15 1995.

- <sup>17</sup> ABDULMALIC, M. A. et al. Redox-Active Ferrocene as a Tuning Functionality for Magnetic Superexchange Interactions of Bis(oxamato) Type Complexes. **Organometallics**, v. 32, n. 20, p. 5988-6003, Outubro 2013.
- <sup>18</sup> BOSQUE, R. et al. Schiff-bases derived from benzoylferrocene and their cyclopalladated derivatives - x-ray crystal-structure of Pd((eta(5)-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(eta(5)-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)-C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(PPh<sub>3</sub>). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 483, n. 1-2, p. 61-71, Dezembro 1994.
- <sup>19</sup> QUININO, R. C. **Magnetos moleculares de baixa dimensionalidade baseados em ligantes oxamato**. 2008. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais
- <sup>20</sup> REIS, M. **Magnetismo Molecular**. Editora Livraria da Física, Pág. 3, 2011. 177
- <sup>21</sup> LEHN, J. M. Cryptates - inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules. **Pure and Applied Chemistry**, v. 50, n. 9-10, p. 871-892, 1978.
- <sup>22</sup> JOHNSON, E. R. et al. Revealing Noncovalent Interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 18, p. 6498-6506, Maio 2010.
- <sup>23</sup> DIEDERICH, F. 40 years of Supramolecular Chemistry. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 1-2, p. 68-69, 2007.

- 24 LEHN, J. M. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 2, p. 151-160, 2007.
- 25 DO PIM, W. D. **Complexos Dinucleares de Cu(II) Multifuncionais: Síntese, Estruturas Cristalinas, Propriedades Magnéticas e Catalíticas**. 2013. (Mestrado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.
- 26 MILLER, J. S. Magnetically ordered molecule-based materials. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 6, p. 3266-3296, 2011.
- 27 DUL, M. C. et al. Supramolecular coordination chemistry of aromatic polyoxalamide ligands: A metallosupramolecular approach toward functional magnetic materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 19-20, p. 2281-2296, Outubro 2010.
- 28 STUMPF, H. O. et al. A molecular-based magnet with a fully interlocked 3-dimensional structure. **Science**, v. 261, n. 5120, p. 447-449, Julho 1993.
- 29 GATTESCHI, D.; SESSOLI, R. Molecular nanomagnets: the first 10 years. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272, p. 1030-1036, Maio 2004.
- 30 STUMPF, H. O. et al. Chemistry and physics of a molecular-based magnet containing 3 spin carriers, with a fully interlocked structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 9, p. 3866-3874, Maio 1994.
- 31 OLIVEIRA, W. X. C. et al. Magneto-Structural Study of an Oxamato-Bridged PdIIColl Chain: X-ray Crystallographic Evidence of a Single-Crystal-to-Single-

- Crystal Phase Transition. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 34, p. 5685-5693, Dezembro 2012.
- <sup>32</sup> PARDO, E. et al. A metallacryptand-based manganese (II)-Cobalt(II) ferrimagnet with a three-dimensional honeycomb open-framework architecture. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 47, n. 22, p. 4211-4216, 2008.
- <sup>33</sup> PEREIRA, C. L. M. et al. A (CuCoII)-Co-II metallacyclophane-based metamagnet with a corrugated brick-wall sheet architecture. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 43, n. 8, p. 955-958, 2004.
- <sup>34</sup> Cluster glass-like behavior in a 2D bimetallic molecule-based magnet. **Polyhedron**, v. 22, n. 14-17, p. 2387-2390, Julho 2003.
- <sup>35</sup> PARDO, E. et al. Ligand design for heterobimetallic single-chain magnets: Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of (MCUII)-C-II (M=Mn, Co) chains with sterically hindered methyl-substituted phenyloxamate bridging ligands. **Chemistry-a European Journal**, v. 13, n. 7, p. 2054-2066, 2007.
- <sup>36</sup> Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective. **Dalton Transactions**, n. 21, p. 2780-2805, 2008.
- <sup>37</sup> PEDROSO, E. F. **Magnetos moleculares contendo Cu(II), Co(II), Mn(II) ligantes do tipo oxamato**. 2005. (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.
- <sup>38</sup> DO PIM, W. D. et al. A pH-triggered bistable copper(II) metallacycle as a reversible emulsion switch for biphasic processes. **Chemical Communications**, v. 49, n. 92, p. 10778-10780, 2013.



- 39 MABBS, F. E.; MACHIN, D. J. **Magnetism and Transition Metal Complexes**. London: Chapman and Hall 1973.
- 40 CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Material**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company 1972.
- 41 EARNSHAW, A. **Introduction to Magnetochemistry**. London: Academic Press Inc. 1968.
- 42 RIBEIRO, G. A. P. Brasil: Revista Brasileira do Ensino de Física. 22: 299-305 p. 2000.
- 43 REZENDE, S. M. **A Física dos Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. Recife: Editora Universitária da UFPE 1996.

# **Capítulo 2**

## **Técnicas Experimentais**

Neste capítulo serão descritas as técnicas utilizadas para a obtenção dos cristais, caracterização dos complexos obtidos e estudo das propriedades magnéticas.

## 2.1 Técnicas de Cristalização

A obtenção de monocristais que sejam adequados para o experimento de difração de raios X é muito importante. Os cristais devem ser bem formados, ter um tamanho adequado e não possuírem geminações e defeitos. Através desses cristais é que será possível determinar a estrutura cristalina dos compostos, bem como suas interações intermoleculares.

Neste trabalho, foram utilizadas duas técnicas para a tentativa de obtenção de monocristais: evaporação lenta e difusão lenta.

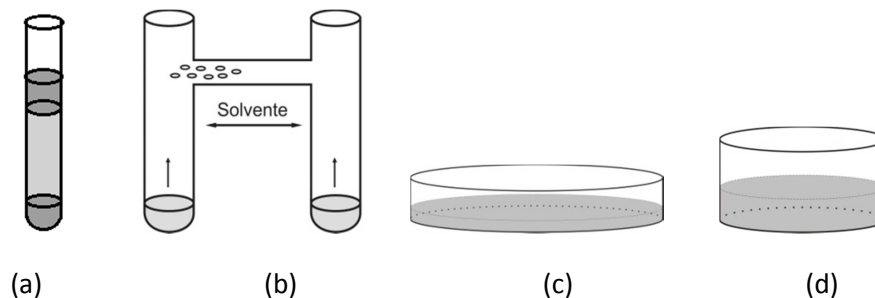
### 2.1.1 Evaporação lenta

A técnica de evaporação lenta consiste em solubilizar os compostos em um solvente ou em uma mistura de solventes moderadamente voláteis, fazendo com que a evaporação ocorra lentamente e se formem cristais à medida que o solvente se evapora. A escolha do solvente é extremamente importante, visto que os reagentes devem ser solúveis no mesmo, porém o produto final deve ser insolúvel. Vários fatores podem influenciar na formação e na qualidade dos cristais. Dessa forma, muitas vezes se faz necessário fazer testes variando a forma e a dimensão dos cristalizadores, bem como a concentração dos reagentes e a quantidade de solvente utilizado. Quando se escolhem solventes muito voláteis, os cristais podem se formar, porém sua qualidade pode não ser adequada para posterior utilização, visto que estes podem ser quebradiços ou até mesmo geminados<sup>1</sup>. Assim como o solvente, o material do recipiente em que será feita a cristalização também é extremamente importante. Dependendo deste material (vidro, acrílico etc), o solvente pode evaporar mais rápido e, conseqüentemente, a amostra não cristalizará muito bem. Os recipientes de vidro são os mais utilizados, pois apresentam uma menor interação com o solvente. Recipientes de acrílico podem ser danificados com a utilização de acetona, por exemplo.

### 2.1.2 Difusão lenta

Na técnica de difusão lenta também se faz necessária a escolha certa do solvente. Neste tipo de técnica de cristalização, os reagentes podem ser solubilizados e adicionados aos fundos de um tubo na forma de H ou podem ser utilizados os próprios sólidos dos reagentes. Sobre os reagentes, é adicionado o solvente apropriado, em que os dois reagentes sejam solúveis, e os mesmos são transportados pelo solvente sobre uma força contrária à pressão atmosférica e se encontram no meio do tubo, onde reagem, podendo ou não obter cristais. A técnica de difusão lenta pode também ser feita em tubos de ensaio verticais, utilizando-se solventes de diferentes densidades e a adição dos solventes deve ser feita lentamente, para que haja a formação de fases distintas.

Os tipos de cristalizadores são mostrados na Figura 15:



**Figura 18.** Exemplos de cristalizadores (a) tubo de ensaio e (b) tubo em H, (c) e (d) cristalizadores utilizados na técnica de evaporação lenta.

## 2.2 Técnicas de caracterização

### 2.2.1 Análise elementar

A análise elementar de CHN foi feita no Departamento de Química da UFMG, utilizando-se um aparelho Perkin Elmer 2400. As determinações de metais também

foram feitas no mesmo departamento, utilizando-se o equipamento Hitachi Z-8200 do Laboratório de Espectroscopia de Absorção Atômica.

### **2.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)**

Os espectros vibracionais na região do IV foram obtidos na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  em um aparelho Perkin Elmer FTIR Spectrum GX, localizado no Departamento de Química da UFMG. Todas as amostras foram preparadas utilizando-se KBr como suporte. As amostras foram trituradas junto ao KBr, levadas ao pastilhador e logo em seguida ao espectrômetro, a fim de se evitar a absorção de água.

### **2.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

Os espectros de RMN de hidrogênio e carbono foram feitos no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução (LAREMAR), pertencente ao Departamento de Química da UFMG, utilizando-se um espectrômetro Bruker, modelo Avance DPX 200, com frequência de 200 MHz. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente.

### **2.2.4 Análise térmica**

A curva de TG foi obtida em um aparelho Shimadzu TGA-50H pertencente ao Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química da UFMG. As condições utilizadas foram: taxa de aquecimento de 10<sup>o</sup> C/min, atmosfera de nitrogênio e cela de alumina.

### **2.2.5 Voltametria Cíclica (VC)**

As análises eletroquímicas foram realizadas no Laboratório do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes, pertencente ao Departamento de Química da UFMG.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em uma célula eletroquímica convencional contendo um sistema de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo) consistem em eletrodos de platina e o eletrodo de referência consiste em um eletrodo de prata. O eletrólito suporte foi uma solução de perclorato de sódio 0,1 mol/L em acetonitrila P.A.. As análises foram feitas a temperatura e atmosfera ambiente em um aparelho PalmSens<sup>3</sup> utilizando uma velocidade de varredura de 100 mVs<sup>-1</sup>. Os potenciais de oxidação e redução observados para os compostos **1** e **2** foram comparados ao potencial redox do ferroceno em mesmas condições de temperatura, atmosfera e solução (0,738/0,293 V).

### **2.2.6 Difração de raios X de pó**

As medidas de difração de raios X de pó foram feitas no Laboratório de Cristalografia (LabCri), da UFMG. Realizou-se a varredura ( $2\theta$ ) de 80° a 4°, com tempo de amostragem de 1 s e tubo de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas de raios X de pó simulados foram obtidos a partir do programa Mercury<sup>®</sup> 2.2.

### **2.2.7 Difração de raios X em monocristal**

As medidas de difração de raios X em monocristal para os compostos foram feitas em dois lugares. A resolução estrutural dos compostos **1**, **4** e **5** foi feita pelo Dr. Marcos Antônio Ribeiro, em um aparelho Bruker D8 Venture CMOS Photon 100, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

As medidas para o composto **3** foram feitas em um aparelho Gemini com goniômetro kappa a 4-círculos, dotado com detector CCD e fontes de radiação MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) e CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), no Laboratório Multiusuário LabCri, UFMG, em colaboração com o Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto, da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG).

### 2.2.8 Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado foram realizadas em um magnetômetro da Quantum Design<sup>®</sup>, modelo MPMS-XL7, equipado com sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), pertencente ao Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF), em colaboração com o Prof. Dr. Wallace C. Nunes.

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

## 2.3 Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> TARJÁN, I.; MÁTRAI, M. **Laboratory Manual on Crystal Growth**. Budapest 1972.
  
- <sup>2</sup> BAIN, G. A., BERRY, J.F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. **Journal of Chemical Education**, Journal of Chemical Education, v. 85, n. 4, 2008.



# **Capítulo 3**

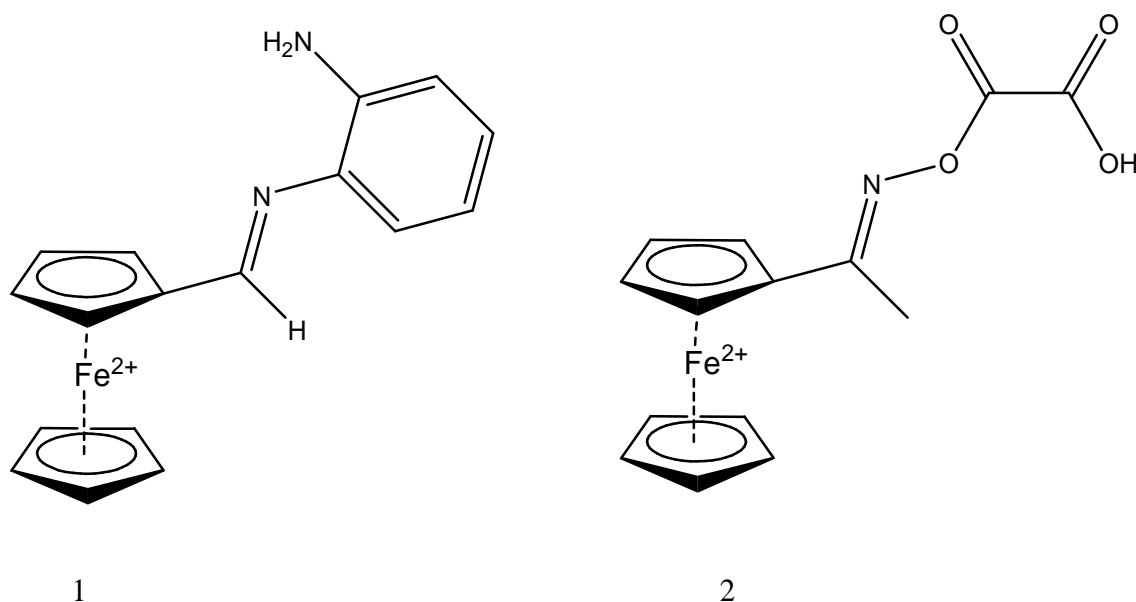
## **Síntese e caracterização de novas ferroceniliminas**

### 3.1 Introdução

Embora a química dos complexos metálicos envolvendo bases de Schiff venha sendo extensivamente explorada nos últimos anos, complexos contendo ferroceno formando esse tipo de base ainda são pouco estudados<sup>1</sup>, assim como a síntese de bases de Schiff contendo ligantes do tipo oxamato.

Ligantes contendo “pontes” do tipo oxamato têm sido utilizados em diversos trabalhos devido a algumas características destes sistemas, tais como a capacidade de atuar como um ligante bis-bidentado conectando dois íons metálicos<sup>2</sup>, o que é interessante do ponto de vista da química organometálica. Além disso, é descrito na literatura que esse tipo de ligante possui atividades antimalárica e antialérgica<sup>3</sup>.

Neste capítulo serão descritas as sínteses e caracterizações de dois compostos inéditos derivados do ferroceno: o [1-{N-2(fenilamino)iminametino}ferroceno] (**1**) e acetilferrocenooximina(oxamato) (**2**). As estruturas dos dois complexos são mostradas na Figura 19.

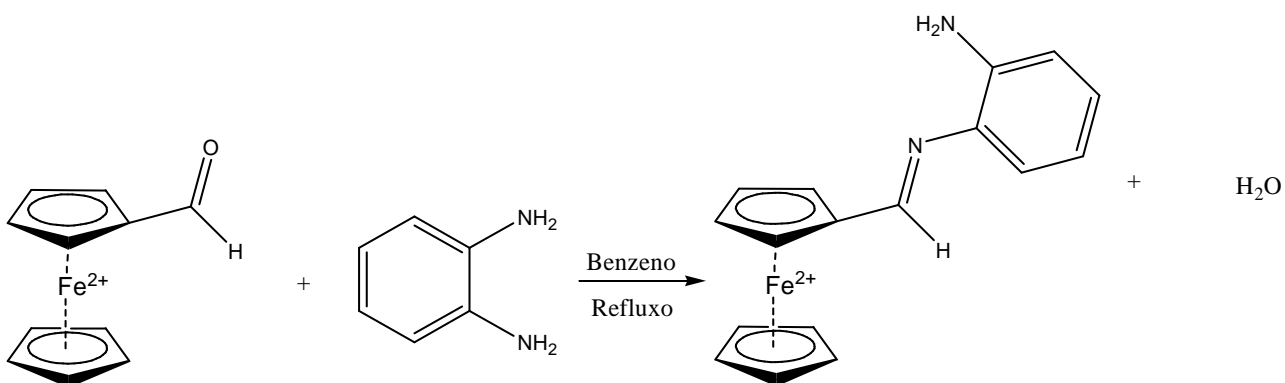


**Figura 19.** Estrutura dos complexos [1-{N-2(fenilamino)iminametino}ferroceno] (**1**) e acetilferrocenooximina(oxamato) (**2**).

## 3.2 Procedimento Experimental

### 3.2.1 Síntese do composto [1-{N-2(fenilamino)iminametino}ferroceno] (Composto 1)

A síntese do complexo foi adaptada de uma síntese similar de Meleshonkova e colaboradores<sup>4</sup> e seu esquema é indicado na Figura 20.

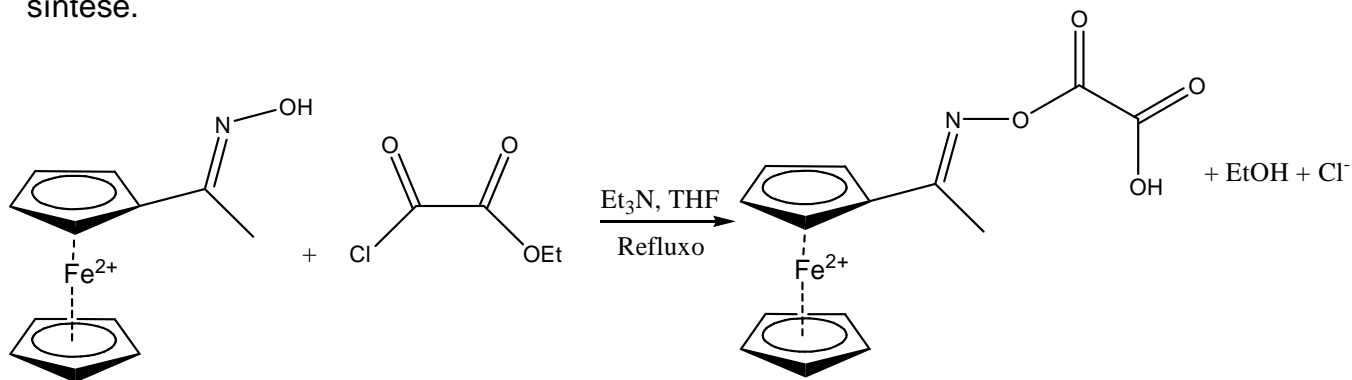


**Figura 20.** Esquema de síntese do composto 1

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, 1g (4,57 mmol) de formilferroceno (Aldrich) foi dissolvido em 30 mL de benzeno (Aldrich) à temperatura ambiente. Adicionaram-se 504,83 mg de o-fenilenodiamina (4,67 mmol) e a mistura foi levada ao refluxo em uma temperatura de 80 °C por 4 horas. Posteriormente, a solução resultante, ainda quente foi filtrada e o solvente foi retirado em um evaporador rotativo. Formou-se um óleo de cor vermelha intensa ao qual foram adicionados aproximadamente 50 mL de hexano e deixou-se o sistema sob agitação até a precipitação de um pó alaranjado. Esse pó foi filtrado e a solução resultante foi deixada em bquer a temperatura ambiente, tampado com filme de polietileno. Foi necessário fazer alguns furos no filme, a fim de se evaporar o solvente. Formaram-se cristais agudos de cor alaranjada. Rendimento: 59% (m = 0,8325 g). Dados da análise elementar para C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>FeN<sub>2</sub> (303,84 g mol<sup>-1</sup>) [%exp] %calc: C [68,1] 67,1; H [5,29] 5,26; N [9,42] 9,21; Fe [18,43] 18,42 %.

### 3.2.2 Síntese do composto acetilferrocenooximina(oxamato) (Composto 2)

O composto **2** é obtido através da acetilferrocenooximina, que foi descrita na literatura por Yin e colaboradores<sup>5</sup>. Na Figura 21 é mostrado o seu esquema de síntese.



**Figura 21.** Esquema de síntese do composto **2**

Em um balão de fundo redondo com capacidade para 50 mL, adicionou-se 0,126 g de acetilferrocenooximina (0,52 mmol) e 10 mL de tetrahidrofurano (THF) seco. Deixou-se o sistema em agitação. Posteriormente, adicionaram-se 114  $\mu\text{L}$  (0,82 mmol) de trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) e 68  $\mu\text{L}$  (0,40 mmol) de cloreto de etiloxalila e esse foi adicionado gota a gota à solução, que ficou em refluxo por 3 horas a uma temperatura de  $65^\circ\text{C}$ . O solvente foi retirado em um evaporador rotativo e adicionou-se 15 mL de água destilada ao sistema. Houve a formação de um precipitado marrom-claro que foi filtrado e seco sob vácuo. Rendimento: 65% ( $m = 0,110$  g). Dados da análise elementar para  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{FeNO}_4$  ( $314,84$  g  $\text{mol}^{-1}$ ) [%exp] %calc: C [53,02] 53,33; H [4,40] 4,13; N [4,60] 4,45; Fe [17,93] 17,80 %.

## 3.3 Resultados e Discussão

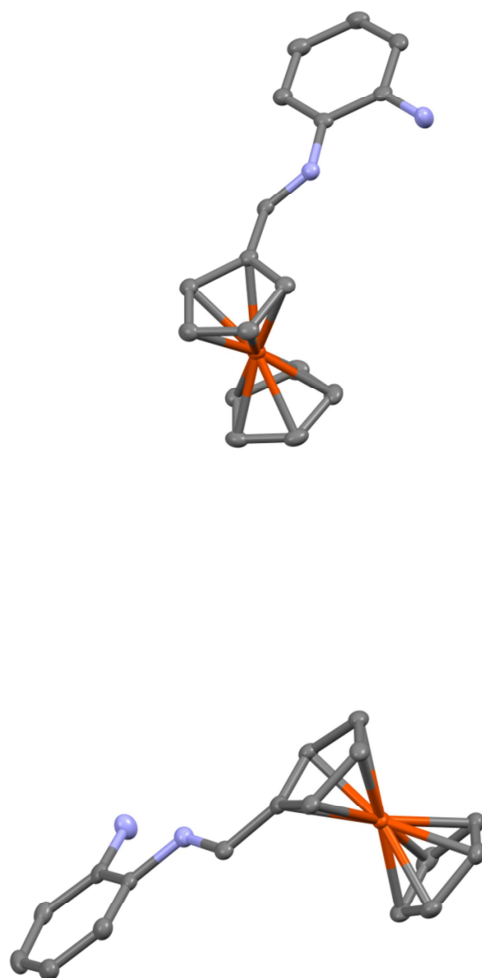
### 3.3.1 Caracterização do composto 1

O experimento de difração de raios X foi realizado em um monocristal a temperatura de 100 K. As informações concernentes às condições para a coleta de dados e o refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Dados cristalográficos e condições de refinamento para o composto **1**

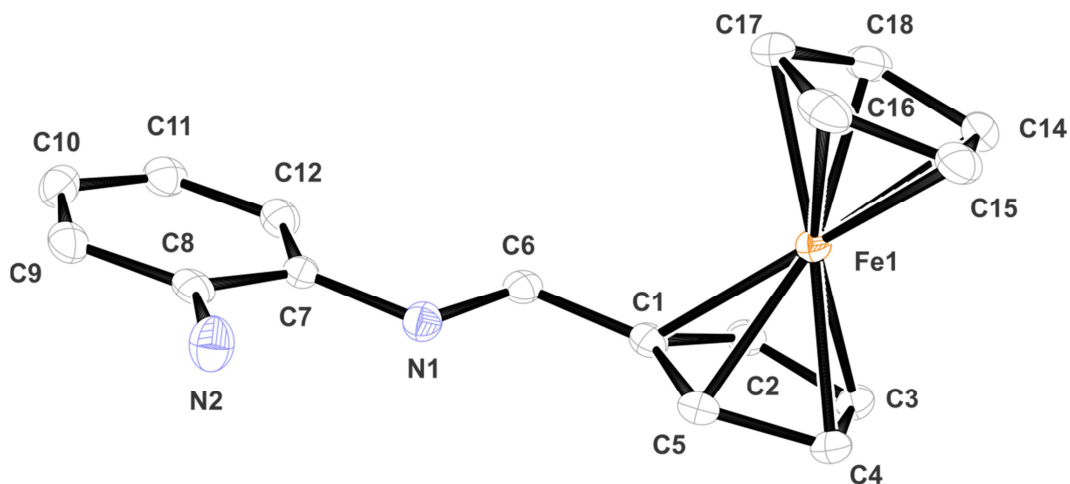
Temperatura (K)	100
Fórmula Molecular	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> FeN <sub>2</sub>
Massa molecular, g mol <sup>-1</sup>	304
Grupo espacial	Pna21
Número de coordenação, Z	4
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Célula unitária	
a, Å	21,951(4)
b, Å	10,4245(17)
c, Å	5,8595(9)
V, Å <sup>3</sup>	1340,82
Dx, g cm <sup>-3</sup>	1,507
λ, Å	0,71073
Tamanho do cristal, mm	0,419 x 0,134 x 0,088
Índices finais R1, wr2 (I>2σI)	0,0235; 0,0535

O composto **1** cristaliza-se no sistema ortorrômbico, fazendo parte do grupo de espaço Pna21. Na Figura 22 está representada a estrutura de **1**, constituída por um ferroceno em que um dos anéis ciclopentadienila é funcionalizado com o grupo imina, produzido através de uma reação de condensação entre a *o*-fenilenodiamina e o formilferroceno. Pode-se perceber que, neste caso, o ferroceno assume uma conformação eclipsada e seu grupo pontual é D<sub>5h</sub>.



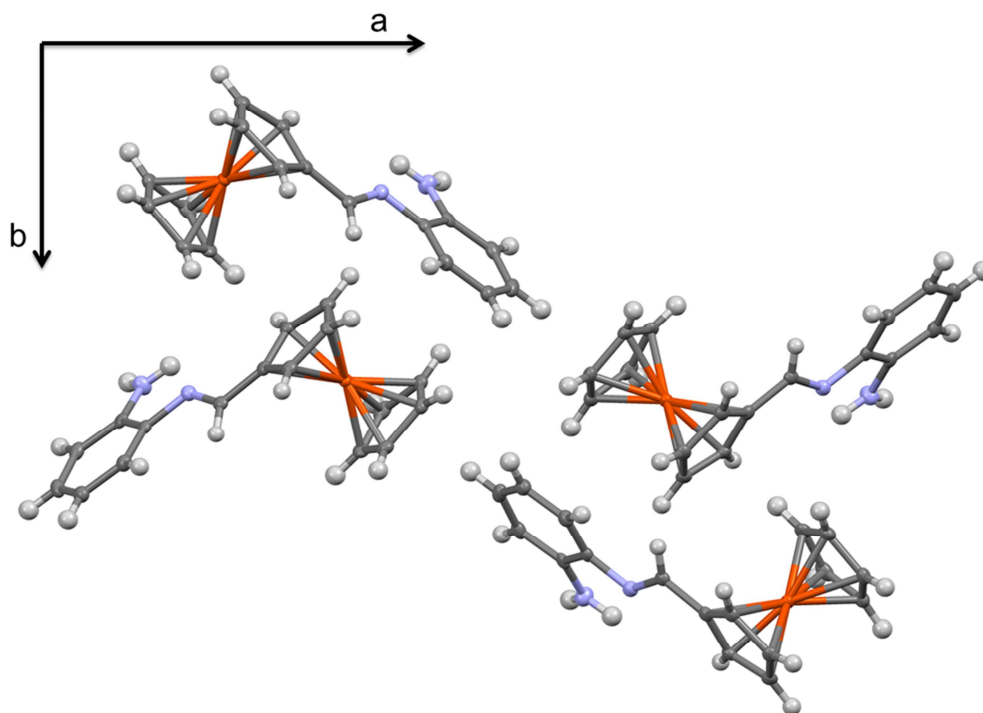
**Figura 22.** Representação da estrutura cristalina do composto **1**. Os átomos e suas respectivas cores são: C (cinza), N (azul), Fe (laranja). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.

Na Figura 23, é mostrada a estrutura cristalina em projetada no programa Ortep<sup>6</sup> numerada para o composto **1**.



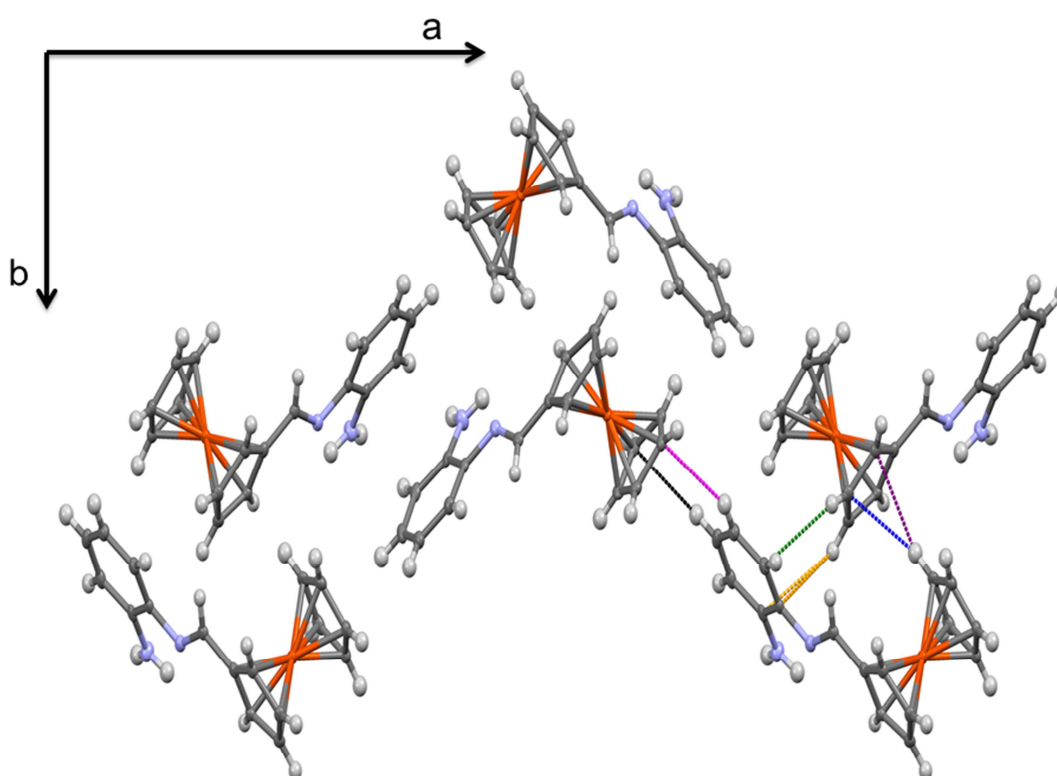
**Figura 23.** Estrutura em Ortep<sup>®</sup> para composto 1, com elipsóides de probabilidade de 50%. Os hidrogênios foram emitidos para uma melhor visualização

A célula unitária é composta por quatro moléculas de [1-{N-2(fenilamino)iminametil}ferroceno], que podem ser vistas na Figura 24. Maiores detalhes sobre o empacotamento cristalino serão fornecidos a seguir (Figura 25).



**Figura 24.** Representação da célula unitária do composto 1

Na Figura 25, são mostradas as interações intermoleculares e a formação de uma cadeia supramolecular na forma zigue-zague ao longo do eixo a. As interações presentes nesse sistema são *pi-stacking* do tipo *edge to face*<sup>7</sup>. Podemos observar que os hidrogênios pertencentes ao anel benzênico fazem uma interação com os carbonos do ciclopentadienil, assim como hidrogênios pertencentes ao ciclopentadienil também interagem com carbonos de outro anel de cadeias adjacentes. Devido a essa última interação, as cadeias encontram-se levemente deslocadas, como é possível ver na representação do empacotamento cristalino.

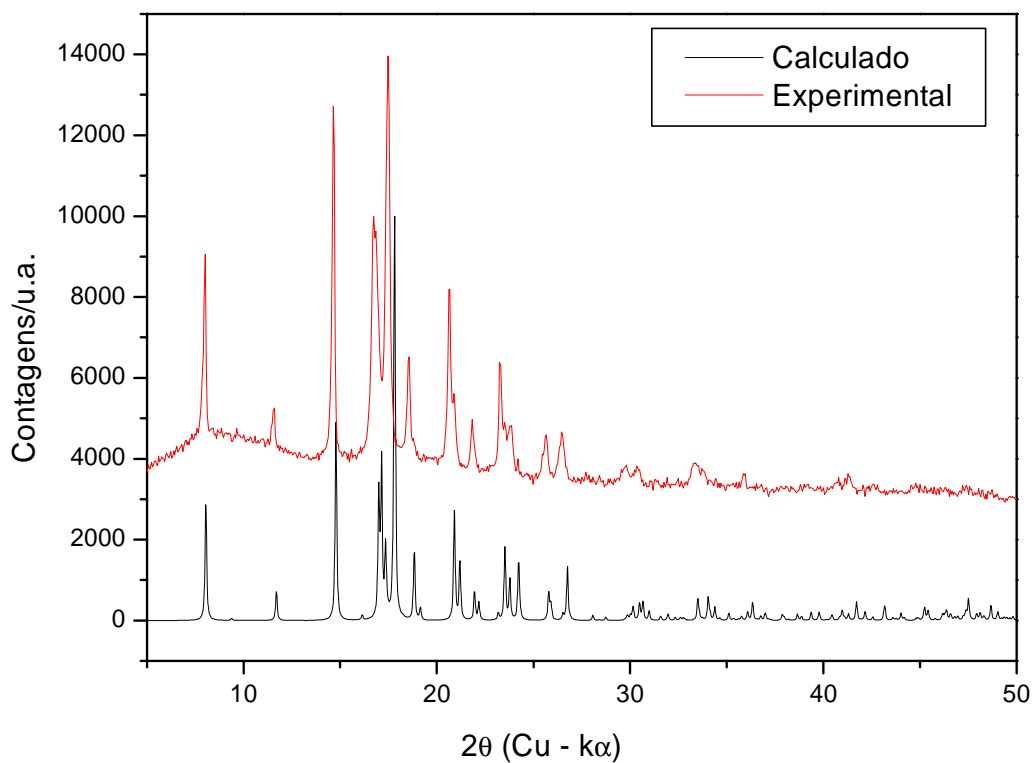


**Figura 25.** Cadeia zigue-zague do composto **1** e suas respectivas interações intermoleculares

A partir da Figura 25, fez-se a simulação do padrão de raios X por policristais teórico. Para verificar se o conjunto de cristais obtido possuía a mesma estrutura daquele que foi difratado, procedeu-se à obtenção do padrão experimental para o composto **1**. A comparação entre os dois padrões de difração está mostrada na

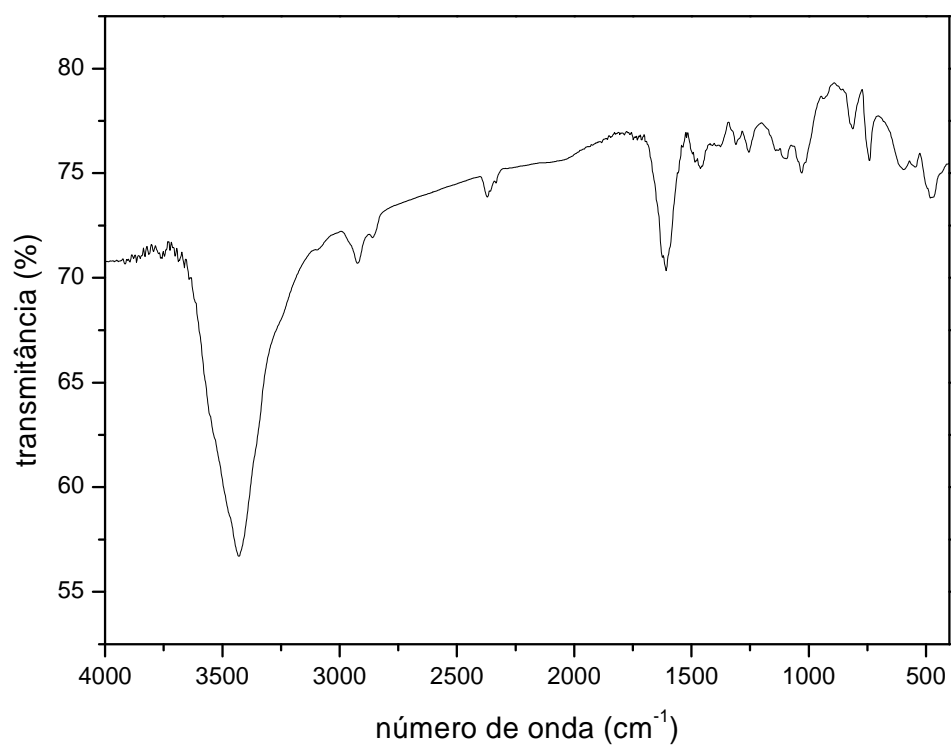


Figura 26. A partir da comparação, verifica-se uma enorme coincidência de picos, o que sugere que o conjunto de policristais e o monocristal são isoestruturais.



**Figura 26.** Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e simulado no programa Mercury® para o composto **1**.

Este complexo também foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 27). Na Tabela 2 estão listadas as principais bandas e as respectivas atribuições.

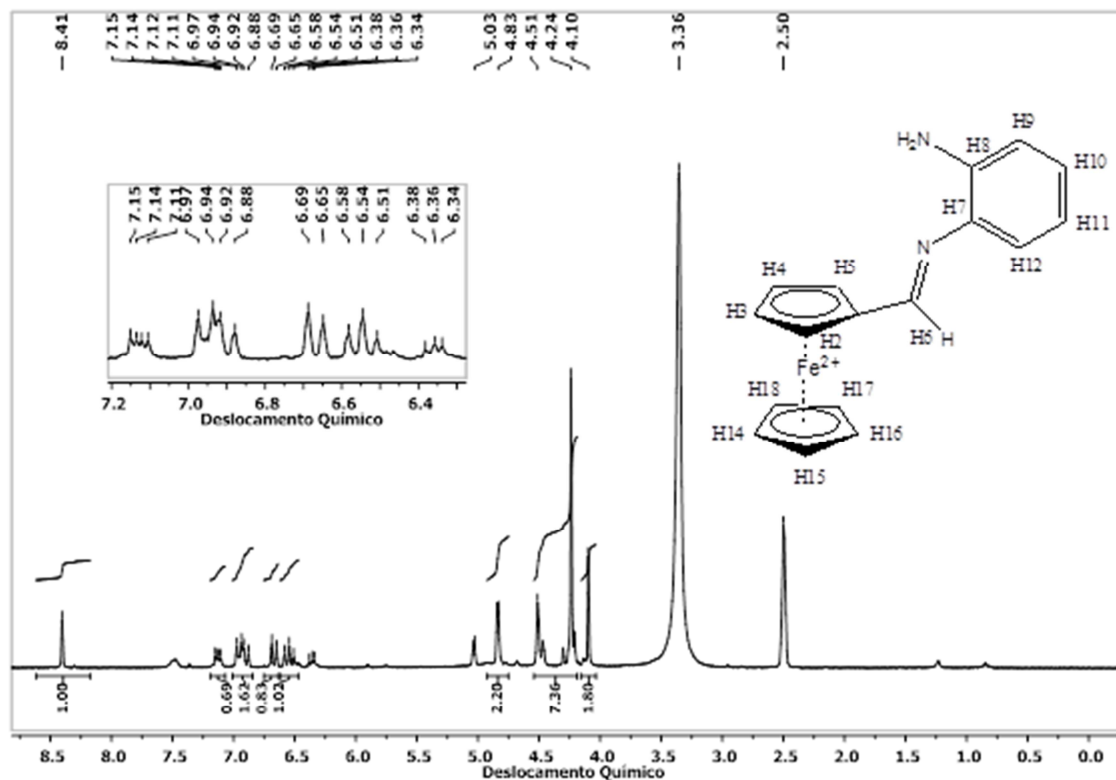


**Figura 27.** Espectro de absorção na região do IV realizado a temperatura ambiente para o composto **1**.

**Tabela 2.** Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) do composto **1**

Bandas / cm <sup>-1</sup>	Tentativas de atribuição
3438	$\nu$ N-H
2992	$\nu$ C-H aromáticos
2858	$\nu$ C-H alifático
1616	$\nu$ C=N
1450	$\nu$ C=C
746-816	$\delta$ C-H fora do plano

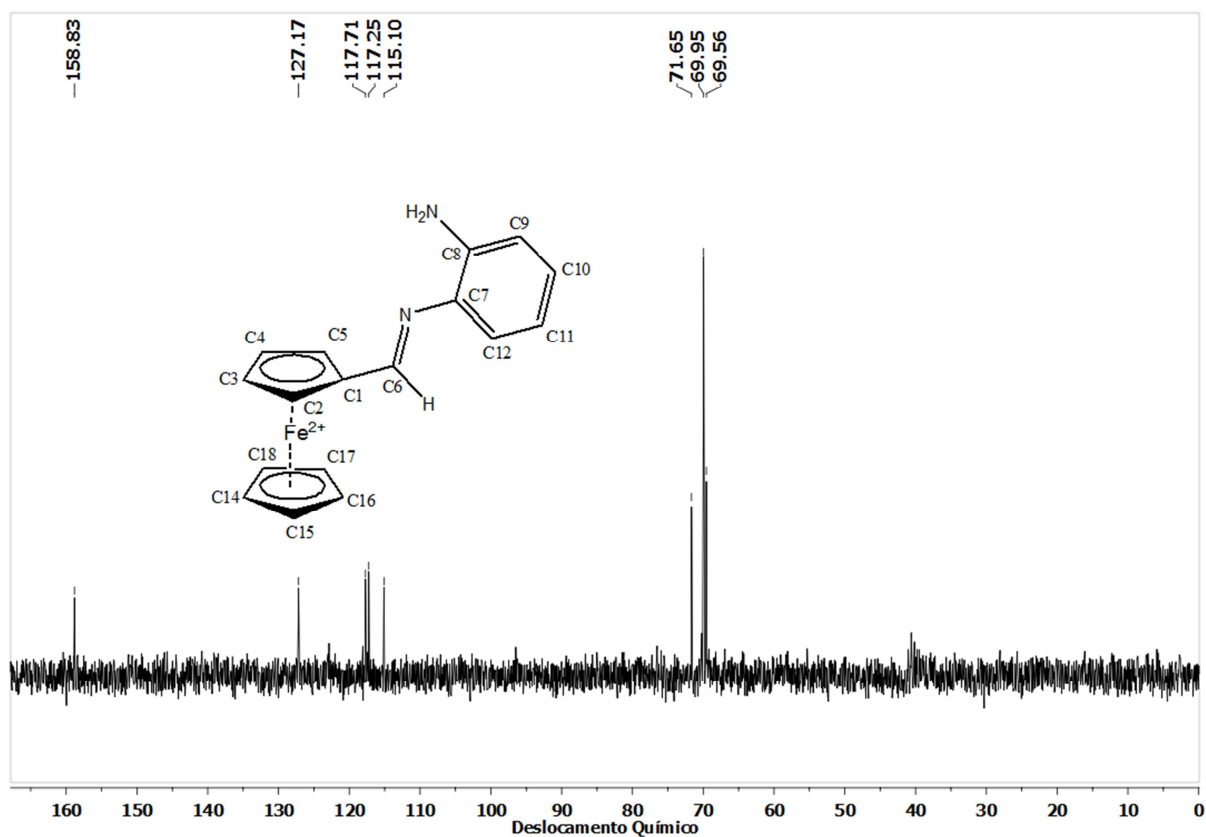
A Figura 28 contém o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **1**, onde estão relacionados os hidrogênios do composto e seus respectivos deslocamentos químicos em ppm.



**Figura 28.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto **1** obtido em  $\text{dmsd}_6$  na frequência de 200 MHz. A numeração dos hidrogênios acompanha a numeração dos carbonos.

Os sinais em 2,50 e 3,36 ppm são atribuídos ao  $\text{dmsd}_6$  e a água presente no mesmo, respectivamente<sup>8</sup>. O sinal em 4,10 ppm é atribuído aos hidrogênios do  $-\text{NH}_2$ . Os sinais dos hidrogênios do ferroceno caem uns sobrepostos aos outros, em um deslocamento de 4,24 ppm, aproximadamente, com exceção dos hidrogênios H5 e H2, que possuem ambiente químico diferente e possuem sinal em 4,83 ppm. O tripleto em 6,54 ppm ( $J_1 = 7,45 \text{ Hz}$ ;  $J_2 = 7,45 \text{ Hz}$ ) é atribuído ao hidrogênio H9. O duplete em 6,69 ppm ( $J = 7,81 \text{ Hz}$ ) é atribuído ao hidrogênio H10. O duplo duplete em aproximadamente 6,94 ppm ( $J_1 = 7,70 \text{ Hz}$ ;  $J_2 = 11,53 \text{ Hz}$ ) é atribuído aos hidrogênios H9 e H12. O sinal em 8,41 ppm é atribuído ao hidrogênio H6 ligado ao carbono imínico.

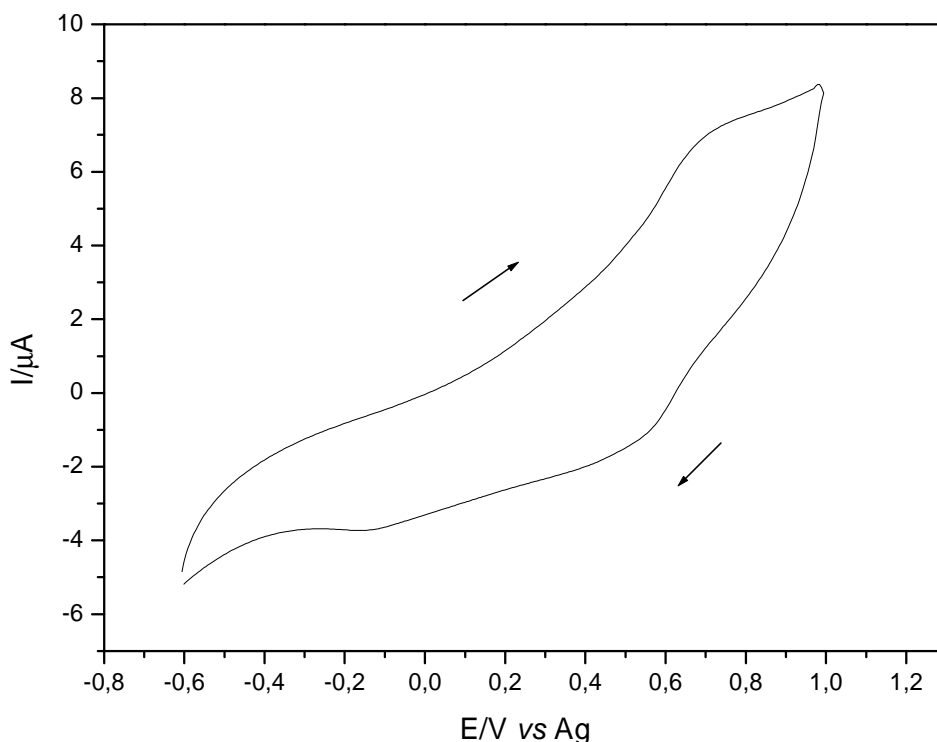
A Figura 29 mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **1**. Abaixo estão relacionados os carbonos do composto e seus respectivos deslocamentos químicos em ppm.



**Figura 29.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **1** obtido em  $\text{dms}\text{-d}_6$  na frequência de 200 MHz

Os sinais em 69,59 e 69,94 ppm são equivalentes aos sinais de  $-\text{CH}$  dos ciclopentadienil do ferroceno. O sinal em 71,65 ppm é característico do carbono substituído do ciclopentadienil. Os sinais em 115,10; 117,25 e 117,70 ppm são equivalentes aos sinais de  $-\text{CH}$  aromáticos dos carbonos C9, C12 e C11, respectivamente. Vale ressaltar que não foi possível observar todos os sinais desses carbonos aromáticos e nem o sinal do solvente, que se encontra em torno de 40 ppm. Isso pode ser explicado pelo curto tempo de análise. O sinal em 127,16 ppm é característico do carbono aromático ligado ao grupo  $-\text{NH}_2$ . O sinal em 158,83 ppm é referente ao carbono imínico ( $-\text{C}=\text{N}-$ ).

Medidas eletroquímicas foram realizadas a fim de se observar possíveis mudanças comportamentais do composto **1** comparado ao ferroceno, visto que seu voltamograma cíclico é bem característico e conhecido, servindo como padrão em várias análises eletroquímicas. O voltamograma é mostrado na Figura 30.



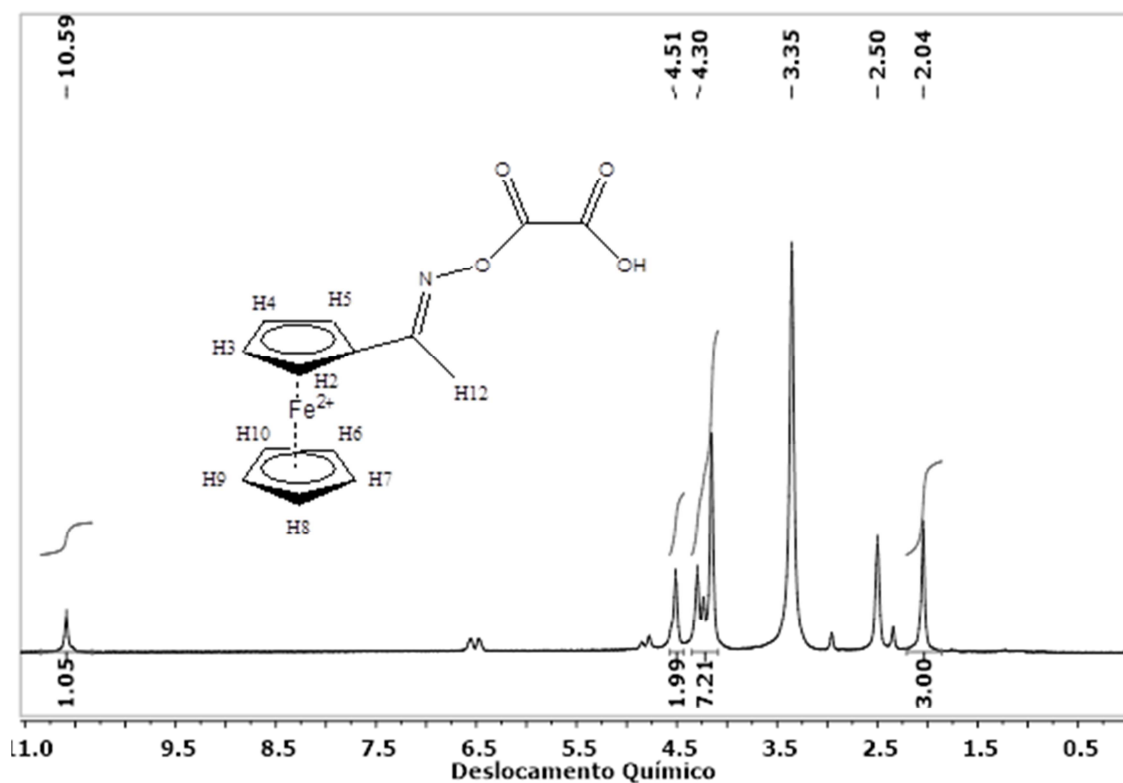
**Figura 30.** Voltamograma cíclico do composto **1**, feito a uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , utilizando-se perclorato de sódio  $0,1 \text{ mol/L}$  como eletrólito suporte.

Podemos observar que existe um par redox em um potencial  $0,669/0,560 \text{ V}$ , que é relativo à transição de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . O  $\Delta E$  para essa reação é de  $0,109 \text{ V}$  e o  $E_{1/2} = 0,614 \text{ V}$ , sendo que  $\Delta E = E_{\text{anódica}} - E_{\text{catódica}}$  e  $E_{1/2} = 1/2E_{\text{anódica}} + 1/2E_{\text{catódica}}$ <sup>9</sup>. Comparando-se o composto **1** ao ferroceno puro em mesmo eletrólito, que possui par redox  $0,738/0,293 \text{ V}$ , percebe-se um grande deslocamento do potencial de redução. O primeiro pico de redução em  $0,560 \text{ V}$  foi atribuído à redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , voltando, assim, ao seu estado inicial.

### 3.3.2 Caracterização do composto 2: Acetilferrocenooximina(oxamato)

Como não foi possível a obtenção de monocristais para a determinação estrutural, o composto **2** foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton e carbono.

A Figura 31 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **2**.

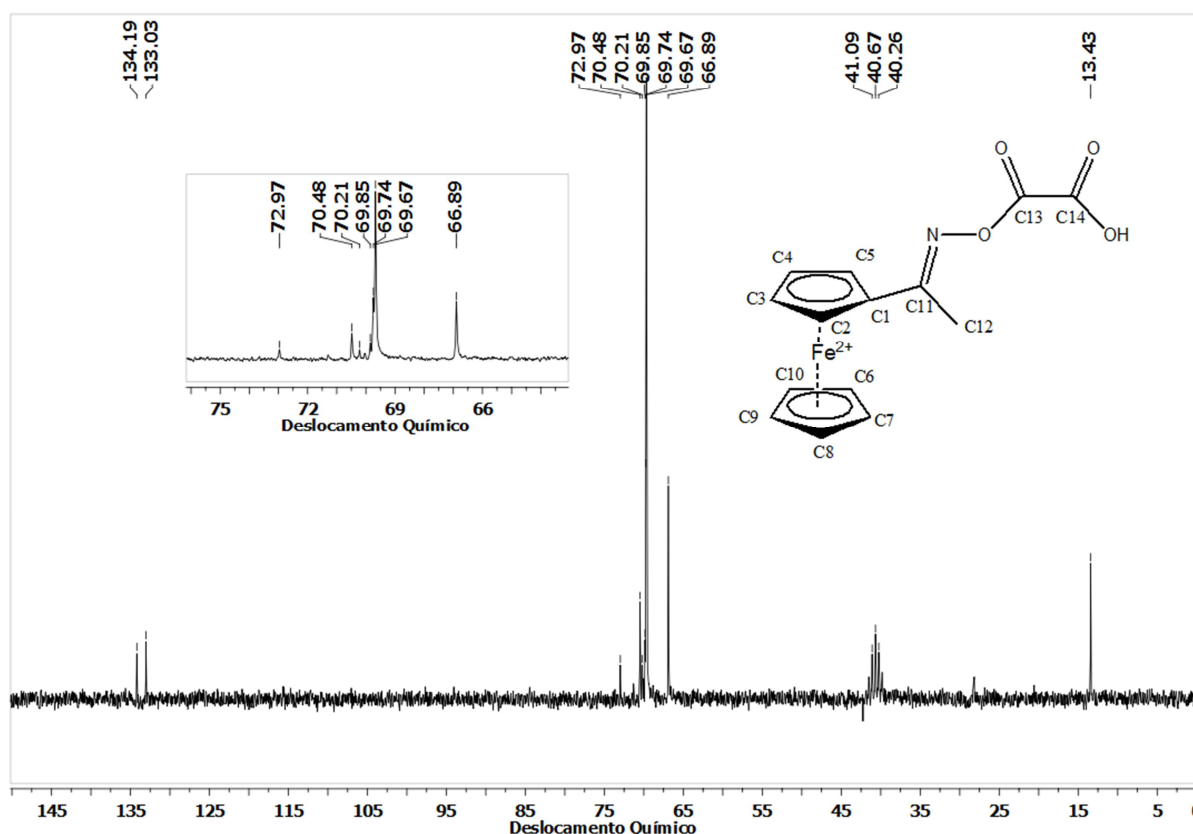


**Figura 31.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  o composto **2** obtido em  $\text{dmsO-d}_6$  na frequência de 200 MHz.

O sinal em 2,04 ppm é atribuído aos três hidrogênios da única metila presente na estrutura. Os sinais em 2,50 e 3,35 ppm são atribuídos ao solvente, sendo que o segundo sinal é equivalente ao sinal de água quando presente em  $\text{dmsO}$ . Os sinais

em 4,30 e 4,51 ppm são equivalentes aos hidrogênios do ciclopentadienil, sendo que o segundo sinal é equivalente aos dois hidrogênios H2 e H5 vizinhos ao carbono substituído do anel. O sinal em 10,59 ppm é atribuído ao hidrogênio do grupo –OH.

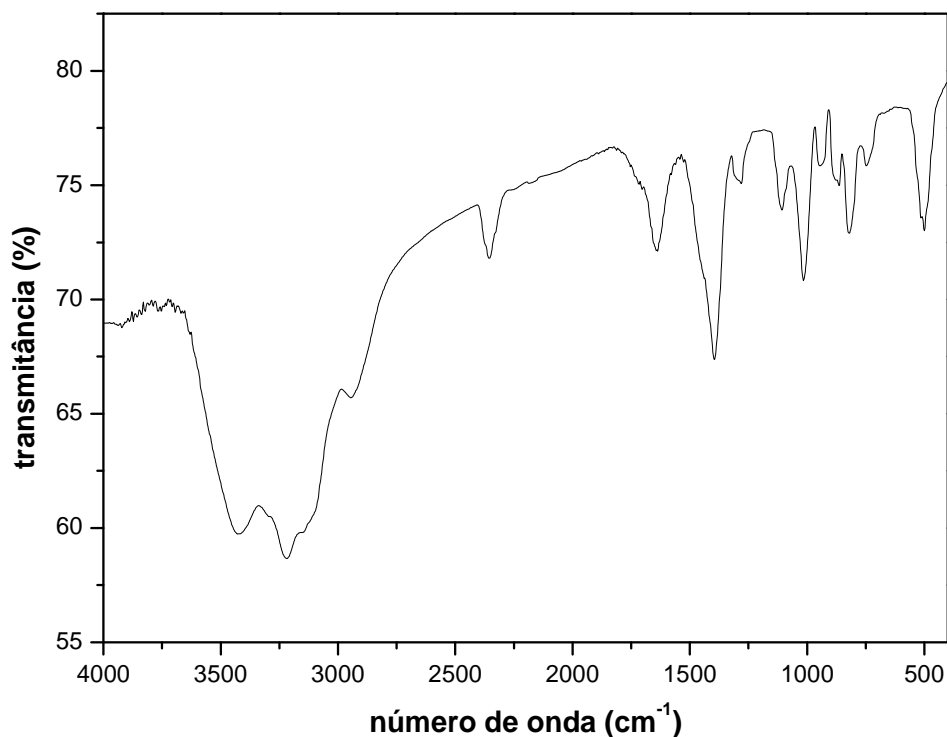
A Figura 32 mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **2**.



**Figura 32.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **2** obtido em dmsó- $\text{d}_6$  na frequência de 200 MHz.

O sinal em 13,43 ppm é atribuído ao carbono metílico. Os sinais de 40,26 a 41,09 ppm são atribuídos ao solvente (dmsó). O sinal em 66,89 ppm é atribuído aos dois carbonos vizinhos ao carbono substituído do anel. Os sinais de 69,67 a 69,85 ppm são atribuídos aos demais carbonos do ciclopentadienil, com exceção para o carbono substituído, que tem sinal em 70,48 ppm. O sinal em 133,03 é atribuído às duas carbonilas do composto e o sinal em 134,19 é atribuído ao carbono imínico.

O espectro de absorção na região do IV é mostrado na Figura 33. As tentativas de atribuição das bandas foram listadas na Tabela 3.



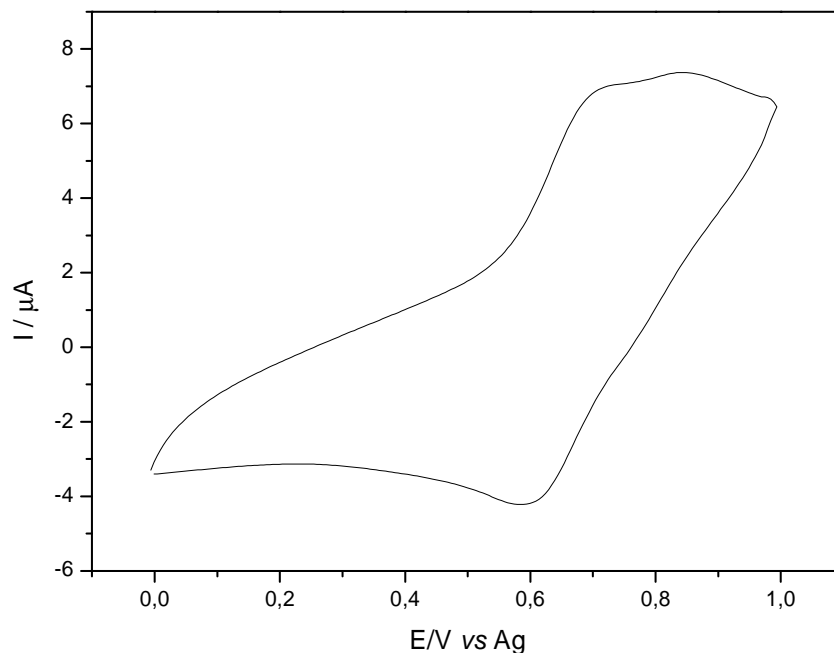
**Figura 33.** Espectro de absorção na região do IV para o composto **2**

**Tabela 3.** Atribuição das bandas no IV para o composto **2**

Bandas / $\text{cm}^{-1}$	Tentativas de atribuição
3424	$\nu$ O-H
3218	$\nu$ C-H aromático
2942	$\nu$ C-H alifático
1638	$\nu$ C=N
1304	$\nu$ C-O
822	$\nu$ N-O

O voltamograma cíclico do composto **2** é mostrado na Figura 34.





**Figura 34.** Voltamograma cíclico para o composto **2**, feito a uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , utilizando-se perclorato de sódio  $0,1 \text{ mol/L}$  como eletrólito suporte.

Para o voltamograma de **2**, não foram observadas mudanças significativas no potencial de oxidação, comparado ao ferroceno no mesmo eletrólito. O potencial de oxidação para o ferro se encontra em  $0,704 \text{ V}$  e o potencial de redução em  $0,594 \text{ V}$ . Este último apresentou um deslocamento positivo se comparado ao ferroceno (par redox  $0,738 \text{ V}$ ;  $0,293 \text{ V}$ ). Para esse composto, tem-se um  $\Delta E = 0,110 \text{ V}$  e um  $E_{1/2} = 0,649 \text{ V}$ . Existe outro pico de oxidação em um potencial de  $0,846 \text{ V}$ , que pode ser atribuído à oxidação do grupo  $-\text{OH}$ . Porém, seu potencial de redução não pode ser visto na faixa de potencial utilizada para as medidas.

### 3.4 Conclusão

A síntese das ferroceniliminas foi feita utilizando-se duas aminas diferentes: *orto*-fenilenodiamina e cloridrato de hidroxilamina empregando-se duas rotas de síntese diferentes. Para os dois casos, os rendimentos foram considerados altos.

A técnica de difração de raios X em monocristal foi utilizada para caracterizar o composto **1**, em que observou-se um sistema altamente simétrico (ortorrômbico) e a formação de uma cadeia zigue-zague. Os compostos **1** e **2** foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do IV, espectroscopia de RMN, análise elementar e voltametria cíclica.

Os dois compostos apresentaram comportamento quasi-reversível em seus voltamogramas cíclicos. Os resultados semelhantes nos valores de  $\Delta V$  e  $E_{1/2}$  nos dois compostos mostram que, mesmo com reações acopladas, há um grupo que não sofre alteração significativa e esse grupo é o ferroceno, visto que é considerada uma molécula estável. Em relação ao comportamento eletroquímico para o composto **2**, observaram-se dois picos de oxidação, relativos à oxidação do  $Fe^{2+}$  à  $Fe^{3+}$  e outro relativo à oxidação do grupo  $-OH$ . Percebe-se que a inserção do grupo oxamato não influenciou significativamente o processo redox do ferroceno. Porém, a inserção desse grupo oferece a possibilidade de coordenação de outras moléculas ou centros metálicos.

Como perspectiva, os dois compostos sintetizados podem ser utilizados para síntese de novos complexos contendo outros metais de transição.

### 3.5 Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> HAN, L. M. et al. A novel cyclopalladated complex with a diferrocenyl Schiff base ligand: Synthesis, structure, electrochemical and catalytic properties. **Polyhedron**, v. 85, p. 621-626, Janeiro 2015.
- <sup>2</sup> STUMPF, H. O. et al. A molecular-based magnet with a fully interlocked 3-dimensional structure. **Science**, v. 261, n. 5120, p. 447-449, Julho 1993.
- <sup>3</sup> CHENEY, B. V.; DUCHAMP, D. J.; CHRISTOFFERSEN, R. E. Structure activity correlations for a series of antiallergy agents .2. Geometric and electronic characterization of some oxamic and dioxamic acids. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 719-725, 1983.
- <sup>4</sup> MELESHONKOVA, N. N. et al. Synthesis and redox properties of novel ferrocenes with redox active 2,6-di-tert-butylphenol fragments: The first example of 2,6-di-tert-butylphenoxy radicals in ferrocene system. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, n. 24, p. 5339-5344, Novembro 2007.
- <sup>5</sup> YIN, H.; QUAN, L.; LI, L. Synthesis, spectroscopic and structural aspects of triphenylantimony(V) complex with internally functionalized acetylferroceneoxime: Crystal and molecular structures of  $C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)=NO$  (2) $SbPh_3$  and  $C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)=NOH$ . **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 10, p. 1121-1124, Outubro 2008.
- <sup>6</sup> FARRUGIA, L. J. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). **Journal Applied Crystallography**, v. 30, 1997.

- 7 ESCUDERO, D. et al. Theoretical and crystallographic study of edge-to-face aromatic interactions between pyridine moieties and benzene. **Chemical Physics Letters**, v. 468, n. 4-6, p. 280-285, Janeiro 2009.
- 8 PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning. São Paulo: 2010.
- 9 BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Oxford University Press, 1996, 471.

**Capítulo 4**

**Complexos derivados do**  
 **$[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  contendo**  
**bpca**

## 4.1 Introdução

Neste capítulo será descrito o estudo de reações que envolvem o precursor bis(2-piridilcarbonil)amideto de cobre(II),  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e derivados do  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ , o  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dcopba})]$  e o  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dmopba})]$ . O intuito de utilizar-se variações do  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  é estudar a maneira que substituintes doadores e retirados de densidade eletrônica afetam a coordenação de outras moléculas, bem como a influência dos mesmos nas propriedades magnéticas.

A estabilidade da espécie  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em solução, juntamente com a fácil substituição das moléculas de água coordenadas por espécies mais básicas, possibilita sua utilização como ácido de Lewis frente a conectores orgânicos ou complexos metálicos para preparação de sistemas homo e heteropolimetálicos<sup>1; 2; 3</sup>.

Considerando as propriedades coordenantes de complexos metálicos contendo oxamato e a notável habilidade desta “ponte” em transmitir interações magnéticas de um íon metálico a outro<sup>4</sup>, será explorado, neste trabalho, a possibilidade de preparação de sistemas contendo  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  e oxamato. Descreveremos a síntese e caracterização do composto hexanuclear inédito  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{dmopba})(\text{H}_2\text{O})]_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (composto **3**) e dos trinucleares  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{dcopba})(\text{dmsO})]\}$  (composto **4**) e  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{bpca})][\text{Cu}(\text{dcopba})(\text{dmsO})]\}$  (composto **5**), também inéditos.

## 4.2 Parte Experimental

### 4.2.1 Síntese do monômero $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

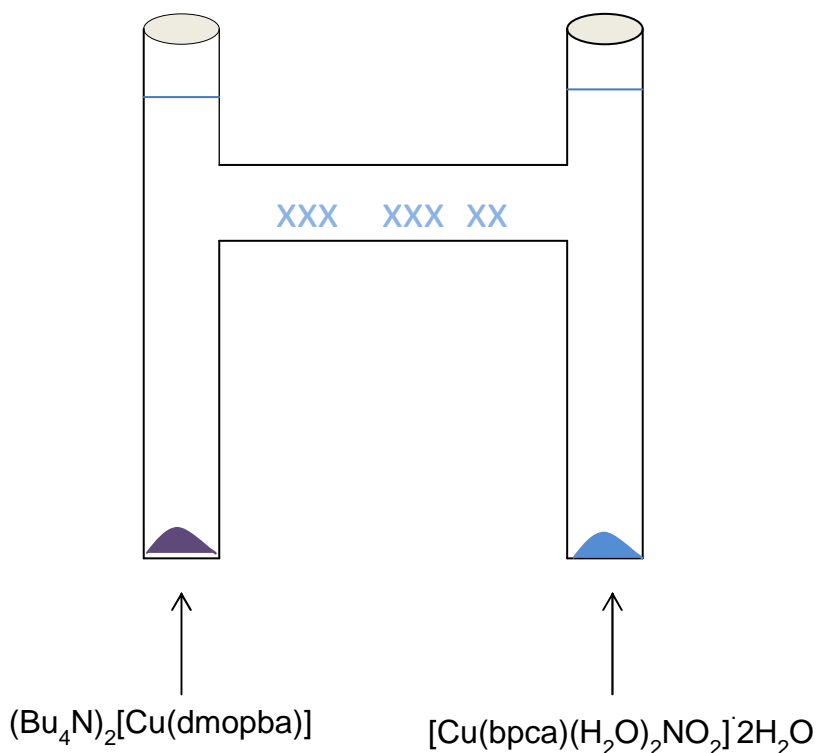
A síntese de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi realizada de acordo com a literatura<sup>5</sup> e sua caracterização encontra-se no Anexo A.2 (pág. 88).

#### 4.2.2 Síntese dos monômeros $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dmopba})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dcopba})]$

Os monômeros  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dmopba})]$  e  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dcopba})]$  também foram sintetizados de acordo com a literatura<sup>6</sup>. Suas caracterizações são mostradas nos Anexos A.3 e A.4 (págs. 88 e 90, respectivamente).

#### 4.2.3 Síntese do complexo hexanuclear $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{dmopba})(\text{H}_2\text{O})]\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (composto 3)

Cristais do composto **3** são obtidos através da reação por difusão lenta, utilizando-se um tubo em forma de H (Figura 35), entre o monômeros de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dmopba})]$  e de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Foram colocados, em cada lado do tubo no formato H, 50 mg de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dmopba})]$  (0,06 mmol) e 50 mg de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,14 mmol). Em seguida, adicionaram-se algumas gotas de DMSO em cada lado do tubo em H a fim de que os complexos não se solubilizassem em água tão rapidamente. Completou-se o volume cuidadosamente com água, deixando que a mesma escorresse pelas paredes do tubo até o preenchimento completo. Tamparam-se os tubos com polietileno e obtiveram-se, após três meses, cristais azuis em formato de agulha. Rendimento: 27% (32 mg). Dados da análise elementar para o composto  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cu}_6\text{N}_{16}\text{O}_{24}$ , MM = 1913 g/mol [%exp] %calc: C [43,61] 44,42; H [2,34] 3,08; N [11,17] 11,52; Cu [19,91] 19,60.



**Figura 35.** Representação esquemática para a formação de monocristais de **3**, aqui representados pelos XXXX azuis.

#### 4.2.4 Síntese dos complexos trinucleares $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{dcopba})(\text{dmsso})]\}$ (composto **4**) e $\{[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{bpca})][\text{Cu}(\text{dcopba})(\text{dmsso})]\}$ (composto **5**).

Os compostos **4** e **5** pertencem a uma mesmo conjunto de cristais e esses não possuem diferenças macroscópicas significativas para que ocorra a separação dos mesmos. Dessa forma, a síntese para os dois compostos é única, bem como algumas medidas, tais como análise elementar e IV.

Cristais dos compostos **4** e **5** foram obtidos através de uma adição direta em placa de Petri entre o monômeros de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dcopba})]$  (50 mg; 5,79 mmol) e de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (50 mg; 0,14 mmol). Foram realizadas duas soluções em 20 mL de DMSO. Após adição, que foi feita gota-a-gota, onde se adicionou o complexo de  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sobre o  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dcopba})]$ , a placa de Petri foi tampada por outra placa e colocada para cristalização. Após 15 dias, formaram-se cristais azuis em formato de agulha. Rendimento: 70% (42 mg). Dados



da análise elementar para os compostos  $C_{37}H_{18}Cl_2Cu_3N_8O_{10}S$  e  $C_{37}H_{20}Cl_2Cu_3N_8O_{11}S$ , MM = 1027,5 e 1045,5 g/mol, respectivamente. [%exp] %calc: C [43,44] 43,21; H [1,91] 1,95; N [11,33] 10,90; Cu [18,88] 18,54.

## 4.3 Resultados e Discussão

### 4.3.1 Determinação da estrutura molecular do composto 3

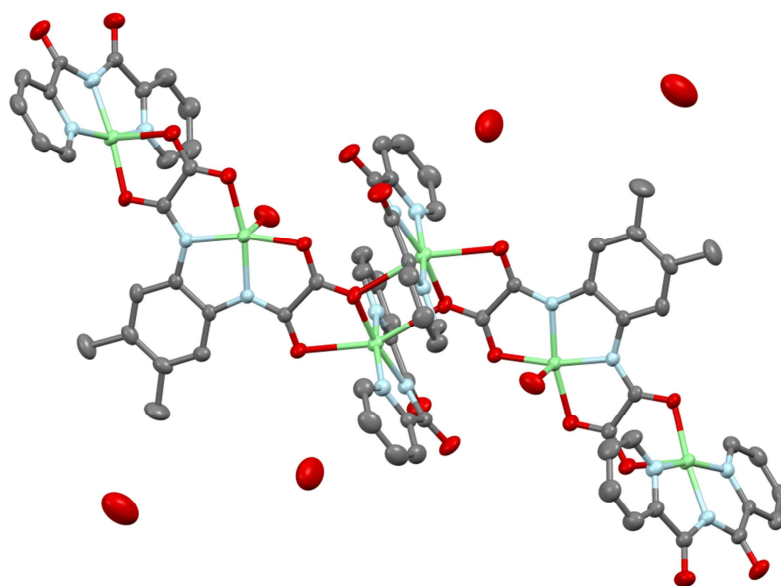
O experimento de difração de raios X foi realizado em um monocristal à temperatura de 293 K. As informações concernentes às condições para a coleta de dados e o refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Dados cristalográficos e condições de refinamento para o composto 3

Temperatura (K)	293
Fórmula Molecular	$C_{72}H_{60}Cu_6N_{16}O_{24}$
Massa molecular, $g\text{mol}^{-1}$	1913
Grupo espacial	P - 1
Número de coordenação, Z	1
Sistema cristalino	Triclínico
Célula unitária	
a, Å	10,781
b, Å	12,956
c, Å	15,572
V, Å <sup>3</sup>	1845,195
Dx, $g\text{cm}^{-3}$	1,752
$\lambda$ , Å	0,71073
Índices finais R1, wr2 ( $I > 2\sigma$ )	0,0235; 0,0535

O composto 3 cristaliza no sistema triclínico, fazendo parte do grupo de espaço P – 1. A estrutura do complexo é mostrada na Figura 36. A estrutura do composto 3 consiste em um dímero de duas unidades trinucleares neutras e possui

quatro moléculas de água de cristalização e duas moléculas de água coordenadas aos íons cobre do oxamato. Há ligações de hidrogênio entre os oxigênios livres de unidades  $\text{Cu}(\text{bpca})^+$  e o hidrogênio da água coordenada ao cobre do oxamato de outra unidade. Cada íon cobre pentacoordenado ( $\text{CuN}_2\text{O}_3$  para o opba e  $\text{CuN}_3\text{O}_2$  para o bpca) possui geometria piramidal de base quadrada, sendo que para o opba há uma molécula de água na posição apical. A célula unitária consiste em apenas uma molécula de **3**. Por ser muito grande e possuir uma rede de interação complexa, as interações intermoleculares de **3** não serão mostradas nas figuras. É interessante ressaltar que é esperado que sistemas como esse formassem complexos trinucleares de  $\text{Cu}(\text{II})^7$ . Porém, nesse caso, uma unidade trinuclear dimerizou-se, formando o composto hexanuclear de  $\text{Cu}(\text{II})$ . Na Tabela 5 é mostrada as distâncias de ligação entre os íons  $\text{Cu}(\text{II})$ .

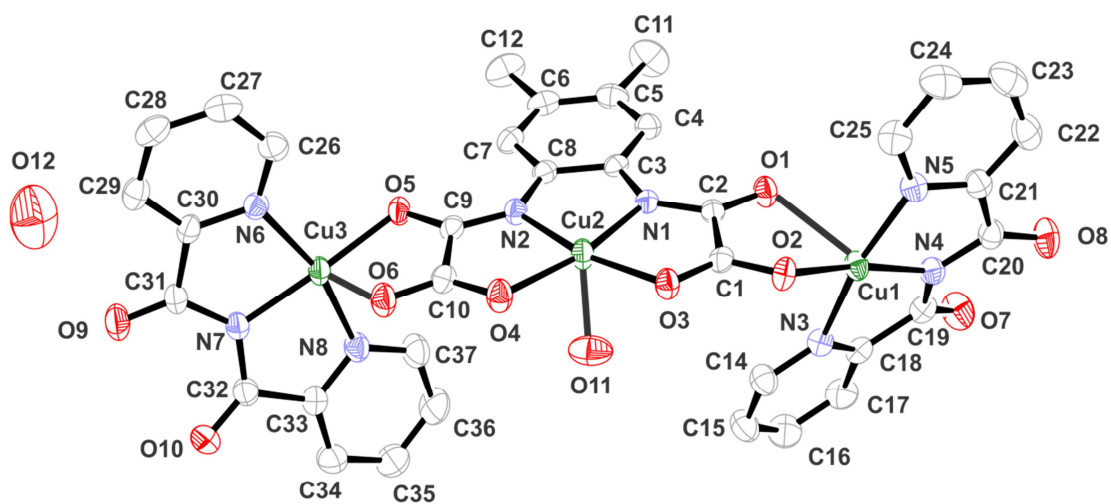


**Figura 36.** Representação da estrutura cristalina do composto **3**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização. Os átomos e suas devidas cores são: Cu (verde), N (azul), O (vermelho), C (cinza).

**Tabela 5.** Distâncias de ligação Cu(II)-Cu(II) para o composto **3**

	Distâncias de ligação Cu-Cu (Å)
Cu1-Cu2	5,251
Cu2-Cu3	5,281
Cu3-Cu1'	3,685

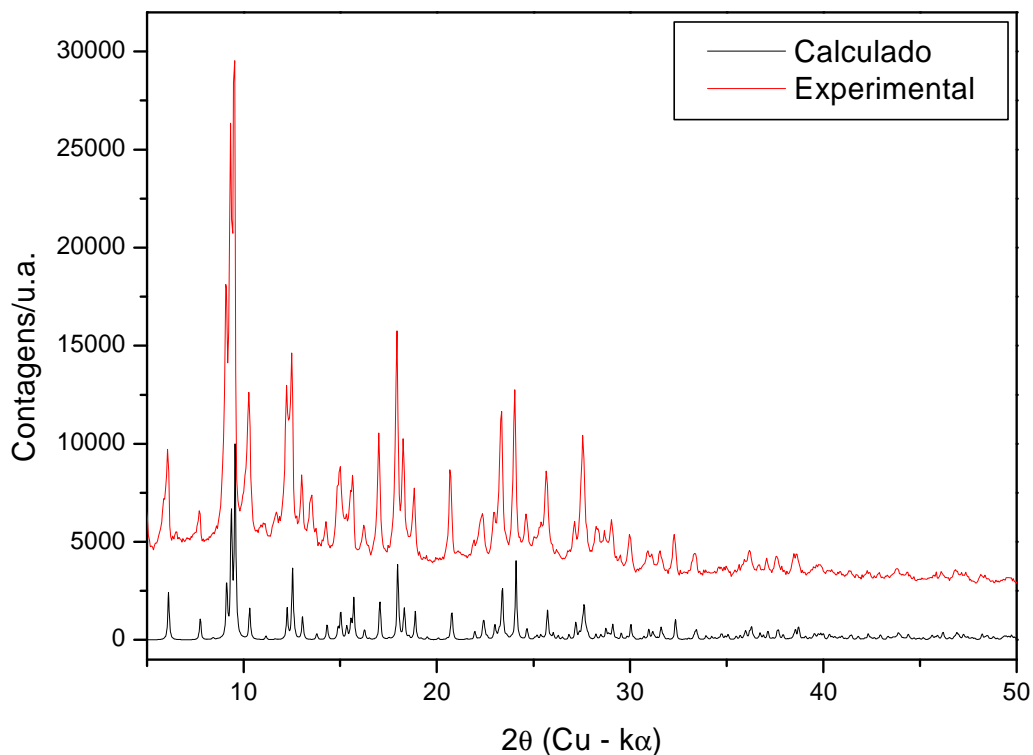
Na Figura 37, é mostrada a unidade monomérica numerada para **3**.



**Figura 37.** Unidade monomérica de **3**, com elipsoides de probabilidade de 50%. Os hidrogênios foram omitidos para uma melhor visualização.

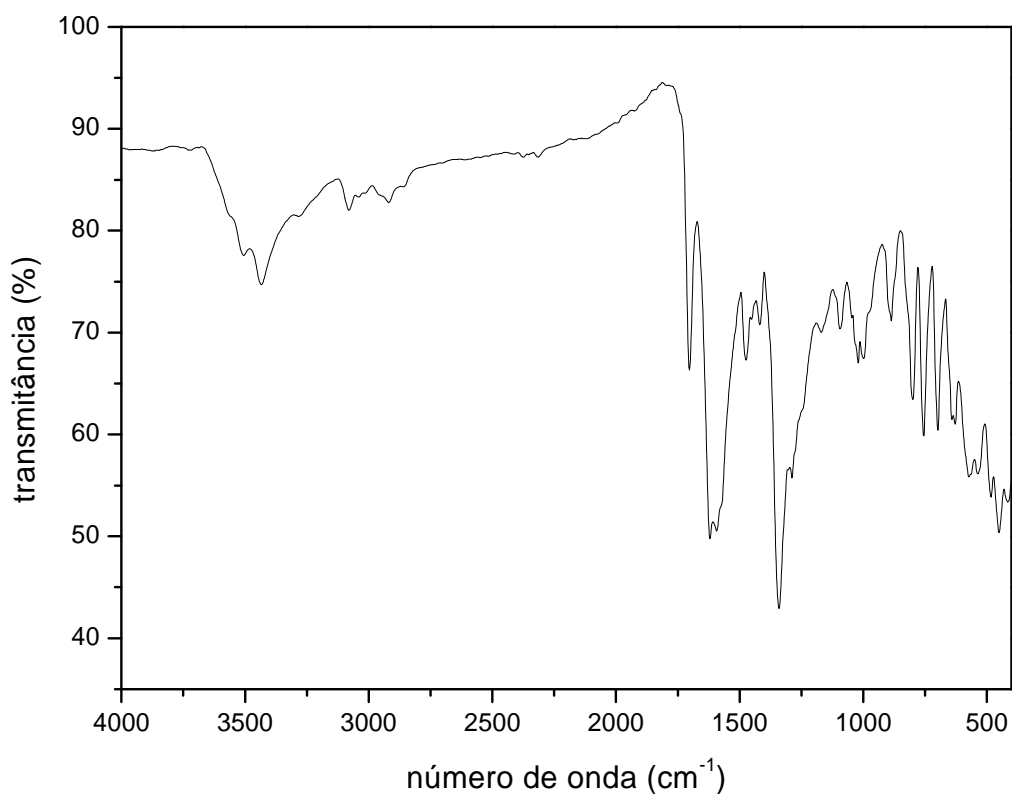
Com o propósito de confirmar a equivalência dos policristais com estrutura anteriormente descrita, realizou-se a difração de raios X de pó da amostra policristalina, e o difratograma obtido foi comparado com a simulação de raios X de pó obtida através do programa Mercury®, como mostrado na Figura 38. Pode-se

observar uma grande equivalência dos picos, o que sugere que o monocristal difratado representa a amostra como um todo.



**Figura 38.** Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e calculado para o composto **3**.

O espectro na região do IV do composto **3** (Figura 39) apresentou bandas características do ligante bpca e do opba. A atribuição de suas bandas é mostrada na Tabela 6.

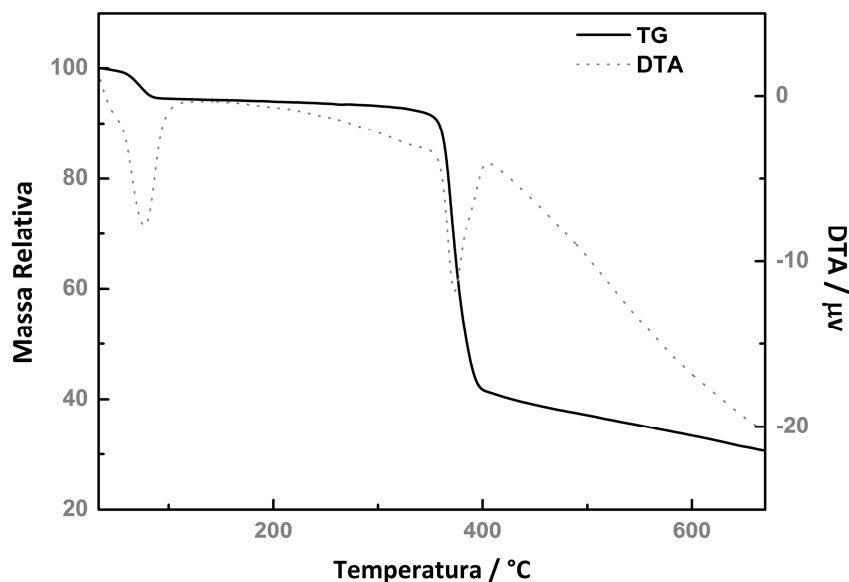


**Figura 39.** Espectro de absorção na região do IV do composto **3**

**Tabela 6.** Atribuição das principais bandas (IV) do composto **3**

Bandas / cm <sup>-1</sup>	Atribuição
3080	$\nu$ C-H aromático
1698	$\nu$ C=O
1600	$\nu$ C-C aromático
1344	$\nu$ C-O
1000	$\delta$ C-H no plano
700-800	$\delta$ C-H fora do plano
560	$\nu$ Cu-O
449	$\delta$ C=C

Para o composto **3**, também foi feita análise termogravimétrica (TG), representada na Figura 40.

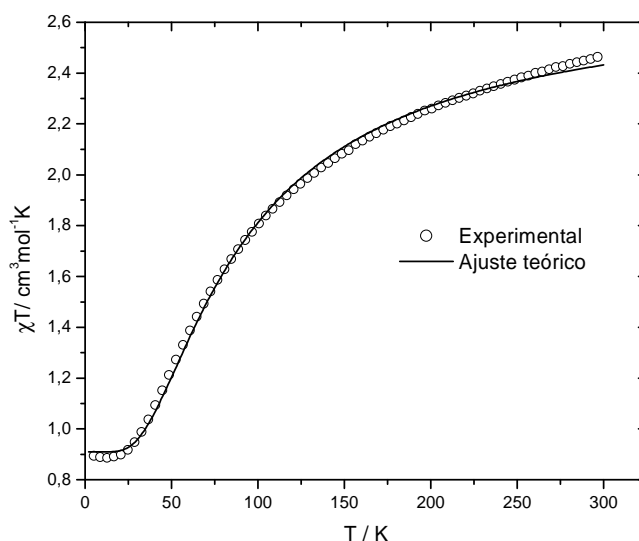


**Figura 40.** Curvas de TG (linha contínua) e DTA (linha pontilhada) para composto **3** em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Observamos na TG duas perdas de massa. A primeira em uma faixa de temperatura de 41,89 a 113,14°C, correspondente a 5,37% da massa total, o que corresponde às seis moléculas de água (duas coordenadas e quatro de cristalização); a segunda perda em uma faixa de 300 a 451,36°C, correspondente a 55,42% da massa total, que é atribuído à termodecomposição do complexo. Um resíduo em 668,97°C correspondente a 31,16% da massa pode estar relacionado à formação de aproximadamente seis mols de CuO (24,5%) e material carbonizado (6,63%).

### 4.3.1.1 Estudo das propriedades magnéticas do composto 3

A dependência térmica do produto  $\chi_M T$  para o composto **3** foi medida sob um campo aplicado de 2 kOe e é mostrada na Figura 41, em que  $\chi_M$  é a suscetibilidade molar para seis íons cobre(II). Para este caso, o ajuste da curva foi feito considerando-se um trinuclear como unidade assimétrica, visto que o acoplamento dos cobres entre duas unidades é muito pequeno. A correção diamagnética utilizando-se as constantes de Pascal<sup>8</sup> foi de  $-7,07 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .



**Figura 41.** Dependência do produto  $\chi_M T$  com a temperatura para o composto **3**, em um campo de 2 kOe. As bolas representam os pontos experimentais e a linha cheia o ajuste teórico realizado.

Na temperatura ambiente é esperado que as interações magnéticas entre os íons metálicos sejam desprezíveis devido ao alto valor de  $kT$ , ou seja, os spins do  $\text{Cu}^{2+}$  da unidade assimétrica trinuclear estão isolados. Usando-se a equação de *spin-only* (equação XII, Capítulo 2), considerando uma média dos valores de  $g = 2,22$  e  $S = \frac{1}{2}$  para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , temos  $\chi_M T = 0,46 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Assim, para o complexo hexanuclear  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{dmopba})(\text{H}_2\text{O})]\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , o valor esperado de

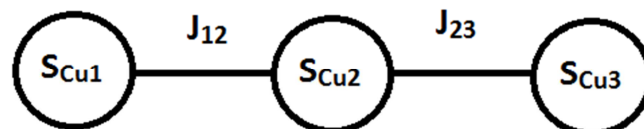
$\chi_M T_{\text{total}}$  é  $6 \times 0,46 = 2,76 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Observa-se que valor experimental de  $2,46 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  está abaixo do valor calculado pela equação de *spin-only*, indicando que, nessa temperatura, o acoplamento entre os spins não pode ser totalmente desprezado.

Com o abaixamento da temperatura, observa-se um decréscimo dos valores de  $\chi_M T$ , o que evidencia a existência de interações antiferromagnéticas entre os centros metálicos. Quando o sistema é resfriado, os spins dos três íons de cobre se acoplam antiparalelamente ( $\uparrow\downarrow\uparrow$ ), logo, temos um spin resultante  $S=1/2$ . Na faixa de temperatura de 25-9 K, observa-se um *plateau* em  $0,89 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , valor que é esperado para um estado duplete de spin com  $g = 2,22$ .

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

$$H = - J_{12} \mathbf{S}_{\text{Cu1}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Cu2}} - J_{23} \mathbf{S}_{\text{Cu2}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Cu3}} \quad (\text{Equação I})$$

$J_{12}$  e  $J_{23}$  indicam o acoplamento entre os íons de cobre central e os periféricos, como mostrado no esquema abaixo<sup>7</sup>:



Como as interações entre os cobres periféricos é mínima devido à distância entre eles, a interação entre os mesmos ( $J_{13}$ ) foi desconsiderada.

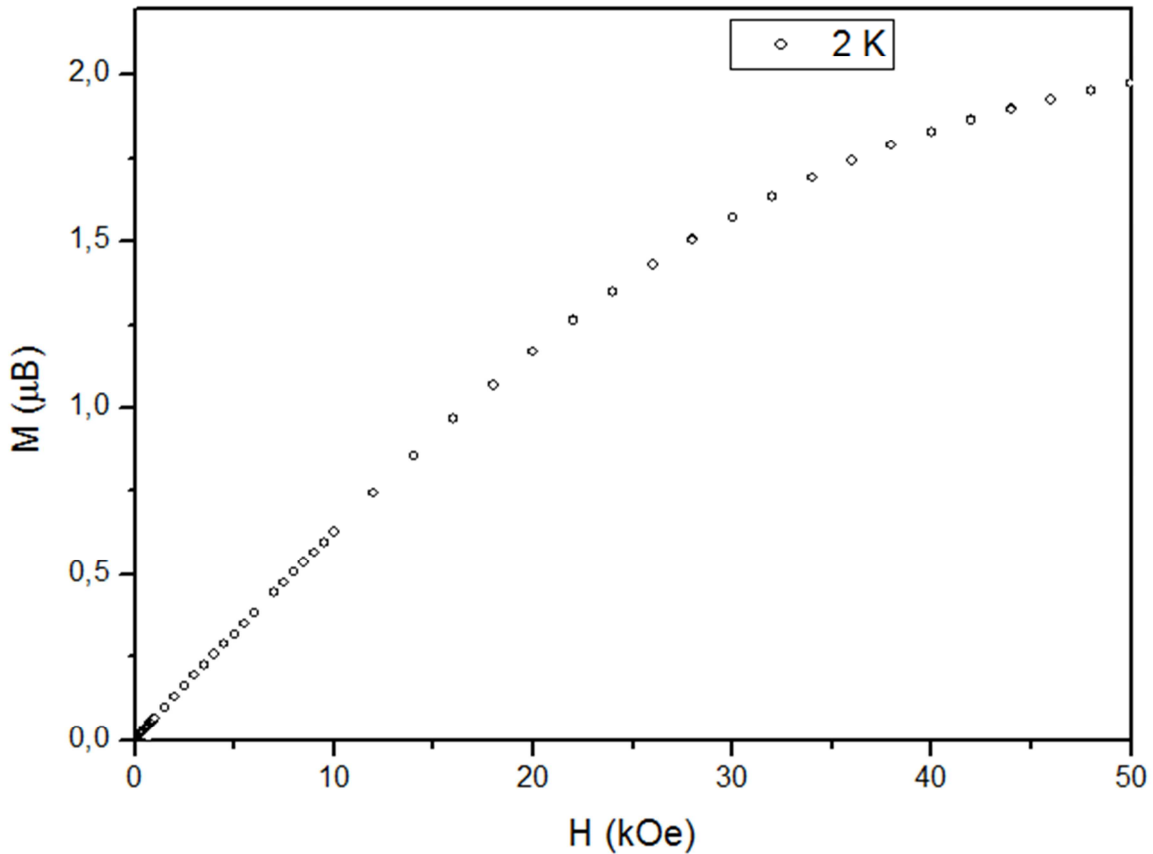
A expressão para a suscetibilidade magnética deduzida a partir deste Hamiltoniano é dada pela equação<sup>7</sup>:

$$\chi_M = (Ng^2\beta^2/4KT) [A/B] \quad (\text{Equação II})$$

sendo que  $A = \{1 + \exp[-J/kT] + 10 \exp[J/2kT]\}$  e  $B = \{1 + \exp[-J/kT] + 2 \exp[J/2kT]\}$  e  $g$  é o fator de Landé para os três íons cobre(II). Os dados calculados concordam bem com os dados experimentais e deles foram obtidos os parâmetros  $J = -69,7956 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,215 \text{ cm}^{-1}$  e  $R = 3,31 \times 10^{-4}$ .



A curva de magnetização em função do campo aplicado a 2 K é mostrada na Figura 42.



**Figura 42.** Curva de magnetização em função do campo aplicado a 2 K para o composto **3**

A magnetização de saturação esperada é calculada pela equação V:

$$M_s = g S N\beta$$

Onde  $g$  é o fator de Landé, e  $S$  é o número de spin,  $N$  é o número de Avogadro e  $\beta$  é igual a magnétons de Bohr. Considerando-se  $g = 2,22$  e  $S$  resultante para cada unidade trinuclear igual a  $1/2$  (com interação antiferromagnética entre os íons de cobre(II) de cada unidade trinuclear), a magnetização de saturação para **3** é  $M_s = 2,22 N\beta$ . Na curva de magnetização em função do campo aplicado a 2 K, não foi possível observar a saturação de magnetização ao campo máximo de 50 K.

**4.3.2 Determinação da estrutura molecular dos compostos**  
**{[Cu(bpca)]<sub>2</sub>[Cu(dcopba)(dmsO)] (composto 4) e**  
**{[Cu(bpca)(H<sub>2</sub>O)][Cu(bpca)][Cu(dcopba)(dmsO)] (composto 5).**

Os compostos **4** e **5** foram obtidos no mesmo procedimento de síntese relatado. Os dois diferenciam-se apenas por uma molécula de água nas estruturas cristalinas mostradas a seguir. Como a síntese é feita em dmsO e esse absorve água muito facilmente, essa molécula de água pode ser proveniente do próprio solvente.

Os monocristais dos compostos **4** e **5** estavam adequados para a realização do experimento de difração de raios X, e as principais informações sobre as condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizados na Tabela 7.

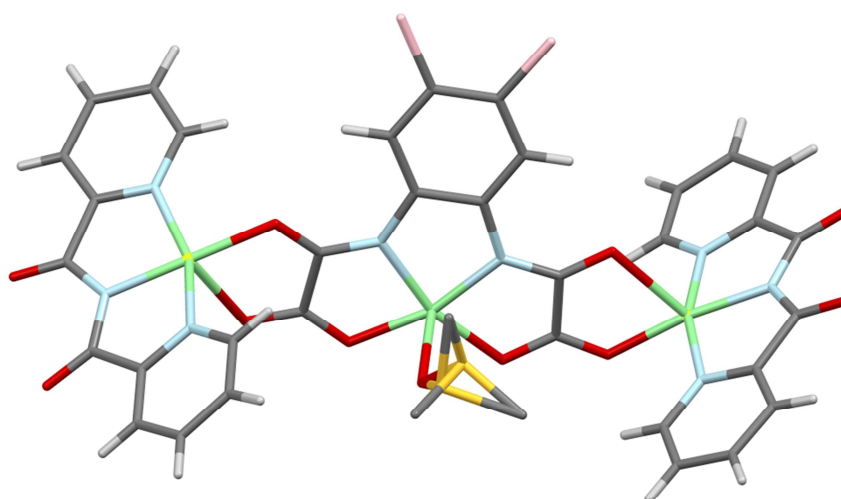
**Tabela 7.** Dados cristalográficos e condições de refinamento para os compostos **4** e **5**

	Composto <b>4</b> / Composto <b>5</b>
Temperatura (K)	300
Fórmula Molecular	C <sub>37</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub> S / C <sub>37</sub> H <sub>20</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>11</sub> S
Massa molecular, g mol <sup>-1</sup>	1027,5 / 1045,5
Grupo espacial	P – 1/ P -1
Número de coordenação, Z	2
Sistema cristalino	Triclínico
Célula unitária	
a, Å	9,0264(9)/ 9,0727(5)
b, Å	12,9275(16)/ 15,1133(9)
c, Å	16,1299(18)/ 16,5213(11)
V, Å <sup>3</sup>	1910,5 / 1990,97
λ, Å	1,54178
Índices finais R1, wr2 (I>2σI)	0,0538; 0,1530

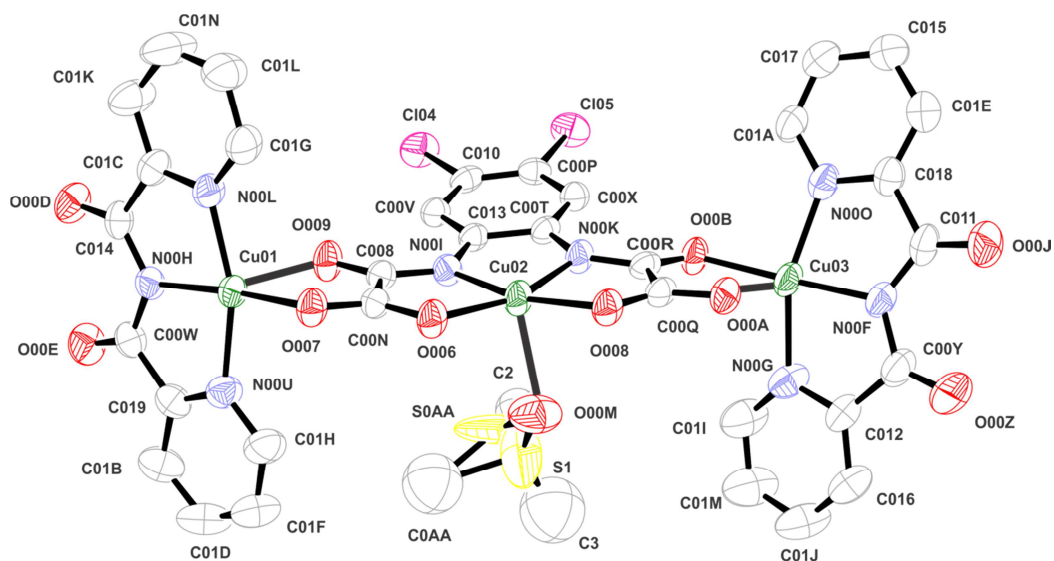
A estrutura dos dois compostos consiste de unidades trinucleares neutras e possuem solventes coordenados: dmsO (**4**) e dmsO e água (**5**). O composto **4** possui

interações do tipo *pi-stacking* entre os anéis do opba. Já **5** também possui interações do tipo *pi-stacking* entre os anéis piridínicos do bpca. As demais interações dos complexos são do tipo dipolo-dipolo. No composto **4**, os três íons cobre possuem uma geometria piramidal de base quadrada, sendo que no íon cobre do oxamato ( $\text{CuN}_2\text{O}_3$ ), há uma molécula de dmsu na posição apical. Em **5**, o íon cobre(II) do grupo oxamato ( $\text{Cu}_2$ ) também possui geometria piramidal de base quadrada e os dois íons cobre ligados no bpca possuem geometrias diferentes: o que possui uma água coordenada ( $\text{Cu}_3$ ) tem geometria octaédrica distorcida e o outro ( $\text{Cu}_1$ ) possui geometria piramidal de base quadrada distorcida.

Nas figuras 43 e 44, podem ser vistas as estruturas de **4**, sem e com a numeração dos átomos, respectivamente.

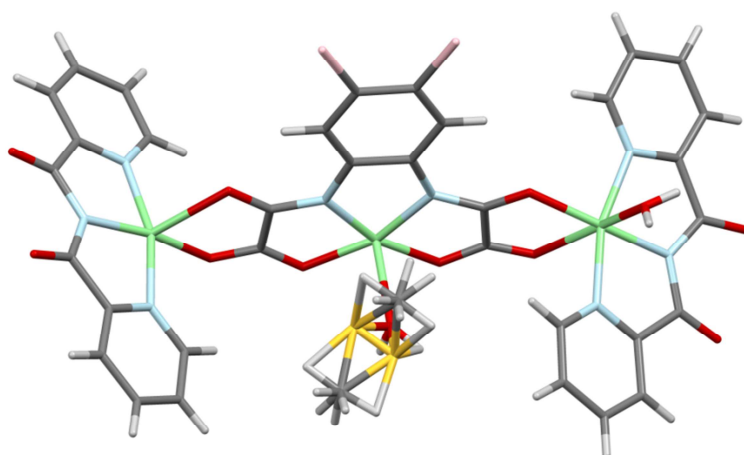


**Figura 43.** Representação da estrutura cristalina de **4**. As cores e seus respectivos átomos são: Cu (verde), N (azul), O (vermelho), Cl (rosa), S (amarelo), C (cinza escuro), H (cinza claro).

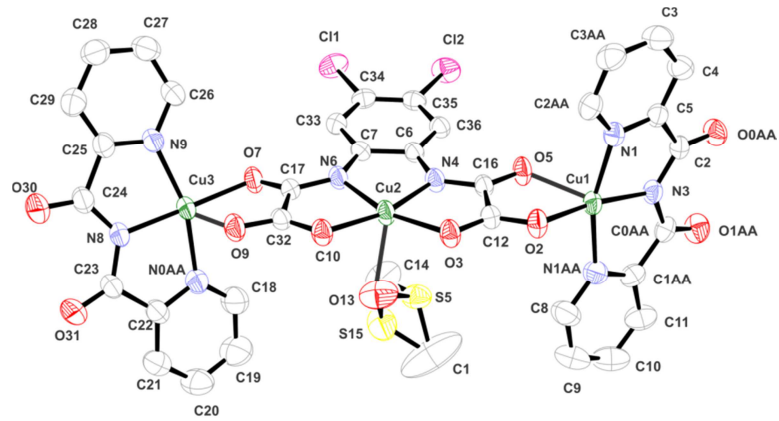


**Figura 44.** Estrutura cristalina em Ortep para o composto **4**, com elipsoides de probabilidade de 50%. Os hidrogênios foram omitidos para uma melhor visualização

Nas Figuras 45 e 46, pode-se observar a estrutura cristalina de **5**, sem e com a numeração dos átomos, respectivamente.

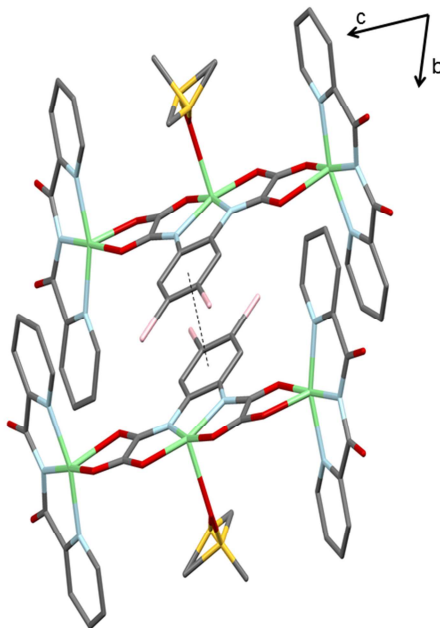


**Figura 45.** Representação da estrutura cristalina de **5**. As cores e seus respectivos átomos são: Cu (verde), N (azul), O (vermelho), Cl (rosa), S (amarelo), C (cinza escuro), H (cinza claro).

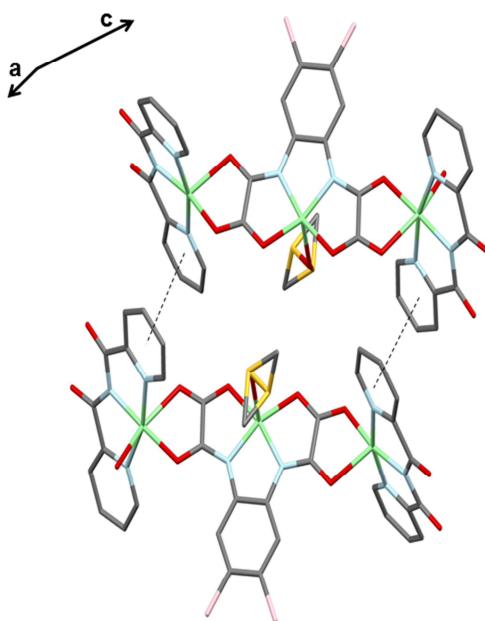


**Figura 46.** Estrutura cristalina em Ortep para o composto **5**, com elipsoides de probabilidade de 50%. Os hidrogênios foram omitidos para uma melhor visualização

Os compostos **4** e **5** cristalizam no sistema triclinico, fazendo parte do grupo de espaço  $P - 1$ . Nas Figuras 47 e 48, são mostradas as células unitárias para os dois compostos, as quais possuem duas moléculas. Juntamente, serão mostradas as interações do tipo *pi-stacking* para os dois compostos.



**Figura 47.** Representação da célula unitária para **4**. Em tracejado, a interação do tipo *pi-stacking* entre os dois anéis do ligante opba. A distância entre os centroides é de 3,561 Å. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.

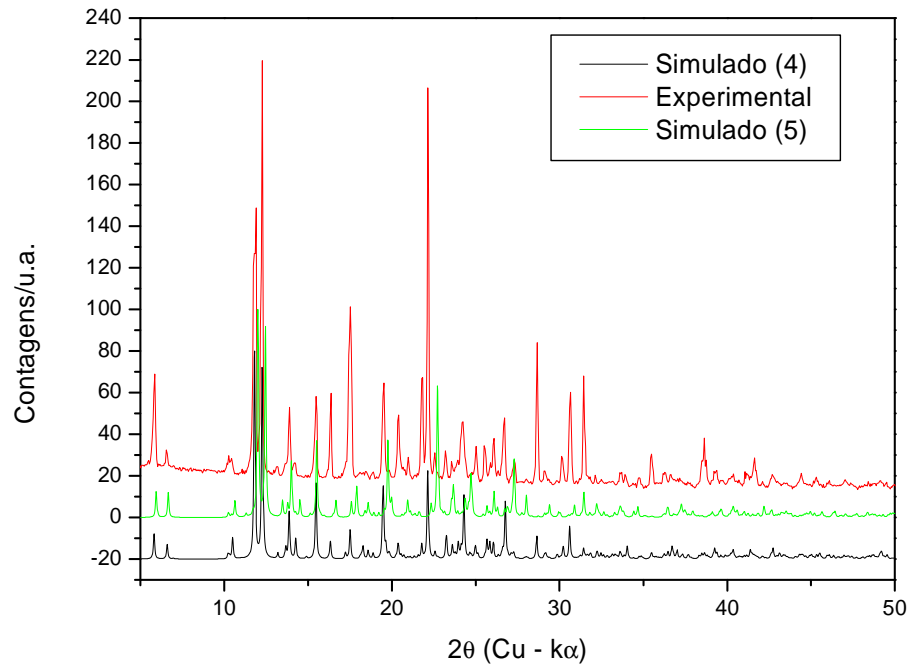


**Figura 48.** Representação da célula unitária para **5**. Em tracejado, a interação do tipo *pi-stacking* entre os anéis piridínicos do bpca. A distância entre os centroides é de 3,738 Å. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.

Percebe-se que os dois compostos possuem um empacotamento diferente. Esse fato pode ser explicado pela diferença no volume da célula unitária, que faz com que os anéis do opba estejam no mesmo plano em **4** e em planos opostos em **5**.

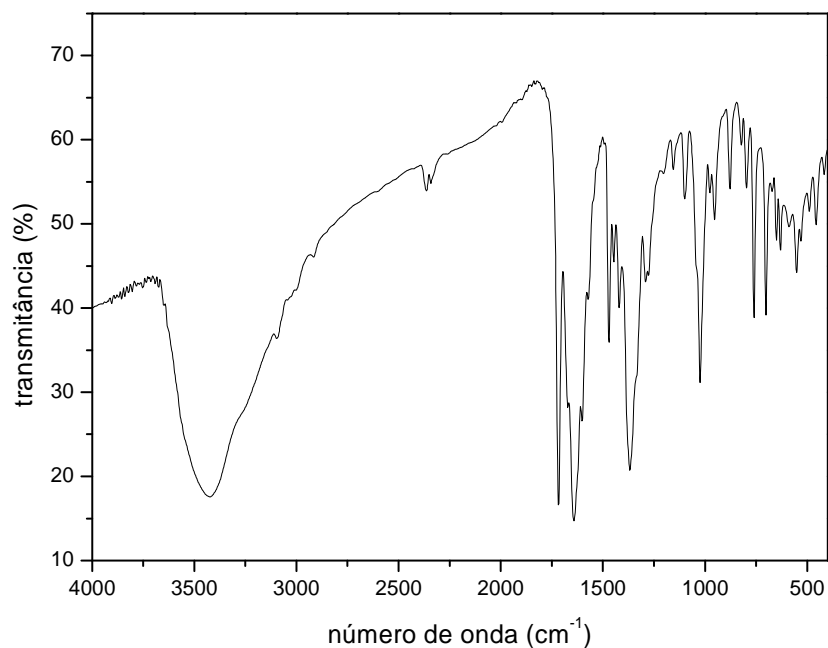
Com o propósito de confirmar a equivalência dos policristais com as estruturas anteriormente descritas, foi feita a difração de raios X de pó da amostra policristalina, e o difratograma obtido foi comparado com a simulação de raios X de pó de monocristal obtido a partir da estrutura resolvida, como mostrado na Figura 49.

A partir da comparação, verifica-se uma enorme coincidência de picos, o que sugere que o conjunto de policristais e o monocristal são isoestruturais.



**Figura 49.** Comparação dos padrões de difração de raios X de policristais experimental e simulado para os compostos **4** e **5**.

Para esses compostos, também foram feitas medidas de IV (Figura 50, Tabela 8).



**Figura 50.** Espectro de IV para os compostos **4** e **5**

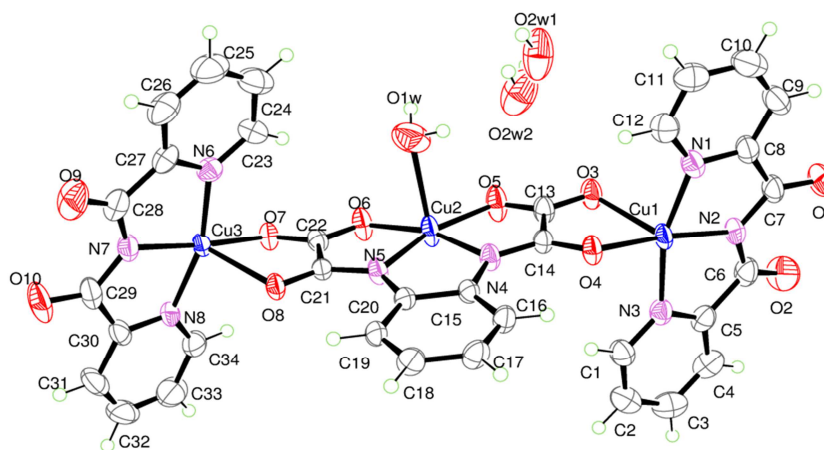
**Tabela 8.** Atribuição das bandas de IV dos compostos **4** e **5**

Bandas / $\text{cm}^{-1}$	Tentativas de atribuição
3414	$\nu$ O-H
1718	$\nu$ C=O (bpca)
1642	$\nu$ C=O (opba)
1470	$\nu$ C=C
1366	$\nu$ C-N
1096	$\nu$ C-Cl
758-702	$\delta$ C-H anel aromático e piridínico

Apesar de não terem sido feitos os estudos das propriedades magnéticas para os complexos, pode-se presumir que esses possuam tendências parecidas a alguns complexos trinucleares relatados na literatura<sup>7; 9</sup>. Para o complexo relatado na literatura<sup>7</sup>  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Figura 51), observa-se um



acoplamento antiferromagnético ( $J = -65,8 \text{ cm}^{-1}$ ) e tem-se um valor esperado de  $\chi_M T_{\text{total}} = 1,23 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  a temperatura ambiente e um valor experimental de  $1,03 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , indicando que o acoplamento entre os spins não deve ser desprezado. Em baixas temperaturas observa-se um valor de  $\chi_M T$  de  $0,409 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  para um estado de spin duplete. Esse é o menor valor para  $\chi_M T$ , o que indica que as unidades do trinucleares estão praticamente isoladas magneticamente.



**Figura 51.** Estrutura cristalina de  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , com elipsoides de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização.

Como a topologia dos compostos **4** e **5** é similar ao composto acima citado, espera-se que os mesmos possuam um acoplamento parecido com o mesmo.

Há relatos na literatura de valores de constante de acoplamento ( $J$ ) para o ligante obpa. Barros e colaboradores<sup>9</sup> determinaram um valor de  $J = -334 \text{ cm}^{-1}$  para um complexo trinuclear de  $\text{Cu}(\text{II})$  utilizando o  $[\text{Cu}(\text{dcopba})]^{2-}$ . Pedroso e colaboradores<sup>10</sup> determinaram um valor de  $J = -32,9 \text{ cm}^{-1}$  para uma cadeia  $\text{CoCu}$  também utilizando o  $[\text{Cu}(\text{dcopba})]^{2-}$ . Para compostos trinucleares, a tendência é que o valor da constante de acoplamento seja menor (em módulo) para grupos retiradores de elétrons. Porém, observa-se um desvio dessa constante quando se tem um valor de  $J = -334 \text{ cm}^{-1}$ . Isso ocorre porque a topologia dos complexos é diferente. No primeiro caso, os grupos retiradores estão distantes dos orbitais dos átomos de cobre que fazem o acoplamento, o que é contrário para o segundo caso. Por isso é vista essa discrepância nos valores da constante de acoplamento.

## 4.4 Conclusão

Neste capítulo foram descritas a síntese e caracterização de três complexos de cobre(II). Para os três compostos, foi possível a obtenção de monocristais. No composto **3** houve a formação de um hexanuclear de Cu(II), enquanto que para os compostos **4** e **5** houve a formação de complexos trinucleares de Cu(II). O estudo magnético do hexanuclear mostrou um acoplamento antiferromagnético relativamente forte ( $J = -69 \text{ cm}^{-1}$ ) levando em conta um estado de spin duplete. Para **4** e **5**, sugere-se o comportamento magnético através de estudos já feitos para compostos parecidos.

A substituição do anel do opba com grupos doadores ( $-\text{CH}_3$ ) e retiradores ( $-\text{Cl}$ ) de elétrons levou à formação de complexos diferentes do esperado e já descritos na literatura<sup>7</sup>. Para compreender melhor o efeito do substituinte no opba, estudos magnéticos devem ser realizados a fim de se confirmar as propriedades sugeridas anteriormente. Os ligantes derivados do opba são bastante versáteis e podem atuar diferentes modos de coordenação, o que gera sistemas com diferentes dimensionalidades.

Esses complexos descritos neste capítulo podem ser utilizados como blocos construtores, pois ainda apresentam sítios de coordenação livres, tais como as carbonilas dos ligantes bpca.

## 4.5 Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> CANGUSSU, D. et al. Oxalate, squarate and croconate complexes with bis(2-pyrimidylcarbonyl)amidatecopper(II): synthesis, crystal structures and magnetic properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, n. 7, p. 2292-2302, Abril 2005.
- <sup>2</sup> CASTRO, I. et al. Complex-formation between squarate ( $C_4O_4^{2-}$ ) and Cu(II) I = 2,2'-bipyridyl, 2,2'-6',2'-terpyridyl or bis(2-pyridyl-carbonyl)amide anion (bpca) in dimethyl-sulfoxide solution - crystal-structure of  $Cu_2(bpca)_2(H_2O)_2(C_4O_4)$ . **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n. 10, p. 2533-2538, Outubro 1991.
- <sup>3</sup> FOLGADO, J. V. et al. Crystal-structures and magnetic-properties of the mono- $\mu$ -halogeno-bridged copper(ii) chains  $Cu(pcpci)_x$   $pcpci = n$ -(2'-pyridylcarbonyl)pyridine-2-carboximidate,  $x = Cl$  or  $Br$ . **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n. 12, p. 3041-3045, Dezembro 1988.
- <sup>4</sup> POINTILLART, F. et al. Effects of 3d-4f magnetic exchange interactions on the dynamics of the magnetization of Dy-III-M-II-Dy-III trinuclear clusters. **Chemistry-a European Journal**, v. 13, n. 5, p. 1602-1609, 2007.
- <sup>5</sup> LERNER, E. I.; LIPPARD, S. J. 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazines and 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazines hydrolyze in presence of copper(ii) to form a novel bis(aryl)carboximidato chelate complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 17, p. 5397-5398, 1976.
- <sup>6</sup> FETTOUHI, M. et al. New metal oxamates as precursors of low-dimensional heterobimetallics. **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 17, p. 4932-4937, Agosto 1996.

- <sup>7</sup> SIMOES, T. R. G. et al. Copper(II) assembling with bis(2-pyridylcarbonyl)amidate and N,N'-2,2-phenylenebis(oxamate). **Dalton Transactions**, v. 42, n. 16, p. 5778-5795, 2013.
- <sup>8</sup> BAIN, G. A., BERRY, J.F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. **Journal of Chemical Education**, Journal of Chemical Education, v. 85, n. 4, 2008.
- <sup>9</sup> BARROS, W. P. et al. Discrete trinuclear copper(II) compounds as building blocks: the influence of the peripheral substituents on the magnetic coupling in oxamato-bridged complexes. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 39, p. 14586-14595, Outubro 2014.
- <sup>10</sup> PEDROSO, E. F. et al. Magnetic properties of one-dimensional CoCu(opba) systems and DFT studies of the building blocks. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 14, p. E200-E203, Julho 2008.

# **Capítulo 5**

## **Conclusões gerais e perspectivas**

## 5.1 Conclusões gerais

Neste trabalho, foram sintetizados cinco complexos inéditos: [1-{N-2(fenilamino)iminametil}ferroceno] (1), acetilferrocenooximina(oxamato) (2), {[Cu(bpca)]<sub>2</sub>[Cu(dmopba)(H<sub>2</sub>O)]}<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (3), {[Cu(bpca)]<sub>2</sub>[Cu(dcopba)(dmsO)]} (4) e {[Cu(bpca)(H<sub>2</sub>O)][Cu(bpca)][Cu(dcopba)(dmsO)]} (5).

Em relação aos compostos 1 e 2, foi possível definir rotas de síntese com alto rendimento para os mesmos. Um fato interessante relacionado aos complexos de ferroceno é que suas sínteses não são padronizadas. No caso das bases de Schiff orgânicas, suas sínteses são conhecidas e podem ser feitas com uma maior facilidade. Já para os compostos organometálicos, cada sistema é único e deve ser estudado minuciosamente para que se chegue ao composto desejado.

Os resultados também mostram que a utilização de ligantes derivados do opba é interessante, pois podem levar à formação de sistemas de diferentes dimensionalidades. Também foi possível avaliar os diferentes modos de coordenação do dmopba e dcopba e suas geometrias ao redor dos íons Cu<sup>II</sup>. Para o composto 3, ainda foi avaliado o comportamento magnético, indicando-se um sistema com forte acoplamento antiferromagnético, com um valor de  $J = -69,80 \text{ cm}^{-1}$ .

Através de estudos da literatura, foi possível prever o comportamento magnético dos compostos 4 e 5, visto que se tratam de trinucleares muito parecidos com os relatados. Em relação às constantes de acoplamento (J), esperam-se valores menores para o ligante dcopba, visto que o mesmo possui um substituinte retirador de elétrons; e para o dmopba, espera-se um valor maior, pelo fato de o mesmo possuir substituintes doadores.

Os compostos contendo os ligantes dmopba e dcopba ainda apresentam uma limitação quando à sua aplicação tecnológica, visto que possuem um rendimento relativamente baixo dos monocristais. Esses sistemas magnéticos apresentam propriedades interessantes a baixas temperaturas. O ideal seria que os magnetos moleculares se comportassem como magnetos à temperatura ambiente ou próxima disso.

Outro fator interessante é que a química supramolecular está diretamente relacionada na obtenção desses compostos. Percebe-se que pequenas modificações no procedimento de síntese podem afetar as interações covalentes

dos compostos, o que é interessante, pois, dessa forma, obtêm-se vários sistemas diferentes.

Com esse estudo, pretendeu-se um aumento da compreensão da síntese inorgânica e dos fatores que influenciam esses sistemas complexos.

## 5.2 Perspectivas

Todos os complexos sintetizados neste trabalho podem ser utilizados como blocos construtores, pois apresentam sítios de coordenação livres (grupo amina livre no composto **1**, grupos carbonilas de oxamato no composto **2**, e grupos carbonilas do bpca nos compostos **3**, **4** e **5**). No caso de **1**, a amina deve ser desprotonada para o aumento da basicidade, o que permitirá a coordenação de outros íons metálicos.

Em relação aos compostos contendo ferroceno (**1** e **2**), o objetivo futuro é coordenar íons metálicos da primeira série de transição, tais como Cu(II), Co(II) e Mn(II), a fim de se estudar as propriedades magnéticas desses compostos. Além do mais, o ferroceno possui atividade antitumoral<sup>1</sup> e o oxamato possui atividade antialérgica<sup>2</sup>, o que faz que esses complexos possam ser potencialmente testados biologicamente para estes dois tipos de patologia. O mesmo vale para os compostos contendo o ligante bpca.

## 5.3 Referências Bibliográficas

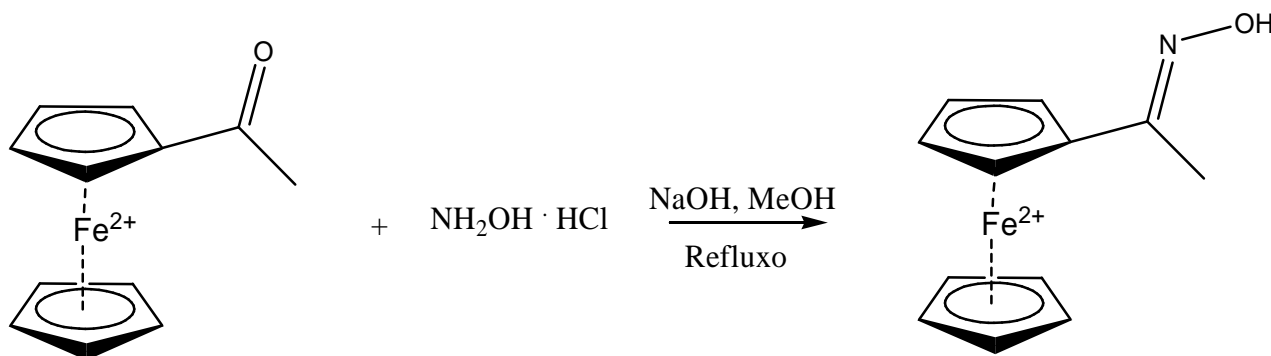
- <sup>1</sup> ABD-ELZAHER, M. M. et al. Synthesis and biological activity of a ferrocenyl ligand derived from thiophenol and its coordination with some transition metals. **Monatshefte Fur Chemie**, v. 143, n. 6, p. 909-915, Junho 2012.
  
- <sup>2</sup> CHENEY, B. V.; DUCHAMP, D. J.; CHRISTOFFERSEN, R. E. Structure activity correlations for a series of antiallergy agents 2. Geometric and electronic characterization of some oxamic and dioxamic acids. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 719-725, 1983.



# **Anexos**

## Anexo A – Sínteses

### A.1 Síntese e caracterização do complexo acetilferrocenooximina



Em 20,00 mL de metanol seco, adicionou-se 0,064 g de NaOH. Após completa dissolução, adicionou-se 0,42 g (0,6 mmol) de cloridrado de hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH · HCl). Deixou-se em agitação até completa dissolução e adicionou-se 0,64 g (0,2 mmol) de acetilferroceno. Deixou-se em refluxo à 85°C por uma hora. Após esse tempo, retirou-se o solvente em um evaporador rotativo. Houve formação de um óleo alaranjado, ao qual foram adicionados 10 mL de HCl 8%. Precipitou-se um pó marrom-alaranjado, que foi filtrado e seco sob vácuo. Rendimento: 85% (m = 0,577 g).

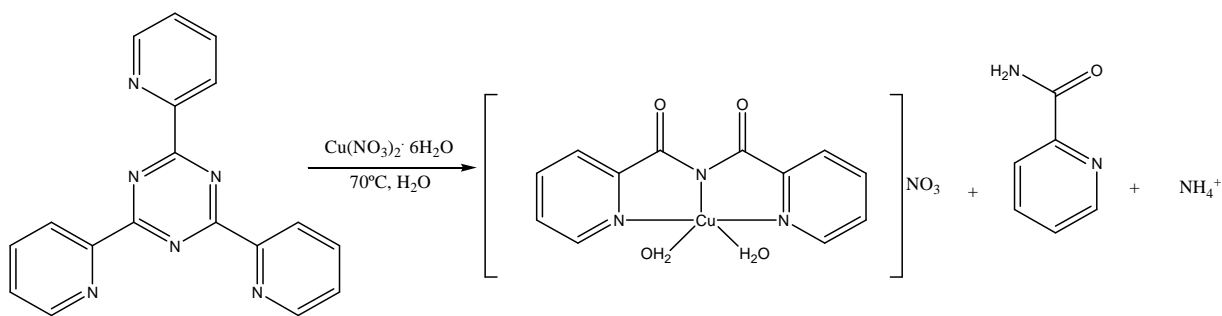
-----  
C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>FeNO (MM = 243.08 g/mol)

Exp.(Calc.) %: C 59.02 (59,29); H 5.26 (5,39); N 5.58(5,76); Fe 22,6 (23,8)

IV (KBr) t (cm<sup>-1</sup>): 1638 (C=N), 942 (N-O), 3300 (OH).

RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, dmsO-d<sub>6</sub>): 2,27 (s, 3H), 4,21 (s, 5H), 4,34 (d, 2H) 4,56 (d, 2H), 7,30 (s, 1H, OH).

## A.2 Síntese e caracterização de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



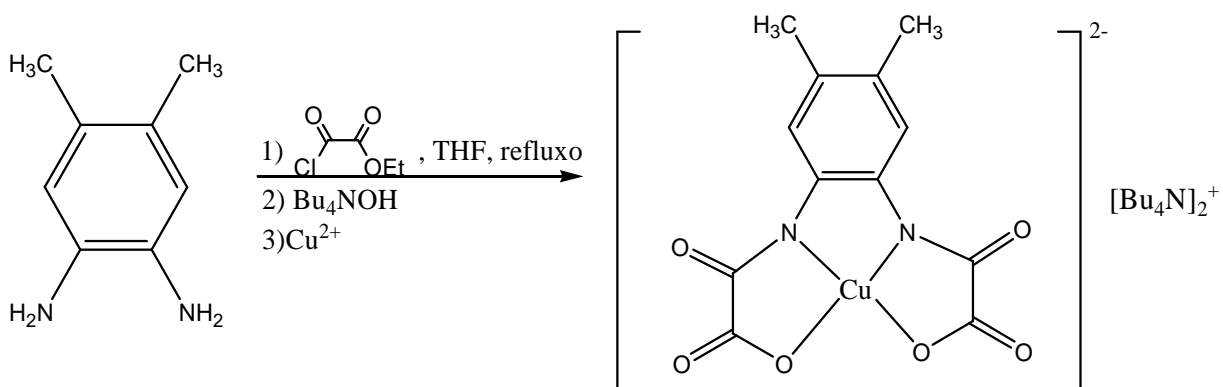
Uma solução contendo 312 mg (1,0 mmol) do ligante TpTz e 515 mg (2 mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em 20 mL de água e foi deixada sob agitação à 70° C por 30 minutos. A solução, que era inicialmente verde escuro, mudou para azul escuro no decorrer do tempo de reação. Essa solução foi deixada em uma placa de aquecimento à 40° C, tampada com filme de polietileno até a formação de cristais azuis em forma de agulhas. Os cristais foram filtrados, lavados com acetona e secos ao ar. Rendimento: 89% (0,2684 g).

-----

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{CuN}_4\text{O}_6$  MM = 375,5 g/mol

IV (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3446 (O-H), 2430 (N-O), 1716 (C=O), 1635 (C=N), 1465 (C=C aromático)

## A.3 Síntese e caracterização do monômero $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dmopba})]$



## Parte 1

### A.3.1 Síntese do ligante Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(dmopba)

A uma solução contendo 9,98 g (71 mmol) de 4,5-dimetil-1,2-fenilenodiamino em 450 mL de THF acrescentaram-se, gota a gota, 16,5 mL (144 mmol) de cloreto de etiloxalila. A suspensão obtida foi mantida em refluxo com agitação constante a 65°C por 30 minutos, sendo depois filtrada. Após evaporação do THF obteve-se um sólido amarelado, que foi lavado e recristalizado em etanol. O produto final possui coloração branca e foi seco sob vácuo. Rendimento: 54% (12,95 g).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> MM= 336,30 g/mol

Exp.(Calc.) %: C 57,00 (57,14); H 6,12 (5,95); N 8,63 (8,33)

IV (KBr) t (cm<sup>-1</sup>): 3250 (N-H), 3046 (C-H aromático), 2995 (C-H alifático), 1734 (C=O éster), 1592 (C=C anel aromático), 1308 (C-N).

## Parte 2

### A.3.2 Síntese do monômero (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(dmopba)]

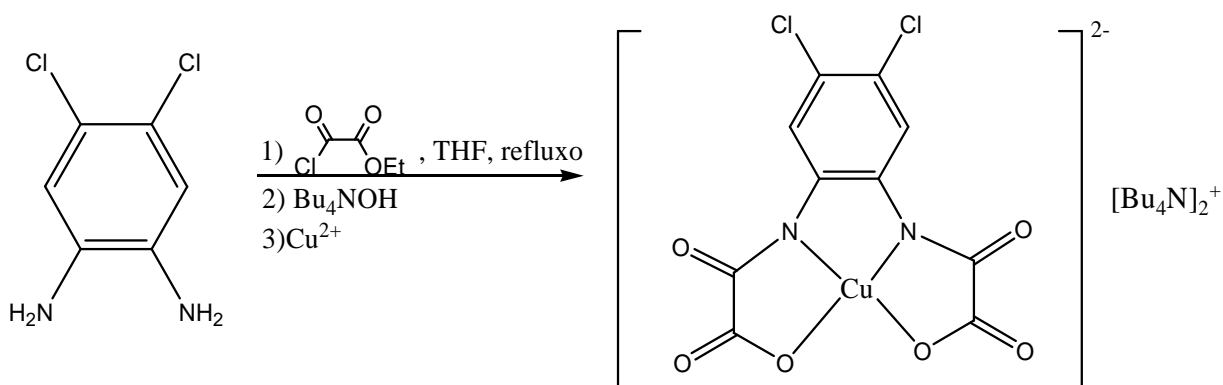
A uma solução contendo 1,995 g (5,90 mmol) do ligante Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(dmopba), em 100 mL de água, acrescentaram-se 24,50 mL (23,70 mmol) de hidróxido de tetrabutilamônio (solução aquosa 40% p/v). Deixou-se reagir a 50°C com agitação constante por aproximadamente 30 minutos. Decorrido o tempo de reação, deixou-se a solução esfriar e adicionaram-se lentamente 15 mL de uma solução aquosa contendo 1,37 g (5,66 mmol) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. A solução roxa resultante foi filtrada e evaporada a seco. Em seguida, retomou-se lavando com etanol absoluto, filtrou-se para retirada de impurezas e recuperou-se o produto de cor roxa por evaporação. Rendimento: 85% (4,20 g)

C<sub>44</sub>H<sub>80</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>6</sub> MM = 824,67 g/mol

Exp.(Calc.) %: C 64,30 (64,02); H 9,92 (9,70); N 6,66 (6,79)

IV (KBr) v cm<sup>-1</sup>: 3450 (O-H); 3010 (C-H aromático); 2950 (C-H alifático); 1625 (C=O); 1480 (C=C anel aromático); 1380, 1350 (C-N); 525 (Cu-O)

#### A.4 Síntese e caracterização do monômero $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dcopba})]$



#### Parte 1

##### A.4.1 Síntese do ligante $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{dcopba})$

A uma solução contendo 10,85 g (71 mmol) de 4,5-dicloro-1,2-fenilenodiamino em 450 mL de THF acrescentaram-se, gota a gota, 16,5 mL (144 mmol) de cloreto de etiloxalila. A suspensão obtida foi mantida em refluxo com agitação constante a 65°C por 30 minutos, sendo depois filtrada. Após evaporação do THF, obteve-se um sólido marrom, que foi lavado e recristalizado em etanol. O produto final possui coloração branca e foi seco sob vácuo. Rendimento: 60% (15,80 g).

-----  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8$  MM = 377,17 g/mol

Exp.(Calc.) %: C 45,07 (44,54); H 3,24 (3,71); N 7,78 (7,42)

IV (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3222 (N-H), 3021 (C-H aromático), 2980 (C-H alifático), 1752 (C=O éster), 1598 (C=C anel aromático).

*Parte 2***A.4.2 Síntese do monômero (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu(dcopba)]**

A uma solução contendo 2,22 g (5,90 mmol) do ligante Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(dcopba) em 100 mL de água acrescentaram-se 24,50 mL (23,70 mmol) de hidróxido de tetrabutílamônio (solução aquosa 40% p/v). Deixou-se reagir a 50°C com agitação constante por aproximadamente 30 minutos. Decorrido o tempo de reação, deixou-se a solução esfriar e adicionaram-se lentamente 15 mL de uma solução aquosa contendo 1,37 g (5,66 mmol) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. A solução resultante foi filtrada e evaporada a seco. Em seguida, retomou-se lavando com etanol absoluto, filtrou-se para retirada de impurezas e recuperou-se o produto de cor marrom por evaporação. Rendimento: 82% (4,18 g)

-----  
C<sub>42</sub>H<sub>74</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>6</sub> MM = 865,15 g/mol)

Exp.(Calc.) %: C 58,03 (58,25); H 8,40 (8,55); N 6,69 (6,47)

IV (KBr) ν cm<sup>-1</sup>: 3416 (O-H); 1648 (C=O obpa); 1477 (C=C anel aromático); 1370 (C-N); 1090 (C-Cl); 533 (Cu-O)

## **Anexo B – Procedimento para secagem de metanol e thf<sup>1</sup>**

### **B.1 Secagem de metanol**

Em um balão de fundo redondo com capacidade para 1 litro, adicionou-se 0,5 g de iodo, 5 g de magnésio metálico e 75 mL de metanol. A mistura foi levada ao refluxo a uma temperatura de 85°C até a total sublimação do iodo (cerca de 30 minutos). Após esse tempo, adicionou-se ao balão cerca de 900 mL de metanol e levou-se ao refluxo contendo um sistema de coleta por 30 minutos. Após esse tempo, o metanol é coletado e vedado para que não ocorra entrada de água no frasco.

### **B.2 Secagem de thf**

Em um balão de fundo redondo com capacidade para 1 litro, adicionaram-se 3 g de benzofenona e fios de sódio metálico. Verteu-se aproximadamente 1 L de thf e deixou-se em refluxo com recipiente de coleta por 3 horas a uma temperatura de 70°C. Após o tempo, o thf é recolhido e guardado em frasco âmbar.

## Anexo C – Dados Cristalográficos

**Tabela C1.** Comprimentos de ligação para o composto **1**

Fe1—C1	2,057 (2)	C7—C8	1,413 (4)
Fe1—C2	2,038 (3)	C7—C12	1,395 (4)
Fe1—C3	2,041 (3)	C8—C9	1,402 (4)
Fe1—C4	2,043 (2)	C8—N2	1,383 (4)
Fe1—C5	2,059 (3)	C9—H9	0,95
Fe1—C14	2,044 (3)	C9—C10	1,386 (4)
Fe1—C15	2,042 (3)	C10—H10	0,95
Fe1—C16	2,052 (3)	C10—C11	1,395 (4)
Fe1—C17	2,057 (3)	C11—H11	0,95
Fe1—C18	2,058 (3)	C11—C12	1,380 (4)
N1—C6	1,277 (4)	C12—H12	0,95
N1—C7	1,421 (3)	N2—H2A	0,88
C1—C2	1,434 (4)	N2—H2B	0,88
C1—C5	1,429 (4)	C14—H14	0,95
C1—C6	1,453 (3)	C14—C15	1,414 (5)
C2—H2	0,95	C14—C18	1,426 (4)
C2—C3	1,424 (4)	C15—H15	0,95
C3—H3	0,95	C15—C16	1,422 (4)
C3—C4	1,424 (4)	C16—H16	0,95
C4—H4	0,95	C16—C17	1,416 (4)
C4—C5	1,422 (4)	C17—H17	0,95
C5—H5	0,95	C17—C18	1,422 (4)
C6—H6	0,95	C18—H18	0,95



**Tabela C2.** Ângulo das ligações (°) para o Composto 1

C1—Fe1—C5	40,62 (11)	C3—C4—Fe1	69,51 (14)
C1—Fe1—C17	110,98 (11)	C3—C4—H4	125,8
C1—Fe1—C18	125,75 (11)	C5—C4—Fe1	70,32 (14)
C2—Fe1—C1	41,01 (12)	C5—C4—C3	108,5 (2)
C2—Fe1—C3	40,87 (11)	C5—C4—H4	125,8
C2—Fe1—C4	68,78 (11)	Fe1—C5—H5	126,7
C2—Fe1—C5	68,83 (11)	C1—C5—Fe1	69,62 (14)
C2—Fe1—C14	122,07 (12)	C1—C5—H5	126,1
C2—Fe1—C15	157,37 (12)	C4—C5—Fe1	69,12 (14)
C2—Fe1—C16	160,68 (12)	C4—C5—C1	107,8 (3)
C2—Fe1—C17	124,63 (12)	C4—C5—H5	126,1
C2—Fe1—C18	108,11 (12)	N1—C6—C1	121,9 (3)
C3—Fe1—C1	68,59 (11)	N1—C6—H6	119,1
C3—Fe1—C4	40,82 (12)	C1—C6—H6	119,1
C3—Fe1—C5	68,57 (11)	C8—C7—N1	115,5 (2)
C3—Fe1—C14	104,80 (11)	C12—C7—N1	125,3 (3)
C3—Fe1—C15	120,48 (12)	C12—C7—C8	119,2 (2)
C3—Fe1—C16	157,65 (12)	C9—C8—C7	119,1 (3)
C3—Fe1—C17	158,76 (13)	N2—C8—C7	119,6 (2)
C3—Fe1—C18	121,34 (12)	N2—C8—C9	121,2 (3)
C4—Fe1—C1	68,35 (10)	C8—C9—H9	119,8
C4—Fe1—C5	40,57 (10)	C10—C9—C8	120,4 (3)
C4—Fe1—C14	119,52 (11)	C10—C9—H9	119,8
C4—Fe1—C16	122,59 (12)	C9—C10—H10	119,8
C4—Fe1—C17	160,22 (13)	C9—C10—C11	120,5 (3)
C4—Fe1—C18	156,20 (12)	C11—C10—H10	119,8
C14—Fe1—C1	160,34 (12)	C10—C11—H11	120,3
C14—Fe1—C5	156,03 (11)	C12—C11—C10	119,4 (3)
C14—Fe1—C16	68,30 (12)	C12—C11—H11	120,3
C14—Fe1—C17	68,13 (11)	C7—C12—H12	119,3
C14—Fe1—C18	40,68 (11)	C11—C12—C7	121,4 (3)
C15—Fe1—C1	158,87 (13)	C11—C12—H12	119,3

---

 Continuação da tabela C2
 

---

C15—Fe1—C4	105,17 (11)	C8—N2—H2A	120
C15—Fe1—C5	121,57 (12)	C8—N2—H2B	120
C15—Fe1—C14	40,50 (13)	H2A—N2—H2B	120
C15—Fe1—C16	40,65 (12)	Fe1—C14—H14	125,7
C15—Fe1—C17	67,98 (12)	C15—C14—Fe1	69,66 (16)
C15—Fe1—C18	68,16 (12)	C15—C14—H14	126
C16—Fe1—C1	124,67 (12)	C15—C14—C18	108,0 (3)
C16—Fe1—C5	108,63 (11)	C18—C14—Fe1	70,18 (16)
C16—Fe1—C17	40,30 (12)	C18—C14—H14	126
C16—Fe1—C18	68,11 (12)	Fe1—C15—H15	125,9
C17—Fe1—C5	125,91 (12)	C14—C15—Fe1	69,84 (17)
C17—Fe1—C18	40,42 (12)	C14—C15—H15	125,8
C18—Fe1—C5	162,26 (11)	C14—C15—C16	108,3 (3)
C6—N1—C7	119,9 (2)	C16—C15—Fe1	70,05 (16)
C2—C1—Fe1	68,77 (14)	C16—C15—H15	125,8
C2—C1—C6	124,1 (3)	Fe1—C16—H16	126,1
C5—C1—Fe1	69,76 (14)	C15—C16—Fe1	69,30 (17)
C5—C1—C2	107,9 (2)	C15—C16—H16	126,1
C5—C1—C6	127,9 (3)	C17—C16—Fe1	70,06 (16)
C6—C1—Fe1	127,83 (18)	C17—C16—C15	107,7 (3)
Fe1—C2—H2	125,5	C17—C16—H16	126,1
C1—C2—Fe1	70,23 (15)	Fe1—C17—H17	126,3
C1—C2—H2	126,1	C16—C17—Fe1	69,64 (16)
C3—C2—Fe1	69,70 (16)	C16—C17—H17	125,8
C3—C2—C1	107,8 (2)	C16—C17—C18	108,4 (2)
C3—C2—H2	126,1	C18—C17—Fe1	69,82 (17)
Fe1—C3—H3	126,5	C18—C17—H17	125,8
C2—C3—Fe1	69,43 (15)	Fe1—C18—H18	126,4
C2—C3—H3	126	C14—C18—Fe1	69,14 (16)
C2—C3—C4	108,0 (2)	C14—C18—H18	126,2
C4—C3—Fe1	69,66 (15)	C17—C18—Fe1	69,76 (16)
C4—C3—H3	126	C17—C18—C14	107,6 (3)

---

---

 Continuação da tabela C2
 

---

Fe1—C4—H4	126	C17—C18—H18	126,2
Fe1—C1—C2—C3	59,83 (18)	C6—N1—C7—C8	-163,8 (2)
Fe1—C1—C5—C4	-58,77 (17)	C6—N1—C7—C12	18,5 (4)
Fe1—C1—C6—N1	-112,6 (3)	C6—C1—C2—Fe1	122,1 (2)
Fe1—C2—C3—C4	59,17 (18)	C6—C1—C2—C3	-178,1 (2)
Fe1—C3—C4—C5	59,75 (18)	C6—C1—C5—Fe1	-122,8 (3)
Fe1—C4—C5—C1	59,08 (17)	C6—C1—C5—C4	178,4 (2)
Fe1—C14—C15— C16	-59,70 (19)	C7—N1—C6—C1	-176,6 (2)
Fe1—C14—C18— C17	59,41 (18)	C7—C8—C9—C10	-0,9 (4)
Fe1—C15—C16— C17	-59,77 (19)	C8—C7—C12—C11	1,9 (4)
Fe1—C16—C17— C18	-59,24 (19)	C8—C9—C10—C11	1,6 (4)
Fe1—C17—C18— C14	-59,02 (18)	C9—C10—C11—C12	-0,6 (4)
N1—C7—C8—C9	-178,6 (2)	C10—C11—C12—C7	-1,2 (4)
N1—C7—C8—N2	4,0 (3)	C12—C7—C8—C9	-0,8 (4)
N1—C7—C12—C11	179,5 (2)	C12—C7—C8—N2	-178,1 (2)
C1—C2—C3—Fe1	-60,17 (18)	N2—C8—C9—C10	176,4 (2)
C1—C2—C3—C4	-1,0 (3)	C14—C15—C16—Fe1	59,57 (19)
C2—C1—C5—Fe1	58,32 (17)	C14—C15—C16—C17	-0,2 (3)
C2—C1—C5—C4	-0,4 (3)	C15—C14—C18—Fe1	-59,64 (18)
C2—C1—C6—N1	159,0 (3)	C15—C14—C18—C17	-0,2 (3)
C2—C3—C4—Fe1	-59,03 (18)	C15—C16—C17—Fe1	59,29 (19)
C2—C3—C4—C5	0,7 (3)	C15—C16—C17—C18	0,1 (3)
C3—C4—C5—Fe1	-59,25 (18)	C16—C17—C18—Fe1	59,13 (19)
C3—C4—C5—C1	-0,2 (3)	C16—C17—C18—C14	0,1 (3)
C5—C1—C2—Fe1	-58,94 (17)	C18—C14—C15—Fe1	59,97 (18)
C5—C1—C2—C3	0,9 (3)	C18—C14—C15—C16	0,3 (3)
C5—C1—C6—N1	-19,7 (4)		

---

**Tabela C3.** Comprimentos de ligação para o composto **3**

C1—O3	1,255 (3)	C25—H25	0,93
C1—O2	1,263 (3)	C26—N6	1,339 (4)
C1—C2	1,556 (4)	C26—C27	1,384 (4)
C2—O1	1,243 (3)	C26—H26	0,93
C2—N1	1,315 (3)	C27—C28	1,373 (4)
C3—C4	1,388 (4)	C27—H27	0,93
C3—C8	1,409 (3)	C28—C29	1,380 (4)
C3—N1	1,410 (3)	C28—H28	0,93
C4—C5	1,388 (4)	C29—C30	1,374 (4)
C4—H4	0,93	C29—H29	0,93
C5—C6	1,400 (4)	C30—N6	1,352 (3)
C5—C11	1,523 (4)	C30—C31	1,509 (4)
C6—C7	1,389 (4)	C31—O9	1,216 (3)
C6—C12	1,513 (4)	C31—N7	1,368 (3)
C7—C8	1,389 (4)	C32—O10	1,215 (3)
C7—H7	0,93	C32—N7	1,362 (4)
C8—N2	1,407 (3)	C32—C33	1,506 (4)
C9—O5	1,268 (3)	C33—N8	1,345 (4)
C9—N2	1,294 (3)	C33—C34	1,377 (4)
C9—C10	1,548 (4)	C34—C35	1,385 (4)
C10—O6	1,232 (3)	C34—H34	0,93
C10—O4	1,272 (3)	C35—C36	1,369 (5)
C12—H12A	0,96	C35—H35	0,93
C12—H12B	0,96	C36—C37	1,374 (4)
C12—H12C	0,96	C36—H36	0,93
C14—N3	1,334 (3)	C37—N8	1,337 (3)
C14—C15	1,377 (4)	C37—H37	0,93
C14—H14	0,93	C11—H11A	0,96
C15—C16	1,378 (4)	C11—H11B	0,96
C15—H15	0,93	C11—H11C	0,96
C16—C17	1,375 (4)	N1—Cu2	1,916 (2)
C16—H16	0,93	N2—Cu2	1,918 (2)

Continuação da tabela C3			
C17—C18	1,376 (4)	N3—Cu1	2,023 (2)
C17—H17	0,93	N4—Cu1	1,925 (2)
C18—N3	1,356 (3)	N5—Cu1	1,997 (2)
C18—C19	1,508 (4)	N6—Cu3	2,000 (2)
C19—O7	1,221 (3)	N7—Cu3	1,921 (2)
C19—N4	1,354 (3)	N8—Cu3	2,004 (2)
C20—O8	1,210 (3)	O1—Cu1	2,4045 (19)
C20—N4	1,374 (3)	O2—Cu1	1,9688 (17)
C20—C21	1,503 (4)	O3—Cu2	1,9761 (17)
C21—N5	1,354 (3)	O4—Cu2	1,9694 (18)
C21—C22	1,379 (4)	O5—Cu3	1,9548 (17)
C22—C23	1,382 (5)	O6—Cu3	2,2730 (19)
C22—H22	0,93	O11—H112	0,76 (4)
C23—C24	1,371 (5)	O11—H111	0,77 (4)
C23—H23	0,93	O12—H121	0,869 (4)
C24—C25	1,385 (4)	O12—H122	0,871 (4)
C24—H24	0,93	O13—H131	0,89 (7)
C25—N5	1,332 (4)	O13—H132	0,65 (9)

**Tabela C4.** Ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ) para o composto **3**

O3—C1—O2	123,3 (2)	O9—C31—N7	127,8 (3)
O3—C1—C2	119,8 (2)	O9—C31—C30	121,7 (3)
O2—C1—C2	116,9 (2)	N7—C31—C30	110,5 (2)
O1—C2—N1	131,7 (2)	O10—C32—N7	127,4 (3)
O1—C2—C1	118,8 (2)	O10—C32—C33	121,6 (3)
N1—C2—C1	109,5 (2)	N7—C32—C33	111,0 (2)
C4—C3—C8	118,7 (2)	N8—C33—C34	121,8 (3)
C4—C3—N1	127,3 (2)	N8—C33—C32	115,6 (2)
C8—C3—N1	114,0 (2)	C34—C33—C32	122,6 (3)

---

 Continuação da tabela C4
 

---

C3—C4—C5	121,4 (3)	C33—C34—C35	119,1 (3)
C3—C4—H4	119,3	C33—C34—H34	120,5
C5—C4—H4	119,3	C35—C34—H34	120,5
C4—C5—C6	119,8 (3)	C36—C35—C34	118,9 (3)
C4—C5—C11	119,2 (3)	C36—C35—H35	120,5
C6—C5—C11	121,0 (3)	C34—C35—H35	120,5
C7—C6—C5	119,2 (3)	C35—C36—C37	119,2 (3)
C7—C6—C12	119,3 (3)	C35—C36—H36	120,4
C5—C6—C12	121,4 (3)	C37—C36—H36	120,4
C6—C7—C8	121,0 (3)	N8—C37—C36	122,4 (3)
C6—C7—H7	119,5	N8—C37—H37	118,8
C8—C7—H7	119,5	C36—C37—H37	118,8
C7—C8—N2	126,1 (2)	C5—C11—H11A	109,5
C7—C8—C3	119,9 (2)	C5—C11—H11B	109,5
N2—C8—C3	114,0 (2)	H11A—C11—H11B	109,5
O5—C9—N2	129,0 (2)	C5—C11—H11C	109,5
O5—C9—C10	118,9 (2)	H11A—C11—H11C	109,5
N2—C9—C10	112,1 (2)	H11B—C11—H11C	109,5
O6—C10—O4	125,7 (2)	C2—N1—C3	129,9 (2)
O6—C10—C9	116,9 (2)	C2—N1—Cu2	115,59 (17)
O4—C10—C9	117,3 (2)	C3—N1—Cu2	114,11 (16)
C6—C12—H12A	109,5	C9—N2—C8	131,0 (2)
C6—C12—H12B	109,5	C9—N2—Cu2	114,84 (17)
H12A—C12—H12B	109,5	C8—N2—Cu2	114,11 (16)
C6—C12—H12C	109,5	C14—N3—C18	118,3 (2)
H12A—C12—H12C	109,5	C14—N3—Cu1	129,61 (18)
H12B—C12—H12C	109,5	C18—N3—Cu1	111,98 (17)

---

---

 Continuação da tabela C4

N3—C14—C15	123,2 (3)	C19—N4—C20	125,3 (2)
N3—C14—H14	118,4	C19—N4—Cu1	117,70 (18)
C15—C14—H14	118,4	C20—N4—Cu1	116,95 (18)
C14—C15—C16	118,0 (3)	C25—N5—C21	119,4 (2)
C14—C15—H15	121	C25—N5—Cu1	128,0 (2)
C16—C15—H15	121	C21—N5—Cu1	112,55 (18)
C17—C16—C15	119,7 (3)	C26—N6—C30	118,9 (2)
C17—C16—H16	120,1	C26—N6—Cu3	127,56 (19)
C15—C16—H16	120,1	C30—N6—Cu3	113,30 (18)
C16—C17—C18	119,2 (3)	C32—N7—C31	125,2 (2)
C16—C17—H17	120,4	C32—N7—Cu3	116,46 (18)
C18—C17—H17	120,4	C31—N7—Cu3	118,06 (18)
N3—C18—C17	121,5 (3)	C37—N8—C33	118,6 (3)
N3—C18—C19	115,8 (2)	C37—N8—Cu3	129,0 (2)
C17—C18—C19	122,7 (2)	C33—N8—Cu3	112,38 (18)
O7—C19—N4	128,2 (3)	C2—O1—Cu1	103,85 (15)
O7—C19—C18	120,4 (2)	C1—O2—Cu1	117,24 (16)
N4—C19—C18	111,3 (2)	C1—O3—Cu2	109,96 (16)
O8—C20—N4	127,7 (3)	C10—O4—Cu2	110,90 (16)
O8—C20—C21	121,8 (3)	C9—O5—Cu3	113,73 (17)
N4—C20—C21	110,5 (2)	C10—O6—Cu3	106,41 (16)
N5—C21—C22	121,3 (3)	N4—Cu1—O2	170,28 (9)

---

---

 Continuação da tabela C4

N5—C21—C20	116,1 (2)	N4—Cu1—N5	82,33 (9)
C22—C21—C20	122,4 (3)	O2—Cu1—N5	98,94 (8)
C21—C22—C23	119,1 (3)	N4—Cu1—N3	81,97 (9)
C21—C22—H22	120,5	O2—Cu1—N3	96,77 (8)
C23—C22—H22	120,5	N5—Cu1—N3	164,24 (9)
C24—C23—C22	119,3 (3)	N4—Cu1—O1	113,18 (8)
C24—C23—H23	120,3	O2—Cu1—O1	76,41 (7)
C22—C23—H23	120,3	N5—Cu1—O1	94,48 (8)
C23—C24—C25	119,2 (3)	N3—Cu1—O1	90,37 (8)
C23—C24—H24	120,4	N1—Cu2—N2	83,60 (9)
C25—C24—H24	120,4	N1—Cu2—O4	167,76 (8)
N5—C25—C24	121,6 (3)	N2—Cu2—O4	84,71 (8)
N5—C25—H25	119,2	N1—Cu2—O3	84,72 (8)
C24—C25—H25	119,2	N2—Cu2—O3	167,92 (8)
N6—C26—C27	121,4 (3)	O4—Cu2—O3	106,73 (7)
N6—C26—H26	119,3	N7—Cu3—O5	170,67 (9)
C27—C26—H26	119,3	N7—Cu3—N6	82,06 (9)
C28—C27—C26	119,4 (3)	O5—Cu3—N6	100,12 (8)
C28—C27—H27	120,3	N7—Cu3—N8	82,14 (9)
C26—C27—H27	120,3	O5—Cu3—N8	95,14 (9)
C27—C28—C29	119,4 (3)	N6—Cu3—N8	164,05 (9)
C27—C28—H28	120,3	N7—Cu3—O6	109,34 (8)

---



## Continuação da tabela C4

C29—C28—H28	120,3	O5—Cu3—O6	79,68 (7)
C30—C29—C28	118,7 (3)	N6—Cu3—O6	93,44 (8)
C30—C29—H29	120,7	N8—Cu3—O6	93,81 (9)
C28—C29—H29	120,7	H112—O11—H111	101 (4)
N6—C30—C29	122,1 (3)	H121—O12—H122	104,2 (5)
N6—C30—C31	115,6 (2)	H131—O13—H132	127 (9)
C29—C30—C31	122,2 (2)		

**Tabela C5.** Comprimentos de ligação para o composto **4**

Cu01—O007	1,954 (3)	N00U—C01H	1,328 (6)
Cu01—O009	2,283 (3)	C00V—H00V	0,93
Cu01—N00H	1,905 (4)	C00V—C010	1,379 (7)
Cu01—N00L	1,967 (4)	C00V—C013	1,366 (6)
Cu01—N00U	1,967 (4)	C00W—C019	1,493 (7)
Cu02—O006	2,016 (3)	C00X—H00X	0,93
Cu02—O008	1,944 (3)	C00Y—O00Z	1,192 (6)
Cu02—N00I	1,900 (3)	C00Y—C012	1,483 (8)
Cu02—N00K	1,946 (4)	C011—C018	1,494 (7)
Cu02—O00M	2,313 (4)	C012—C016	1,366 (8)
Cu03—O00A	2,259 (3)	C014—C01C	1,488 (7)
Cu03—O00B	1,955 (3)	C015—H015	0,93
Cu03—N00F	1,897 (4)	C015—C017	1,359 (8)
Cu03—N00G	1,992 (4)	C015—C01E	1,361 (7)
Cu03—N00O	1,981 (4)	C016—H016	0,93
Cl04—C010	1,707 (4)	C016—C01J	1,327 (9)
Cl05—C00P	1,735 (4)	C017—H017	0,93

---

 Continuação da tabela C5
 

---

O006—C00N	1,236 (5)	C017—C01A	1,355 (7)
O007—C00N	1,257 (5)	C018—C01E	1,364 (7)
O008—C00Q	1,262 (5)	C019—C01B	1,364 (7)
O009—C00S	1,222 (5)	C01A—H01A	0,93
O00A—C00Q	1,227 (5)	C01B—H01B	0,93
O00B—C00R	1,265 (5)	C01B—C01D	1,377 (9)
O00D—C014	1,199 (5)	C01C—C01K	1,358 (7)
O00E—C00W	1,197 (6)	C01D—H01D	0,93
N00F—C00Y	1,336 (7)	C01D—C01F	1,331 (9)
N00F—C011	1,340 (7)	C01E—H01E	0,93
N00G—C012	1,330 (6)	C01F—H01F	0,93
N00G—C01I	1,311 (7)	C01F—C01H	1,347 (8)
N00H—C00W	1,340 (6)	C01G—H01G	0,93
N00H—C014	1,344 (6)	C01G—C01L	1,364 (8)
N00I—C00S	1,318 (6)	C01H—H01H	0,93
N00I—C013	1,408 (6)	C01I—H01I	0,93
O00J—C011	1,206 (6)	C01I—C01M	1,341 (9)
N00K—C00R	1,280 (6)	C01J—H01J	0,93
N00K—C00T	1,388 (5)	C01J—C01M	1,353 (9)
N00L—C01C	1,323 (6)	C01K—H01K	0,93
N00L—C01G	1,308 (6)	C01K—C01N	1,367 (8)
O00M—S0AA	1,521 (7)	C01L—H01L	0,93
O00M—S1	1,426 (7)	C01L—C01N	1,341 (8)
C00N—C00S	1,548 (6)	C01M—H01M	0,93
N00O—C018	1,324 (6)	C01N—H01N	0,93
N00O—C01A	1,322 (6)	S0AA—S1	0,695 (8)
C00P—C00X	1,370 (6)	S0AA—C0AA	1,642 (14)
C00P—C010	1,387 (7)	S0AA—C3	1,980 (17)
C00Q—C00R	1,550 (6)	S0AA—C2	1,34 (2)
C00T—C00X	1,379 (6)	S1—C0AA	1,802 (14)

---

## Continuação da tabela C5

C00T—C013	1,416 (6)	S1—C3	1,405 (16)
N00U—C019	1,324 (6)		

**Tabela C6.** Ângulos de ligação (°) para o composto **4**

O007—Cu01—O009	78,77 (12)	O00Z—C00Y—N00F	128,8 (6)
O007—Cu01—N00L	99,82 (15)	O00Z—C00Y—C012	121,1 (5)
O007—Cu01—N00U	94,42 (16)	C00P—C010—C104	120,8 (4)
N00H—Cu01—O007	172,32 (15)	C00V—C010—C104	118,4 (4)
N00H—Cu01—O009	108,72 (14)	C00V—C010—C00P	120,8 (4)
N00H—Cu01—N00L	81,83 (16)	N00F—C011—C018	110,7 (4)
N00H—Cu01—N00U	82,71 (17)	O00J—C011—N00F	129,6 (5)
N00L—Cu01—O009	92,69 (15)	O00J—C011—C018	119,7 (5)
N00L—Cu01—N00U	162,30 (17)	N00G—C012—C00Y	117,1 (5)
N00U—Cu01—O009	100,40 (15)	N00G—C012—C016	121,1 (5)
O006—Cu02—O00M	94,93 (16)	C016—C012—C00Y	121,8 (5)
O008—Cu02—O006	109,12 (12)	N00I—C013—C00T	115,0 (4)
O008—Cu02—N00K	83,50 (14)	C00V—C013—N00I	125,9 (4)
O008—Cu02—O00M	86,57 (15)	C00V—C013—C00T	119,1 (4)
N00I—Cu02—O006	82,87 (14)	O00D—C014—N00H	129,8 (5)
N00I—Cu02—O008	165,14 (15)	O00D—C014—C01C	120,8 (5)
N00I—Cu02—N00K	83,08 (15)	N00H—C014—C01C	109,4 (4)
N00I—Cu02—O00M	101,46 (16)	C017—C015—H015	120,5
N00K—Cu02—O006	162,89 (13)	C017—C015—C01E	119,1 (5)
N00K—Cu02—O00M	97,39 (17)	C01E—C015—H015	120,5
O00B—Cu03—O00A	79,33 (12)	C012—C016—H016	120,1
O00B—Cu03—N00G	100,40 (17)	C01J—C016—C012	119,9 (6)
O00B—Cu03—N00O	96,09 (15)	C01J—C016—H016	120,1
N00F—Cu03—O00A	98,67 (15)	C015—C017—H017	120,5
N00F—Cu03—O00B	176,95 (17)	C01A—C017—C015	119,0 (5)
N00F—Cu03—N00G	81,89 (18)	C01A—C017—H017	120,5

---

 Continuação da tabela C6

N00F—Cu03—N00O	82,19 (17)	N00O—C018—C011	116,0 (5)
N00G—Cu03—O00A	91,33 (16)	N00O—C018—C01E	122,3 (5)
N00O—Cu03—O00A	105,33 (14)	C01E—C018—C011	121,7 (5)
N00O—Cu03—N00G	158,48 (18)	N00U—C019—C00W	117,0 (4)
C00N—O006—Cu02	112,0 (3)	N00U—C019—C01B	121,6 (5)
C00N—O007—Cu01	117,5 (3)	C01B—C019—C00W	121,4 (5)
C00Q—O008—Cu02	111,5 (3)	N00O—C01A—C017	122,6 (5)
C00S—O009—Cu01	107,5 (3)	N00O—C01A—H01A	118,7
C00Q—O00A—Cu03	109,3 (3)	C017—C01A—H01A	118,7
C00R—O00B—Cu03	115,5 (3)	C019—C01B—H01B	121,3
C00Y—N00F—Cu03	117,7 (4)	C019—C01B—C01D	117,5 (6)
C00Y—N00F—C011	124,1 (4)	C01D—C01B—H01B	121,3
C011—N00F—Cu03	118,0 (3)	N00L—C01C—C014	117,0 (4)
C012—N00G—Cu03	111,1 (4)	N00L—C01C—C01K	122,1 (5)
C01I—N00G—Cu03	130,6 (4)	C01K—C01C—C014	120,9 (5)
C01I—N00G—C012	118,2 (5)	C01B—C01D—H01D	119,7
C00W—N00H—Cu01	117,4 (3)	C01F—C01D—C01B	120,7 (6)
C00W—N00H—C014	123,9 (4)	C01F—C01D—H01D	119,7
C014—N00H—Cu01	118,6 (3)	C015—C01E—C018	118,8 (5)
C00S—N00I—Cu02	116,6 (3)	C015—C01E—H01E	120,6
C00S—N00I—C013	128,2 (4)	C018—C01E—H01E	120,6
C013—N00I—Cu02	114,3 (3)	C01D—C01F—H01F	120,4
C00R—N00K—Cu02	114,8 (3)	C01D—C01F—C01H	119,1 (6)
C00R—N00K—C00T	129,9 (4)	C01H—C01F—H01F	120,4
C00T—N00K—Cu02	114,7 (3)	N00L—C01G—H01G	119,3
C01C—N00L—Cu01	112,9 (3)	N00L—C01G—C01L	121,4 (5)
C01G—N00L—Cu01	127,5 (3)	C01L—C01G—H01G	119,3
C01G—N00L—C01C	119,4 (4)	N00U—C01H—C01F	121,8 (6)
S0AA—O00M—Cu02	111,9 (3)	N00U—C01H—H01H	119,1
S1—O00M—Cu02	137,7 (5)	C01F—C01H—H01H	119,1
S1—O00M—S0AA	27,0 (3)	N00G—C01I—H01I	118,9
O006—C00N—O007	125,2 (4)	N00G—C01I—C01M	122,2 (6)

---

## Continuação da tabela C6

O006—C00N—C00S	117,6 (4)	C01M—C01I—H01I	118,9
O007—C00N—C00S	117,1 (4)	C016—C01J—H01J	120,7
C018—N00O—Cu03	112,8 (3)	C016—C01J—C01M	118,6 (6)
C01A—N00O—Cu03	129,0 (4)	C01M—C01J—H01J	120,7
C01A—N00O—C018	118,2 (5)	C01C—C01K—H01K	121
C00X—C00P—CI05	118,6 (4)	C01C—C01K—C01N	118,1 (5)
C00X—C00P—C010	120,5 (4)	C01N—C01K—H01K	121
C010—C00P—CI05	120,9 (3)	C01G—C01L—H01L	120,3
O008—C00Q—C00R	118,0 (4)	C01N—C01L—C01G	119,5 (6)
O00A—C00Q—O008	126,9 (4)	C01N—C01L—H01L	120,3
O00A—C00Q—C00R	115,1 (4)	C01I—C01M—C01J	119,9 (7)
O00B—C00R—N00K	130,1 (4)	C01I—C01M—H01M	120,1
O00B—C00R—C00Q	119,7 (4)	C01J—C01M—H01M	120,1
N00K—C00R—C00Q	110,2 (4)	C01K—C01N—H01N	120,2
O009—C00S—N00I	130,9 (4)	C01L—C01N—C01K	119,6 (6)
O009—C00S—C00N	118,3 (4)	C01L—C01N—H01N	120,2
N00I—C00S—C00N	110,8 (4)	O00M—S0AA—C0AA	110,7 (6)
N00K—C00T—C013	112,9 (4)	O00M—S0AA—C3	96,4 (5)
C00X—C00T—N00K	126,0 (4)	S1—S0AA—O00M	68,9 (8)
C00X—C00T—C013	120,9 (4)	S1—S0AA—C0AA	91,6 (11)
C019—N00U—Cu01	112,1 (3)	S1—S0AA—C3	28,0 (9)
C019—N00U—C01H	119,3 (5)	C0AA—S0AA—C3	86,6 (6)
C01H—N00U—Cu01	128,5 (4)	C2—S0AA—O00M	125,6 (9)
C010—C00V—H00V	120,1	C2—S0AA—C0AA	122,8 (9)
C013—C00V—H00V	120,1	C2—S0AA—C3	78,8 (9)
C013—C00V—C010	119,8 (4)	O00M—S1—C0AA	106,9 (5)
O00E—C00W—N00H	128,7 (5)	S0AA—S1—O00M	84,1 (8)
O00E—C00W—C019	121,1 (5)	S0AA—S1—C0AA	65,7 (10)
N00H—C00W—C019	110,2 (4)	S0AA—S1—C3	138,6 (13)
C00P—C00X—C00T	118,9 (4)	C3—S1—O00M	136,2 (8)
C00P—C00X—H00X	120,6	C3—S1—C0AA	101,6 (8)
C00T—C00X—H00X	120,6	S0AA—C0AA—S1	22,7 (3)

## Continuação da tabela C6

N00F—C00Y—C012	110,1 (4)	S1—C3—S0AA	13,4 (5)
Cu01—O007—C00N—O006	-172,3 (4)	N00L—C01C—C01K—C01N	0,9 (10)
Cu01—O007—C00N—C00S	8,9 (5)	N00L—C01G—C01L—C01N	-1,1 (10)
Cu01—O009—C00S—N00I	177,2 (4)	O00M—S0AA—S1—C0AA	111,6 (6)
Cu01—O009—C00S—C00N	-4,9 (5)	O00M—S0AA—S1—C3	-169 (2)
Cu01—N00H—C00W—O00E	-172,9 (4)	O00M—S0AA—C0AA—S1	-68,0 (8)
Cu01—N00H—C00W—C019	6,4 (5)	O00M—S1—C0AA—S0AA	75,2 (8)
Cu01—N00H—C014—O00D	173,6 (4)	O00M—S1—C3—S0AA	-164 (3)
Cu01—N00H—C014—C01C	-4,6 (5)	N00O—Cu03—N00F—C00Y	-179,3 (4)
Cu01—N00L—C01C—C014	3,4 (5)	N00O—Cu03—N00F—C011	5,3 (4)
Cu01—N00L—C01C—C01K	-175,6 (5)	N00O—C018—C01E—C015	-0,7 (8)
Cu01—N00L—C01G—C01L	175,1 (5)	C00R—N00K—C00T—C00X	-13,1 (8)
Cu01—N00U—C019—C00W	-3,6 (5)	C00R—N00K—C00T—C013	171,8 (4)
Cu01—N00U—C019—C01B	176,6 (4)	C00S—N00I—C013—C00T	169,2 (4)
Cu01—N00U—C01H—C01F	-175,1 (5)	C00S—N00I—C013—C00V	-8,5 (7)
Cu02—O006—C00N—O007	-176,6 (4)	C00T—N00K—C00R—O00B	-4,6 (8)
Cu02—O006—C00N—C00S	2,2 (5)	C00T—N00K—C00R—C00Q	175,1 (4)
Cu02—O008—C00Q—O00A	-176,7 (4)	N00U—C019—C01B—C01D	-1,4 (8)
Cu02—O008—C00Q—C00R	4,3 (5)	C00W—N00H—C014—O00D	-2,8 (8)
Cu02—N00I—C00S—O009	179,2 (4)	C00W—N00H—C014—C01C	179,1 (4)
Cu02—N00I—C00S—C00N	1,2 (5)	C00W—C019—C01B—C01D	178,8 (5)
Cu02—N00I—C013—C00T	-0,2 (5)	C00X—C00P—C010—C104	-179,1 (3)
Cu02—N00I—C013—C00V	-177,9 (4)	C00X—C00P—C010—C00V	0,7 (7)
Cu02—N00K—C00R—O00B	166,8 (4)	C00X—C00T—C013—N00I	-175,5 (4)
Cu02—N00K—C00R—C00Q	-13,5 (5)	C00X—C00T—C013—C00V	2,4 (6)
Cu02—N00K—C00T—C00X	175,5 (3)	C00Y—N00F—C011—O00J	-0,7 (9)
Cu02—N00K—C00T—C013	0,4 (5)	C00Y—N00F—C011—C018	179,3 (5)
Cu02—O00M—S0AA—S1	164,7 (11)	C00Y—C012—C016—C01J	-176,2 (6)
Cu02—O00M—S0AA—C0AA	-111,8 (6)	O00Z—C00Y—C012—N00G	179,1 (6)
Cu02—O00M—S0AA—C3	159,4 (5)	O00Z—C00Y—C012—C016	-2,0 (9)

## Continuação da tabela C6

Cu02—O00M—S0AA—C2	78,7 (11)	C010—C00P—C00X—C00T	-0,9 (7)
Cu02—O00M—S1—S0AA	-21,4 (14)	C010—C00V—C013—N00I	175,0 (4)
Cu02—O00M—S1—C0AA	-83,7 (9)	C010—C00V—C013—C00T	-2,6 (7)
Cu02—O00M—S1—C3	147,9 (11)	C011—N00F—C00Y—O00Z	6,2 (10)
Cu03—O00A—C00Q—O008	170,5 (4)	C011—N00F—C00Y—C012	-172,3 (5)
Cu03—O00A—C00Q—C00R	-10,4 (4)	C011—C018—C01E—C015	179,2 (5)
Cu03—O00B—C00R—N00K	-178,1 (4)	C012—N00G—C01I—C01M	1,0 (10)
Cu03—O00B—C00R—C00Q	2,2 (5)	C012—C016—C01J—C01M	0,0 (10)
Cu03—N00F—C00Y—O00Z	-168,8 (6)	C013—N00I—C00S—O009	10,1 (8)
Cu03—N00F—C00Y—C012	12,7 (6)	C013—N00I—C00S—C00N	-167,9 (4)
Cu03—N00F—C011—O00J	174,4 (5)	C013—C00T—C00X—C00P	-0,6 (6)
Cu03—N00F—C011—C018	-5,7 (6)	C013—C00V—C010—C104	-179,1 (3)
Cu03—N00G—C012—C00Y	-8,1 (6)	C013—C00V—C010—C00P	1,1 (7)
Cu03—N00G—C012—C016	173,0 (4)	C014—N00H—C00W—O00E	3,5 (8)
Cu03—N00G—C01I—C01M	-174,2 (6)	C014—N00H—C00W—C019	-177,2 (4)
Cu03—N00O—C018—C011	1,4 (5)	C014—C01C—C01K—C01N	-178,1 (6)
Cu03—N00O—C018—C01E	-178,6 (4)	C015—C017—C01A—N00O	1,5 (8)
Cu03—N00O—C01A—C017	178,1 (4)	C016—C01J—C01M—C01I	-2,0 (12)
C105—C00P—C00X—C00T	178,9 (3)	C017—C015—C01E—C018	1,2 (8)
C105—C00P—C010—C104	1,1 (6)	C018—N00O—C01A—C017	-1,1 (8)
C105—C00P—C010—C00V	-179,1 (3)	C019—N00U—C01H—C01F	0,5 (9)
O006—C00N—C00S—O009	179,4 (4)	C019—C01B—C01D—C01F	1,7 (10)
O006—C00N—C00S—N00I	-2,3 (6)	C01A—N00O—C018—C011	-179,3 (4)
O007—C00N—C00S—O009	-1,7 (6)	C01A—N00O—C018—C01E	0,6 (7)
O007—C00N—C00S—N00I	176,6 (4)	C01B—C01D—C01F—C01H	-0,9 (11)
O008—C00Q—C00R—O00B	-174,1 (4)	C01C—N00L—C01G—C01L	-0,2 (8)
O008—C00Q—C00R—N00K	6,2 (6)	C01C—C01K—C01N—C01L	-2,2 (11)
O00A—Cu03—N00F—C00Y	76,2 (4)	C01D—C01F—C01H—N00U	-0,2 (10)
O00A—Cu03—N00F—C011	-99,1 (4)	C01E—C015—C017—C01A	-1,6 (8)
O00A—C00Q—C00R—O00B	6,7 (6)	C01G—N00L—C01C—C014	179,3 (5)

---

 Continuação da tabela C6

O00A—C00Q—C00R—N00K	-173,0 (4)	C01G—N00L—C01C—C01K	0,3 (8)
O00D—C014—C01C—N00L	-177,8 (4)	C01G—C01L—C01N—C01K	2,3 (12)
O00D—C014—C01C—C01K	1,3 (8)	C01H—N00U—C019—C00W	-179,9 (5)
O00E—C00W—C019—N00U	177,8 (5)	C01H—N00U—C019—C01B	0,3 (8)
O00E—C00W—C019—C01B	-2,4 (8)	C01I—N00G—C012—C00Y	175,9 (5)
N00F—C00Y—C012—N00G	-2,3 (7)	C01I—N00G—C012—C016	-3,1 (8)
N00F—C00Y—C012—C016	176,6 (5)	S0AA—O00M—S1—C0AA	-62,3 (10)
N00F—C011—C018—N00O	2,6 (6)	S0AA—O00M—S1—C3	169 (2)
N00F—C011—C018—C01E	-177,4 (5)	S1—O00M—S0AA—C0AA	83,5 (10)
N00G—Cu03—N00F—C00Y	-13,9 (4)	S1—O00M—S0AA—C3	-5,3 (10)
N00G—Cu03—N00F—C011	170,8 (4)	S1—O00M—S0AA—C2	-86,0 (18)
N00G—C012—C016—C01J	2,6 (9)	C0AA—S0AA—S1—O00M	-111,6 (6)
N00G—C01I—C01M—C01J	1,6 (12)	C0AA—S0AA—S1—C3	80 (2)
N00H—C00W—C019—N00U	-1,6 (6)	C0AA—S1—C3—S0AA	66 (2)
N00H—C00W—C019—C01B	178,2 (5)	C3—S0AA—S1—O00M	169 (2)
N00H—C014—C01C—N00L	0,6 (6)	C3—S0AA—S1—C0AA	-80 (2)
N00H—C014—C01C—C01K	179,6 (5)	C3—S0AA—C0AA—S1	27,5 (10)
O00J—C011—C018—N00O	-177,5 (5)	C3—S1—C0AA—S0AA	-138,4 (15)
O00J—C011—C018—C01E	2,6 (8)	C2—S0AA—S1—O00M	124,8 (8)
N00K—C00T—C00X—C00P	-175,3 (4)	C2—S0AA—S1—C0AA	-123,6 (9)
N00K—C00T—C013—N00I	-0,2 (5)	C2—S0AA—S1—C3	-44 (2)
N00K—C00T—C013—C00V	177,7 (4)	C2—S0AA—C0AA—S1	101,8 (16)

---



## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes.** Editora Blucher, 2007.