

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

Wallace Doti do Pim

**Complexos Dinucleares de Cu(II)
Multifuncionais: Síntese, Estruturas Cristalinas,
Propriedades Magnéticas e Catalíticas**

**Belo Horizonte
2013**

UFMG / ICEx. DQ. 952^a

D. 526^a

Walace Doti do Pim

**Complexos Dinucleares de Cu(II)
Multifuncionais: Síntese, Estruturas
Cristalinas, Propriedades Magnéticas e
Catalíticas**

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

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

2013

P644c Pim, Wallace Doti do
2013 Complexos dinucleares de Cu(II) multifuncionais :
D síntese, estruturas cristalinas, propriedades
magnéticas e catalíticas / Wallace Doti do Pim. 2013.
xvii, 128 f. : il.

Orientador: Humberto Osório Stumpf.

Coorientadora: Cynthia Lopes Martins Pereira.

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Cobre -
Propriedades magnéticas - Teses 3. Catálise - Teses



**"Complexos Dinucleares de Cu(II) Multifuncionais: Síntese, Estruturas
Cristalinas, Propriedades Magnéticas e Catalíticas"**

Walace Doti do Pim

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador
UFMG

Profa. Cynthia Lopes Martins Pereira - Coorientadora
UFMG

Profa. Maria Helena de Araujo
UFMG

Profa. Cynthia Peres Demicheli
UFMG

Belo Horizonte, 04 de março de 2013.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por me dar força e sabedoria para trilhar os caminhos corretos.

Ao professor Humberto, agradeço por ter me acolhido no grupo do LQMMol desde o terceiro período da minha graduação e por sempre confiar em mim e no meu trabalho, investindo esforços para o meu crescimento profissional. Sou muito grato!!

À professora Cynthia Lopes agradeço não só pela coorientação, mas também pela amizade e ensinamentos, os quais levarei para toda a vida. Pelas seções de psicologia e por todo o apoio.

Agradeço também aos colegas do laboratório 129 que fizeram do ambiente de trabalho um lugar prazeroso. Tati, pelos ensinamentos não só de química, mas da vida também, ao Wdeson e à Natália por todas as “quebras de galhos” quando eu estava em apuros, à Tamyris pela amizade fraterna e por seus conselhos sempre confortantes me ensinando a planejar minhas “um milhão” de coisas a fazer. À Ingrid, pela amizade tão prazerosa e pelas brincadeiras que deixam o dia mais feliz. À Érica, minha grande ajudante e amiga, um exemplo de aluna no laboratório, esforçada e competente. Ao Matheus pela amizade divertida e bem humorada e pela imensa ajuda na revisão de textos. Ao Gustavo Sáfar pelo exemplo de boa vontade e pelos trabalhos em colaboração. À Vandita pelo carinho tão grande e que é recíproco. Ao Marcos pela ajuda com as medidas de difração de raios X e com a resolução de estruturas cristalinas. À Dani pelas boas prosas, pelos momentos agradáveis e pelas guloseimas, que nos deixaram muito felizes em grupo na hora do café. Agradeço ao Willian pela imensa ajuda em todos os momentos de desespero com os problemas técnicos, pela ajuda com as medidas de difração de raios X e resolução de algumas estruturas cristalinas. Agradeço à Isabella (minha nova companheira de trabalho) pela dedicação e companhia noturna no laboratório.

Ao pessoal do GRUTAM, que sempre me deram um suporte quando precisei. Ao professor Rochel, por todas as ideias e trabalhos em colaboração, mas especialmente por ter dado um

encaminhamento novo e desafiador para este trabalho. Ao Ivo pela amizade e pela imensa ajuda com os testes de oxidação e com alguns equipamentos que foram de suma importância para a realização deste trabalho. À Ana Paula pela ajuda com os ângulos de contato.

Agradeço especialmente ao Professor João Cura, da Escola de Belas Artes da UFMG por ter aceitado o desafio de estudar os complexos em solução por voltametria cíclica. Conseguimos!!

Ao professor Wallace Nunes da UFF e ao professor Emerson Pedroso do CEFET-MG, que me ajudaram muito com as medidas magnéticas e ajustes de curvas de magnetismo.

Agradeço ao professor Patterson do CEFET-MG, por me ajudar na obtenção dos espectros de massas nos finais de semana. Obrigado por ceder um pouco do seu precioso tempo!

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG (LabCri). Especialmente ao professor Carlos Pinheiro pela supervisão durante as medidas de difração e durante todo o processo de refinamento das estruturas cristalinas. Ao Alexandre agradeço pelos padrões de difração de raio X de policristais e por sempre estar pronto para ajudar nos momentos de urgência.

Agradeço a todos os amigos do departamento de química, os quais não citarei para não me esquecer de ninguém, já que são muitos. Cada um de vocês foi muito importante!

Agradeço ao pessoal da secretaria de pós-graduação, Paulete, Kátia, Lillian e Tatiane sempre prontas a ajudar.

Claro que não posso deixar de registrar aqui os meus agradecimentos aos meus pais, irmãos e demais familiares por todo apoio e ajuda nos momentos difíceis. Aos meus companheiros Slot, Rodolfo e Bolinha, que já fazem parte da família.

À Fernanda, meu amor, que tem se mostrado grande companheira em todos os momentos bons e ruins. Obrigado por me tornar cada dia mais focado e certo das minhas escolhas.

Agradeço também ao suporte financeiro da CAPES, CNPq e FAPEMIG

Resumo

Neste trabalho foram descritas a síntese e a caracterização do pré-ligante inédito e flexível, *N,N'*-2,2'-etilenodifenilenobis(oxamato) ($\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$). Este pré-ligante foi utilizado na síntese de dois compostos de coordenação dinucleares de Cu^{II} : $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{anti}})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (**1**) e $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2]$ (**2**), sendo ambos inéditos e tendo suas estruturas cristalinas elucidadas por difração de raios X. A análise das propriedades magnéticas destes compostos mostrou que há um fraco acoplamento ferromagnético entre os íons Cu^{II} em **1** ($J = +2,93 \text{ cm}^{-1}$), enquanto em **2** os íons Cu^{II} se encontram praticamente isolados devido à conformação estrutural ($J \sim 0 \text{ cm}^{-1}$). Estudos em solução mostraram que há uma interconversão reversível entre as estruturas **1** e **2** por meio da mudança de pH do meio, em que **1** é obtido em meio ácido enquanto **2** em meio básico. Os espectros de ESI(-)-MS sugerem a existência dos compostos na forma dinuclear em solução, bem como os estudos de voltametria cíclica, que indicam que o complexo **1** se mantém provavelmente na forma dinuclear, e pode sofrer oxirredução segundo o par $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{III}}$. Além disto, o composto **1** apresentou propriedades tensoativas na formação de emulsão água-óleo, sendo também um ativador de peróxido de hidrogênio para reações Fenton de Cobre. Essas propriedades foram estudadas nos testes de oxidação de uma molécula modelo (quinolina) em fase orgânica. Também foram obtidos dois co-cristais do complexo metálico **2** com etilenodianilina (EDA), resultando em diferentes arranjos de polímeros supramoleculares: $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{Me}_2\text{CO}) \cdot \text{EDA}$ (**3**) (linear) e $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{EDA}$ (**4**) (zigue-zague). Nessas estruturas, as redes de ligações de hidrogênio são as responsáveis pelos arranjos supramoleculares evidenciados nas estruturas cristalinas.

Palavras-chave: Cobre(II), Ligante Oxamato Flexível, Química Supramolecular, Magnetismo Molecular, Difração de Raios X, Cocrystalização.

Abstract

In this work, it has been described the synthesis and characterization of the novel and flexible proligand, *N,N'*-2,2'-ethylenediphenylenebis(oxamate) ($\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$). This proligand has been used in the synthesis of two novel dinuclear Cu^{II} coordination compounds: $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{anti}})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (**1**) and $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2]$ (**2**), being both unpublished and having their crystal structures elucidated by X-ray diffraction. The analysis of their magnetic properties showed that compound **1** presents a weak ferromagnetic coupling between the Cu^{II} ions ($J = +2,93 \text{ cm}^{-1}$), while in **2** the Cu^{II} ions are practically isolated due to the structural conformation ($J \sim 0 \text{ cm}^{-1}$). Studies performed in solution showed that a reversible interconversion between the structures **1** and **2** takes place by changing the pH of the medium, where **1** is obtained in acid media while **2** in basic media. ESI(-)-MS spectra suggest the existence of the compounds in the dinuclear form in solution, as well as the cyclic voltammetry studies, indicating that complex **1** probably keeps its dinuclear form, and can suffer oxi-redox according to the $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{III}}$ pair. Furthermore, compound **1** presented surfactant properties in the formation of water-oil emulsion, being also a hydrogen peroxide activator for Copper Fenton reactions. These properties were studied in oxidation tests of a molecule type (quinoline) in organic phase. Two cocrystals of complex **2** with ethylenedianiline (EDA) were also obtained, resulting in different supramolecular polymers arrays: $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{Me}_2\text{CO}) \cdot \text{EDA}$ (**3**) (linear) and $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{EDA}$ (**4**) (zig-zag). In these two structures, hydrogen bond networks are responsible for the supramolecular arrays evidenced in the crystal structures.

Keywords: Copper(II), Flexible Oxamate Ligand, Supramolecular Chemistry, Molecular Magnetism, X-Ray Diffraction, Cocrystallization.

Lista de abreviaturas

λ	Comprimento de onda
ν	Estiramento
δ	Deformação
β	Magnéton de Bohr
θ	Constante de Curie-Weiss
C	Constante de Curie
χ_M	Suscetibilidade magnética molar
Cap.	Capítulo
cf.	Confira
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido Deuterado
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise térmica diferencial)
DTG	Derivada da curva TG
Eq.	Equação
ESC	Eletrodo Saturado de Calomelano
ESI-MS	Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray
Et	Radical etila, -CH ₂ CH ₃
EtOH	Etanol
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (detector de ionização de chama)
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)
g	Fator de Landé
GRUTAM	Grupo de Tecnologias Ambientais
H	Campo magnético
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento magnético
k _B	Constante de Boltzmann
L	etilenodifenilenobis(oxamato)
LabCri	Laboratório de Cristalografia
LBT	Laboratório de Baixas Temperaturas
LQMMol	Laboratório de Química de Materiais Moleculares
M	Magnetização
MM	Massa molar
Ms	Magnetização de saturação
opba	<i>orto</i> -fenilenobis(oxamato)
PA	Para Análise
pba	1,3-propilenobis(oxamato)

pbaOH	2-hidroxi-1,3-propilenobis(oxamato)
pH	Potencial hidrogeniônico
QDC	Química Dinâmica Constitucional
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Spin
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
T _C	Temperatura de Curie (transição ferromagnética)
TG	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano
T _N	Temperatura de Néel (transição antiferromagnética)
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFF	Universidade Federal Fluminense
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
Z	Número de unidades assimétricas por célula unitária

Lista de Figuras

Figura I.1 – Gaiola de Fujita auto-montada por ligações coordenadas utilizada na catálise supramolecular de reações de Diels-Alder ^[2]	5
Figura I.2 – A Química Dinâmica Constitucional (QDC) abrange tanto a química dinâmica molecular quanto a supramolecular, envolvendo a dinâmica de ligações covalentes e não-covalentes, respectivamente.....	7
Figura I.3 – Processos de dinâmica constitucional em iminas.	7
Figura I.4 – Estrutura cristalina das cadeias ferrimagnéticas MnCu(opba)(H ₂ O) ₂ ·DMSO linear (no alto) e MnCu(opba)(DMSO) ₃ zigue-zague (embaixo). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.	9
Figura I.5 – Estrutura cristalina de MnCu(pba)(H ₂ O) ₃ ·2H ₂ O ^[44] . As distâncias mais curtas estão representadas pelas linhas tracejadas.	10
Figura I.6 – Estrutura cristalina de MnCu(pbaOH)(H ₂ O) ₃ ^[45] . As distâncias mais curtas estão representadas pelas linhas tracejadas.	11
Figura II.1 – Esquema de um experimento de evaporação lenta.....	17
Figura II.2 – Comportamentos possíveis da curva de χ_{MT} versus T.....	25
Figura III.1 – Alguns modos de coordenação dos ligantes contendo oxamato ao átomo de Cu(II) em geometria quadrática plana. R representa um grupo aromático ou alifático.	29
Figura III.2 – Representação do pré-ligante Et ₂ H ₂ L na sua forma (a) <i>anti</i> (Et ₂ H ₂ L ^{<i>anti</i>}) e (b) <i>sin</i> (Et ₂ H ₂ L ^{<i>sin</i>}).....	30
Figura III.3 – Esquema de síntese do pré-ligante Et ₂ H ₂ L.	31
Figura III.4 – Espectro na região do infravermelho para Et ₂ H ₂ L obtido em pastilha de KBr.	32

Figura III.5 – Espectro Raman de Et ₂ H ₂ L obtido utilizando-se o comprimento de onda igual a 785 nm.....	33
Figura III.6 – Espectro de RMN de ¹ H de Et ₂ H ₂ L obtido em DMSO-d ₆ na frequência de 200 MHz.....	34
Figura III.7 – Espectro de RMN de ¹³ C de Et ₂ H ₂ L obtido em DMSO-d ₆ na frequência de 200 MHz	36
Figura III.8 – Representação estrutural de 1 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. ● Oxigênio, ● Nitrogênio e ● Carbono.	38
Figura III.9 – Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e simulado para Et ₂ H ₂ L.....	39
Figura III.10 – Empacotamento cristalino de 1 visto ao longo do eixo <i>a</i>	40
Figura IV.1 – Esquema de síntese do composto [Cu ₂ (H ₂ L ^{anti}) ₂ (EtOH) ₂]•2EtOH. No esquema, S representa as moléculas de etanol, e os solventes de cristalização não estão mostrados para melhor visualização.	44
Figura IV.2 – Esquema de síntese do composto [Bu ₄ N] ₄ [Cu ₂ (L ^{sin}) ₂]. As moléculas de água de cristalização não estão mostradas para melhor visualização.....	45
Figura IV.3 – Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho do pré-ligante Et ₂ H ₂ L e de 1 utilizando-se pastilhas de KBr. Em detalhe à direita está mostrada a região em que ocorre o deslocamento das bandas relativas ao estiramento de carbonilas após a coordenação destas ao íon Cu ^{II}	48
Figura IV.4 – Comparação dos espectros Raman do pré-ligante Et ₂ H ₂ L e de 1	49
Figura IV.5 – Curvas TG (em preto contínuo), DTG (em vermelho pontilhado) e DTA (em azul tracejado) do composto 1 realizadas em atmosfera de ar.....	50
Figura IV.6 – Representação da estrutura cristalina de 1 utilizando o programa Mercury®. Os átomos de hidrogênio e os solventes de cristalização foram omitidos para melhor visualização da estrutura.....	51
Figura IV.7 – Melhor visualização das ligações de hidrogênio formadas em 1 (traçadas em azul) . Os átomos de hidrogênio e os solventes de cristalização foram omitidos para melhor visualização.....	53

Figura IV.8 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para 1 ; $H = 10$ kOe ($T \geq 50$ K) and 100 Oe ($T < 50$ K). As esferas vazadas representam os dados experimentais, enquanto a linha sólida representa o ajuste teórico.	54
Figura IV.9 – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 3K para o composto 1	56
Figura IV.10 – Comparação dos espectros na região do infravermelho para o pré-ligante Et ₂ H ₂ L e 2 . Em detalhe à direita está mostrada a região em que ocorre o deslocamento das bandas relativas ao estiramento de carbonilas dos carboxilatos após a coordenação do ligante ao íon Cu ^{II}	57
Figura IV.11 – Curvas TG (em preto contínuo), DTG (em vermelho pontilhado) e DTA (em azul tracejado) do composto 2 realizadas em atmosfera de ar.....	58
Figura IV.12 – Representação da estrutura cristalina de 2 . Os átomos de hidrogênio, os contraíons e as moléculas de água de cristalização foram omitidos para melhor visualização.....	60
Figura IV.13 – Visualização de uma unidade do ânion de 2 mostrando os contraíons tetrabutylamônio que o rodeiam. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de água de cristalização foram omitidos para melhor visualização.....	61
Figura IV.14 – Visualização do empacotamento cristalino de 2 visto ao longo do eixo a. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.	62
Figura IV.15 – Visualização do empacotamento cristalino de 2 visto ao longo do eixo b. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.	62
Figura IV.16 – Visualização do empacotamento cristalino de 2 visto ao longo do eixo c. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.	63
Figura IV.17 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para 2 ; $H = 10$ kOe ($T \geq 50$ K) and 100 Oe ($T < 50$ K). As esferas vazadas representam os dados experimentais. A curva em vermelho representa o ajuste dos dados de 100 a 2 K enquanto a curva em preto representa o ajuste dos dados de 300 a 2 K.....	65
Figura IV.18 – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 3 K para o composto 2	66

Figura IV.19 – Esquema mostrando a interconversão dos compostos 1 e 2 em solução aquosa. A parte curva representa os anéis aromáticos, enquanto os círculos cinza representam os íons Cu^{II}	67
Figura IV.20 – Voltamograma cíclico do complexo 1 em água (pH = 3).....	68
Figura IV.21 – Voltamograma cíclico do complexo 2 em água (pH = 11).....	69
Figura IV.22 – Voltamograma cíclico do complexo 2 em acetonitrila.	70
Figura IV.23 – Espectros eletrônicos em diferentes valores de pH para o sistema.....	71
Figura IV.24 – Esquema representando as absorvâncias dos picos das bandas dos espectros eletrônicos nos pHs 5 e 9 e a estabilidade dos complexos em solução aquosa mesmo depois de trinta ciclos de deslocamento de equilíbrio utilizando-se ácido e base fortes diluídos. Nos detalhes são mostradas as fotos do sistema em pHs 5 e 9, bem com os espectros UV-Vis da solução em pH = 9 no primeiro e no trigésimo ciclo.72	72
Figura IV.25 – ESI(-)-MS dos possíveis compostos presentes nos diferentes equilíbrios a partir do ajuste de pH (valores de 3, 5 e 10) de uma solução aquosa partindo-se do composto 2	73
Figura IV.26 – Medida do ângulo de contato de uma gota de água com uma pastilha do composto 1	75
Figura IV.27 – Visualização da formação de emulsões água-gasolina (a) e água-óleo de soja utilizando o composto 1 como surfactante. Nas fotos são mostrados os sistemas emulsionados e não emulsionados.	75
Figura IV.28 – Esquema do procedimento utilizado para determinar a quebra e formação de emulsão utilizando um espectrômetro UV-Visível.	76
Figura IV.29 – 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.	77
Figura IV.30 – Imagens de microscopia ótica (aumento de 100X) para os estados (a) emulsionado e (b) desmulsionado.	78
Figura IV.31 – Oxidação de quinolina em solução de ciclohexano (5 mL de solução 500 ppm) e remoção da fase orgânica na presença de H_2O_2 (500 μL de solução 30% v/v)	

em água partindo-se do complexo 2 (5 mL de solução 0,01 mol L ⁻¹) em diferentes pHs. Este monitoramento foi realizado utilizando-se cromatografia a gás.....	80
Figura IV.32 – Monitoramento do desaparecimento de quinolina da fase orgânica utilizando-se cromatografia a gás.	82
Figura IV.33 – Espectros eletrônicos da fase aquosa antes, durante e depois da ativação de H ₂ O ₂ pelo complexo 1	83
Figura V.1 – Comparação dos espectros na região do infravermelho de 2 e 3	90
Figura V.2 – Comparação dos espectros na região do infravermelho de 2 e 4	91
Figura V.3 – Visualização de uma unidade do metalaciclofano mostrando os contraíons tetrabutílamônio (em azul) e as aminas EDA (em laranja) que os rodeiam na estrutura de (a) 3 e (b) 4 . Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvente de cristalização foram omitidos para melhor visualização.	93
Figura V.4 – Visualização da estrutura do metalaciclofano 2 mostrando esquematicamente as distâncias entre os dois íons Cu ^{II} (a) e entre os grupos CH ₂ -CH ₂ (b). Os cátions Bu ₄ N ⁺ e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	94
Figura V.5 – Visualização das ligações de hidrogênio formadas em 3 (traçadas em azul) ao longo do eixo <i>b</i> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	94
Figura V.6 – Visualização das ligações de hidrogênio formadas em 4 (traçadas em azul e laranja). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.	95
Figura V.7 – Distâncias relativas <i>d</i> ₁ e <i>d</i> ₂ para 2 , 3 e 4 . Não se pode fazer interpolações neste gráfico, já que os pontos só foram ligados para melhor visualização da tendência.	96
Figura V.8 – Comparação dos parâmetros de rede dos compostos 2 , 3 e 4 . Não se pode fazer interpolações neste gráfico, já que os pontos só foram ligados para melhor visualização da tendência.	97

Figura A.1 – Estrutura do pré-ligante Et₂H₂L com os elipsóides de probabilidade (50%) representados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. . 104

Figura B.1 – Estrutura do composto **1** com os elipsóides de probabilidade (50%) representados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. . 106

Figura B.2 – Comparação entre os padrões de difração de raios X de pó experimental e calculado para o composto **1**. A medida experimental foi realizada a temperatura do ambiente. 113

Figura B.3 – Estrutura do composto **2** com os elipsóides de probabilidade (50%) representados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. . 114

Figura B.4 – Comparação entre os padrões de difração de raios X de pó experimental e calculado para o composto **2**. A medida experimental foi realizada a temperatura do ambiente. 121

Figura B.5 – Estruturas propostas para os complexos em solução aquosa nos experimentos de ESI(-)-MS. 122

Figura B.6 – Estruturas propostas para a maioria dos compostos detectados em solução provenientes da termodecomposição do ligante **L** em pH 3, 5 e 10. Os anions com *m/z* 371, 299 e 255 foram observados apenas em meio básico. 123

Figura C.1 – Curvas TG (—), DTA (–) de **3** obtidas em atmosfera de ar..... 124

Figura C.2 – Ligações de hidrogênio responsáveis pelo arranjo supramolecular em **3**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. 125

Figura C.3 – Curvas TG (—), DTA (–) de **4** obtidas em atmosfera de ar..... 126

Figura C.4 – Ligações de hidrogênio responsáveis pelo arranjo supramolecular em **4**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. 127

Lista de Tabelas

Tabela III.1 – Atribuição das principais bandas de Et ₂ H ₂ L no IV	33
Tabela III.2 – Atribuição das bandas de Et ₂ H ₂ L no Raman	34
Tabela III.3 – Deslocamentos químicos de Et ₂ H ₂ L no espectro de RMN de ¹ H.....	35
Tabela III.4 – Deslocamentos químicos de Et ₂ H ₂ L no espectro de RMN de ¹³ C	37
Tabela III.5 – Dados cristalográficos e condições de refinamento de Et ₂ H ₂ L	38
Tabela IV.1 – Análise Elementar de 1	47
Tabela IV.2 – Alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de 1	52
Tabela IV.3 – Análise elementar de 2	56
Tabela IV.4 – Alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de 2	61
Tabela V.1 – Principais informações cristalográficas dos compostos 3 e 4	92
Tabela V.2 – Distâncias d ₁ e d ₂ e distâncias relativas a 2 para os compostos 2 , 3 e 4	96
Tabela A.1 – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para Et ₂ H ₂ L.....	104
Tabela B.1 – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para 1	106
Tabela B.2 – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para 2	114

Glossário

Antiferromagnetismo: alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos dos spins ($\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$) de um material abaixo de certa temperatura crítica, denominada Temperatura de Néel.

Diamagnetismo: é o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema. É caracterizado por susceptibilidade magnética negativa e da ordem de grandeza de 10^{-5} emu. Este fenômeno ocorre em qualquer átomo, mas como ele é muito fraco, só aparece quando no material não há dipolos magnéticos permanentes que produzam efeitos mais pronunciados.

Ferrimagnetismo: é um caso particular do antiferromagnetismo onde os momentos magnéticos das duas sub-redes possuem valores de spin diferentes ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$), resultando em um saldo semelhante ao ferromagnetismo.

Ferromagnetismo: em um ferromagneto, os momentos magnéticos tendem a alinhar-se paralelamente ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$) abaixo de uma certa temperatura crítica, denominada Temperatura de Curie

Paramagnetismo: é o fenômeno que ocorre em materiais que têm momentos atômicos permanentes, porém isolados uns dos outros. Na ausência de campo magnético externo, os materiais paramagnéticos têm magnetização nula. A aplicação de um campo externo produz uma pequena magnetização na direção do campo. Por esta razão, os materiais paramagnéticos têm suscetibilidade positiva, com ordem de grandeza na faixa de aproximadamente 10^{-5} a 10^{-3} emu.

Suscetibilidade magnética (χ): é a medida da resposta do material quando exposto a um campo magnético aplicado (H), sendo definida como: $\partial M/\partial H = \chi$, onde M = magnetização induzida.

Temperatura de Curie (T_C): temperatura na qual um material magnetizado passa de uma fase paramagnética para ferromagnética.

Temperatura de Néel (T_N): temperatura na qual um material magnetizado passa de uma fase paramagnética para antiferromagnética.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Lista de abreviaturas	v
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	xiii
Glossário	xiv
Sumário.....	xvi
Capítulo I.....	1
Introdução	1
Objetivos.....	11
Referências Bibliográficas	12
Capítulo II.....	15
Técnicas Experimentais	15
II.1 – Técnica de Cristalização.....	16
II.2 – Reagentes e Metodologias	17
II.3 – Técnicas de caracterização	19
II.4 – Referências Bibliográficas	26
Capítulo III.....	27
Síntese do pré-ligante Et ₂ H ₂ L.....	27
III.1 – Introdução.....	28
III.2 – Parte Experimental	31
III.3 – Resultados e Discussão	32
III.4 – Conclusões	40
III.5 – Referências Bibliográficas	41
Capítulo IV	42

Sistemas dinucleares contendo o ligante L e Cu ^{II}	42
IV.1 – Introdução	43
IV.2 – Parte Experimental	44
IV.3 – Resultados e discussão	46
IV.4 – Estudos em Solução dos compostos 1 e 2	66
IV.5 – Aplicação do sistema de quebra e formação de emulsão reversível na oxidação de uma molécula modelo	78
IV.6 – Conclusões.....	83
IV.7 – Referências Bibliográficas.....	84
Capítulo V	86
Sistemas supramoleculares contendo [Bu ₄ N] ₄ [Cu ₂ (L ^{sin}) ₂] e etilenodianilina	86
V.1 – Introdução	87
V.2 – Parte Experimental.....	88
V.2.1 – Síntese do composto [Bu ₄ N] ₄ [Cu ₂ (L ^{sin}) ₂]•4H ₂ O•2(Me ₂ CO)•EDA (composto 3)	88
V.2.2 – Síntese do composto [Bu ₄ N] ₄ [Cu ₂ (L ^{sin}) ₂]•5H ₂ O•1,5EDA (composto 4)	88
V.3 – Resultados e discussão	89
V.4 – Conclusões.....	98
V.5 – Referências Bibliográficas.....	98
Conclusão Final e Perspectivas	100
Conclusões Finais	101
Perspectivas	102
Anexos	103
ANEXO A.1 – Dados cristalográficos do pré-ligante Et ₂ H ₂ L.....	104
ANEXO B.1 – Dados cristalográficos do composto [Cu ₂ (H ₂ L ^{anti}) ₂ (EtOH) ₂]•2EtOH (composto 1).....	106
ANEXO B.2 – Padrão de difração de raios X de pó de 1 simulado e experimental.	113
ANEXO B.3 – Dados cristalográficos do composto [Bu ₄ N] ₄ [Cu ₂ (L ^{sin}) ₂] (composto 2)	114
ANEXO B.4 – Padrão de difração de raios X de pó de 2 simulado e experimental.	121

ANEXO B.5 – Proposta de estruturas para os principais picos observados nos espectros ESI(-)-MS	122
ANEXO C.1 – Análise termogravimétrica do composto $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{Me}_2\text{CO}) \cdot \text{EDA}$ (composto 3).....	124
ANEXO C.2 – Análise das ligações de hidrogênio no composto $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{Me}_2\text{CO}) \cdot \text{EDA}$ (composto 3).....	125
ANEXO C.3 – Análise termogravimétrica do composto $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{EDA}$ (composto 4)	126
ANEXO C.4 – Análise das ligações de hidrogênio no composto $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{EDA}$ (composto 4)	127
ANEXO C.5 – Resumos publicados em anais de eventos	128

Capítulo I

Introdução

A química molecular tem, ao longo de dois séculos, desenvolvido uma ampla gama de procedimentos muito poderosos para criação de moléculas cada vez mais sofisticadas além de materiais a partir de átomos ligados covalentemente. Além da química molecular, a Química Supramolecular visa à construção de sistemas funcionais com elevados níveis de complexidade, que são arquitetados por forças intermoleculares. Numerosos receptores moleculares, capazes de se ligarem seletivamente a substratos específicos por meio de interações não-covalentes, têm sido desenvolvidos através da exploração desta vasta área da Química. Eles executam o “reconhecimento molecular”, que se baseia na “informação molecular” armazenada nas espécies interagentes. Quando adequadamente funcionalizados, os receptores podem realizar, por exemplo, uma “Catálise Supramolecular”, em que se mimetiza as enzimas a fim de entender quais as interações ocorrem entre ela e o substrato além dos fatores que as governam (entálpicos e entrópicos)^[1-6].

O controle fornecido pelo processo de reconhecimento permite o desenvolvimento de “dispositivos moleculares” e “supramoleculares funcionais”. Esses sistemas são estruturalmente organizados e funcionalmente integrados, construídos a partir de componentes moleculares adequados para executarem uma determinada ação (fotoativa, eletroativa, ativada por mudança de pH, etc). Além disso, tais sistemas são dotados de características estruturais necessárias para a montagem de uma arquitetura supramolecular organizada. Assim, surgiram as áreas de fotônica, eletrônica e iônica supramoleculares^[4,7,9-17].

Uma contribuição de grande importância da Química Supramolecular foi a implementação do conceito de “informação molecular”, utilizando-se de sistemas químicos programados, com o objetivo de se obter um progressivo controle sobre a organização da matéria no espaço (estrutural) e no tempo (dinâmico). A partir daí, iniciaram-se as análises e posteriores aplicações desta informação na elaboração e transformação da matéria simples até os sistemas mais organizados e de alta complexidade^[1-6].

A Química Supramolecular se desenvolveu como sendo a química das entidades geradas via interações intermoleculares não-covalentes. Por meio da manipulação adequada dessas interações, ela se tornou, progressivamente, a química

da “informação molecular”, envolvendo o armazenamento de informação em moléculas. Os processos de armazenagem e transferência de dados são característicos de cada estrutura no nível supramolecular e se dão por meio de processos de reconhecimento molecular, que operam através de relações espaciais específicas e padrões de interação (ligações de hidrogênio, sequências de grupos doadores e receptores, unidades de coordenação como os íons de metal de transição, etc)^[3-8].

Ademais, o desenvolvimento de sensores e eletrodos para detecção de íons e moléculas de maneira seletiva estão baseados no “contato supramolecular” que se dá através de interações não-covalentes do tipo “chave e fechadura”^[1-6].

Alcançar o reconhecimento molecular ideal repousa sobre os pares receptor-substrato, apresentando complementaridade na geometria e nas interações, através da construção correta de uma (ou ambas) as espécies interagentes. Além disso, a Química Supramolecular tem explorado a auto-montagem de sistemas sujeitos à auto-organização, ou seja, sistemas capazes de gerar, espontaneamente, arquiteturas supramoleculares bem organizadas de seus componentes^[5,18-26].

A auto-organização é o processo que levou à geração da matéria complexa, desde partículas simples até o organismo pensante, no decurso da evolução do universo. Desvendar estes mecanismos de auto-organização da matéria ainda é uma tarefa muito desafiadora para diversos ramos de pesquisa como a química, a biologia e a física^[18]. Com o progresso da ciência, já é possível a obtenção de sistemas moleculares auto-organizáveis, mas há muita obscuridade e ainda não se conhece ao certo todos os parâmetros que governam a reprodutibilidade do processo, como a temperatura e pressão do processo, o solvente ou mistura de solventes a ser utilizada, o pH entre outros.

Ainda que o processo de auto-organização seja espontâneo, pode-se ter um controle mínimo do processo. O principal deles é a utilização de espécies moleculares adequadas, que sejam capazes de realizar interações intermoleculares específicas para formar a entidade supramolecular desejada.

Processos de auto-organização podem ser dirigidos através da informação molecular armazenada na estrutura covalente dos componentes moleculares e uma leitura supramolecular da estrutura pode ocorrer através de interações específicas, o

que define algoritmos de processamento. Dessa maneira, representam a operação de “sistemas químicos programados”, e são de grande interesse para a engenharia supramolecular^[5,19,20].

O *design* de sistemas controlados por informação química, projetados para se auto-organizarem, proporciona um avanço em nanociência e nanotecnologia. Em particular, a geração de arquiteturas de tamanho nanométrico através da auto-organização, representa um meio de realizar engenharia programada e processamento de nanomateriais inteligentes. A tecnologia, a princípio, pode recorrer a processos de auto-organização e fornecer uma poderosa alternativa na nanofabricação, bem como procedimentos de nanomanipulação, utilizando-se da espontaneidade, mas com certo controle, de superestruturas e dispositivos moleculares partindo-se de blocos construtores funcionais.

Como a auto-organização das entidades supramoleculares ocorre através de progressivas construções até as entidades finais, a hipersuperfície de todas as estruturas disponíveis é explorada em combinações energéticas variadas. Consequentemente, o processo de auto-organização é, em princípio, capaz de selecionar os componentes moleculares corretos para a geração da entidade supramolecular, a partir de uma coleção de blocos construtores. A auto-organização pode, assim, selecionar as peças para formar o “quebra-cabeça”, em virtude de uma característica básica inerente à Química Supramolecular: o seu caráter dinâmico^[6].

A Química Supramolecular vem, desde o início, sendo definida segundo suas características de ligação, na qual suas entidades são constituídas de componentes moleculares que realizam em conjunto interações não-covalentes – a “química para além da molécula”^[1,4,27]. Outra característica que define a sua essência reside na sua natureza dinâmica, que sempre esteve implícita e operando em todos os processos investigados, contudo só recentemente tem sido rigorosamente explorada.

De fato, a Química Supramolecular é uma “química dinâmica” em vista da labilidade das interações não covalentes que ligam os componentes moleculares de uma entidade supramolecular. Assim, a capacidade das espécies supramoleculares de se dissociarem e associarem reversivelmente, desconstruir e reconstruir, lhes permitem incorporar, desincorporar e reorganizar seus componentes moleculares.

Esse caráter dinâmico é essencial para que as entidades supramoleculares sejam sintetizadas, ou melhor, se “auto-montem” através de seus componentes moleculares, permitindo, então, a geração de arquiteturas altamente complexas formadas por ligação de hidrogênio, interações do tipo doador-aceptor ou, até mesmo, coordenando-se a íons metálicos. Este “dinamismo” também permite a “auto-organização seletiva” e dá aos sistemas supramoleculares a capacidade de adaptar sua arquitetura, bem como a sua constituição em resposta a fatores externos tais como pressão, mudança de pH e temperatura^[1-6].

A Figura I.1, mostra alguns exemplos em que ocorre o reconhecimento molecular através de ligações de hidrogênio, ligações coordenadas e interações do tipo doador-aceptor aplicado à Catálise Supramolecular.

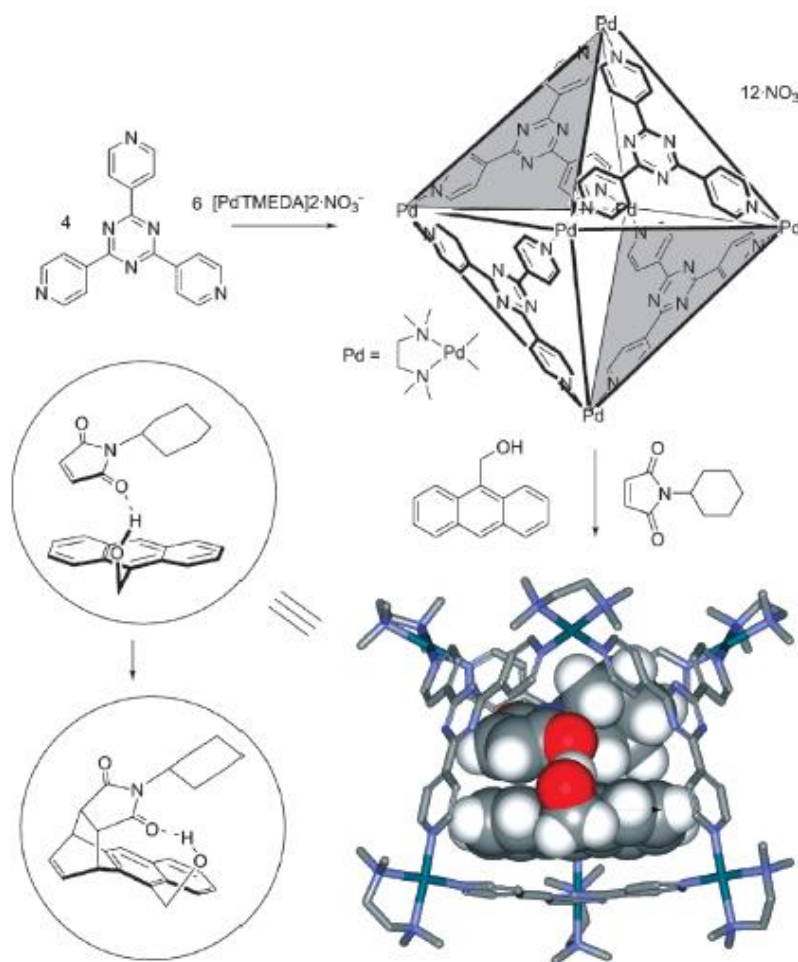


Figura I.1 – Gaiola de Fujita auto-montada por ligações coordenadas utilizada na catálise supramolecular de reações de Diels-Alder^[2].

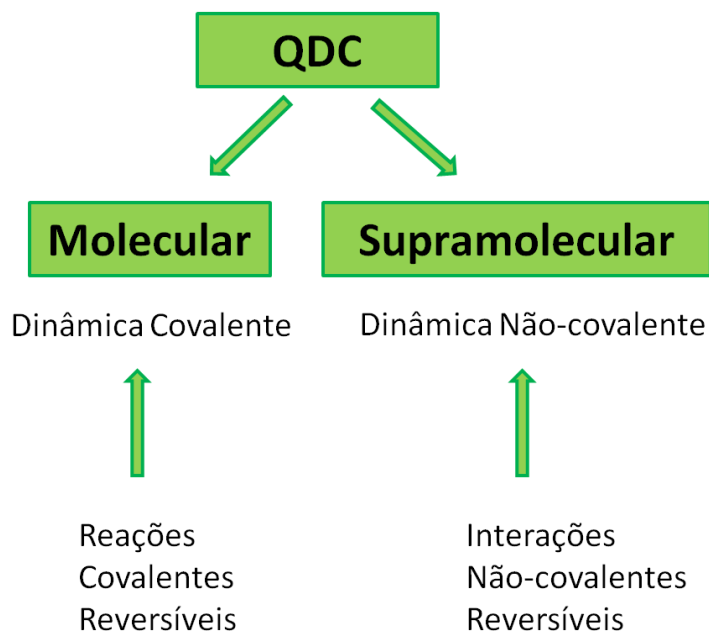
O próximo passo consiste em reconhecer que a química molecular também é dotada de características dinâmicas semelhantes à Química Supramolecular, uma vez que a entidade molecular contém ligações covalentes que podem ser formadas e quebradas reversivelmente, de modo a permitir uma mudança contínua na constituição através da reorganização dos átomos que constituem a molécula. Esta é a chamada **Química Dinâmica Constitucional (QDC)**, tanto a nível molecular quanto supramolecular^[18,28,29].

A química dinâmica abrange duas grandes áreas:

- **Dinâmica reacional**, relativa à cinética e mecanismos de reações químicas;
- **Dinâmica molecular**, relativa a reorientações externas (como movimento molecular em líquidos), movimentos internos (tais como rotações em torno de ligações covalentes e inversões de configuração), dinâmica em matéria fluida e/ou macia (cadeias de polímeros, colóides, etc) e as dinâmicas morfológicas envolvendo alterações na forma molecular, que abrangem também os sistemas intrigantes que apresentam movimento molecular orientado (máquinas moleculares)^[30-35].

O contexto da evolução da química molecular para a supramolecular representa uma espécie de "volta para o futuro", dando à química molecular novas perspectivas que introduzem características dinâmicas oriundas da Química Supramolecular^[6].

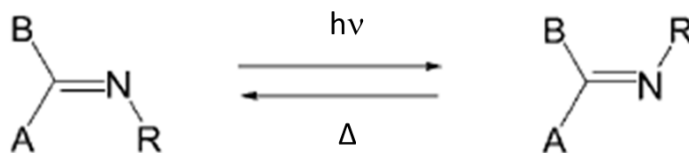
Uma linha intrigante de desenvolvimento da química vem, assim, sendo alimentada por uma mudança de paradigma de uma química constitucionalmente estática para uma constitucionalmente dinâmica (QDC)^[18,30,31], que abrange tanto entidades covalentes (moleculares) e não covalentes (supramoleculares)^[36,37-42], definindo, respectivamente, uma “Química Dinâmica Covalente” e uma “Química Dinâmica Não-covalente” (Figura I.2). Em ambos os processos há recombinação dos componentes do sistema, o que define uma química dinâmica combinatória^[37,40].



➡ Geração de uma diversidade na dinâmica MOLECULAR e SUPRAMOLECULAR

Figura I.2 – A Química Dinâmica Constitucional (QDC) abrange tanto a química dinâmica molecular quanto a supramolecular, envolvendo a dinâmica de ligações covalentes e não-covalentes, respectivamente.

Dinâmica de movimento – Mudança configuracional – Curta distância



Dinâmica Costitucional – Mudança Constitucional – Longa distância

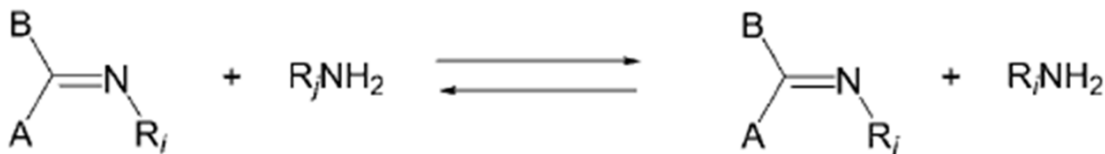


Figura I.3 – Processos de dinâmica constitucional em iminas, onde R_i e R_j representam dois radicais orgânicos distintos

No contexto dos grandes problemas desafiadores da ciência, no qual a física aborda a origem e as leis do universo, e a biologia as da vida, a química pode fornecer meios para desvendar a progressiva evolução da matéria complexa e os processos que governam a auto-organização para que se possa implementar o conhecimento adquirido na criação de dispositivos inteligentes com aplicações tecnológicas de ponta^[18].

Os derivados de ligantes do tipo oxamato têm sido vastamente investigados no nosso grupo de pesquisa devido ao seu caráter coordenativo muito rico no que se refere às distintas maneiras de se ligarem a alguns íons de metais de transição. Entretanto, tem-se explorado pouco o dinamismo destes sistemas através de labilidades das ligações coordenativas e interações intermoleculares.

Sabe-se, no entanto, que as condições reacionais são de extrema importância na obtenção de sistemas moleculares, já que, por exemplo, a simples modificação do solvente utilizado bem como a proporção dos reagentes já são capazes de alterar a distribuição dos produtos obtidos, como o caso das cadeias bimetálicas MnCu(opba), em que opba é o ligante *orto*-fenilenobis(oxamato)^[43].

Quando a síntese da cadeia MnCu(opba) é realizada em uma solução 1:1 DMSO:H₂O, duas moléculas de água se coordenam ao íon Mn^{II} de forma *trans*, e a cadeia de fórmula MnCu(opba)(H₂O)₂·DMSO é linear^[43]. Por outro lado, se a reação é realizada em DMSO e em completa ausência de água, as moléculas de DMSO ocupam as posições equatoriais e se dispõem na forma *cis* na esfera de coordenação do íon Mn^{II}. Como as moléculas de DMSO são volumosas, não é possível que a estrutura seja linear, e a cadeia MnCu(opba)(DMSO)₃ adota uma estrutura em zigue-zague (Figura I.4)^[43].

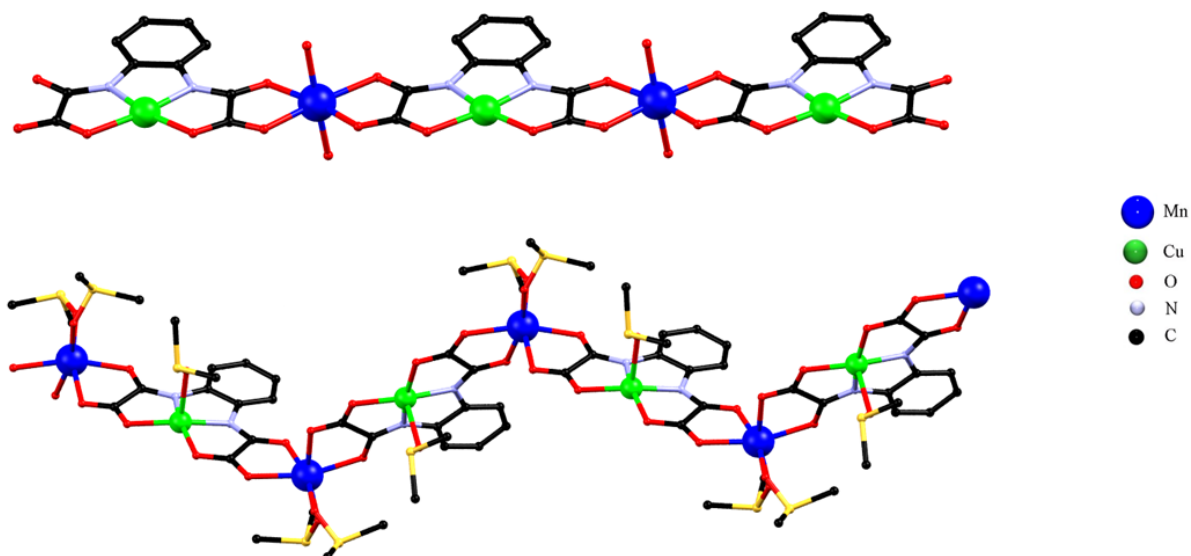


Figura I.4 – Estrutura cristalina das cadeias ferrimagnéticas $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{DMSO}$ linear (no alto) e $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{DMSO})_3$ zigue-zague (embaixo). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.

Pode-se controlar algumas propriedades dos materiais moleculares por meio de pequenas mudanças nas interações intermoleculares. Um exemplo clássico foi publicado em 1986, quando foi sintetizada a cadeia ferrimagnética $\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em que pba = 1,3-propilenobis(oxamato) (Figura I.5), pioneira de uma estratégia que consiste na intercalação de íons metálicos utilizando uma ponte molecular^[44]. Este composto apresentou ordenamento antiferromagnético com $T_N = 1,7 \text{ K}$.

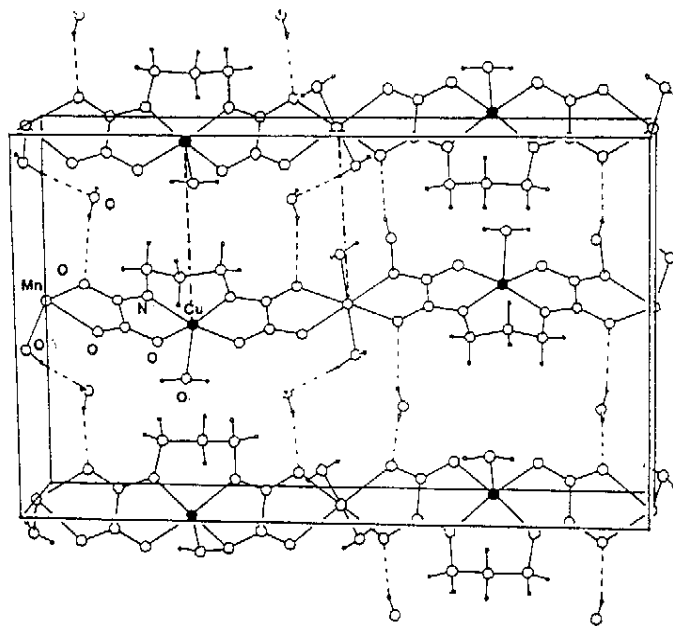


Figura I.5 – Estrutura cristalina de $\text{MnCu(pba)(H}_2\text{O)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[44]. As distâncias mais curtas estão representadas pelas linhas tracejadas.

Em seguida, trocando-se o ligante pba por seu derivado hidroxilado pbaOH, uma cadeia análoga à anterior foi obtida, $\text{MnCu(pbaOH)(H}_2\text{O)}_3$, onde pbaOH = 2-hidroxi-1,3-propilenobis(oxamato) (Figura I.6). As ligações de hidrogênio foram alteradas, permitindo obter cadeias deslocadas umas em relação às outras, o que culminou num ordenamento ferromagnético a $T_C = 4,6 \text{ K}$ ^[45].

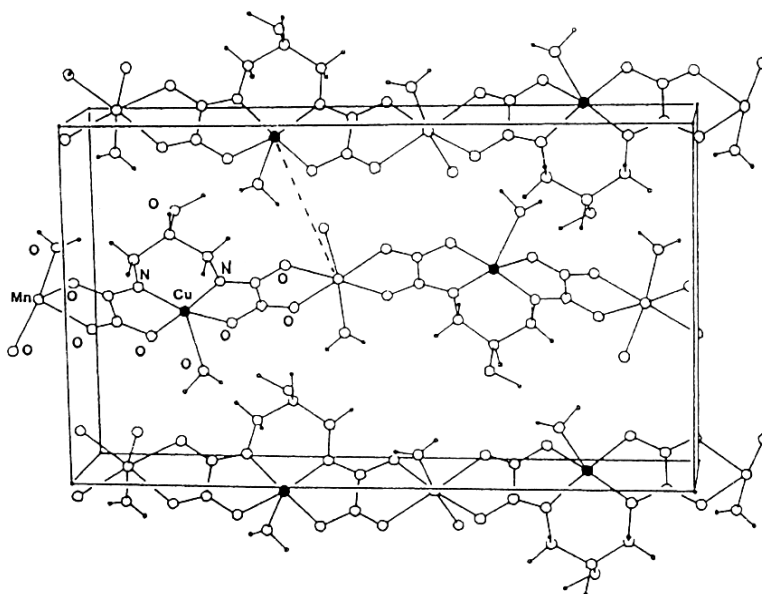


Figura I.6 – Estrutura cristalina de $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3$ ^[45]. As distâncias mais curtas estão representadas pelas linhas tracejadas.

Objetivos

O objetivo geral do trabalho consiste na obtenção de compostos de coordenação supramoleculares e o desenvolvimento de algumas metodologias para obtenção destes sistemas. Como metas, podem ser enumeradas: a observação de propriedades magnéticas de interesse, o entendimento da química de coordenação no nível supramolecular sustentado por evidências estruturais, o controle das arquiteturas supramoleculares através da engenharia de cristais, e a ampliação do conhecimento sobre estes tipos de reações.

De maneira sucinta, os objetivos específicos podem ser resumidos como:

- 1- Síntese e caracterização de um ligante inédito e novos precursores para a obtenção de magnetos moleculares heterobimetálicos;
- 2- Obtenção de monocristais apropriados para a realização dos experimentos de difração de raios X visando à elucidação da estrutura cristalina.
- 3- Caracterização química e estrutural dos compostos sintetizados;

- 4- Estudo das propriedades magnéticas dos compostos obtidos;
- 5- Correlação entre estrutura química e propriedades observadas;
- 6- Aplicação do sistema químico em áreas afins, como a catálise, por exemplo.

Referências Bibliográficas

- 1) Lehn, J.-M., *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871.
- 2) (a) Schalley, C. A., *Noncovalent Bonding in Supramolecular Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2007**. (b) Ballester, P.; Vidal-Ferran, A. *Supramolecular Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**
- 3) Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sanchez, P.; Contreras-Garcia, J.; Cohen, A. J.; Yang, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498.
- 4) Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; VCH: Weinheim, Germany, **1995**.
- 5) Diederich, F., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 68.
- 6) Lehn, J.-M., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151.
- 7) Steed, J.; Atwood, J. L., *Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
- 8) *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, edited book series, since Vol. 1, **1994**, Wiley, Chichester.
- 9) Balzani, V.; Scandola, F., *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**.
- 10) Jortner, J.; Ratner, M., *Molecular Electronics*, Blackwell, Oxford, **1997**.
- 11) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L., *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40.
- 12) Special Feature, *Molecular Electronics*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 8800.
- 13) Gokel, G. W.; Mukhopadhyav, A., *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 274.
- 14) Bong, D. T.; Clark, T. D.; Granja, J. R.; Ghadiri, M. R., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 988.
- 15) Irie, M., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1683.
- 16) de Silva, A. P.; McClenaghan, N. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3965.

- 17) Czarnik A. W.; Desvergne, J. P., *Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, Kluwer, Dordrecht, **1997**.
- 18) Lehn, J.-M., *Proc Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 4763.
- 19) Lehn, J.-M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- 20) Lehn, J.-M., *Chem.–Eur. J.* **2000**, *6*, 2097.
- 21) Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T., *Science* **1991**, *254*, 1312.
- 22) Lawrence, D. S.; Jiang, T.; Levett, M., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229.
- 23) Philp, D.; Stoddart, J. F., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154.
- 24) (a) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853;
(b) Seidel, S. R.; Stang, P. J., *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972.
- 25) Swiegers, G. F.; Malefetse, T. J., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483.
- 26) Lindoy, L. F.; Atkinson, I. M., *Self-Assembly in Supramolecular Systems*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**.
- 27) Lehn, J.-M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.
- 28) Lehn, J.-M., *Science* **2002**, *295*, 2400.
- 29) Lehn, J.-M., *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 814.
- 30) *Soft Matter*, ed. Gompper G.; Schick, M., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, Vol. 1 and **2006**, Vol. 2.
- 31) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo F. M.; Stoddart, J. F., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348.
- 32) Stoddart, J. F., *Special Issue, Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 409.
- 33) Sauvage, J.-P., *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611.
- 34) (a) Kelly, T. R.; De Silva, H.; Silva, R. A., *Nature*, **1999**, *401*, 150; (b) Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L., *Nature* **1999**, *401*, 152; (c) Feringa, B. L., *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504; (d) Fletcher, S. P.; Dumur, F.; Pollard, M. M.; Feringa, B. L., *Science* **2005**, *310*, 80; (e) Kuwahara, S.; Fujita, T.; Harada, N., *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4544.
- 35) (a) Leigh, D. A.; Wong, J. K. Y.; Dehez, F.; Zerbetto, F., *Nature* **2003**, *424*, 174;
(b) Hernández, J. V.; Kay, E. R.; Leigh, D. A., *Science* **2004**, *306*, 1532; (c) Kay, E. R. Leigh, D. A.; Zerbetto, F., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 72.

- 36) Lehn, J.-M., *Supramolecular Science: Where It is and Where It is Going*, ed. Ungaro, R.; Dalcanale, E., Kluwer, Dordrecht, **1999**, 287.
- 37) Lehn, J.-M., *Chem.–Eur. J.* **1999**, *5*, 2455.
- 38) (a) Ramström, O.; Lehn, J.-M., *Nat. Rev. Drug Discovery* **2002**, *1*, 26; (b) Hochgürtel, M.; Lehn, J.-M., *Fragment based Approaches in Drug Discovery*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, *cap. 16*.
- 39) (a) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders J. K. M.; Stoddart, J. F., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 898; (b) Cheeseman, J. D.; Corbett, A. D.; Gleason, J. L.; Kazlauskas, R. J., *Chem.–Eur. J.* **2005**, *11*, 1708.
- 40) Corbett, P. T.; Leclaire, J.; Vial, L.; West, K. R.; Wietor J.-L.; Sanders, J. K. M.; Otto, S., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652.
- 41) Kruppa, M.; König, B., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3520.
- 42) (a) Crego Calama, M.; Hulst, R.; Fokkens, R.; Nibbering, N. M. M.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N., *Chem. Comm.* **1998**, 1021; (b) Timmerman, P.; Vreekamp, R. H.; Hulst, R.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N.; Rissanen, K.; Udachin, K. A.; Ripmeester, J., *Chem.–Eur. J.* **1997**, *3*, 1823; (c) Cai, M.M.; Shi, X. D.; Sidorov, V.; Fabris, D.; Lam, Y. F.; Davis, J. T., *Tetrahedron* **2002**, *58*, 661.
- 43) Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Le Berre, F.; Codjovi, E.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5687.
- 44) Pei, Y.; Sletten, J.; Kahn, O. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3143.
- 45) Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7428.
- 46) Jónsson, S., Odille, F.G.J., Norrby, P.-O.; Warnmark, K. *Chem. Commun.* **2005**, 549.

Capítulo II

Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão descritos os métodos e aparelhagens utilizados na caracterização dos compostos sintetizados, além de algumas considerações gerais sobre as técnicas utilizadas.

II.1 – Técnica de Cristalização

A obtenção de monocristais de compostos de coordenação e de seus sistemas supramoleculares é almejada por todos os cientistas que trabalham na área de materiais moleculares. É uma tarefa árdua, pois não basta somente obter os monocristais; eles devem possuir o tamanho adequado para a realização dos experimentos posteriores, como por exemplo, difração de raios X. Além disto, deverão apresentar boa formação e não possuir defeitos, como bolhas, incrustações, rachamentos ou serem geminados. É necessário conhecer a temperatura, a pressão e a concentração na qual o composto em questão se cristaliza, bem como o tipo de recipiente e sua dimensão. A concentração da solução é escolhida de maneira que a cristalização não seja nem muito lenta nem muito rápida, mas suficiente para que se obtenha uma amostra de tamanho adequado^[1]. Descobrir o valor desta concentração “mágica” consiste na grande dificuldade para a obtenção de monocristais.

Para a obtenção dos monocristais descritos neste trabalho foi utilizada a técnica de evaporação lenta. Esta técnica consiste em dissolver os reagentes em um solvente ou em uma mistura de solventes suficientemente voláteis, de modo que a evaporação ocorra lentamente e apareçam os primeiros germes de cristalização (Figura II.1).

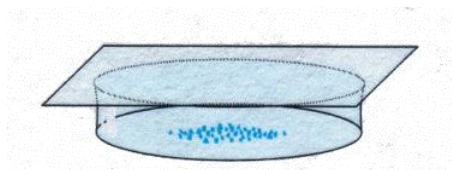


Figura II.1 – Esquema de um experimento de evaporação lenta.

A escolha do solvente é complexa, pois é necessário que ele seja capaz de solubilizar os reagentes, mas o produto final deve ser pouco solúvel ou insolúvel. Se o solvente é muito volátil, os cristais podem se formar tão rapidamente que se quebram, ou cristalizam a partir de um mesmo germe em direções cristalográficas diferentes, ou formam um grande número de germes, o que leva a geminação^[2].

A escolha do recipiente que armazenará a solução condiciona a rapidez com que o solvente evapora e, por consequência, a maneira na qual a amostra cristaliza. Uma das maneiras de se controlar é utilizando um filme de polietileno (Parafilm[®]) para cobrir o recipiente, podendo ainda ser feitos alguns furos neste filme^[1]. O recipiente deve possuir um fundo chato, de preferência, e tanto o solvente quanto a amostra não podem atacá-lo quimicamente.

II.2 – Reagentes e Metodologias

II.2.1 – Reagentes utilizados sem pré-tratamento

- Cloreto de cobre(II) dihidratado > 99% Sigma Aldrich
- Nitrato de cobre(II) trihidratado > 99% Vetec
- 2,2'- Etilenodianilina 99% TCI America
- Solução aquosa de hidróxido de tetraetilamônio 20% p/v Sigma Aldrich
- Quinolina 98% Sigma Aldrich
- Cloreto de etiloxalila 98% Sigma Aldrich
- Trietilamina 99% Vetec
- Peróxido de hidrogênio 30 % v/v Merck Millipore
- Hidróxido de sódio 99% Synth

- Ácido clorídrico 37% PA C.R.Q
- Gasolina comercial
- Óleo de soja comercial
- Etanol 99,8% PA.Synth
- Acetona PA Synth
- Acetonitrila UV/HPLC Espectroscópico 99,9% Vetec
- Ciclohexano PA ACS Synth
- Cloreto de cálcio anidro Merck
- Benzofenona 99% Acros

II.2.2 – Reagentes utilizados com pré-tratamento

- Tetrahidrofurano PA ACS Synth.

Adicionaram-se 200 g de cloreto de cálcio anidro (agente secante) a 1 L de tetrahidrofurano (THF) e deixou-se o sistema em repouso por 24 h para eliminação de parte da água dissolvida no THF. Decorrido este tempo, filtrou-se para eliminação do cloreto de cálcio e em seguida fez-se uma destilação fracionada na presença de fios de sódio metálico para reagir com a água presente no solvente até a sua secagem completa, que foi monitorada utilizando-se benzofenona como indicador^[3].

- KBr FT-IR > 99% *Sigma Aldrich* deixado em uma mufla a 250°C por 3 horas.

II.2.3 – Testes de Oxidação de Quinolina

A uma solução contendo quinolina dissolvida em ciclohexano (5 mL, 500 ppm), foi adicionada uma solução aquosa do complexo **2** (5 mL; 0,047 mmol) e 500 µL de H₂O₂ a 30% em água. O sistema bifásico foi preparado duas vezes para executar o teste catalítico em meio ácido e básico. Para estudar a oxidação da quinolina em meio ácido, uma solução aquosa de HCl (500 µL, 1,0 mol L⁻¹) foi adicionada. De um modo semelhante, no segundo tubo de vidro contendo quinolina, uma solução aquosa de NaOH (500 µL; 2,0 mol L⁻¹) foi adicionada para ensaio em meio básico. Um branco

contendo apenas quinolina em ciclohexano, água e H₂O₂ nas mesmas condições descritas foi também preparado para comparação da cinética reacional.

II.3 – Técnicas de caracterização

II.3.1 – Análise Elementar (CHN e AA)

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

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), utilizando-se um equipamento Perkin-Elmer PE 2400 CHN Elemental Analyser.

II.3.2 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados utilizando-se pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FTIR spectrum GX na região de 400 a 4000 cm⁻¹ (resolução de 4 cm⁻¹) no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

II.3.3 – Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C desacoplado foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética de Alta resolução (LAREMAR), no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando-se o instrumento Bruker AVANCE DPX 200 com frequência de 200 MHz, e DMSO-d₆ (δ = 2,5 ppm) Sigma Aldrich como solvente.

II.3.4 – Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos e as medidas de espalhamento de emulsão (Cap. IV) foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Shimadzu UV 2550, presente no GRUTAM – Grupo de Tecnologias Ambientais, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

II.3.5 – Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray (ESI-MS)

O monitoramento das espécies em solução foi realizado utilizando um espectrômetro de massas (LCQFleet, ThermoScientific, San Jose, CA) localizado no Departamento de Química da UFMG, com analisador *ion trap* e fonte de ionização electrospray, operando em modo positivo e negativo. A voltagem do cone e do extrator foram, respectivamente, 80 e 25 V com varredura na faixa de 150-900 *m/z*. As amostras (alíquotas reacionais) foram inseridas na fonte de ionização do instrumento por meio de uma seringa de 500 μL (Hamilton, Reno, NV) com fluxo de 15 $\mu\text{L}/\text{min}$. A temperatura do capilar utilizado foi 275°C. Os dados espectrais foram obtidos fazendo-se a média de 50 scans de 0,2 s cada.

II.3.6 – Ponto de Fusão

As medidas de ponto de fusão e termodecomposição foram feitas em um aparelho digital de ponto de fusão MQAPF-302 modelo 12038DV no laboratório 129 do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

II.3.7– Análise Térmica (TGA e DTA)

As medidas de variação de massa em função da temperatura foram realizadas utilizando-se uma termobalança Shimadzu TGA-60H, presente no GRUTAM – Grupo de Tecnologias Ambientais, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). O aparelho foi operado na faixa de temperatura de aproximadamente 25 a 900 °C. Todas as análises foram realizadas utilizando-se um fluxo de 100 mL/min de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de alumina.

II.3.8 – Difração de raios X por policristais

As medidas de difração de raios X de policristais foram realizadas utilizando-se o aparelho Rigaku / Geigerflex situado no Laboratório de Cristalografia (LabCri) do Departamento de Física da UFMG. Realizou-se a varredura (2θ) de 4° a 40°, com tempo de amostragem de 1s, velocidade do goniômetro (2θ) de 4 graus/minuto e tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

II.3.9 – Difração de raios X por monocristal

A determinação das estruturas do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$ (Cap. III) e do dímero $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{anti}})_2(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cap. IV) foram realizadas pelo Msc. Marcos Antônio Ribeiro, aluno de doutorado do Departamento de Química da UFMG, e pelo Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro do Departamento de Física da UFMG.

A determinação das estruturas do dímero $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2]$ (Cap. IV) e dos compostos $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{Me}_2\text{CO}) \cdot \text{EDA}$ e $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{EDA}$ (Cap. V) foram realizadas pelo Willian Xerxes Coelho Oliveira, aluno de mestrado do Departamento de Química da UFMG, e pelo Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro do Departamento de Física da UFMG.

Nas medidas de difração de todas as amostras utilizou-se um difratômetro Oxford-Diffraction GEMINI-Ultra com a radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), situado no Laboratório de Cristalografia (LabCri) do Departamento de Física da UFMG.

II.3.10 – Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas em um peagâmetro pH / mV / ° C Oakaton à temperatura ambiente que trabalha na faixa de -2.00 a 15.99 com resolução de 0,01 unidades de pH.

II.3.11 – Cromatografia a Gás

Os cromatogramas obtidos para monitorar a oxidação de quinolina (Cap. IV) foram obtidos em um cromatógrafo a gás presente no Grupo de Tecnologias Ambientais (GRUTAM) da UFMG. Utilizou-se um detector FID (Coluna Carbowax - Shimadzu GC17A)

II.3.12 – Medidas de Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando-se uma célula de três eletrodos e um potenciostato PG 29 Omnimetra situado no laboratório 129 do Departamento de Química da UFMG. Utilizou-se um fio de platina como eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl saturado com KCl e o contraeletrodo também de platina. O eletrólito de suporte foi KClO_4 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi degasada com argônio por 15 minutos antes de cada experimento. Os voltamogramas cíclicos foram coletados na faixa de 50–300 mV s^{-1} em acetonitrila e água em pH = 3 e 11 a 25 °C. Todos os potenciais formais foram referenciados a um eletrodo saturado de calomelano (ESC). As separações de pico a pico (ΔE_p) nos voltamogramas em acetonitrila foram similares a do par ferroceno-ferrocínio sob as mesmas condições, *i.e.*, cerca de 170 mV.

II.3.13 – Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro equipado com um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Utilizou-se o magnetômetro Cryogenic S600, do Laboratório de Baixas Temperaturas (LBT), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), pelo Prof. Dr. Wallace C. Nunes do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF).

Todas as medidas foram realizadas em amostras policristalinas (~ 50 mg). A amostra é colocada dentro de uma cápsula farmacêutica, que por sua vez é colocada dentro de um pequeno tubo de plástico. Os dados foram interpretados usando-se as massas molares obtidas a partir das análises químicas. As correções diamagnéticas para os átomos foram estimadas utilizando-se as tabelas de Pascal^[5], e as contribuições diamagnéticas do porta-amostra também foram corrigidas.

Curva do produto $\chi_M T$ versus T

Para determinar a magnetização (M) de um composto é necessário submetê-lo a um campo magnético (H). A resposta do material frente ao campo aplicado é denominada suscetibilidade magnética (χ) e dependerá de sua magnetização. A expressão que relaciona estas grandezas é^[4]:

$$\frac{\partial M}{\partial H} = \chi. \quad (\text{Eq. II.1})$$

Quando H é pequeno, M varia linearmente em função de H , então pode-se escrever:

$$\frac{M}{H} = \chi. \quad (\text{Eq. II.2})$$

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

$$\chi = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}} \quad (\text{Eq. II.3})$$

Todas as substâncias possuem diamagnetismo, ou seja, esta é uma propriedade intrínseca de qualquer material. Seu valor é negativo e independe da temperatura. Para se ter somente a contribuição paramagnética da suscetibilidade, é necessário corrigir as medidas magnéticas. Utilizando-se as constantes de Pascal^[5], pode-se determinar os valores de χ_{dia} de um material através da soma algébrica das suscetibilidades de seus componentes, sejam estes átomos, íons ou moléculas.

Na ausência de interações intermoleculares, a suscetibilidade magnética molar (χ_M) pode ser escrita em primeira aproximação pela lei de Curie^[4,5]:

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT} \quad (\text{Eq. II.4})$$

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

Uma maneira muito utilizada para se visualizar esta lei é traçando-se a curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura, onde $\chi_M T = C$. Se o composto obedecer a lei de Curie, a curva de $\chi_M T$ versus T mostrará uma reta horizontal (Figura II.2). Esta expressão só é válida se os spins forem isolados e se não existir acoplamento spin-órbita (*spin only*). Em altas temperaturas, os dados de suscetibilidade podem ser ajustados segundo a lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{Eq. II.5})$$

* O valor da constante de Curie depende da multiplicidade de spin do estado fundamental.

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

Quando dois centros (moléculas, fragmentos de moléculas, íons) paramagnéticos interagem, duas situações podem acontecer. Ou os spins se alinham paralelamente e seus momentos se adicionam, ou se alinham antiparalelamente e seus momentos magnéticos se subtraem. Uma descrição fenomenológica desta interação pode ser obtida a partir do hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck^[4]:

$$\hat{H} = -J \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \quad (\text{Eq. II.6})$$

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

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

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

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

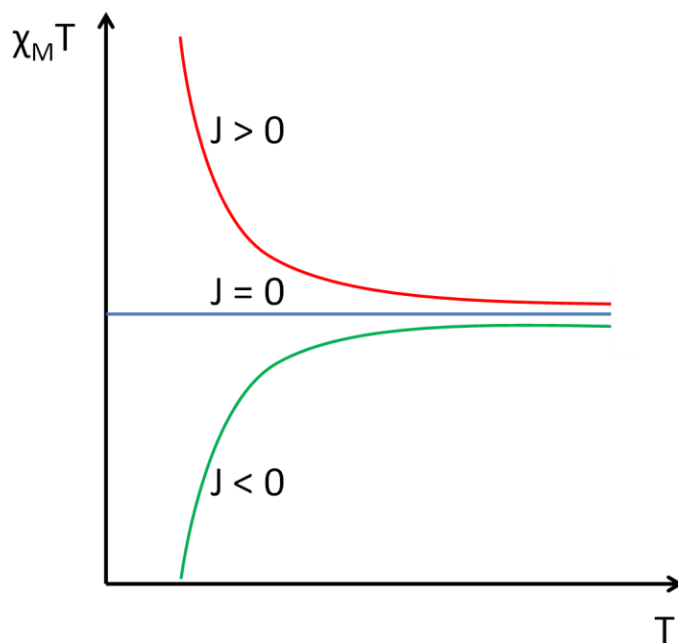


Figura II.2 – Comportamentos possíveis da curva de $\chi_M T$ versus T .

A curva de primeira magnetização é obtida a partir da dependência da magnetização com o campo aplicado a uma temperatura fixa. A amostra deve estar inicialmente desmagnetizada, ou seja, ter sido resfriada sem a aplicação de campo magnético^[6].

À medida que se aumenta o campo aplicado, os *spins* da amostra vão se alinhando com o campo aplicado (H) até a saturação completa, que ocorre em campos mais elevados. O valor da magnetização de saturação (M_s) é utilizado para verificar se os *spins* na amostra estão totalmente alinhados até o ponto medido. É possível prever o valor da magnetização saturação para várias espécies portadoras de *spin* através da equação^[4]:

$$M_s = g S N \beta \quad (\text{eq.II.7})$$

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

II.4 – Referências Bibliográficas

- 1) Pereira, C. L. M. Sistemas Ferrimagnéticos Moleculares Contendo Co(II) e Cu(II), Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2003**.
- 2) I. Tarján, M. Mátrai, Laboratory Manual on Crystal Growth, Akadémiai Kiadó: Budapest, **1972**.
- 3) Morita, T.; Assumpção, R. M. V. Manual de Soluções, Reagentes e Solventes, 2^a Ed., **2007**.
- 4) O. Kahn, Molecular Magnetism, Verlag Chemie: Nova York, **1993**.
- 5) A. Earnshaw, Introduction to Magnetochemistry, Academic Press: Londres, **1968**.
- 6) S. M. Rezende, A Física dos Materiais e Dispositivos Eletrônicos, Ed. Universitária da UFPE: Recife, **1996**.

Capítulo III

Síntese do pré-ligante Et₂H₂**L**

III.1 – Introdução

Os 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^[1-11]. Contudo, esse trabalho corrobora a ideia de que esses sistemas podem se comportar de diferentes maneiras dependendo das condições de reações impostas como, por exemplo, o pH do meio reacional, que foi o principal parâmetro estudado no desenvolvimento deste trabalho. Basicamente, a diferença comportamental entre as pontes oxamato se refere ao modo como os átomos dos ligantes estão dispostos em torno do íon metálico. É muito importante salientar, entretanto, que em solução existe uma série de equilíbrios que governam a formação de várias espécies complexas contendo íons metálicos e ligantes, o que torna, muitas vezes, obscura a descrição destes sistemas, principalmente quando se trata de um ligante tão rico em modos de coordenação como os derivados do oxamato.

Na Figura III.1 são mostradas algumas possibilidades de se dispor os átomos coordenantes da ponte oxamato em torno do centro metálico na geometria quadrática plana. É claro que existe uma vasta gama de possibilidades quando se estende a outras geometrias possíveis como octaédrica e tetraédrica.

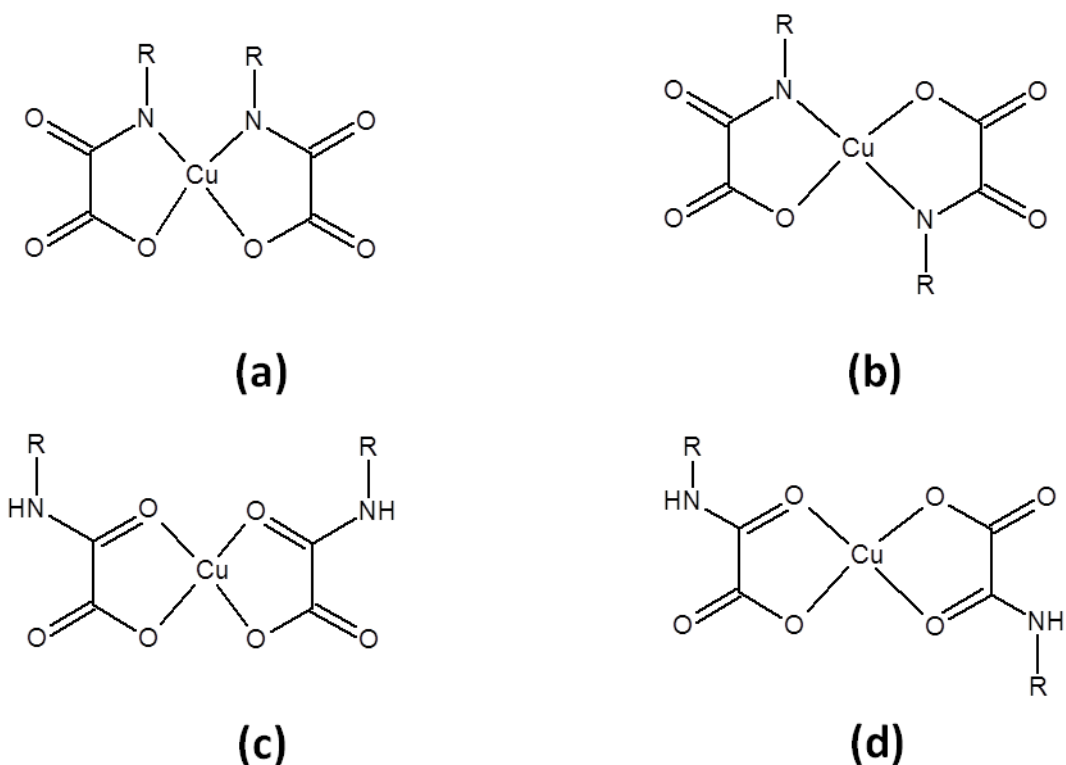


Figura III.1 – Alguns modos de coordenação dos ligantes contendo oxamato ao átomo de Cu(II) em geometria quadrática plana. R representa um grupo aromático ou alifático.

A partir das estruturas propostas na Figura III.1 pode-se imaginar uma série de outras estruturas mais complexas formadas a partir desses blocos construtores. Sabe-se, no entanto, que a estequiometria dos reagentes, os equilíbrios envolvidos e o controle cinético e/ou termodinâmico da reação são fatores importantes para descrição da distribuição dos produtos formados em solução.

As estruturas de alguns produtos da reação podem ser determinadas por difração de raios X por monocristais, e assim pode-se explicar algumas propriedades através do conhecimento estrutural: o tipo de geometria em torno do centro metálico, o empacotamento cristalino, as distâncias e ângulos entre determinados átomos. Mas tem-se que ter em mente que as propriedades observadas para os sistemas no estado sólido muitas vezes não podem ser estendidas às soluções destes compostos, devido tanto à possibilidade de relaxação de propriedades causadas pelas roto-vibrações em solução, quanto à possibilidade de rompimento de interações intermoleculares ou até mesmo de ligações químicas enfraquecidas.

É neste contexto que a compreensão da estrutura molecular destes sistemas complexos contendo oxamato é importante para explicar propriedades físicas no estado sólido, tais como condutividade e magnetismo, por exemplo. No que se refere às propriedades magnéticas desses compostos, estes ligantes contendo pontes oxamato são capazes de transmitir o momento magnético entre os íons metálicos. Isto ocorre devido à deslocalização do *spin* do átomo central não só para os átomos de nitrogênio e oxigênio adjacentes, mas também para os átomos de oxigênio periféricos. A presença de densidade de *spin* nos oxigênios periféricos e a simetria dos orbitais envolvidos devem ser conhecidas para explicar o tipo de interação observada^[12].

Neste capítulo será descrita a síntese do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$, em que **L** é *N,N'*-2,2'-etilenodifenileno-bis(oxamato), um ligante flexível, ou seja, capaz de girar uma ligação $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ e apresentar-se na forma *anti* ($\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}^{\text{anti}}$) ou *sin* ($\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}^{\text{sin}}$) (Figura III.2).

Desta maneira, este ligante é capaz de coordenar-se de diferentes maneiras a íons metálicos da primeira série de transição como será mostrado nos capítulos posteriores.

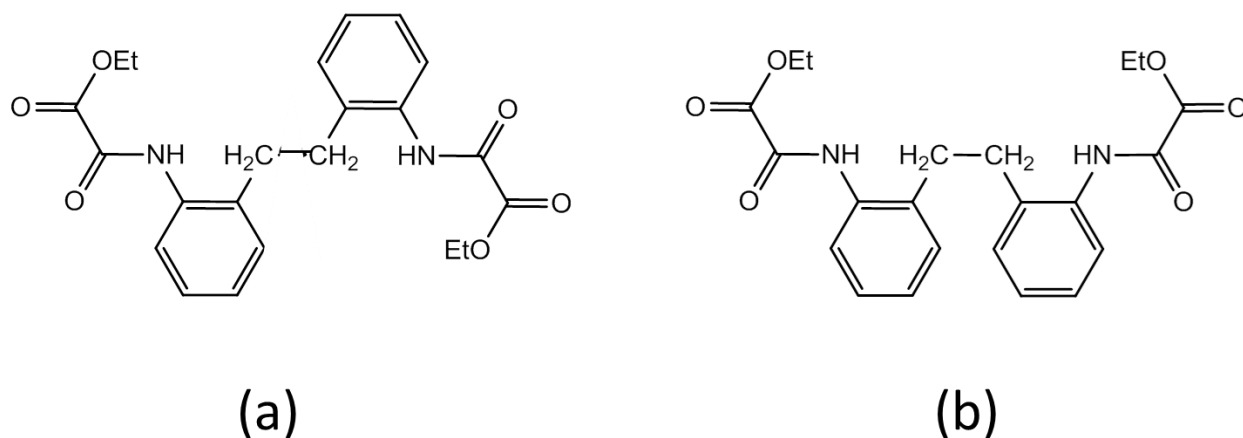


Figura III.2 – Representação do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$ na sua forma (a) *anti* ($\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}^{\text{anti}}$) e (b) *sin* ($\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}^{\text{sin}}$).

III.2 – Parte Experimental

III.2.1– Síntese do pré-ligante Et₂H₂L

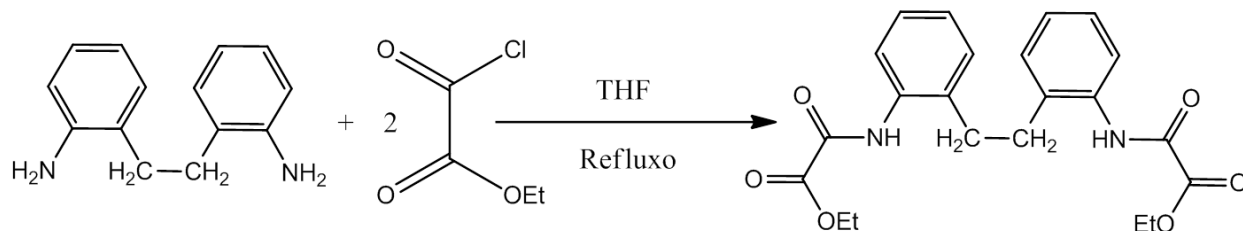


Figura III.3 – Esquema de síntese do pré-ligante Et₂H₂L.

A uma solução contendo 1,0 g (4,69 mmol) de 2,2'-etilenodiamina em 100,0 mL de tetrahidrofurano previamente tratado (cf. item II.2.2 – Cap.II), adicionaram-se 1,31 mL de trietilamina 99% (9,375 mmol), uma vez que esta atua na captura de HCl formado durante a reação. Adicionaram-se 1,06 mL (9,375 mmol) de cloreto de etiloxalila 98% gota a gota a 10°C. Deixou-se a suspensão em refluxo a 70°C por três horas. Decorrido este tempo, filtrou-se um precipitado branco, que foi descartado (Et₃NHCl). Reduziu-se completamente o volume do filtrado em evaporador rotatório até a formação de óleo amarelo ao qual adicionou-se um pequeno volume de água destilada gelada para precipitação de um sólido amarelo que foi filtrado, lavado com água e secado sob vácuo por cinco horas (Rendimento 78%). Foram obtidos monocristais do pré-ligante Et₂H₂L solubilizando-se o precipitado em tetrahidrofurano (THF) e deixando-se o solvente evaporar lentamente por aproximadamente dois dias.

Temperatura de fusão: 147,5-148,5°C

IV (KBr) / cm⁻¹: 3415, 3399 (ν_s N-H), 2982 (ν_{ass} C-H), 2876 (ν_s -CH₂-), 1763, 1715 (ν C=O), 1587 (ν_{ass} C=C), 1467, 1454, 1367, 1306 (δ_s -CH₂-, δ_s C=C).

Raman / cm⁻¹: 1721, 1606 (ν_s C=O), 1591 (ν_{ass} C=C), 1313 (Giro -CH₂-), 1246 (δ_s C=C).

RMN de ¹H (200 MHz, DMSO-d₆): δ 1,32 (t, 3H, C1), 2,77 (s, 2H, C11), 4,32 (q, 2H, C2), 7,28 (4H, anel), 10,35 (s, NH).

RMN de ^{13}C (200 MHz, DMSO-d_6): δ 14,24 (C1), 31,57 (C11), 62,72 (C2), 126,95 (C6), 127,24 (C8), 129,83 (C7 e C9), 134,62 (C10), 137,18 (C5), 156,88 (C3), 161,27 (C4).

III.3 – Resultados

III.3.1 – Caracterização do composto $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$

O composto foi caracterizado por espectrometria de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia Raman e difração de raios X de monocristal e policristais. O espectro na região do infravermelho está mostrado na Figura III.4. Na Tabela III.1 está apresentada a atribuição das principais bandas.

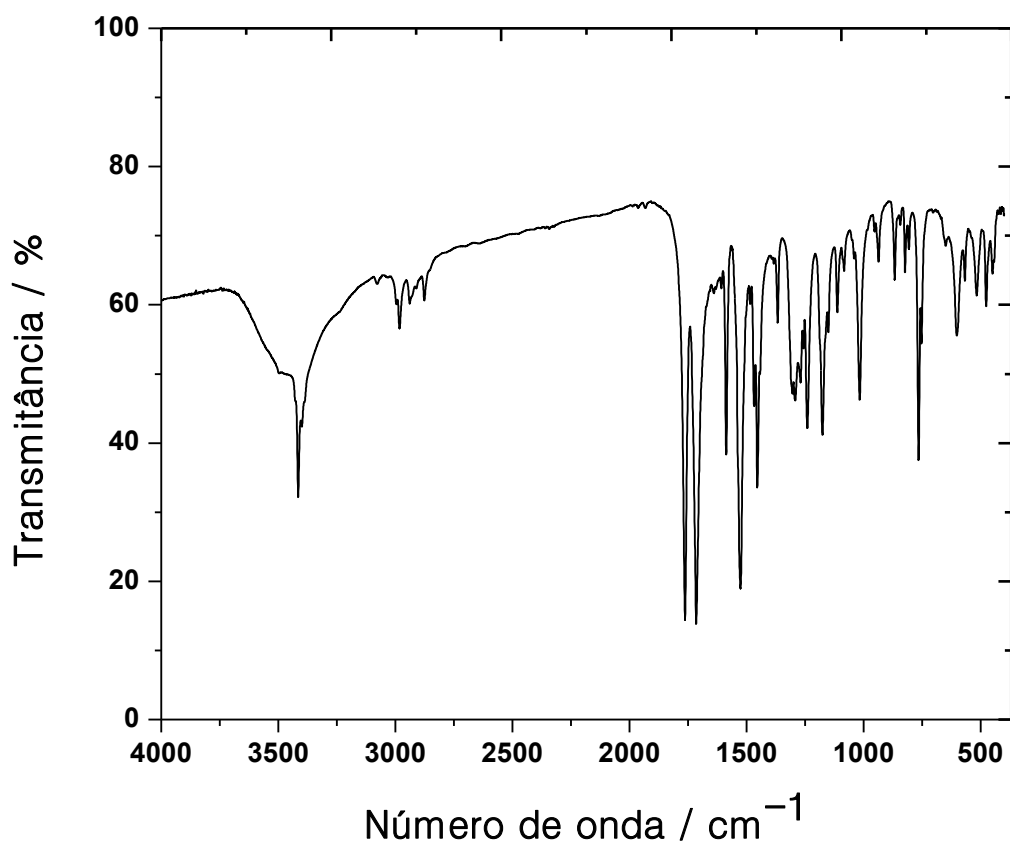


Figura III.4 – Espectro na região do infravermelho para $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$ obtido em pastilha de KBr.

Tabela III.1 – Atribuição das principais bandas de Et₂H₂L no IV

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3415, 3399	ν_s N-H
2982	ν_{ass} C-H
2876	ν_s -CH ₂ -
1763, 1715	ν C=O
1587	ν_{ass} C=C
1467,1454,1367,1306	δ_s -CH ₂ -, δ_s C=C

O espectro Raman está mostrado na Figura III.5. A Tabela III.2 contém as atribuições das principais bandas.

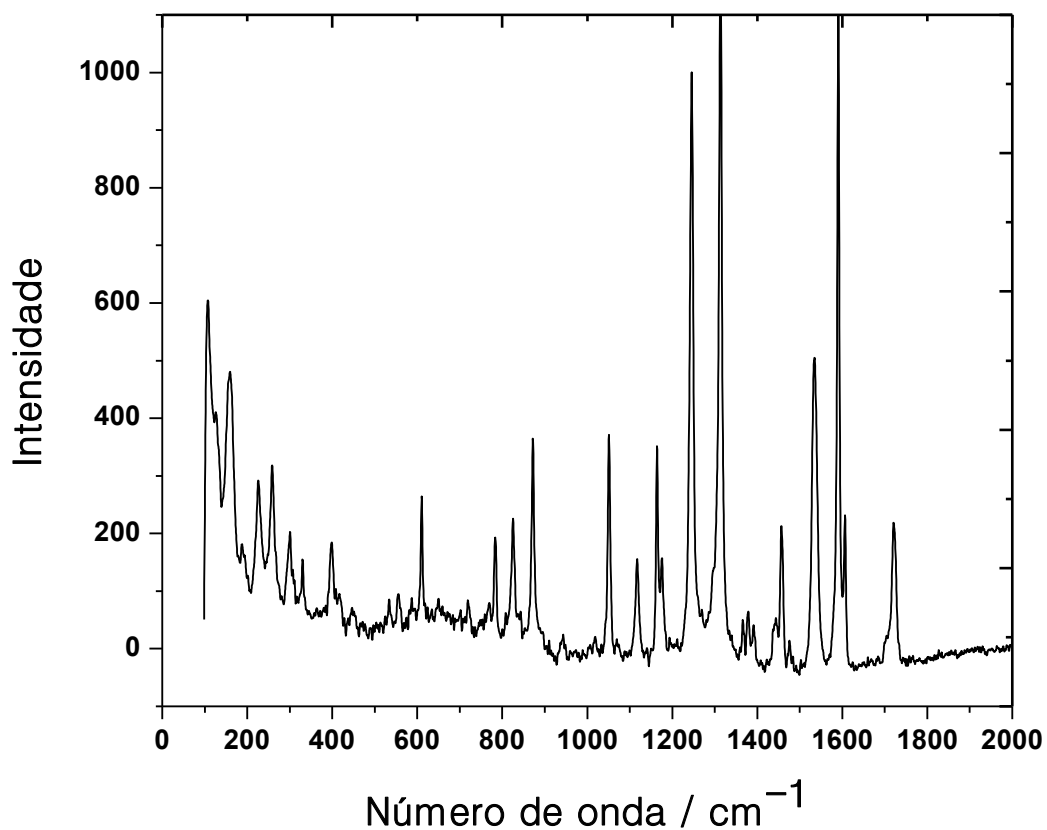


Figura III.5 – Espectro Raman de Et₂H₂L obtido utilizando-se o comprimento de onda igual a 785 nm.

Tabela III.2 – Atribuição das bandas de Et₂H₂L no Raman

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
1721,1606	ν_s C=O
1591	ν_{ass} C=C
1313	Giro –CH ₂ –
1246	δ_s C=C

O esqueleto carbônico de Et₂H₂L apresenta uma série de deformações, o que leva ao aparecimento de um grande número de bandas no espectro Raman^[13].

De uma maneira geral, os espectros vibracionais indicam a presença dos principais grupos funcionais presentes na estrutura do pré-ligante Et₂H₂L.

A Figura III.6 mostra o espectro de RMN de ¹H (200 MHz) de Et₂H₂L, empregando-se DMSO-d₆ como solvente. Na Tabela III.3 estão relacionados os hidrogênios do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.

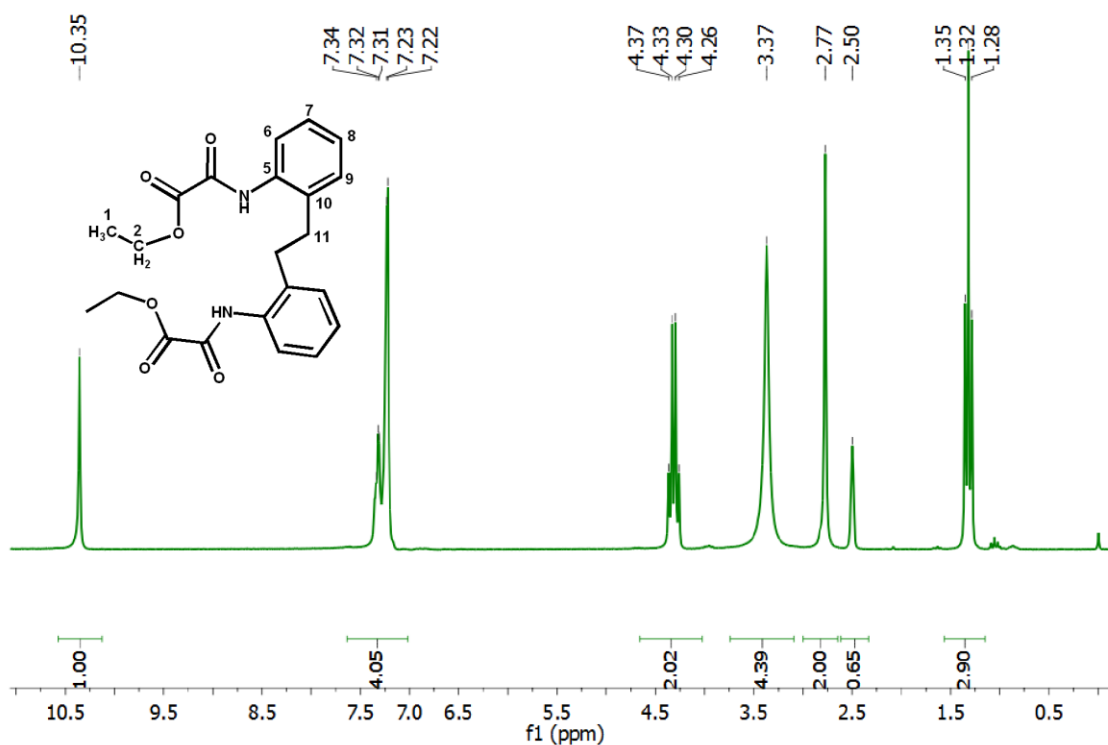


Figura III.6 – Espectro de RMN de ¹H do composto Et₂H₂L obtido em DMSO-d₆ na frequência de 200 MHz. A numeração dos átomos de hidrogênio segue a do carbono.

Tabela III.3 – Deslocamentos químicos de Et₂H₂L no espectro de RMN de ¹H

Grupamento	δ_{H} /ppm	J / Hz
3 H ₁ (CH ₃)	1,32	CH ₃ -CH ₂ = 7
2 H ₁₁ (CH ₂ em ponte)	2,77	–
2 H ₂ (CH ₂ éster)	4,36	CH ₂ -CH ₃ = 7,33
H ₇ - ϕ *	7,23	–
H ₆ - ϕ *	7,24	–
H ₈ - ϕ *	7,32	–
H ₉ - ϕ *	7,34	–
Hidrogênios (grupo NH amida)	10,35	–

* A resolução do espectro não permite o cálculo de J para os H- ϕ .

A Figura III.7 mostra o espectro de RMN de ^{13}C de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$. Na Tabela III.4 estão relacionados os carbonos do composto aos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN.

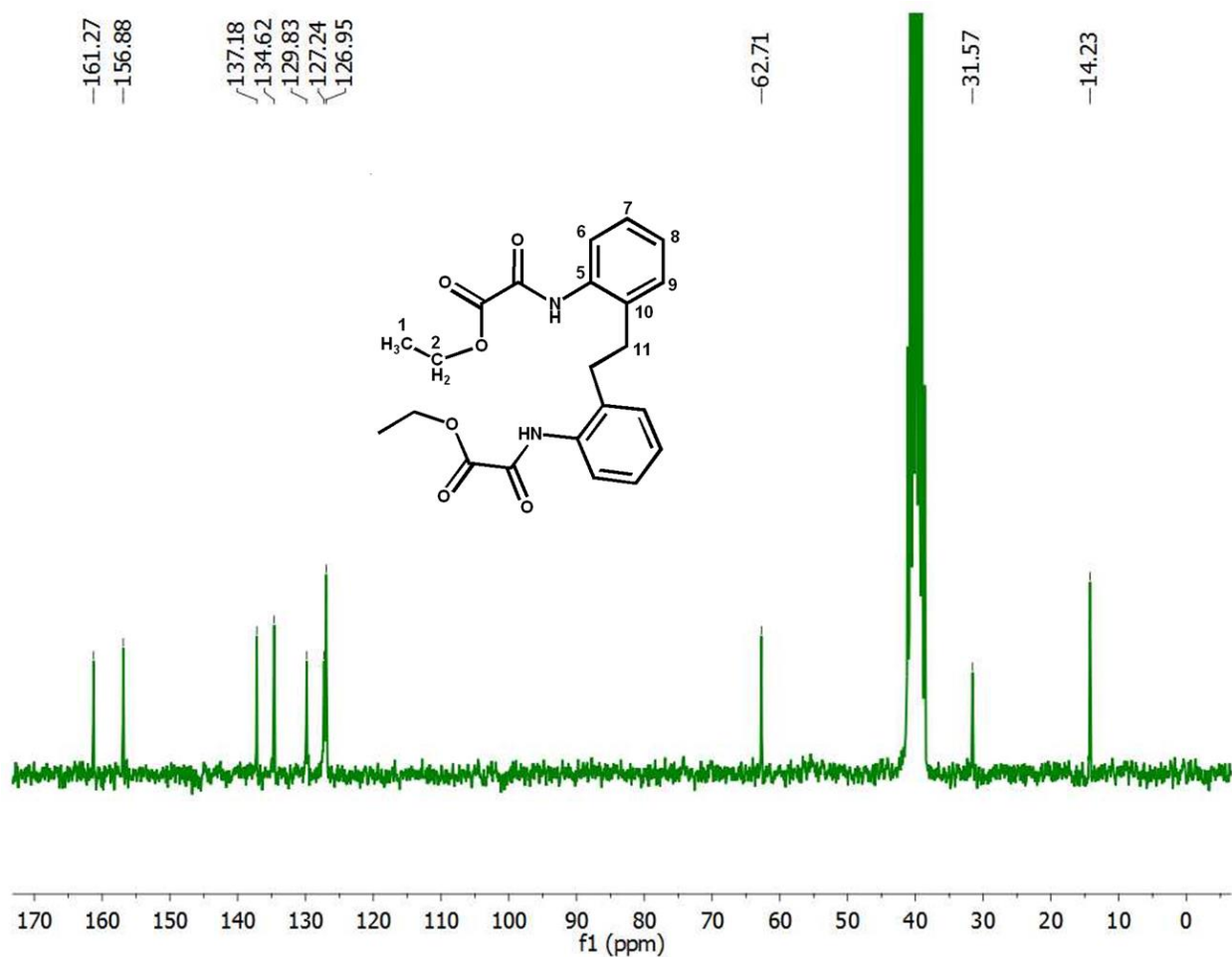


Figura III.7 – Espectro de RMN de ^{13}C de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$ obtido em DMSO-d_6 na frequência de 200 MHz.

Tabela III.4 – Deslocamentos químicos de Et₂H₂L no espectro de RMN de ¹³C

Carbonos	Deslocamento Químico
	δ_c /ppm
Carbono 1	14,24
Carbono 11	31,57
Carbono 2	62,72
Carbono 6	126,95
Carbono 8	127,24
Carbono 7 e 9	129,83
Carbono 10	134,62
Carbono 5	137,18
Carbono da amida	156,88
Carbono do éster	161,27

Ao analisar os deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ¹H e de ¹³C, bem como a integração referente aos picos do espectro de ¹H, é possível observar a coerência entre os resultados e a estrutura de Et₂H₂L. Além disso, a pureza do pré-ligante foi confirmada para continuar as rotas de obtenção dos complexos metálicos de Cu^{II} (Cap. IV).

III.3.2 – Estrutura cristalina de Et₂H₂L

A coleta de dados foi realizada em um monocristal utilizando-se um tubo de molibdênio a 120 K. As principais informações sobre as condições experimentais e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na Tabela III.5 e no Anexo A.1.

A estrutura cristalina de Et₂H₂L foi determinada por difração de raios X de monocristal. Pode-se observar que o pré-ligante encontra-se na conformação *anti*, que é, provavelmente, a forma mais estável, já que os substituintes nos anéis estão mais afastados no espaço, diminuindo, assim, o impedimento estérico. (Figura III.8).

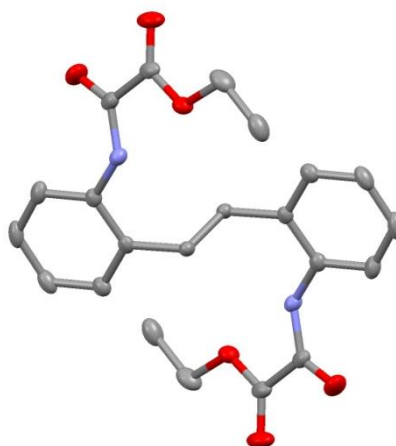


Figura III.8 – Representação estrutural de Et₂H₂L. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. ● Oxigênio, ● Nitrogênio e ● Carbono.

Tabela III.5 – Dados cristalográficos e condições de refinamento de Et₂H₂L

Grupo espacial	P2 ₁ /c
Z	4
Sistema cristalino	Monoclínico
a, Å	8,82207(19)
b, Å	11,5730(3)
c, Å	13,5452(3)
α, °	90
β, °	93,502(2)
γ, °	90
V, Å³	993,1
λ, Å	0,71069

A partir da estrutura acima, fez-se a simulação do padrão de difração de raios X de policristais teórico. Para verificar se o conjunto de cristais obtidos possuía a mesma estrutura daquele que foi difratado procedeu-se à obtenção do padrão de difração

experimental para $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$. A comparação entre os dois padrões de difração está mostrada na Figura III.9.

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

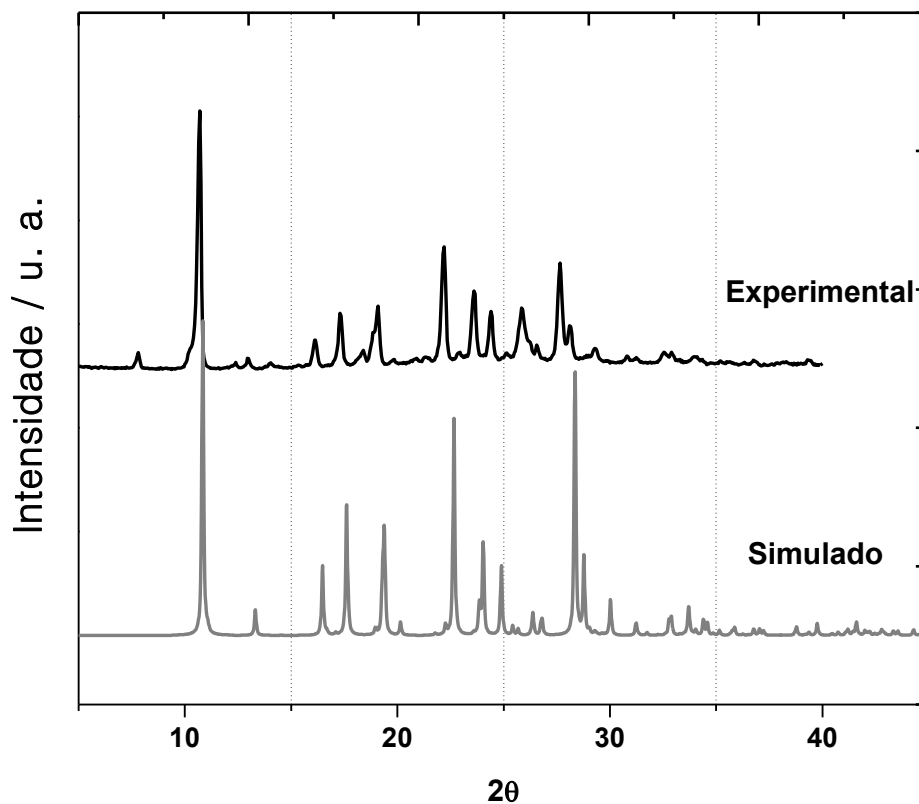


Figura III.9 – Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e simulado para $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$.

O empacotamento cristalino do pré-ligante não envolve nenhuma interação intermolecular especial, por exemplo ligações de hidrogênio e *pi-stacking*, como pode ser observado na Figura III.10.

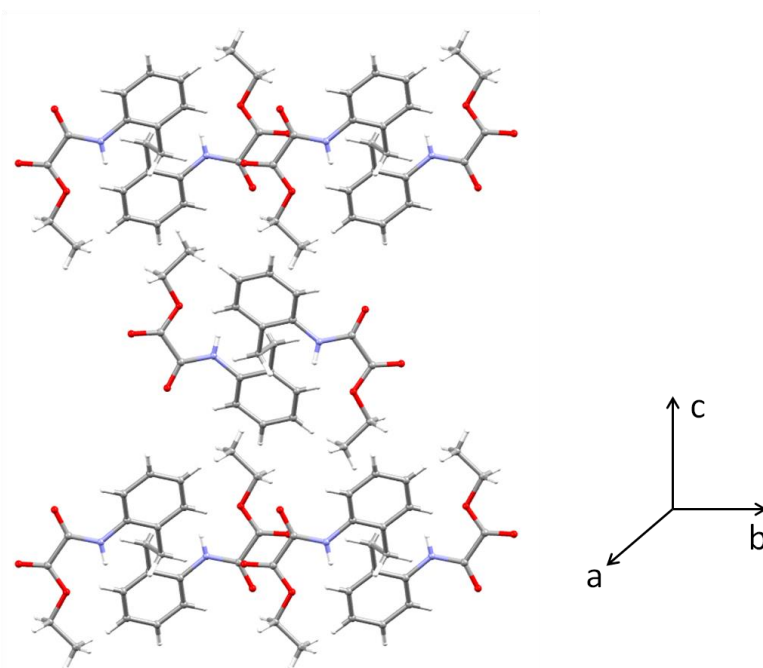


Figura III.10 – Empacotamento cristalino de Et₂H₂L visto ao longo do eixo a.

III.4 – Conclusões

Neste capítulo foram descritas a síntese e a caracterização do pré-ligante inédito Et₂H₂L. Este é um pré-ligante versátil que possui liberdade de giro na ligação CH₂–CH₂, podendo estar presente na conformação *sin* ou *anti*. Porém, para o conjunto de cristais estudados e nas condições experimentais empregadas, só obtivemos o composto *anti* na sua forma cristalina. As espectroscopias Raman e de absorção na região do infravermelho foram utilizadas para caracterização vibracional. Utilizou-se também a espectrometria de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C para caracterização do composto em solução. A estrutura do composto foi elucidada por difração de raios X de monocristal mostrando que, no estado sólido, as moléculas do composto se apresentam empacotadas na conformação *anti*. A difração de raios X por policristais do composto mostrou a representatividade da amostra como um todo, comparando-se os padrões de difração experimental e o simulado pelos dados de difração do monocristal difratado.

III.5 – Referências Bibliográficas

- 1) Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, *261*, 447.
- 2) Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6738.
- 3) Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Bergerat, P.; Kahn, O. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 3866.
- 4) Vaz, M. G. F.; Pinheiro, L. M. M.; Stumpf, H. O.; Alcantara, A. F. C.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Cador, O.; Mathoniere, C.; Kahn, O. *Chemistry-a European Journal* **1999**, *5*, 1486.
- 5) Vaz, M. G. F.; Pedroso, E. F.; Speziali, N. L.; Novak, M. A.; Alcantara, A. F. C.; Stumpf, H. O. *Inorganica Chimica Acta*, **2001**, *326*, 65.
- 6) Souza, G. P.; Konzen, C.; Ardisson, J. D.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Alcantara, A. F. C.; Nunes, W. C.; Macedo, W. A. A.; Knobel, M.; Stumpf, H. O. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, *17*, 1534.
- 7) Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Stumpf, H. O., Novak, M. A., Ricard, L.; Ruiz-García, R.; Riviere, E.; Journaux, Y. *Angew. Chem Int.* **2004**, *43*, 955.
- 8) Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, *261*, 447.
- 9) Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Transactions* **2008**, 2780.
- 10) Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Doriguetto, A. C.; Ellena, J. A.; Boubekour, K.; Filali, Y.; Journaux, Y.; Novak, M. A.; Stumpf, H. O.; *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 746.
- 11) Dul, M. C.; Pardo, E.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Sória, J. F.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Pasán J.; Ruiz-Pérez, C.; *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2281.
- 12) Kahn, O. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 647.
- 13) Horn, A.; Klæboe, P.; Jordanov, B.; Nielsen, C. J.; Aleksa, V. *Journal of Molecular Structure* **2004**, *77*, 695.

Capítulo IV

Sistemas dinucleares contendo o
ligante **L** e Cu^{II}

IV.1 – Introdução

O número de relatos na literatura no que se refere à Química Supramolecular tem aumentado a cada dia, pois a compreensão do reconhecimento molecular é de extrema importância^[1,2]. Este reconhecimento ocorre através de interações intermoleculares podendo ter aplicações biológicas e tecnológicas como, por exemplo, o reconhecimento celular e desenvolvimento de *switches* moleculares, respectivamente^[3].

Utilizando-se dos conhecimentos da química de coordenação, da química orgânica e da engenharia molecular, governada pela Química Supramolecular, pode-se planejar a obtenção de sistemas moleculares com potenciais aplicações. Neste sentido, a catálise é uma vasta área da química em que podem ser aplicados estes materiais moleculares, uma vez que há a necessidade de um ajuste fino por meio da escolha dos ligantes, solventes e centros metálicos adequados. Estes materiais podem ainda ter atividade biológica e serem arquétipos para o desenvolvimento de novos fármacos ou até mesmo utilizados em armazenamento de dados^[1]. Neste último caso, os estudos das propriedades magnéticas tornam-se indispensáveis para avaliar a potencialidade de aplicação destes sistemas em dispositivos de memória.

Neste capítulo, serão descritas a síntese e a caracterização de dois compostos de coordenação inéditos contendo o ligante **L** e o seu derivado protonado H_2L com Cu^{II} e que apresentam a mesma proporção metal-ligante, mas são estruturalmente diferentes no que se refere à disposição dos átomos do ligante coordenados ao Cu^{II} . Dessa maneira, estes compostos podem ser tratados sob a luz da QDC, uma vez que uma série de equilíbrios em solução estão envolvidos, o que é a base da química dinâmica (cf. Cap.I).

Ainda neste capítulo, será abordado o estudo em solução aquosa destes complexos metálicos, bem como a utilização destes sistemas na formação e quebra de emulsões. A compreensão do funcionamento desses *switches* moleculares está relacionada com as interações intermoleculares, que constituem a base da Química Supramolecular, a protagonista no desenvolvimento destes sistemas moleculares.

IV.2 – Parte Experimental

IV.2.1 – Síntese do composto $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{anti}})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (composto 1)

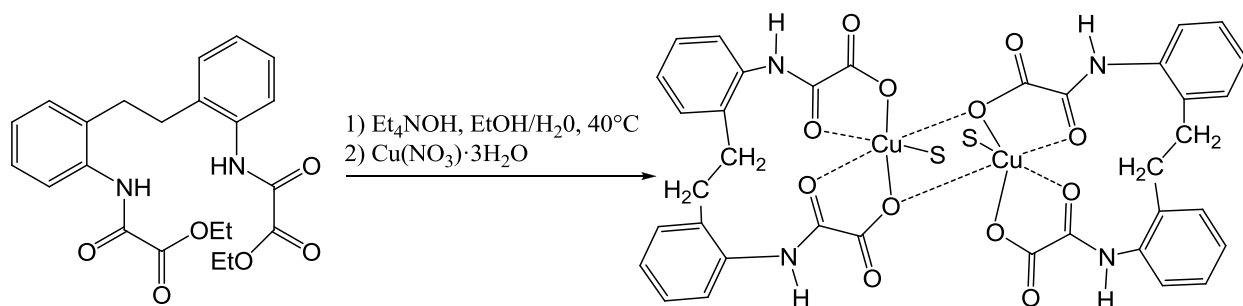


Figura IV.1 – Esquema de síntese do composto $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{anti}})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$. No esquema, S representa as moléculas de etanol, e os solventes de cristalização não estão mostrados para melhor visualização.

A uma solução contendo 412,44 mg (1,0 mmol) do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$ dissolvidos em 50,0 mL de etanol e 25,0 mL de água destilada, adicionaram-se 0,37 mL (0,5 mmol) de solução aquosa 20% p/v de hidróxido de tetraetilamônio sob vigorosa agitação a 40°C por quarenta minutos. Resfriou-se o sistema a 4°C e adicionou-se, gota a gota, 241,6 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 5,0 mL de água sob constante agitação. Aqueceu-se o sistema a 60°C e deixou-se nessa temperatura por cinco minutos. Resfriou-se, então, o sistema até a temperatura ambiente e filtrou-se um precipitado verde (provável produto de polimerização). O filtrado foi deixado na geladeira em um cristalizador (placa de Petri), e após duas semanas formaram-se monocristais verdes, adequados para o experimento de difração de raios X (Rendimento: 5%). As análises dos dados sugerem a fórmula mínima $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{anti}})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (1).

IV (KBr) / cm^{-1} : 3347 ($\nu\text{N-H}$), 2876 ($\nu\text{-CH}_2\text{-}$), 1687,1668,1638 ($\nu\text{C=O}$), 1588 ($\nu\text{C=C}$).

Raman / cm^{-1} : 1591, 1246, 1050 ($\nu\text{C=C}$), 724 ($\nu\text{Cu-O}$).

[Exp. (calc.)]: %C 50,9 (51,9); %H 4,88 (4,93); %N 5,65 (5,50); %Cu 12,5 (12,8).

TG: [Faixa de temperatura; % massa perdida; atribuição; % massa calculada]

[25,07-204,14 °C; 15,81%; 2EtOH de cristalização; 15,74%].

[Resíduo em 600°C; 15,79%; 2 mols de CuO; 16%].

IV.2.2 – Síntese do composto $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2]$ (composto 2)

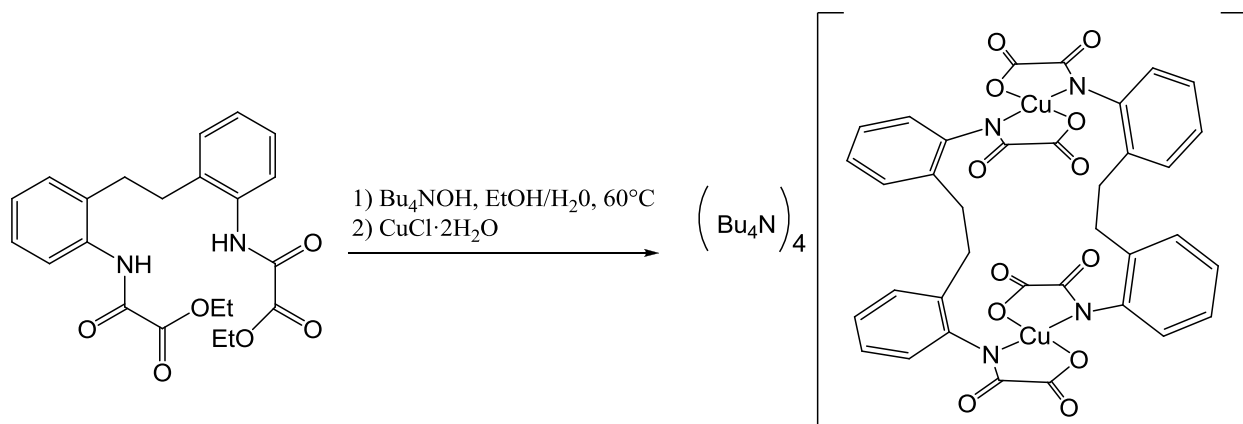


Figura IV.2 – Esquema de síntese do composto $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2]$. As moléculas de água de cristalização não estão mostradas para melhor visualização.

A uma solução contendo 3,00 g (7,2 mmol) de pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$ dissolvidos em 220 mL de etanol e 110 mL de água destilada, adicionaram-se 18,72 mL (7,2 mmol) de solução aquosa 20% p/v de hidróxido de tetrabutilamônio sob vigorosa agitação a 60°C , por trinta minutos. Resfriou-se o sistema até a temperatura do ambiente, e adicionou-se, gota a gota, 1,22 g (7,2 mmol) de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 30,0 mL de água sob constante agitação. Houve a formação de uma solução verde escura com um pouca quantidade de um precipitado verde claro (provável produto de polimerização). Reduziu-se o volume do filtrado em evaporador rotatório. Formou-se uma graxa verde escura à qual se adicionou diclorometano, e fizeram-se várias lavagens com pequenas alíquotas de água destilada para remoção dos íons cloreto (foram feitos testes de precipitação de AgCl com nitrato de prata na água de lavagem para controle). Evaporou-se todo o diclorometano utilizando-se o evaporador rotatório até a formação de uma graxa e de pequena quantidade de precipitado verde escuro. Adicionou-se acetona para completa precipitação do produto final (Rendimento 31%). Recuperou-se

o sólido em funil de placa porosa, e o sobrenadante verde escuro bem diluído foi deixado em repouso no congelador. Após duas semanas formaram-se monocristais verde-escuros adequados para o experimento de difração de raios X.

As análises dos dados sugerem a fórmula mínima $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2]$ (**2**) para o composto na forma policristalina, e $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para o composto na forma monocristalina.

IV (KBr)/ cm^{-1} : 3447 ($\nu\text{O-H}$), 2960, 2937($\nu\text{C-H}$), 2873 ($\nu -\text{CH}_2-$), 1646, 1616, ($\nu\text{C=O}$), 1588 ($\nu\text{C=C}$).

[Exp. (calc.)]: %C 65,08 (66,67); %H 90,41 (90,40); %N 6,11 (6,22); %Cu 7,17 (7,05).

TG: [Faixa de temperatura; % massa perdida; atribuição; % massa calculada]

[25,6-216,22 °C; 1,86%, água residual];

[Resíduo em 900°C; 8,08%; 2 mols de CuO; 8,33%]

IV.2.3 – Testes de formação de emulsão

Para formar a emulsão, solubilizou-se o complexo **2** em água destilada e adicionou-se uma alíquota de 10 μL de ácido clorídrico 6,0 mol L^{-1} para que o mesmo se converta no complexo **1**, a espécie tensoativa. Uma vez formada, a emulsão fica estável por pelo menos 1,5 horas (tempo máximo que foi deixada em repouso). Para se quebrar a emulsão estável, adicionou-se 20 μL de hidróxido de sódio 6,0 mol L^{-1} para que o equilíbrio seja deslocado para formar o complexo **2** novamente.

IV.3 – Resultados e discussão

IV.3.1 – Caracterização do composto 1

O composto **1** foi caracterizado por análise elementar (Tabela IV.1) espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia Raman, análise térmica e difração de raios X por monocristal e policristais.

O espectro na região do infravermelho está mostrado na Figura IV.3, bem como a comparação deste espectro com o espectro do pré-ligante Et₂H₂L.

Tabela IV.1 – Análise Elementar de 1

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Cu
C ₄₂ H ₄₈ Cu ₂ N ₄ O ₁₆	Calculado	51,9	4,93	5,50	12,8
MM= 991,94 g mol ⁻¹	Experimental	50,9	4,88	5,65	12,5
	Erro	1,9%	1,0%	2,6 %	2,4 %

Apesar do erro relativo ao teor de hidrogênio ser elevado, a análise elementar do composto, de um modo geral, é aceitável, pois a dosagem desse elemento é mais complicada devido a sua baixa massa atômica. Além disso a estrutura cristalina, indica que o composto foi obtido.

Nos espectros no IV pode-se observar um deslocamento das bandas relativas à vibração $\nu_{C=O}$ de carbonila, passando de 1712 cm⁻¹ no pré-ligante para em 1632 cm⁻¹ em **1**, o que se deve à coordenação ao íon Cu^{II}. Além disso, a presença da banda fina em 3347 cm⁻¹, característica de ν_{N-H} sofreu um deslocamento relativo ao pré-ligante, o que sugere a existência de átomos de nitrogênio protonados no composto **1**.

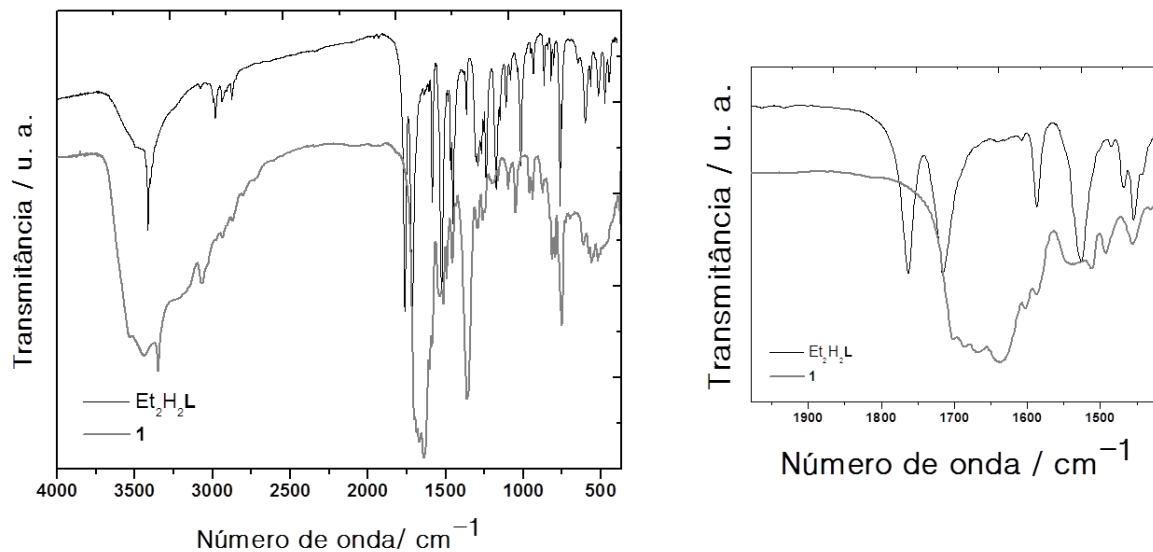


Figura IV.3 – Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$ e de **1** utilizando-se pastilhas de KBr. Em detalhe à direita está mostrada a região em que ocorre o deslocamento das bandas relativas ao estiramento de carbonilas após a coordenação destas ao íon Cu^{II} .

Na Figura IV.4 está mostrada a comparação dos espectros Raman do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$ e de **1**.

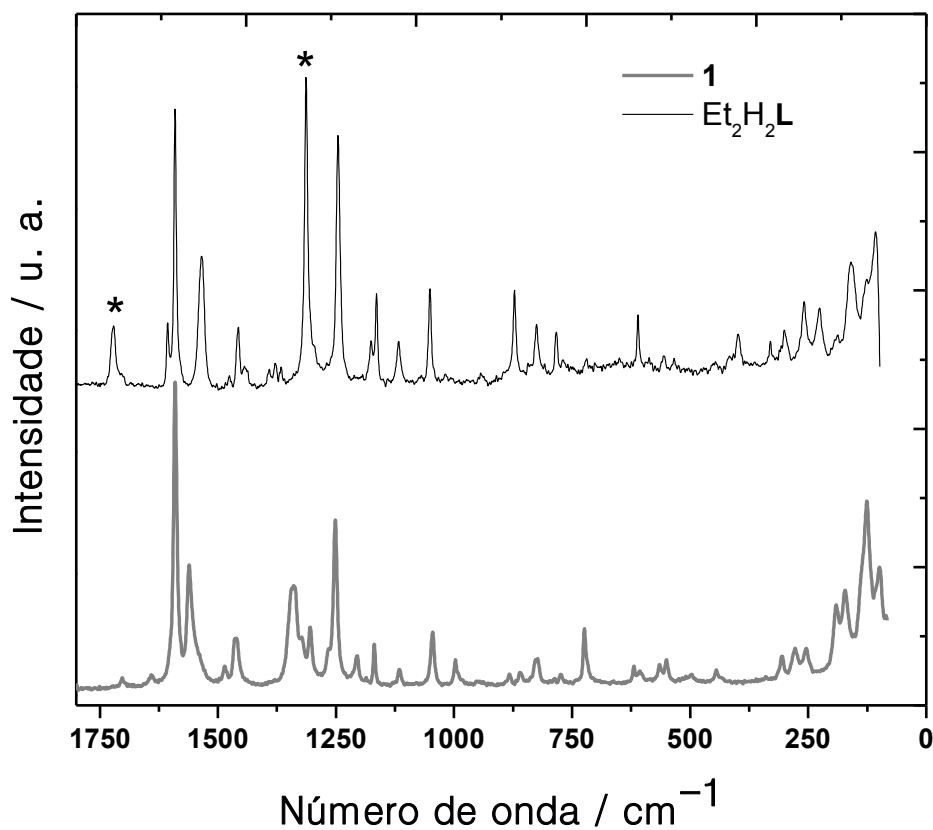


Figura IV.4 – Comparação dos espectros Raman do pré-ligante Et₂H₂L e de **1**.

Analisando-se estes espectros, observou-se que a banda em 1726 cm⁻¹ (ν C=O de éster) é muito mais intensa no espectro do pré-ligante, pois no complexo **1** ocorreu a coordenação desse oxigênio ao centro metálico, o que é coerente com a estrutura cristalina elucidada. Outra evidência que assinala a coordenação consiste no desaparecimento da banda com máximo em 1313 cm⁻¹ do ligante no complexo, correspondendo, provavelmente, à torção e balanço do CH₂-CH₂ no ligante, podendo estar relacionado com a diminuição da flexibilidade do mesmo devido à coordenação. A banda com valor médio de 724 cm⁻¹, ausente no espectro do ligante e observada no espectro do complexo, pode ser atribuída à coordenação de uma molécula de etanol ao metal, o que também é observado na estrutura cristalina do complexo de Cu^{II}.

A curva TG de **1** (Figura IV.5) evidenciou dois eventos principais entre 25,07 e 204,14°C, o que corresponde à perda de 15,81% da massa do complexo e pode estar associado à perda duas moléculas de etanol de cristalização (calc. 15,74%). Os demais eventos foram associados à termodecomposição do complexo. A curva DTA mostra que a termodecomposição do complexo é um processo exotérmico. Ao fim da decomposição do complexo, o resíduo observado a 600°C (15,79%) corresponde à formação de dois mols de CuO (calc. 16%).

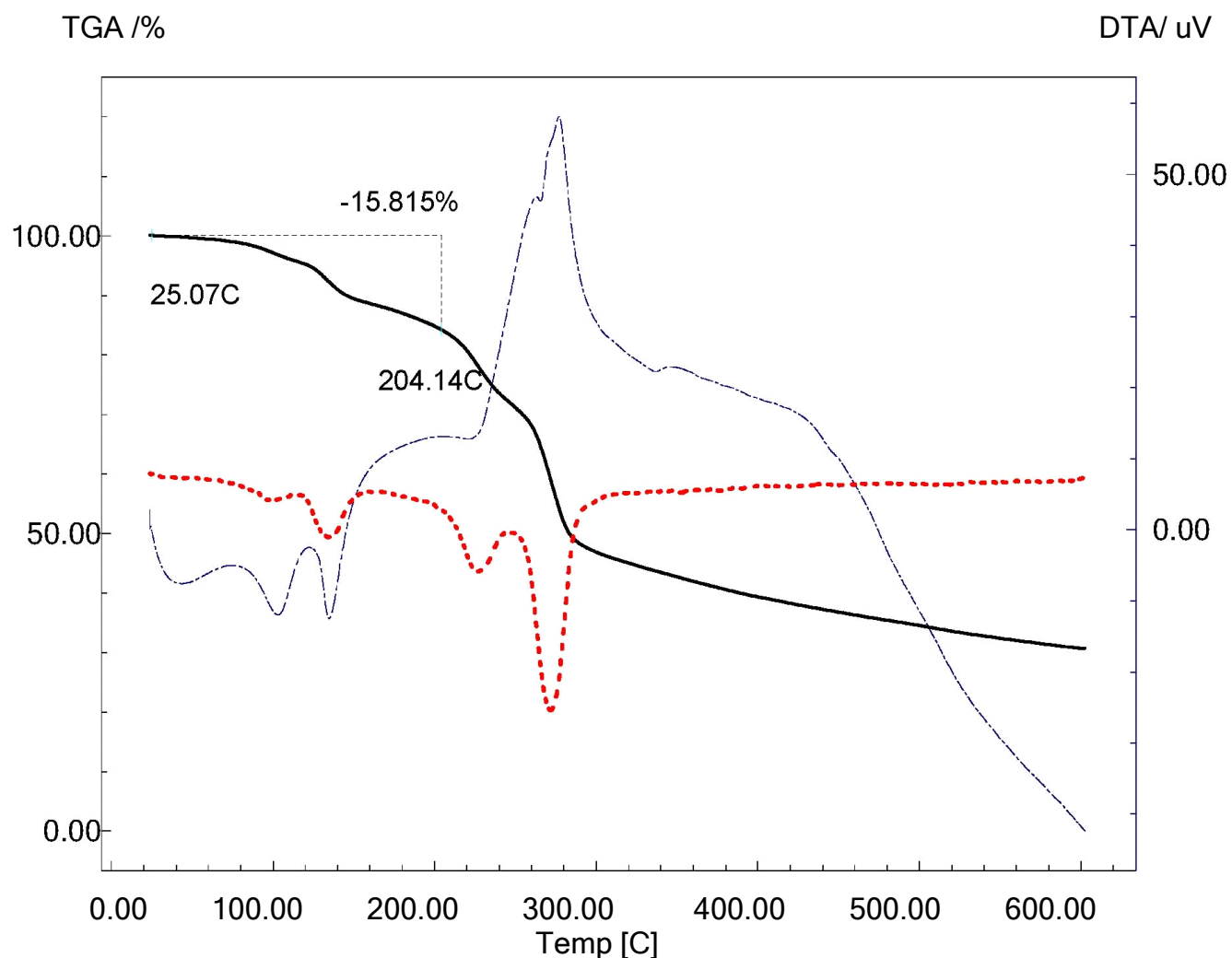


Figura IV.5 – Curvas TG (em preto contínuo), DTG (em vermelho pontilhado) e DTA (em azul tracejado) do composto **1** realizadas em atmosfera de ar.

IV.3.2 – Estrutura cristalina de 1

A coleta de dados para a determinação da estrutura cristalina por difração de raios X foi realizada em um monocristal utilizando-se um tubo de molibdênio a 120 K. As principais informações sobre as condições experimentais e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na Tabela IV.2 e no Anexo B.

A estrutura cristalina de **1** foi determinada por difração de raios X de monocristal (Figura IV.6) e consiste de um composto dinuclear de cobre(II) que forma pontes através dos carboxilatos dos grupos oxamato, ou seja, a coordenação dos ligantes aos íons Cu^{II} se dá de uma maneira não convencional, já que os átomos de nitrogênio dos ligantes permanecem protonados nesta estrutura. Uma molécula de etanol coordenou-se a cada átomo de cobre completando a valência dos mesmos para formar octaedros distorcidos. Além disso, há uma molécula de etanol e uma de água como solventes de cristalização, ambas desordenadas, que foram omitidas a fim de melhorar a visualização da estrutura.

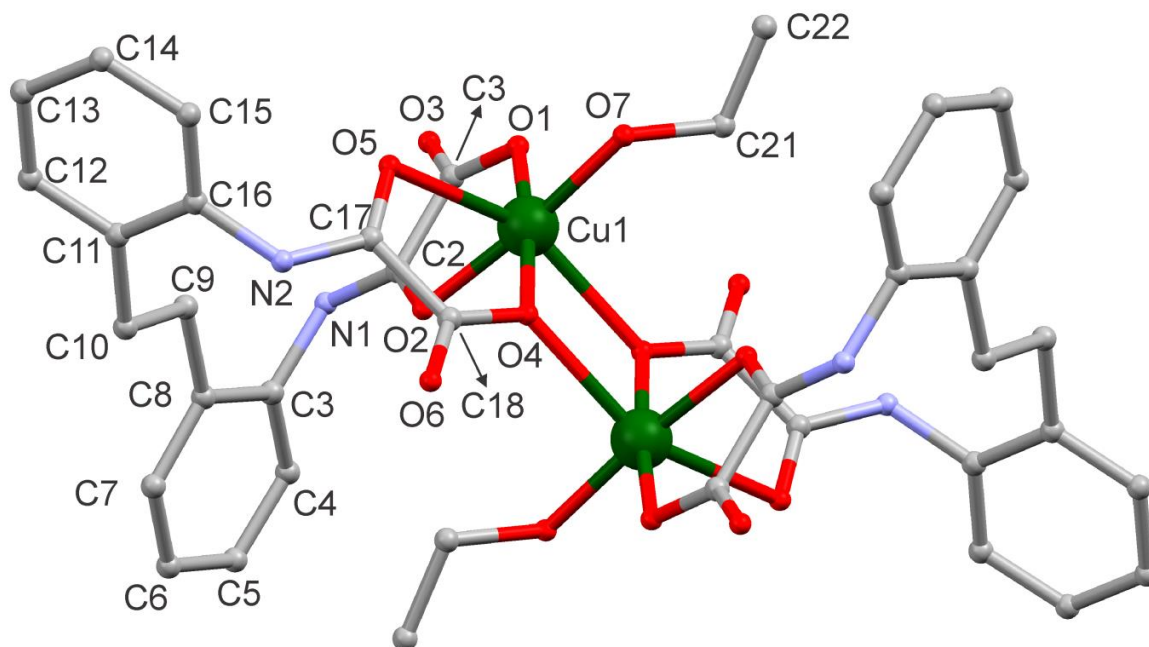


Figura IV.6 – Representação da estrutura cristalina de **1** utilizando o programa Mercury®. Os átomos de hidrogênio e os solventes de cristalização foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

Tabela IV.2 – Alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de **1**

Grupo espacial	P-1
Z	1
Sistema cristalino	Triclínico
a, Å	8,82207(19)
b, Å	11,5730(3)
c, Å	13,5452(3)
α, °	68,274(3)
β, °	86,5300(19)
γ, °	82,154(2)
V, Å³	1272,6
λ, Å	0,71069

É interessante notar que, além do átomo de Cu(II) estar em geometria octaédrica o que é raro nos complexos de oxamato^[4], o ligante **L** está na conformação *anti*, tomando-se a ligação C9–C10 como referência. Além disso, só existem átomos de oxigênio coordenados ao Cu1 e os átomos de nitrogênio N1 e N2, que se apresentam protonados, tem importância no arranjo supramolecular no cristal (Figura IV.7). As possíveis ligações de hidrogênio tem comprimento igual a 2,789 Å, sendo unidirecionais, permitindo o sistema se empacotar ao longo do eixo *a*. Considerando o átomo de Cu1, as distâncias Cu–O são 1,947 (2) Å (Cu1–O1), 1,993 (2) Å (Cu1–O2), 1,971 (2) Å (Cu1–O4), 2,365 (3) Å (Cu1–O4ⁱ), 2,427 (3) Å (Cu1–O5) e 1,948 (3) Å (Cu1–O7).

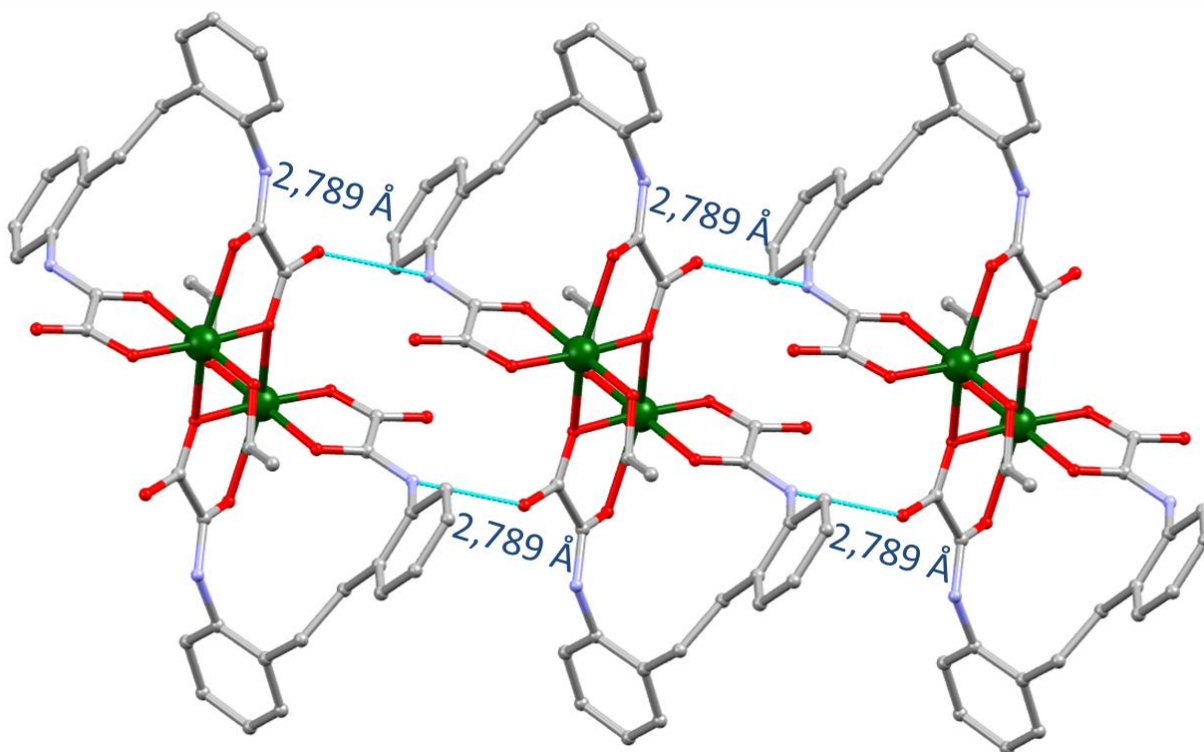


Figura IV.7 – Melhor visualização das ligações de hidrogênio formadas em **1** (traçadas em azul) . Os átomos de hidrogênio e os solventes de cristalização foram omitidos para melhor visualização.

IV.3.3 – Propriedades Magnéticas de **1**

As propriedades magnéticas de **1** na forma do gráfico de $\chi_M T$ versus T estão mostradas na Figura IV.8. O valor de $\chi_M T$ à temperatura ambiente de $0,83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ é próximo do valor calculado para dois íons Cu^{II} isolados magneticamente [$\chi_M T = 2 \times (N\beta^2 g_{\text{Cu}}^2 / 3k_B) S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}} + 1) = 0,826 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ com $S_{\text{Cu}} = \frac{1}{2}$ e $g_{\text{Cu}} = 2,1$]. Após resfriamento, $\chi_M T$ cresce suavemente até $1,05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a $2,0 \text{ K}$. Este comportamento magnético revela a ocorrência de fracas interações ferromagnéticas intramoleculares entre os dois íons Cu^{II} através de uma ponte de oxigênio do tipo carboxilato fora do plano. Os dados de suscetibilidade magnética de **1** foram analisados segundo a expressão Bleaney-Bowers para o dois momentos angulares de spin que se interagem magneticamente segundo o Hamiltoniano de spin $H = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$

(com $S_1 = S_2 = S_{\text{Cu}} = \frac{1}{2}$), que também leva em conta a presença de fracas interações intermoleculares através da aproximação do campo médio [eq. (1), onde J é o parâmetro de acoplamento magnético, g_{Cu} é o fator de Landé para os íons Cu^{II} , e θ é o fator Weiss definido como $\theta = zjS_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}} + 1)/3k_{\text{B}}$]^[5].

$$\chi_{\text{M}} = [2N\beta^2 g_{\text{Cu}}^2 / k_{\text{B}}(T - \theta)] / [3 + \exp(-J/kT)] \quad (\text{Eq. IV.1})$$

O ajuste de mínimos quadrados dos dados experimentais (com $\theta = 0$) levou a $J = +2.93 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Cu}} = 2,10$ e $R = 3 \times 10^{-7}$ para **1** (R é o fator de concordância definido como $R = \sum[(\chi_{\text{M}}T)_{\text{exp}} - (\chi_{\text{M}}T)_{\text{calc}}]^2 / \sum[(\chi_{\text{M}}T)_{\text{exp}}]^2$). A curva teórica correspondeu muito bem aos dados experimentais (linha sólida na Figura IV.8).

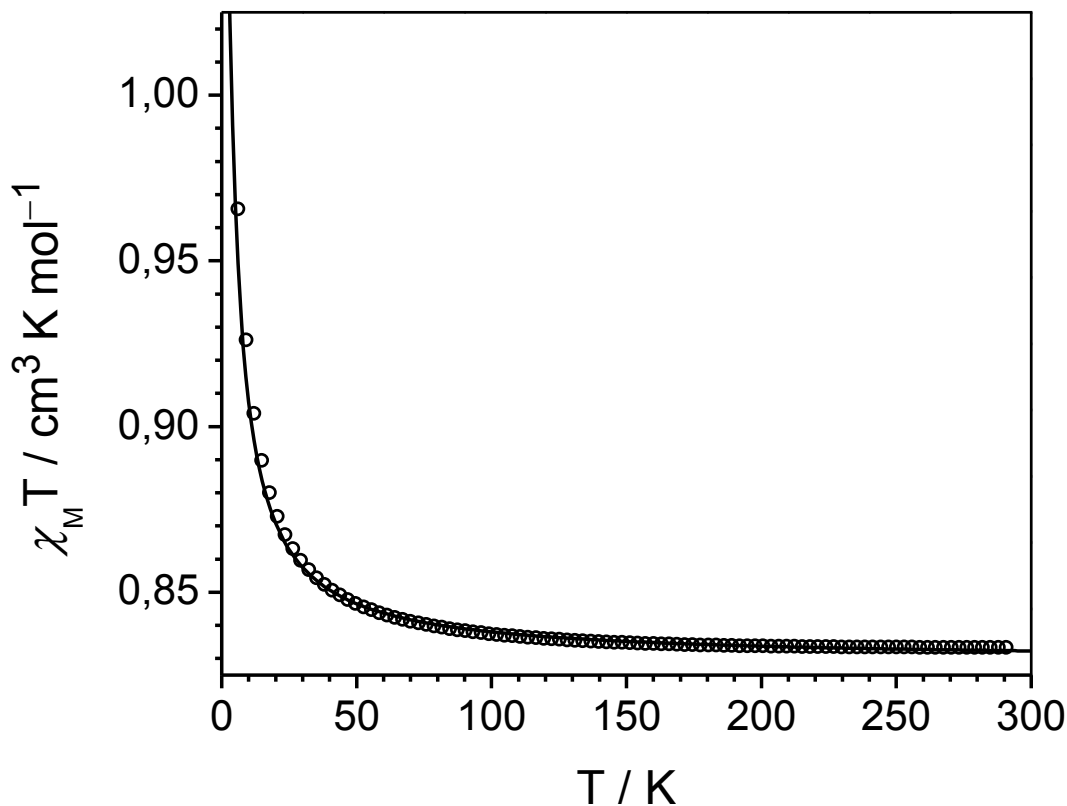


Figura IV.8 – Dependência do produto $\chi_{\text{M}}T$ com a temperatura para **1**; $H = 10 \text{ kOe}$ ($T \geq 50 \text{ K}$) e 100 Oe ($T < 50 \text{ K}$). As esferas vazadas representam os dados experimentais, enquanto a linha sólida representa o ajuste teórico.

Cálculos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) para **1**^{*} foram realizados a fim de explicar a magnitude do acoplamento ferromagnético de **1**. Dessa maneira, os cálculos das energias mostraram um estado fundamental tripleto ($S = 1$) razoavelmente separado do estado excitado simpleto ($S = 0$). O valor calculado para a barreira energética que separa estes dois estados foi de $+3,382 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta E_{ST} = E_S - E_T = J$). O valor de J teórico para **1** concorda bem com o valor obtido através do ajuste da curva magnética experimental ($J = +2,93 \text{ cm}^{-1}$). Como esperado, o acoplamento ferromagnético moderadamente fraco entre os dois íons Cu^{II} se dá através da ponte bis(carboxilato) ($\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$). Neste caso, os orbitais do tipo $d(x^2-y^2)$ contendo o elétron desemparelhado de cada íon Cu^{II} (“orbitais magnéticos”) são quase ortogonais [$\text{Cu-O-Cu} = 102,72(10)^\circ$], levando a uma sobreposição orbitalar pobre e, conseqüentemente, uma interação ferromagnética pequena entre os íons Cu^{II} .

A curva de magnetização em função do campo para o composto **1** foi obtida a 3 K. Pode-se observar uma tendência à saturação da magnetização quando o campo aplicado atinge valores por volta de 6 T, como mostra a Figura IV.9. A magnetização de saturação, calculada para o composto **1** é $M_S = 2,1 N\beta$ (cf. eq. II.7 – item II.3.13), para o íon Cu^{II} (d^9 , $S = 1/2$), e $g = 2,1$. O valor obtido experimentalmente, igual a $2,07 N\beta$, é condizente com o valor calculado, uma vez que a saturação não foi atingida até o limite de campo aplicado.

* Os cálculos DFT foram feitos pelo Professor Joan Cano da Universitat de València, Espanha.

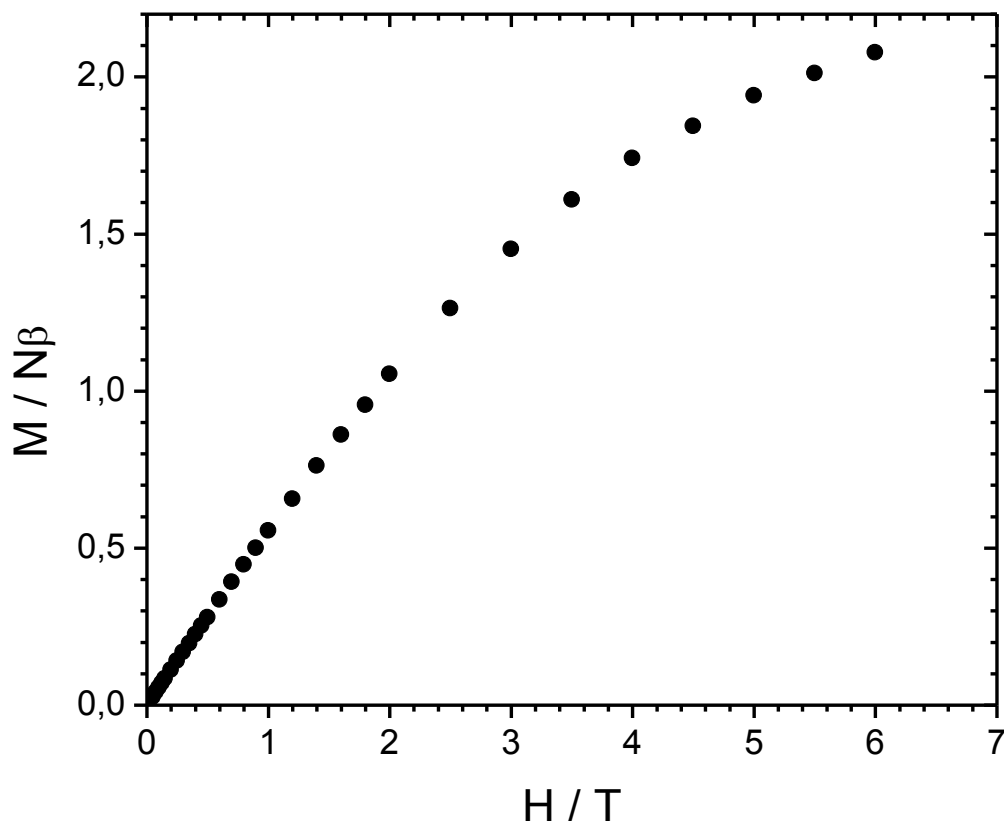


Figura IV.9 – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 3K para o composto 1.

IV.3.4 – Caracterização do composto 2

O composto **2**, na sua forma policristalina foi caracterizado por análise elementar (Tabela IV. 3), espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise térmica. A difração de raios X por monocristal e policristais foi realizada na amostra cristalina. No caso da difração por policristais, a amostra foi previamente moída para evitar orientações preferenciais dos cristais durante a análise.

Tabela IV. 3 – Análise elementar de **2**

Fórmula proposta		%C	%H	%N	%Cu
$C_{100}H_{168}Cu_2N_8O_{12}$	Calculado	66,67	9,40	6,22	7,05
MM= 1801,54 g mol ⁻¹	Experimental	65,08	9,41	6,11	7,17
	Erro	2,4%	0,1%	1,8 %	1,7 %

A análise elementar do composto **2** é inequívoca, indicando que a amostra possui grau de pureza elevado.

O espectro na região do infravermelho, bem como sua comparação com o do pré-ligante está mostrada na Figura IV.10. É possível observar um deslocamento das bandas relativo ao estiramento das carbonilas ($\nu\text{C=O}$) passando de 1760 e 1712 cm^{-1} no pré-ligante para 1643 e 1619 cm^{-1} em **2**, o que pode estar diretamente relacionado com a mudança de densidade eletrônica na ligação C=O devido à coordenação dos átomos de nitrogênio e oxigênio dos grupos amido e ácido, respectivamente. Além disso, o desaparecimento da banda fina em 3415 cm^{-1} , característica de $\nu\text{N-H}$, sugere que no composto **2** os átomos de nitrogênio do ligante estão desprotonados para se coordenarem ao íon Cu^{II} .

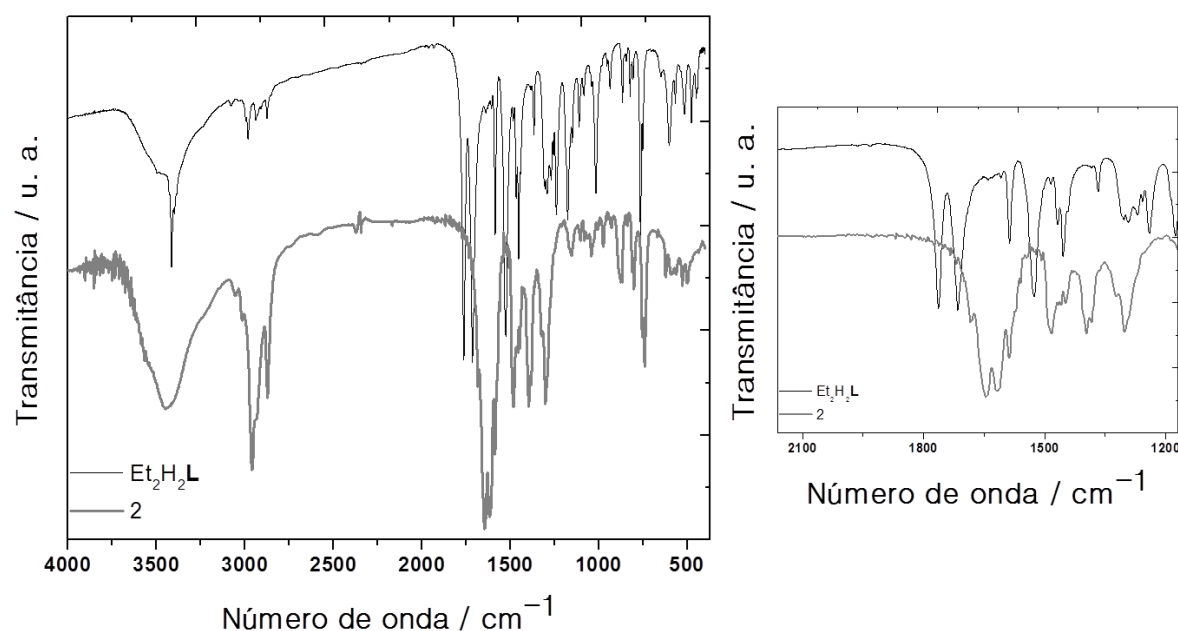


Figura IV.10 – Comparação dos espectros na região do infravermelho para o pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$ e **2**. Em detalhe à direita está mostrada a região em que ocorre o deslocamento das bandas relativas ao estiramento de carbonilas dos carboxilatos após a coordenação do ligante ao íon Cu^{II} .

A análise térmica foi realizada em atmosfera de ar. As curvas TG e DTA para o composto **2** estão mostradas na Figura IV.11.

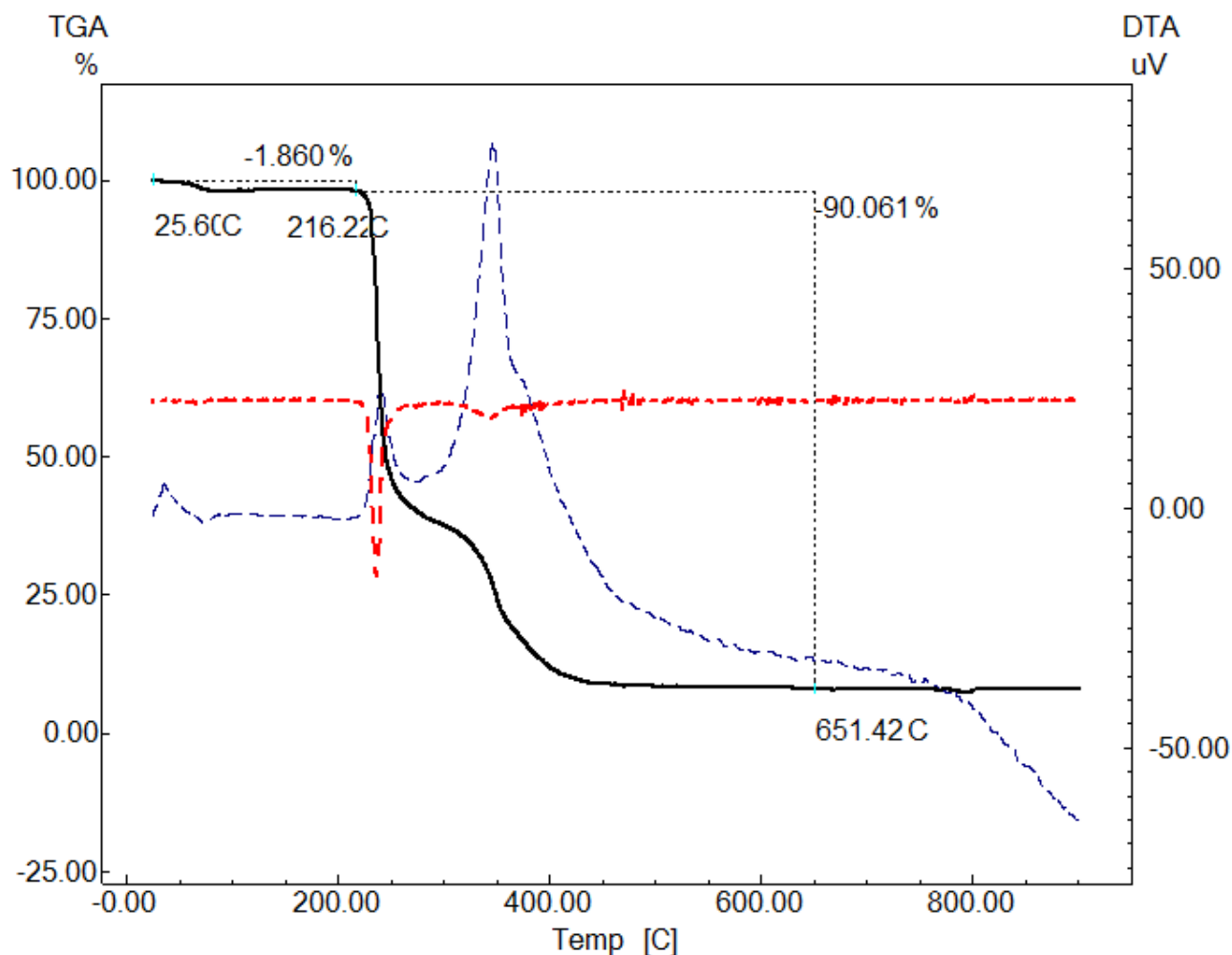


Figura IV.11 – Curvas TG (em preto contínuo), DTG (em vermelho pontilhado) e DTA (em azul tracejado) do composto **2** realizadas em atmosfera de ar.

Através da análise da curva TG juntamente com os teores CHN encontrados experimentalmente, propôs-se a ausência de solventes de cristalização. As perdas no início da análise térmica foram atribuídas à água residual, já que o composto é elevadamente higroscópico. Ao fim da decomposição do complexo, o resíduo observado (8,08%) corresponde à formação de dois mols de CuO (calc. 8,33%).

IV.3.5 – Estrutura cristalina de **2**

A coleta de dados referente à difração de raios X de monocristal foi realizada utilizando-se um tubo de molibdênio a 293 K. As principais informações sobre as condições experimentais e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na Tabela IV.4 e no Anexo B.

A estrutura cristalina de **2** foi determinada por difração de raios X de monocristal (Figura IV.12), e consiste de um composto dinuclear de Cu^{II} tetraaniônico onde quatro unidades de tetrabutylamônio são os contraíons. Nesta estrutura, cada ligante L se coordena de forma bis-bidentada formando uma ponte entre os dois centros metálicos, e a geometria em torno de cada Cu^{II} é quadrática plana distorcida, levando à formação de um ciclofano, que é um ciclo formado por intermédio de anéis aromáticos, devido à possibilidade destes de possuírem substituintes nas posições *orto*, *meta* ou *para* no anel^[6]. Neste caso, em especial, denomina-se metalaciclofano, pois o íon Cu^{II} faz parte do ciclo formado, já que há dois átomos de nitrogênio de cada ligante coordenados a cada Cu^{II} em posição *trans* a dois átomos de oxigênio ambos provenientes das pontes oxamato. É interessante notar que, diferentemente do composto **1**, o ligante L no composto **2** se apresenta na conformação *sin* e os anéis aromáticos se apresentam menos espaçados. Além disso, há quatro moléculas de água como solventes de cristalização, que estão omitidas a fim de melhorar a visualização da estrutura.

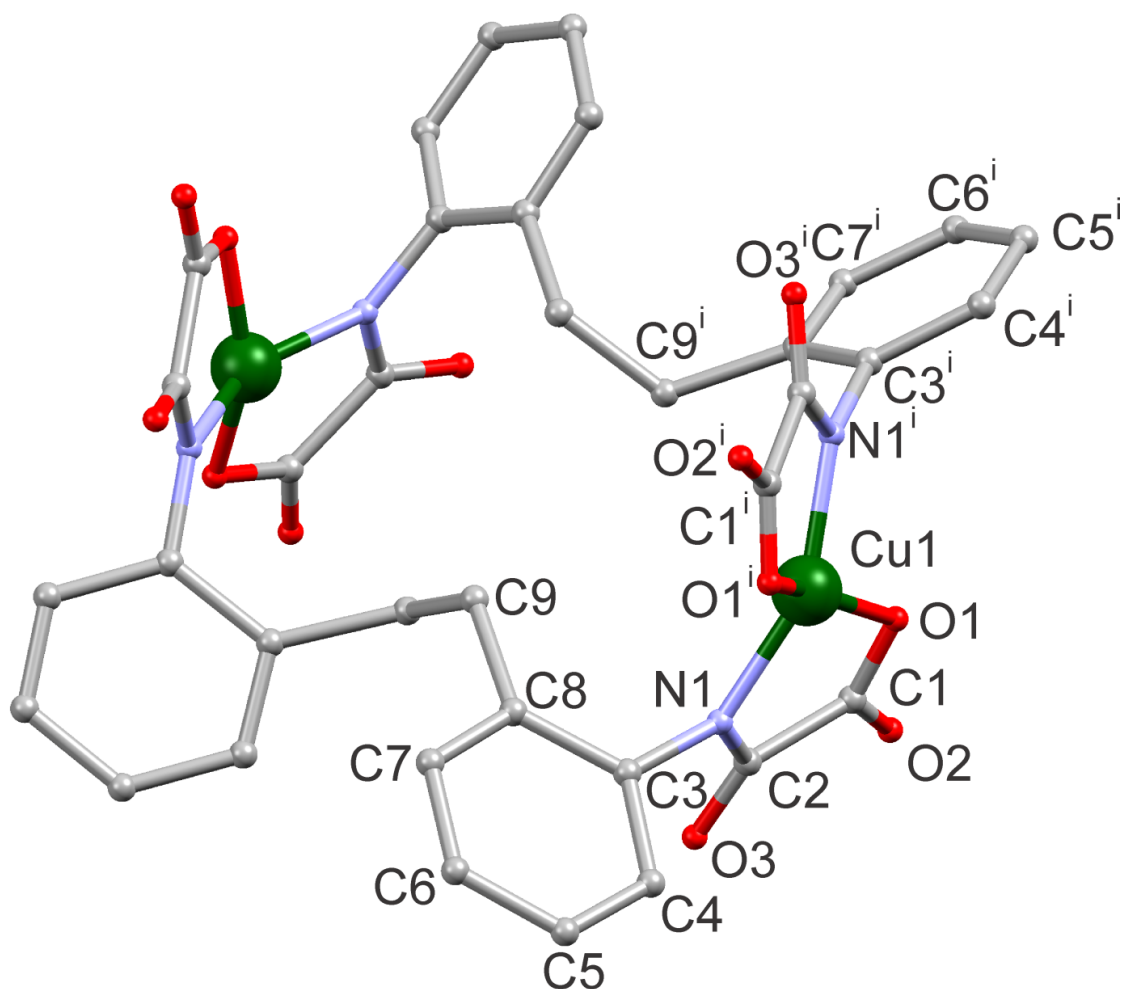


Figura IV.12 – Representação da estrutura cristalina de **2**. Os átomos de hidrogênio, os contraíons e as moléculas de água de cristalização foram omitidos para melhor visualização.

No estado sólido, as moléculas do metalaciclofano apresentam-se isoladas umas das outras por oito cátions tetrabutilamônios (Figura IV.13), e não há interações de van der Waals entre os mesmas no empacotamento cristalino. As interações predominantes, neste caso, são do tipo íon-íon, sendo que as ligações de hidrogênio observadas estão presentes apenas nas moléculas de água de cristalização na estrutura cristalina. A Figura IV.14, Figura IV.15 e Figura IV.16 mostram o empacotamento cristalino ao longo dos três eixos cristalográficos para o composto **2**.

Tabela IV.4 – Alguns dados cristalográficos e condições de refinamento de **2**

Grupo espacial	<i>I</i> 222
Z	2
Sistema cristalino	Ortorrômbico
a, Å	14,2234 (2)
b, Å	17,5944 (4)
c, Å	21,3698 (4)
V, Å³	5347,84 (17)
λ, Å	0,71069

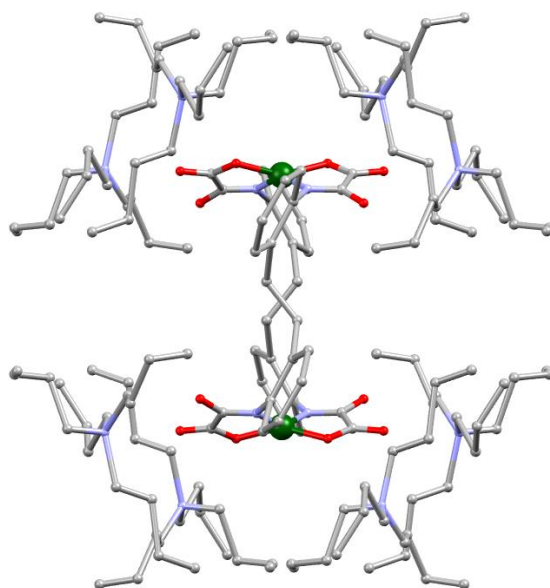


Figura IV.13 – Visualização de uma unidade do ânion de **2** mostrando os contraíons tetrabutilamônio que o rodeiam. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de água de cristalização foram omitidos para melhor visualização.

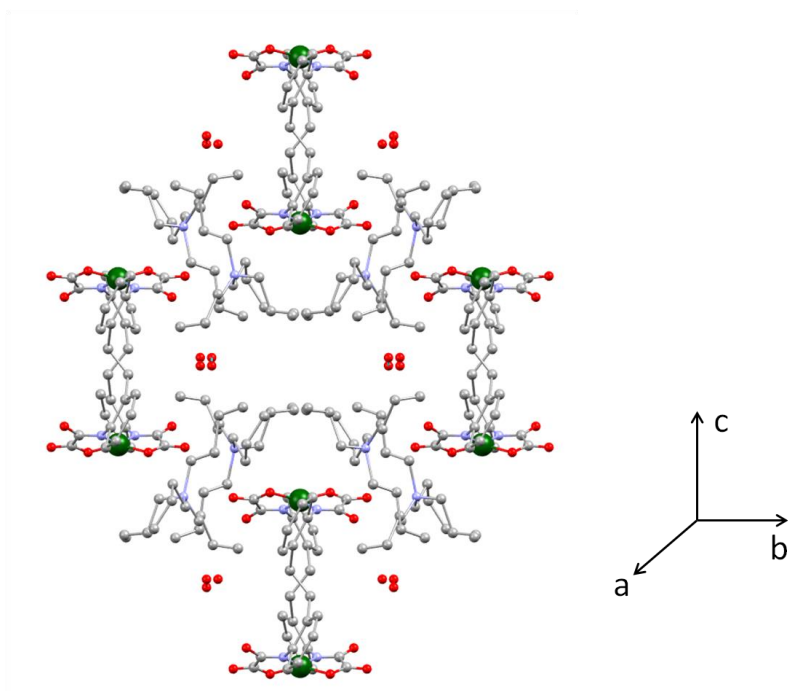


Figura IV.14 – Visualização do empacotamento cristalino de **2** visto ao longo do eixo *a*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

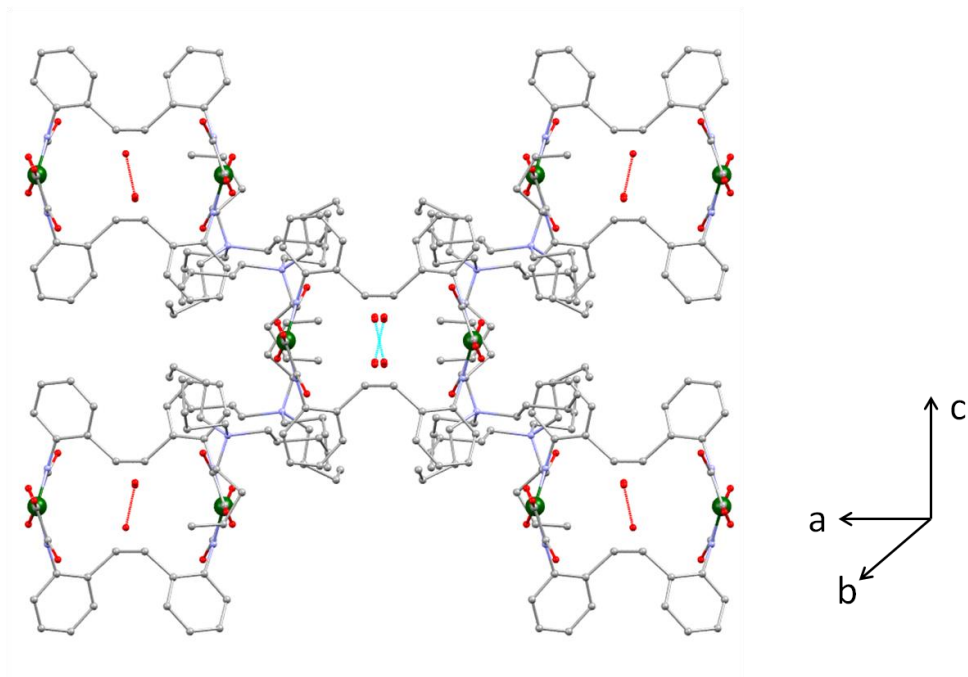


Figura IV.15 – Visualização do empacotamento cristalino de **2** visto ao longo do eixo *b*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

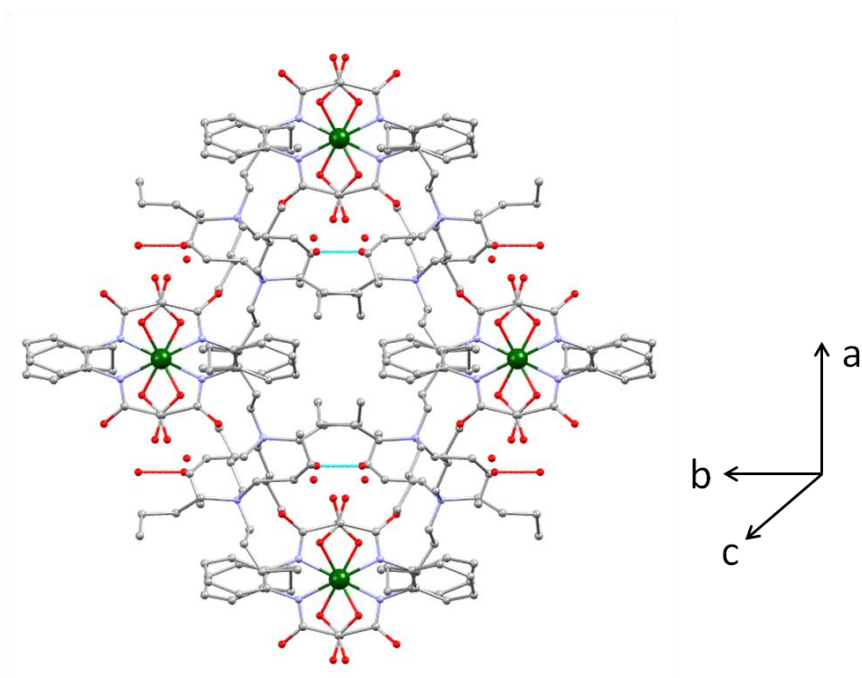


Figura IV.16 – Visualização do empacotamento cristalino de **2** visto ao longo do eixo *c*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Nestas visualizações do empacotamento cristalino de **1** pode-se observar (em traços azuis claros) as ligações de hidrogênio que se estabelecem entre as moléculas de água de cristalização na estrutura. Essas interações sugerem de não ter importância significativa no acoplamento magnético dos centros metálicos, mas muito são importantes para o arranjo supramolecular de todo o cristal.

IV.3.6 – Medidas magnéticas de **2**

As propriedades magnéticas de **2** na forma de $\chi_M T$ versus *T* estão mostradas na Figura IV.17. O valor de $\chi_M T$ à temperatura ambiente é $0,77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, próximo do valor teórico esperado ($0,826 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$; $S_{\text{Cu}} = \frac{1}{2}$ e $g_{\text{Cu}} = 2,1$). Ao resfriar o sistema, $\chi_M T$ permanece constante até $8,0 \text{ K}$, quando cai bruscamente para $0,75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a $2,0 \text{ K}$. Este comportamento magnético pode ser atribuído às interações intramoleculares antiferromagnéticas muito fracas entre os dois íons Cu^{II} através dos

ligantes edpba em ponte, e/ou a interações antiferromagnéticas intermoleculares não desprezíveis.

Os dados de suscetibilidade magnética de **2** também foram analisados segundo a expressão de Bleaney-Bowers, já descrita para o composto **1** ^[5]. O ajuste de mínimos quadrados dos dados experimentais (com $\theta = 0$) levou a $J = -0,54(2) \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Cu}} = 2,11142$ e $R = 1,1 \times 10^{-5}$ para **2** ($R = \sum[(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calc}}]^2 / \sum[(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2$). A curva teórica correspondeu muito bem aos dados experimentais (linha sólida em vermelho na Figura IV.17).

Alternativamente, um bom ajuste dos dados experimentais de **2** foi obtido assumindo que $J = 0$ com $g_{\text{Cu}} = 2,116(2)$, $\theta = -0,22(1) \text{ K}$ [que é, $zj = -0,61(1) \text{ cm}^{-1}$] e $R = 1,4 \times 10^{-5}$. A curva teórica correspondeu muito bem aos dados experimentais (linha sólida em preto na Figura IV.17). Entretanto, o ajuste só pode ser feito abaixo de 100 K utilizando-se este modelo.

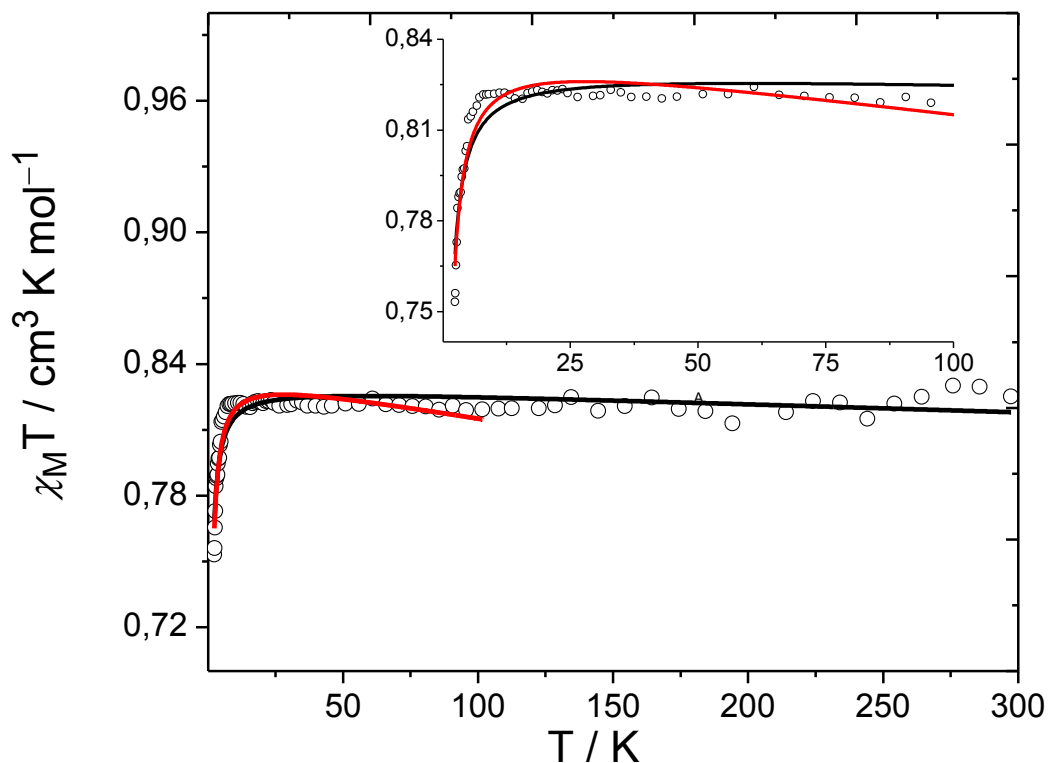


Figura IV.17 – Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para **2**; $H = 10$ kOe ($T \geq 50$ K) e 100 Oe ($T < 50$ K). As esferas vazadas representam os dados experimentais. A curva em vermelho representa o ajuste dos dados de 100 a 2 K enquanto a curva em preto representa o ajuste dos dados de 300 a 2 K.

Cálculos DFT também foram realizados para **2** a fim de resolver a ambiguidade da natureza intra ou intermolecular do acoplamento antiferromagnético. Dessa maneira, os cálculos das energias mostraram que existe um estado tripleto ($S = 1$) e um estado singlete ($S = 0$) quase degenerados, já que a barreira energética que separa estes dois estados é muito pequena ($+0,015 \text{ cm}^{-1}$) ($\Delta E_{ST} = E_S - E_T = J$), isto é, zero. O valor calculado de J para **2** é muito pequeno, portanto pode-se inferir que a natureza da interação é intermolecular. Este fato já era esperado, haja vista a interrupção da conjugação dos elétrons π pela ponte $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ que não permite que os spins dos íons Cu^{II} se acoplem magneticamente.

A curva de magnetização em função do campo para o composto **2** foi obtida a 3 K (Figura IV.18). Pode-se observar uma tendência à saturação da magnetização quando o campo aplicado atinge valores por volta de 6 T, como mostra a Figura IV.18. A magnetização de saturação, calculada para o composto **2** é $M_S = 2,1 N\beta$ (cf. item II.3.13), para o íon Cu^{II} (d^9 , $S = 1/2$), e $g = 2,1$. O valor obtido experimentalmente, igual a $1,8 N\beta$ a 6 T, é aceitável, mas indica que a saturação completa só ocorrerá com a aplicação de campo magnético mais intenso ou em temperaturas mais baixas.

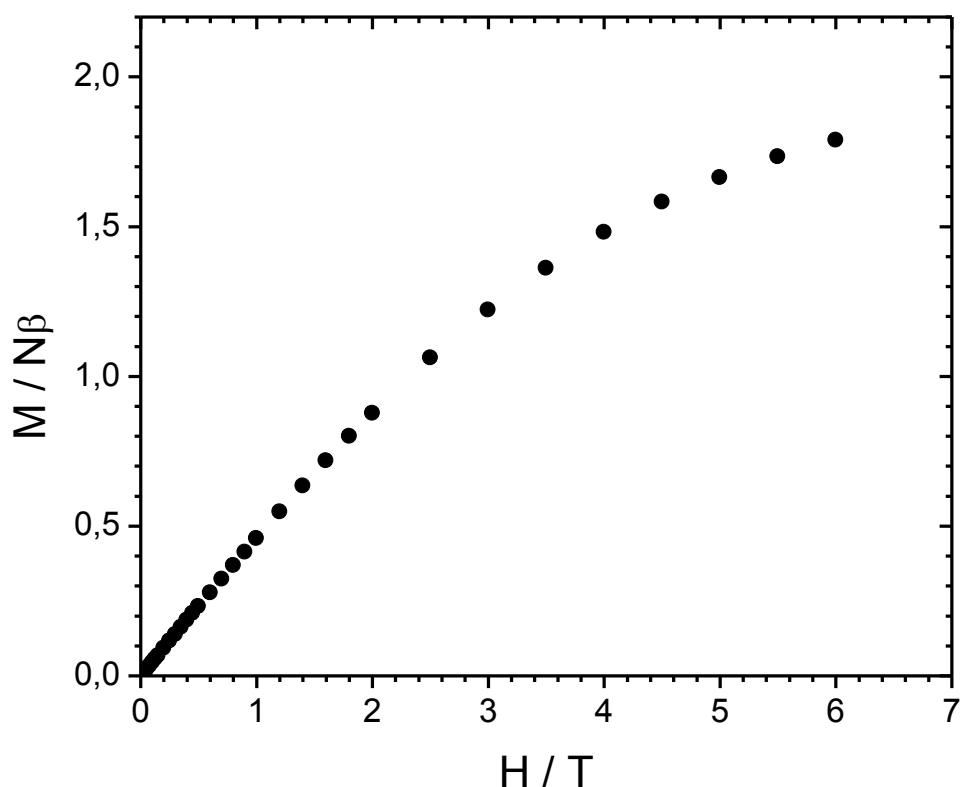


Figura IV.18 – Curva de magnetização em função do campo aplicado a 3 K para o composto **2**.

IV.4 – Estudos em Solução dos compostos 1 e 2

A obtenção desses dois diferentes tipos de sistemas no estado sólido levou ao questionamento se, em solução aquosa, haveria algum tipo de equilíbrio entre as duas espécies isoladas na forma cristalina. Dessa maneira, partindo-se de uma solução

aquosa do composto **2** e adicionando-se pequenas alíquotas de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), observou-se mudança de coloração de verde oliva para verde claro, coloração já conhecida para o composto **1** em solução. Dessa maneira especulou-se que o complexo **2** poderia converter-se no complexo **1** em solução aquosa através do ajuste do pH do meio com pequenas alíquotas de solução de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Uma posterior adição de alíquotas de uma solução de NaOH diluída ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) ao sistema acidificado levou novamente à formação de uma solução verde oliva, o que realmente sugere a existência de um equilíbrio em solução (Figura IV.19).

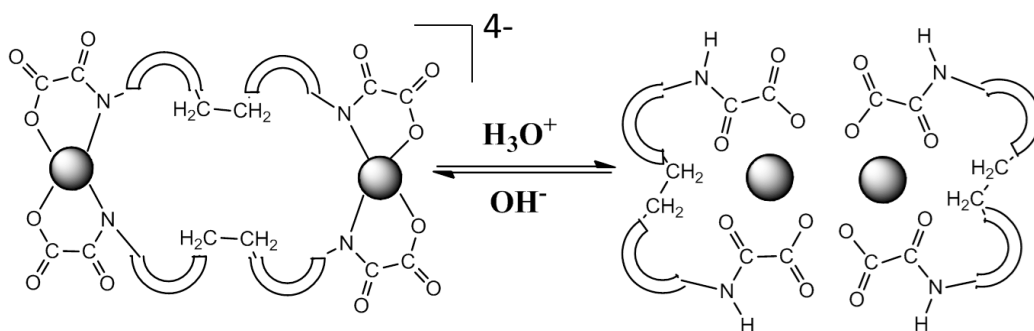


Figura IV.19 – Esquema mostrando a interconversão dos compostos **1** e **2** em solução aquosa. A parte curva representa os anéis aromáticos, enquanto os círculos cinza representam os íons Cu^{II} .

Medidas de voltametria cíclica realizadas em solução aquosa também foram utilizadas na caracterização destes sistemas (cf. metodologia em II.2.12 – Cap. II)

O complexo **1** apresenta duas ondas redox irreversíveis, bem separadas, em água ($\text{pH} = 3$), com picos de oxidação anódica em $E_{1a} = +82 \text{ mV}$ utilizando-se o eletrodo saturado de calomelano como referência (*vs* ESC) e $E_{2a} = +347 \text{ mV vs ESC}$ em conjunto com os picos de redução catódica correspondentes em $E_{1c} = +138 \text{ mV vs ESC}$ e $E_{2c} = -209 \text{ mV vs ESC}$ (Figura IV.20). Os dois picos anódicos podem ser atribuídos à oxidação sucessiva de cada centro metálico, formalmente dois processos monoelétrônicos do tipo $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{III}}$, indicando, assim, que a natureza dimérica do complexo é mantida em solução aquosa ácida. Além disso, a separação relativamente grande entre os dois picos de oxidação ($\Delta E = E_{2a} - E_{1a} = 265 \text{ mV}$) indica que a interação eletrônica entre os centros metálicos através das pontes carboxilato monoatômicas é importante (ver a discussão sobre as propriedades magnéticas em IV.3.3).

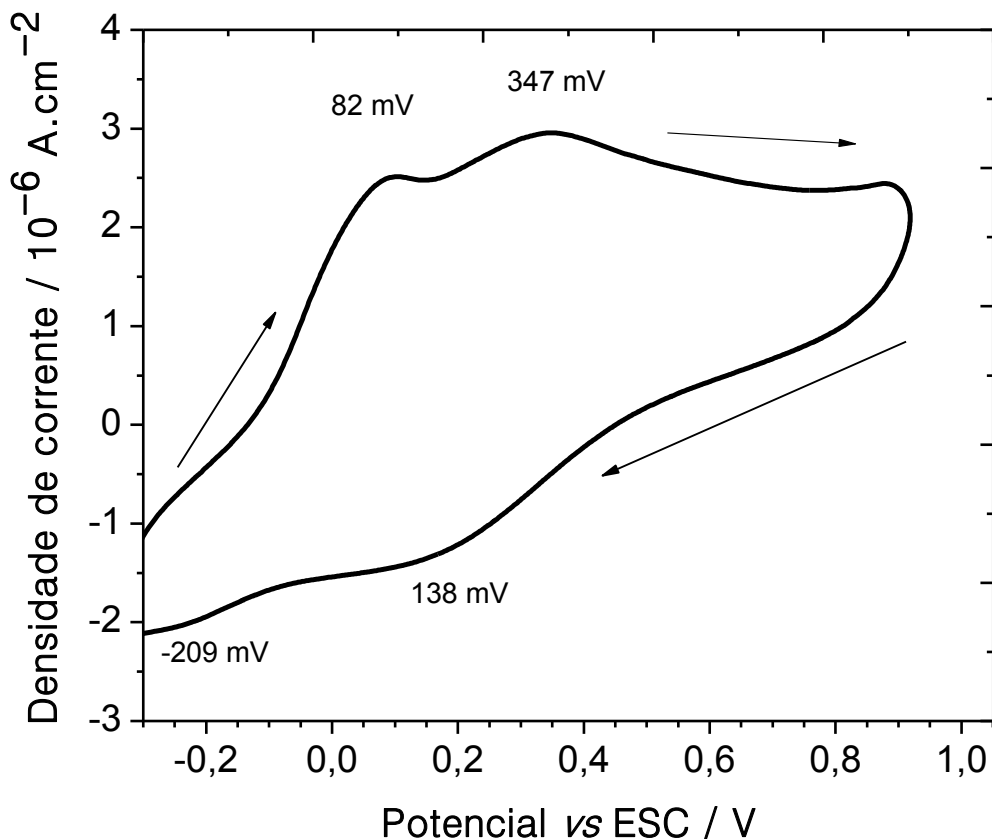


Figura IV.20 – Voltamograma cíclico do complexo **1** em água (pH = 3).

O complexo **2**, ao contrário do **1**, exibe uma única onda redox pouco reversível em água (pH = 11), com um pico de oxidação anódico com $E_a = -285$ mV vs ESC e dois picos de redução catódica em $E_{1C} = -249$ mV vs ESC e $E_{2C} = -625$ (Figura IV.21). O pico anódico pode ser atribuído à oxidação simultânea dos dois centros metálicos não-interagentes, que formalmente é um processo monoeletrônico $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{III}}$, o que é esperado devido à distância bastante longa intermetálica ($\text{Cu}-\text{Cu} = 6,591$ Å), separados pelas pontes difeniletileno (ver também a discussão das propriedades magnéticas em IV.3.6).

O pico catódico de baixa intensidade foi atribuído à redução dos produtos de decomposição resultantes de reações químicas em meio aquoso alcalino. Provavelmente, isso corresponde à hidrólise do ligante promovida por Cu^{III} e pelos ânions OH^- em solução aquosa para formar complexos com oxalato e/ou diamina correspondentes, tal como relatado anteriormente para complexos de cobre(II)

mononucleares relacionados^[7]. Pode-se corroborar esta hipótese pelas medidas de voltametria cíclica de **2** em solução de acetonitrila (Figura IV.22), que apresenta uma onda de oxidação única pseudo-reversível, com um pico de oxidação anódica em $E_a = +663 \text{ mV vs ESC}$ e um pico de redução catódica em $E_c = +494 \text{ mV vs ESC}$ (Figura IV.21). De fato, a separação de pico a pico ($\Delta E_p = E_a - E_c = +169 \text{ mV}$) é semelhante ao do par ferroceno-ferrocínio, que é reversível sob as mesmas condições [$\Delta E_p (\text{Fc}^+/\text{Fc}) = +170 \text{ mV}$].

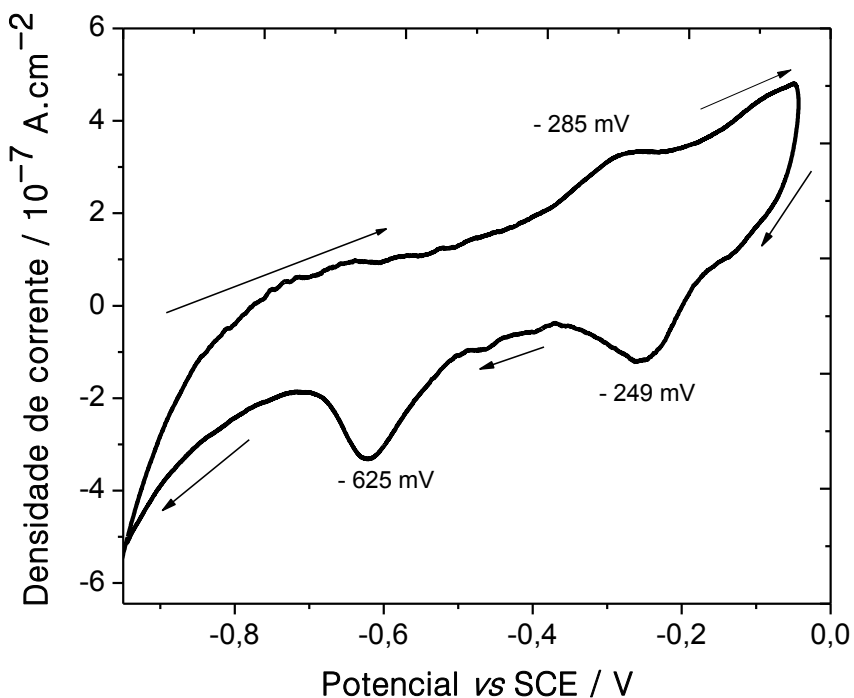


Figura IV.21 – Voltamograma cíclico do complexo **2** em água (pH = 11).

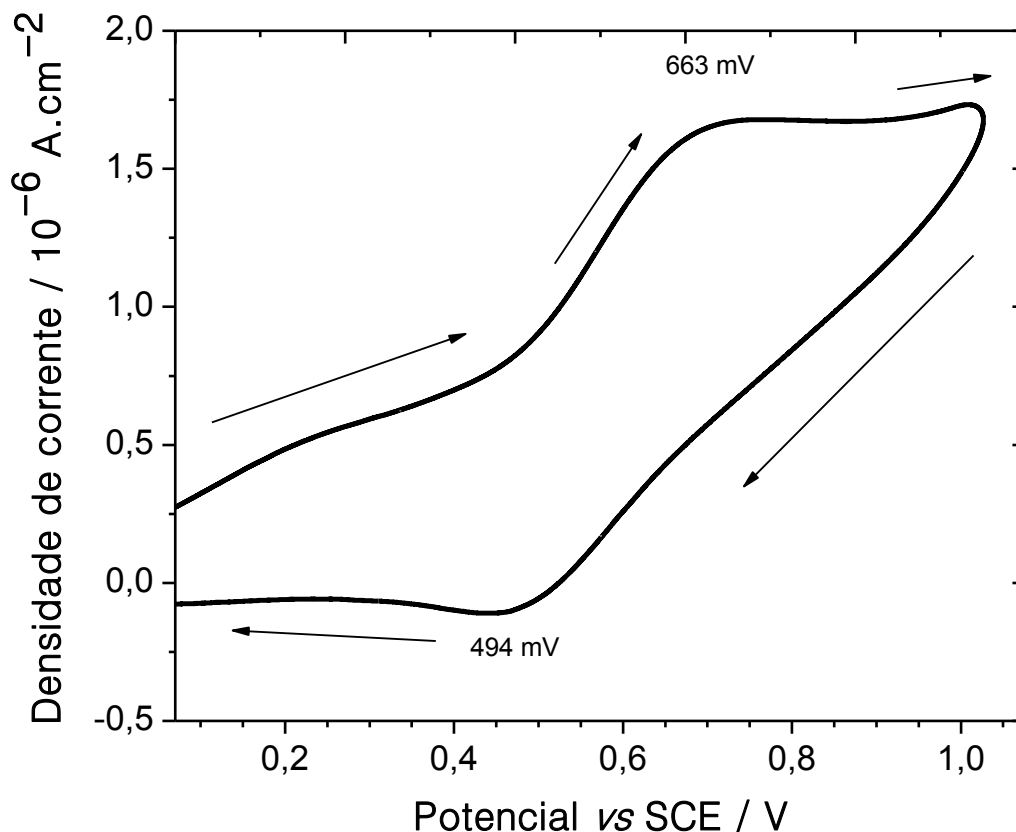


Figura IV.22 – Voltamograma cíclico do complexo **2** em acetonitrila.

A mudança na esfera de coordenação do íon Cu^{II} de **1** para **2** é provavelmente o fator responsável pelas diferenças observadas no comportamento redox de ambos os complexos em solução aquosa. No geral, os valores um pouco mais baixos do potencial de oxidação formal de **2** ($E_a = -285 \text{ mV vs ESC}$), quando comparado com o de **1** ($E_{2a} = +82 \text{ mV vs ESC}$) é esperado, visto que o complexo tem dois átomos de cobre coordenados por dois grupos amidatos com uma capacidade de doar fortemente elétrons ao centro metálico, como relatado previamente^[7].

Os espectros eletrônicos em solução aquosa em diferentes valores de pH estão mostrados na Figura IV.23. Nela pode-se observar o deslocamento hipsocrômico das bandas de transição $d-d$ bem como um efeito hipercrômico à medida que se aumenta o pH do meio. Além disso, no espectro obtido em $\text{pH} = 5$, pode-se observar um pequeno ombro em 360 nm que é devido à transição $n \rightarrow \pi^*$ (NH). Na Figura IV.24 é mostrado

como este equilíbrio pode ser deslocado por vários ciclos de adição de ácido e base fortes sem alterar o espectro eletrônico do composto em pH 9, exceto pela pequena diluição do sistema. A curva no formato de escada mostra o equilíbrio presente entre os complexos **1** e **2**, onde o degrau mais baixo representa a absorbância máxima do espectro do composto **1** em solução aquosa que se dá em 711 nm (pH=5) e o degrau mais alto representa a absorbância máxima do espectro do composto **2** em solução aquosa que se dá em 657 nm (pH=9). No detalhe da Figura IV.24 são mostradas as curvas de UV-Vis do composto **2** no início do experimento (primeiro ciclo) e após 30 ciclos. É importante salientar que as duas curvas são praticamente iguais.

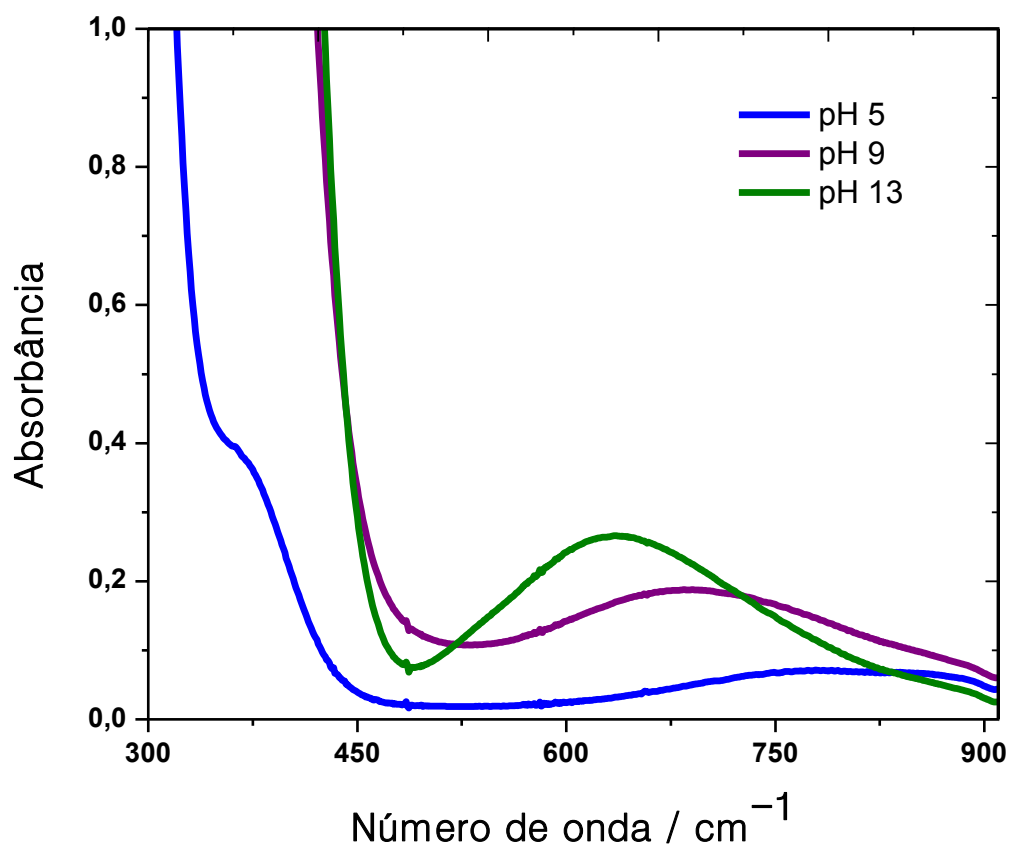


Figura IV.23 – Espectros eletrônicos em diferentes valores de pH para o sistema.

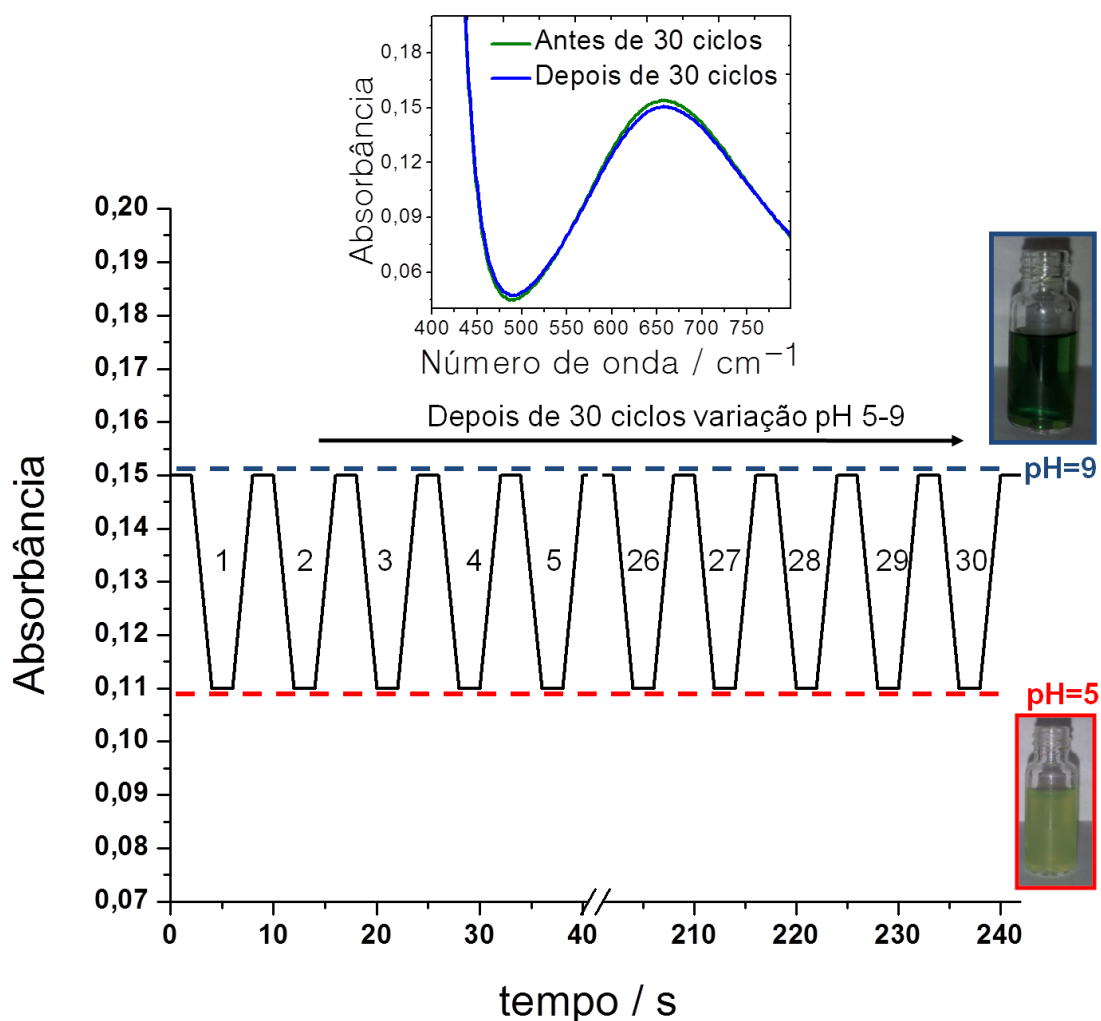


Figura IV.24 – Esquema representando as absorvâncias dos picos das bandas dos espectros eletrônicos nos pHs 5 e 9 em função do tempo, e a estabilidade dos complexos em solução aquosa mesmo depois de trinta ciclos de deslocamento de equilíbrio utilizando-se ácido e base fortes diluídos. Nos detalhes são mostradas as fotos do sistema em pHs 5 e 9, bem com os espectros UV-Vis da solução em pH = 9 no primeiro e no trigésimo ciclo.

Existe uma série de espécies envolvidas neste equilíbrio, o que foi estudado por Espectrometria de massas com ionização por Electrospray (Figura IV.25). Esta técnica é muito utilizada para se fazer esse tipo de estudo, já que é muito sensível, podendo-se

detectar baixas concentrações das espécies no equilíbrio, o que não é fácil de se fazer para a maioria das espectroscopias realizadas *in situ*.

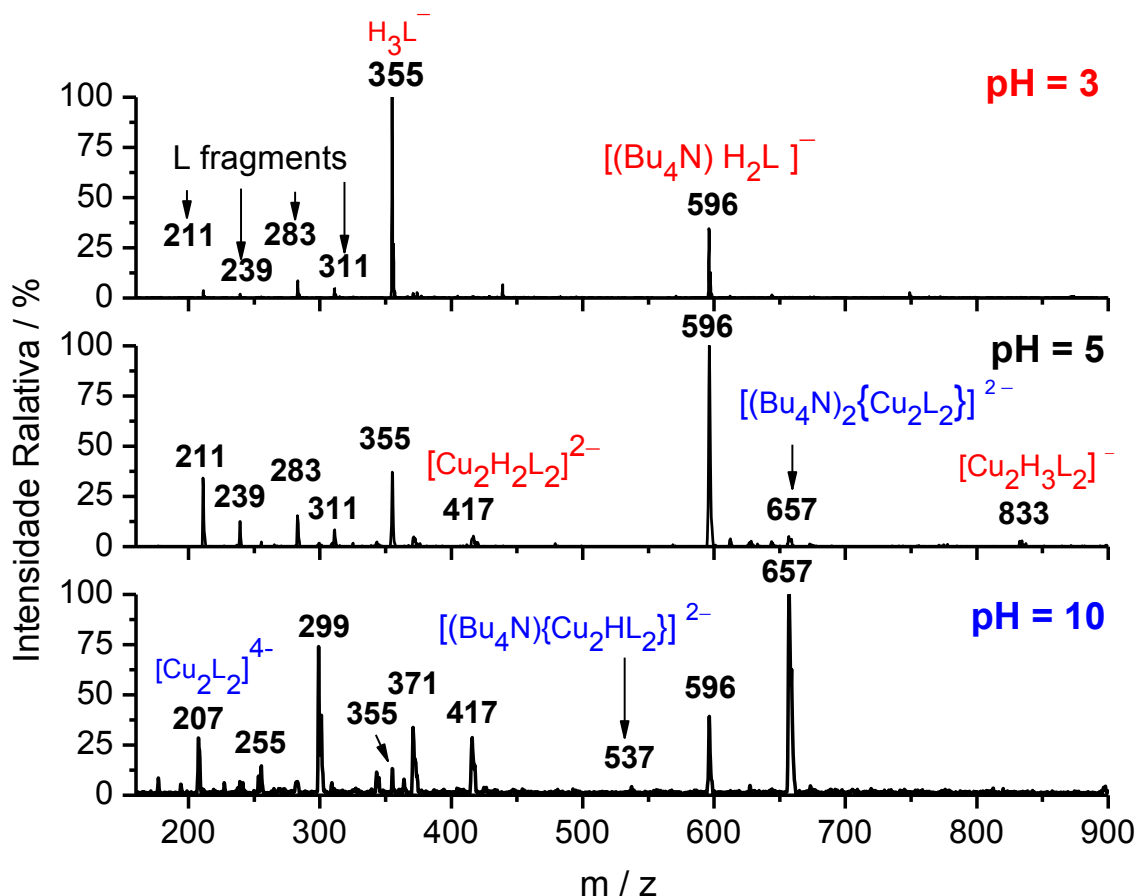
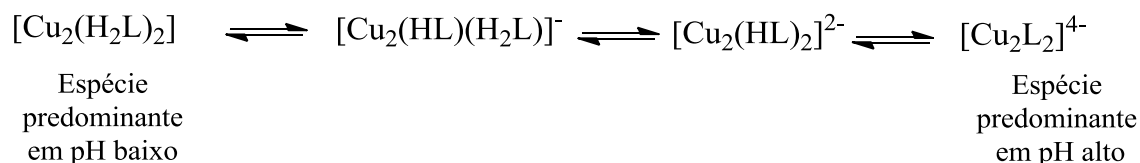


Figura IV.25 – ESI(-)-MS dos possíveis compostos presentes nos diferentes equilíbrios a partir do ajuste de pH (valores de 3, 5 e 10) de uma solução aquosa partindo-se do composto **2**.

Pode-se observar que no espectro de ESI(-)-MS, em pH igual a 3, somente algumas das formas protonadas propostas para o ligante livre estão presentes, por exemplo, H_3L^- (m/z 355) e H_2L^{2-} (m/z 596 aduto com NBu_4^+), além de seus fragmentos (as atribuições em vermelho são das espécies predominantes em meio ácido). Entretanto, nenhum sinal relacionado com as espécies de Cu^{II} foi observado, embora a espectroscopia no UV/Vis tenha sido realizada neste pH para confirmar a presença do complexo de Cu^{II} em solução. Estes resultados sugerem que a forma principal de cobre presente complexo em pH 3 é a forma neutra $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2]$. À medida que o pH é

aumentado para cinco, esta espécie neutra começa a se desprotonar para produzir $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]^-$ (m/z 833), $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2]^{2-}$ (m/z 417) e um pico de baixa intensidade relacionado com $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{4-}$ (aduto com NBu_4^+ m/z 657) (As atribuições em azul são das espécies predominantes em meio básico). Em pH 10, a principal espécie presente no equilíbrio provavelmente é $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{4-}$ observada pelo pico intenso com m/z 657 e um pico menos intenso com m/z 207. As estruturas químicas propostas para os picos de maior intensidade no ESI(-)-MS, bem como para os fragmentos dos ligantes estão mostradas no anexo B.

Uma descrição simplificada deste equilíbrio com as principais espécies $[\text{Cu}_2\text{H}_4\text{L}_2]$ em pHs próximos de 3 e $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{4-}$ em pHs próximos de 10 é mostrada no Esquema 1.



Esquema 1 – Compostos presentes e respectivos adutos nos diferentes equilíbrios a partir do ajuste de pH de uma solução aquosa do composto **2**.

O complexo **1** é pouco solúvel em água, ao passo que o complexo **2** é muito solúvel, mas insolúvel em solventes não polares (como ciclohexano). Esta diferença na solubilidade de **1** e **2** é justificada pela polaridade distinta e carga de cada complexo, isto é, o complexo **1** é neutro enquanto o complexo **2** é tetraaniônico, sendo este capaz de fazer fortes interações do tipo íon-dipolo com as moléculas de água em solução. Já o complexo **1** possui átomos de nitrogênio protonados capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com as moléculas de água, mas ao mesmo tempo possui uma parte significativa da molécula que é hidrofóbica e que possibilita o complexo fazer interações do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido com solventes apolares.

Uma medida do ângulo de contato de uma gota de água com uma pastilha preparada do complexo **1** está mostrada na Figura IV.26. Nela pode-se observar que a gota de água se espalha pouco sobre a pastilha, o que evidencia o caráter hidrofóbico do composto **1**.

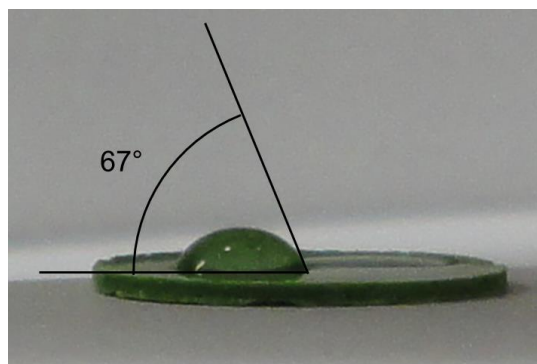


Figura IV.26 – Medida do ângulo de contato de uma gota de água com uma pastilha do composto **1**.

Com a finalidade de utilizar esse complexo como tensoativo em reações bifásicas, investigou-se se o composto **1** poderia de fato possuir características anfifílicas. Assim, partiu-se de uma mistura 1:1 de ciclohexano e água, que é sabidamente uma mistura pouco estável na forma de emulsão mesmo quando submetida a uma agitação vigorosa na ausência de surfactantes. De fato, constatou-se que o complexo **1** é um ótimo tensoativo ou surfactante não só para o sistema água-ciclohexano, mas também para formar emulsão com outros solventes orgânicos, como gasolina e óleo de soja (Figura IV.27). A emulsão promovida por **1** é quebrada quando base é adicionada ao sistema, obtendo-se o composto **2**.

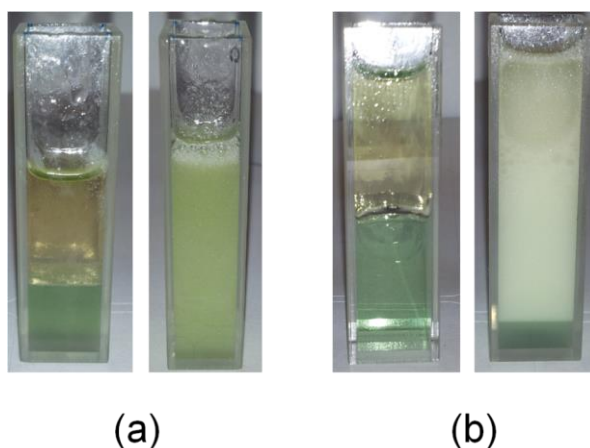


Figura IV.27 – Visualização da formação de emulsões água-gasolina (a) e água-óleo de soja (b) utilizando o composto **1** como surfactante. Nas fotos são mostrados os sistemas emulsionados e não emulsionados.

Com base na interconversão dos complexos **1** e **2** devido à mudança de pH do meio, bem como a capacidade do complexo **1** de promover a formação de emulsão água-óleo, investigou-se a capacidade de se controlar a quebra e formação destas emulsões por adição de alíquotas de ácido e base fortes.

Para este estudo elegeu-se o sistema água-ciclohexano e os testes de formação e quebra da emulsão foram realizados utilizando-se HCl e NaOH, respectivamente. Para avaliação da estabilidade da emulsão formada bem como a facilidade de quebrá-la, utilizou-se o modo cinético do espectrômetro UV-Vis. O teste consistiu no espalhamento da radiação UV (480 nm – região de transparência dos solventes) pela emulsão e ocorre a queda do espalhamento quando a emulsão é quebrada, já que o feixe só passa pela fase oleosa. Um esquema deste procedimento está mostrado na Figura IV.28, e na Figura IV.29 estão representados os resultados.

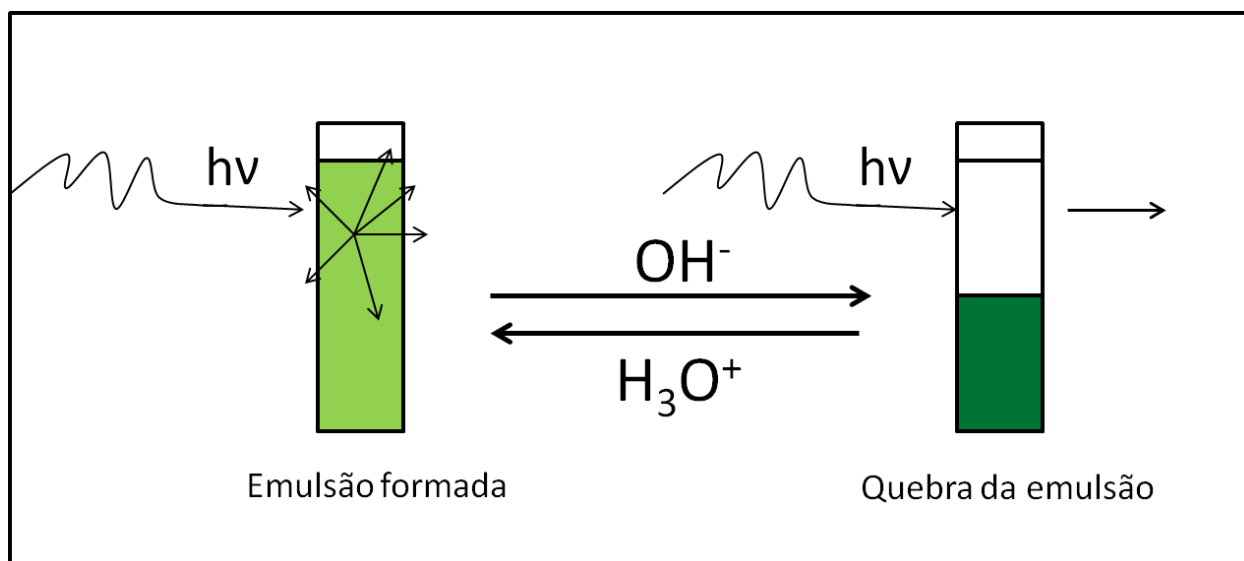


Figura IV.28 – Esquema do procedimento utilizado para determinar a quebra e formação de emulsão utilizando um espectrômetro UV-Visível.

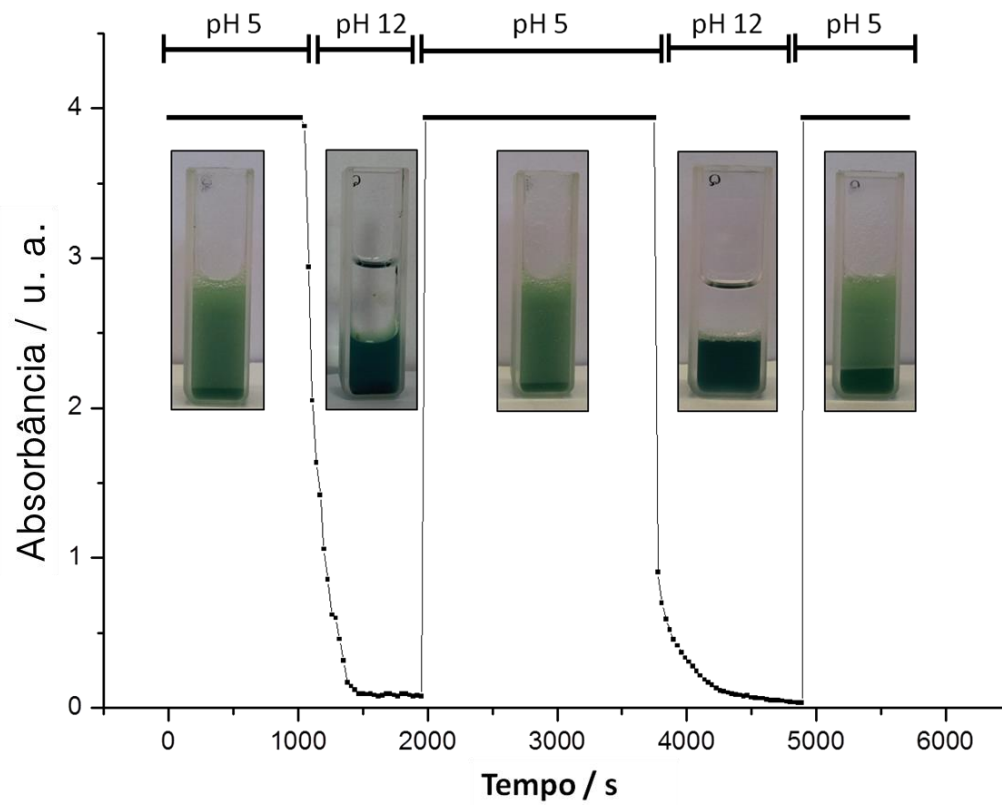


Figura IV.29 – Medidas de espalhamento da radiação visível (480 nm) mostrando a quebra e formação da emulsão água-ciclohexano utilizando-se mudança de pH. Note que no pH = 5 o sistema está emulsionado, enquanto em pH = 12 a emulsão é quebrada.

A Figura IV.30 mostra uma ampliação de 100X do sistema emulsionado e desmulsionado. A escala da figura IV.30b é a mesma da Figura IV.30a.

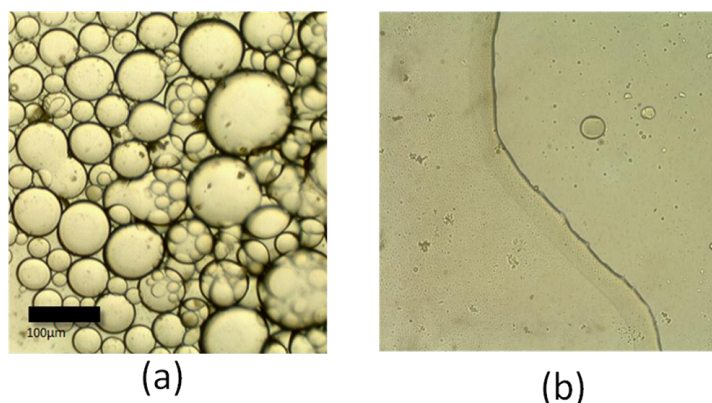


Figura IV.30 – Imagens de microscopia ótica (aumento de 100X) para os estados (a) emulsionado e (b) desmulsionado.

IV.5 – Aplicação do sistema de quebra e formação de emulsão reversível na oxidação de uma molécula modelo

Este sistema de quebra e formação de emulsão pode ser aplicado para promover uma reação bifásica, ou seja, uma reação em que os reagentes se encontram em fases diferentes, por exemplo, água e óleo. É claro que um estudo de cada reação deve ser realizado para avaliar se as condições do procedimento de quebra e formação de emulsão podem ou não ser aplicadas à reação estudada, já que estas envolvem mudanças de pH, o que pode interferir diretamente nos produtos obtidos.

Outra possibilidade muito interessante seria aplicar esses complexos como surfactante e reagente ao mesmo tempo, por exemplo, em reações em que se deseja incorporar uma molécula orgânica insolúvel em água ao complexo metálico através de interações intermoleculares ou até mesmo de caráter coordenativo.

A aplicação preliminar que foi dada a este sistema foi utilizar o complexo **1** de forma bifuncional, ou seja, desempenhando, ao mesmo tempo, o papel de surfactante e de catalisador, onde o íon Cu^{II} tem importância fundamental, que é ativar o peróxido de

hidrogênio em solução aquosa para modificar quimicamente moléculas orgânicas pouco solúveis em água.

Estudou-se, então, a oxidação bifásica extrativa de quinolina em ciclohexano utilizando H_2O_2 aquoso, que é um processo relevante para a indústria petroquímica, uma vez que representa um processo para eliminar contaminantes nitrogenados presentes no petróleo. Quinolina é oxidada pelo H_2O_2 a derivados mais polares que são removidos da fase orgânica através da extração pela fase aquosa (cf. metodologia em II.2.3 – Cap.II).

A remoção de quinolina por oxidação e extração foi avaliada por análise de cromatografia a gás da fase orgânica, e os resultados da cinética da reação são apresentados na Figura IV.31.

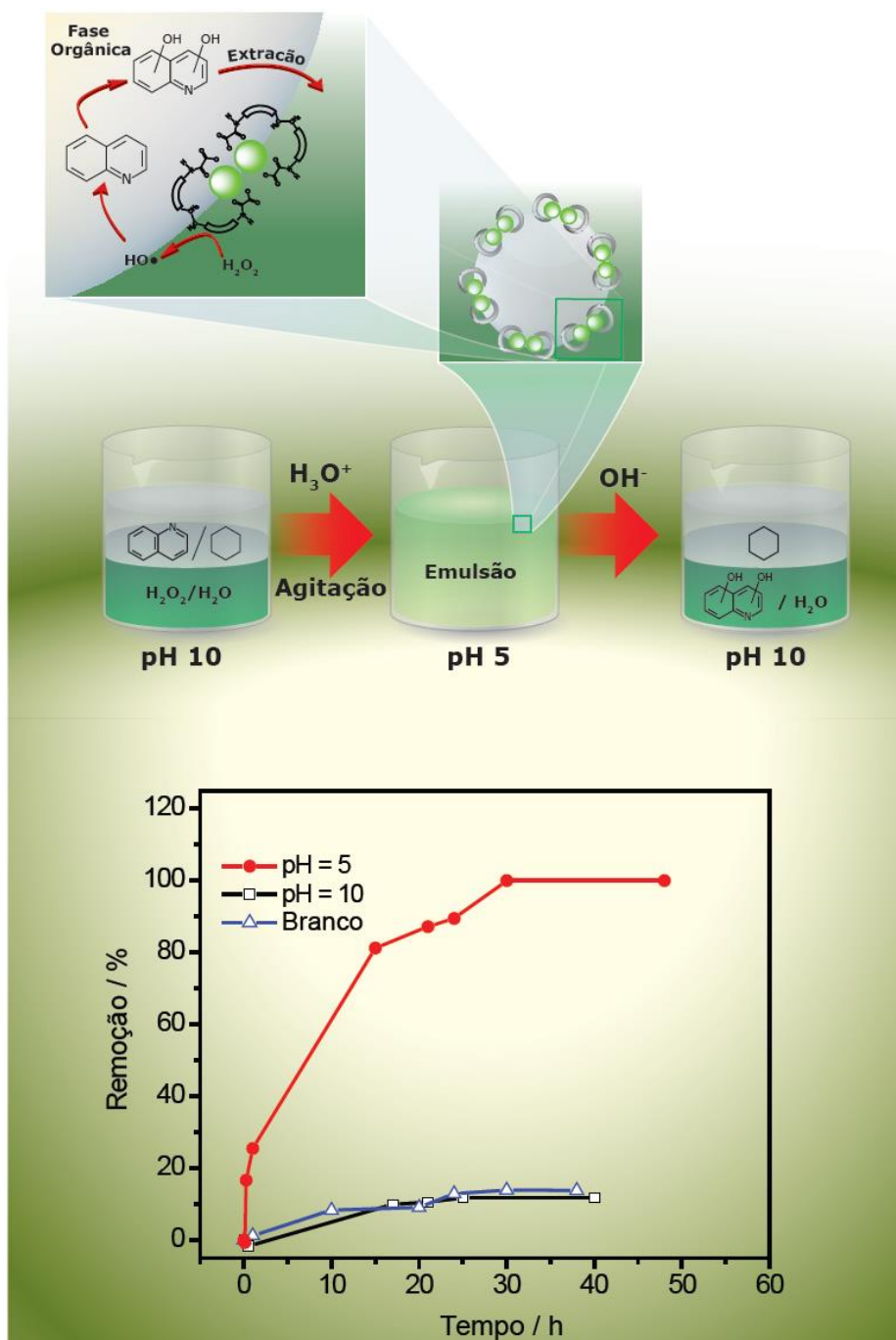


Figura IV.31 – Oxidação de quinolina em solução de ciclohexano (5 mL de solução 500 ppm) e remoção da fase orgânica na presença de H_2O_2 (500 μL de solução 30% v/v) em água partindo-se do complexo **2** (5 mL de solução 0,01 mol L^{-1}) em diferentes pHs. Este monitoramento foi realizado utilizando-se cromatografia a gás.

É possível observar que em meio básico, em que nenhuma emulsão é formada, há uma remoção muito baixa de quinolina da fase orgânica (cerca de 10%). Quando a interface é aumentada através da formação de emulsão devida à diminuição do pH, observa-se a remoção completa de quinolina da fase oleosa, que se deve à oxidação promovida pelo íon Cu^{II} na interface água-ciclohexano para formar derivados hidroxilados solúveis em água^[8]. O teste em branco mostrou que em presença de peróxido de hidrogênio, mas na ausência do complexo de Cu^{II} , a remoção não é eficiente (~10%). Após ocorrida a reação de oxidação, adiciona-se NaOH para que a emulsão seja quebrada e o catalisador recuperado na sua forma tetraaniônica em solução aquosa (composto **2**).

Utilizou-se a cromatografia a gás para monitorar a cinética de consumo de quinolina para formar derivados hidroxilados. A Figura IV.32 mostra a série de cromatogramas obtidos em diferentes tempos de reação de oxidação e analisando-os, pode-se observar o desaparecimento da quinolina da fase orgânica ao longo do tempo.

É importante salientar que o objetivo deste teste é apenas avaliar o efeito do aumento da interface na cinética da reação de oxidação de quinolina (molécula modelo) utilizando-se o princípio Fenton para cobre, pois se sabe que já existem materiais extremamente eficientes utilizados como catalisadores em reações deste tipo^[8]. Entretanto, esse material pode ser eficiente para catalisar outras reações em que o Cu^{II} seja o centro ativo na catálise homogênea.

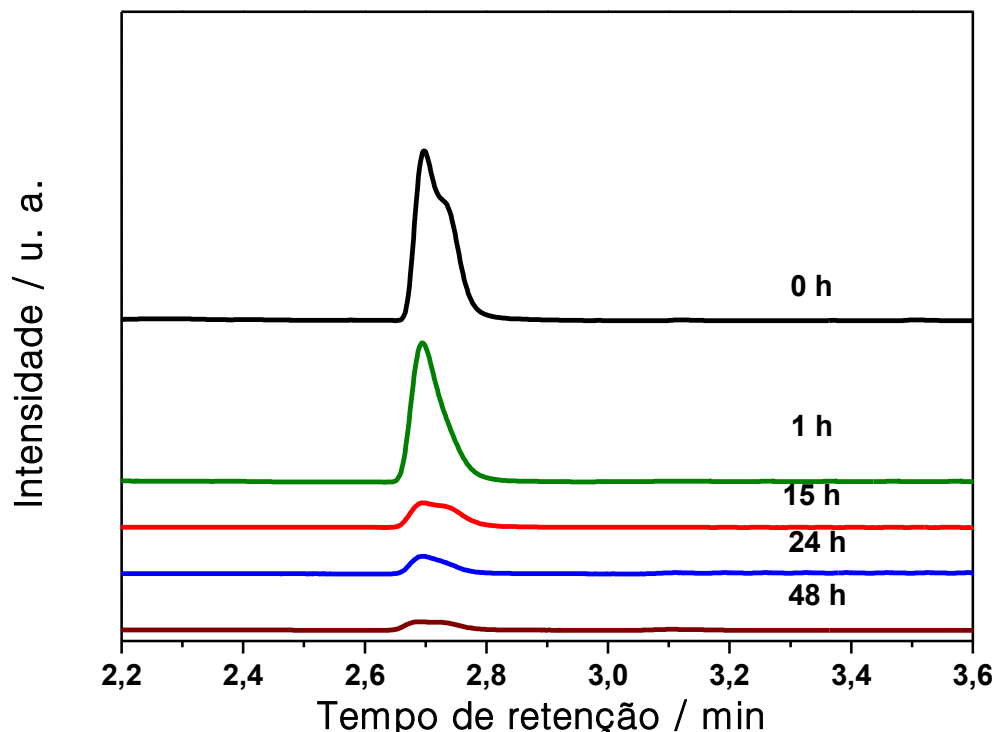


Figura IV.32 – Monitoramento do desaparecimento de quinolina da fase orgânica utilizando-se cromatografia a gás.

Ao final da reação, em meio neutro ou ácido, algumas gotas de solução diluída de NaOH foram adicionadas ao meio a fim de promover a separação entre as fases, como resultado da conversão de **1** a **2**. A fase oleosa purificada pode, então, ser separada da fase aquosa para regeneração do catalisador após o consumo total de H_2O_2 . Assim, o complexo **1** poderia ser reutilizado para realizar outras reações que envolvem a emulsificação do processo através do ajuste do pH com a mesma eficiência.

A Figura IV.33 mostra os espectros eletrônicos da fase aquosa antes, durante e depois da ativação de H_2O_2 pelo complexo **1** em presença de quinolina. É possível notar que quando o complexo está ativado por peróxido há mudança de coloração da solução passando de verde oliva para marrom-laranja, o que é observado espectroscopicamente pelo deslocamento batocrômico da banda de transição *d-d* no complexo de Cu^{II} de 645 para 715 nm. Uma vez que a reação de decomposição de

peróxido completou-se, a coloração verde é mais uma vez observada, tanto visual quanto espectroscopicamente.

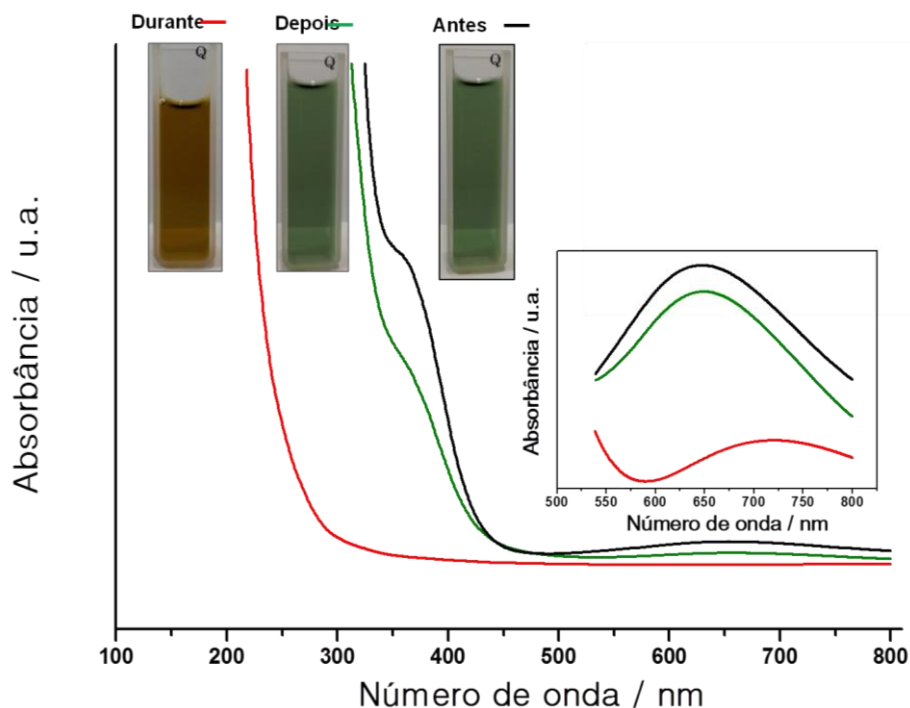


Figura IV.33 – Espectros eletrônicos da fase aquosa antes, durante e depois da ativação de H_2O_2 pelo complexo **1**.

IV.6 – Conclusões

Neste capítulo foi descrita a síntese e a caracterização de dois sistemas dinucleares de Cu^{II} contendo o ligante **L** e seus derivados protonados e a interconversão de um no outro. O composto $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{anti}})_2] \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) foi obtido na forma cristalina por evaporação lenta a baixa temperatura, assim como o composto $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**). A diferença das sínteses para obtenção de cada uma dessas estruturas está na quantidade de hidróxido utilizada, o que levou a estrutura **1** a apresentar nitrogênios protonados, o que não ocorre na estrutura de **2**.

As medidas magnéticas no estado sólido mostraram que no composto **1**, os íons Cu^{II} estão ferromagneticamente acoplados ($J = + 2,93$). Já no composto **2**, os íons Cu^{II} estão bem distanciados e apresentam-se praticamente desacoplados ($J \sim 0$). Estas conclusões são também obtidas por difração de raios X de monocristal. As medidas de

voltametria cíclica em solução aquosa sugerem que o complexo **1** se apresenta na sua forma dinuclear também em solução, já que as ondas redox do mesmo são duplicadas, mostrando que os processos ocorrem primeiramente com um íon Cu^{II} e posteriormente com o outro. Já para o complexo **2**, o processo redox é concomitante para os dois íons Cu^{II} , pois estes estão bem distanciados na estrutura do dinuclear.

Tal diferença nas estruturas desses compostos é o que explica a diferença de solubilidade, bem como as interações dos mesmos com alguns solventes. Mais interessante ainda, este par de compostos biestáveis pode ser ativado pelo pH, o que o torna dinâmico em solução operando em um processo de "liga" e "desliga" para formação e quebra de emulsões água-óleo, por exemplo. Além disso, este sistema foi capaz de realizar a reação de oxidação de quinolina na interface ciclohexano-água, uma reação modelo para eliminação de compostos nitrogenados de petróleo.

A formação e quebra de emulsões, de forma controlada, abre perspectivas interessantes no que se refere a processos catalíticos bifásicos de importância tanto para a química fina quanto para a química industrial tais como purificação de bio-óleo e petróleo.

Além disso, pode-se investigar uma série de reações homogêneas passíveis de serem catalisadas por complexos de Cu^{II} para testar a eficiência da reação bifásica nestes processos, uma vez que este sistema "liga" e "desliga" facilita a separação dos produtos do catalisador, o que é de grande interesse para sistemas aplicados industrialmente em larga escala.

IV.7 – Referências Bibliográficas

- 1) Lehn, J-M, Chem. Soc. Rev. **2007**, 36, 151.
- 2) Steed, J.; Atwood, J. L., Supramolecular Chemistry, Wiley, New York, **2000**.
- 3) (a) Diederich, F., Angew. Chem., Int. Ed. **2007**, 46, 68. (b) Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T., Science **1991**, 254, 1312. (c) Lawrence, D. S.; Jiang, T.; Levett, M., Chem. Rev. **1995**, 95, 2229.
- 4) Belmonte, M. M.; Price, D. J. Transition Met. Chem., **2010**, 35, 33.
- 5) Kahn, O. Molecular Magnetism; VCH Publishers: New York, **1993**.

- 6) Steed, J.; Atwood, J. L., *Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
- 7) (a) Ruiz, R., Surville-Barland, C., Aukauloo, A., Anxolabehere-Mallart, E., Journaux, Y., Cano, J., Carmen-Munõz, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 745. (b) Cervera, B.; Sanz, J. L.; Ibáñez, M. J.; Vila, G.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz, R.; Ottenwaelder, X.; Aukauloo, A.; Poussereau, S.; Journaux, Y.; Carmen-Munõz, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 781.
- 8) (a) Souza, W. F.; Guimarães, I. R.; Lima, D. Q.; Silva, C. L. T.; Oliveira, L. C. A. *Energy Fuels* **2009**, 23, 4426. (b) Souza, W. F.; Guimarães, I. R.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A. *Applied Catalysis A: General* **2009**, 360, 205. (c) Souza, W. F.; Guimarães, I. R.; Giroto, A. S.; Guerreiro, M. C.; Silva, C. L. T. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 381, 36.

Capítulo V

Sistemas supramoleculares
contendo $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2]$ e
etilenodianilina

V.1 – Introdução

Um conceito importante no contexto da Química Supramolecular é o de polímero de coordenação supramolecular, também denominado “complexo metálico polimérico”, que é constituído por uma matriz de baixo peso molecular e que pode interagir entre si através de ligações de hidrogênio direcionais, que devem ser mais fortes do que as interações do mesmo tipo entre cadeias para formar sistemas lineares seletivamente^[1]. A engenharia de cristais e a Química Supramolecular devem caminhar lado a lado, visto que as pequenas alterações no processo de cristalização de sistemas moleculares, tais como a troca de solventes, concentração dos reagentes e temperatura, por exemplo, podem conduzir à formação de diferentes tipos de interações intermoleculares e consequentes alterações na estrutura cristalina^[2-4].

Neste contexto, as moléculas de cocristalização desempenham um papel essencial no arranjo polimérico^[5]. O exemplo mais comum de molécula de cocristalização é o solvente utilizado durante a síntese e/ou recristalização^[6]. A cocristalização não envolve a quebra de ligações covalentes, e pode ajustar as propriedades físicas dos cocristais, através do controle preciso da Química Supramolecular, uma vez que a estrutura do cristal determina as propriedades físicas resultantes do composto^[7]. Além disso, a co-cristalização de um dado composto pode gerar uma grande diversidade de estruturas supramoleculares como cadeias (1D), planos (2D) e estruturas tridimensionais (3D) capazes de reconhecer moléculas em solução ou na interface de dois meios distintos^[8-17].

Neste capítulo, serão descritas a síntese e a caracterização de dois sistemas inéditos contendo o metalaciclofano $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2]$ (**2**), descrito no capítulo anterior, os compostos $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{Me}_2\text{CO}) \cdot \text{EDA}$ (**3**), e $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{EDA}$ (**4**), onde EDA = etilenodiamina. Em seguida, será feita uma comparação da estrutura do metalaciclofano e destes sistemas contendo EDA, formadores de dois “complexos metálicos poliméricos”.

V.2 – Parte Experimental

V.2.1 – Síntese do composto $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 2(\text{Me}_2\text{CO})\cdot \text{EDA}$ (composto 3)

A uma solução contendo 200,00 mg (0,48 mmol) do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$ dissolvidos em 15,0 mL de etanol e 7,5 mL de água, 1,25 mL (1,92 mmol) de solução aquosa 20% p/v de hidróxido de tetrabutilamônio foram adicionados sob agitação vigorosa. Ao fim da adição, o sistema foi deixado a 60°C por 40 minutos. O sistema foi arrefecido a 4°C e 81,38 mg (0,48 mmol) de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvidos em 2,0 mL de água foram adicionados gota a gota sob agitação constante. Uma solução verde oliva foi obtida. Filtrou-se para eliminar as partículas sólidas e a solução resultante foi evaporada completamente no evaporador rotatório. Um óleo verde escuro foi obtido e redissolvido em acetona e a esta solução foram adicionados 25,48 mg (0,12 mmol) de 2,2'-etilenodianilina (EDA), previamente dissolvidos em 5,0 mL de acetona. A solução resultante foi deixada a temperatura do ambiente. Após três semanas monocristais birrefringentes roxo-azuis adequados para o experimento de difração de raios X foram formados, juntamente com uma graxa esverdeada.

IV (KBr) / cm^{-1} : 3427 ($\nu\text{O-H}$), 3319 ($\nu\text{N-H}$), 2960, 2937($\nu\text{C-H}$), 2873 ($\nu\text{-CH}_2\text{-}$), 1646, 1616, ($\nu\text{C=O}$), 1588 ($\nu\text{C=C}$).

V.2.2 – Síntese do composto $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot 1,5\text{EDA}$ (composto 4)

A uma solução contendo 200,00 mg (0,48 mmol) do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{L}$ dissolvidos em 15,0 mL de etanol e 7,5 mL de água, 1,25 mL (1,92 mmol) de solução aquosa 20% p/v de hidróxido de tetrabutilamônio foi adicionada sob agitação vigorosa. Ao fim da adição o sistema foi deixado a 60°C por 40 minutos. O sistema foi arrefecido a 4°C, e 81,38 mg (0,48 mmol) de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvidos em 2,0 mL de água foram adicionados gota a gota sob agitação constante. Uma solução verde oliva foi obtida. Filtrou-se para eliminar as partículas sólidas, e a solução resultante foi evaporada completamente no rotaevaporador. Um óleo verde escuro foi obtido e

redissolvido em acetona e a esta solução foram adicionados 50,95 mg (0,24 mmol) de 2,2'-etilenodianilina (EDA), previamente dissolvidos em 5,0 mL de acetona. A solução resultante foi deixada à temperatura ambiente. Após três semanas monocristais birrefringentes roxo-azuis adequados para o experimento de difração de raios X foram formados juntamente com uma graxa marrom-esverdeada.

IV (KBr) / cm^{-1} : 3437 ($\nu\text{O-H}$), 3348 ($\nu\text{N-H}$), 2960, 2937($\nu\text{C-H}$), 2873 ($\nu\text{-CH}_2\text{-}$), 1641, 1615, ($\nu\text{C=O}$), 1581 ($\nu\text{C=C}$).

V.3 – Resultados e discussão

Como discutido anteriormente, no estado sólido as moléculas do metalaciclofano apresentam-se isoladas umas das outras por oito cátions tetrabutílamônios, e somente se observam ligações de hidrogênio entre as moléculas de água de cristalização. No entanto, essas interações não têm importância significativa no arranjo supramolecular de todo o cristal, haja vista que não estão contribuindo para fazer com que os metalaciclofanos interajam entre si.

Ainda que as interações de van der Waals não tenham sido observadas entre os metalaciclofanos de **2**, estes possuem um conjunto de carbonilas livres capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com moléculas que possuam ligações $\text{H}\cdots\text{D}$, em que D é um átomo eletronegativo, como ocorre em aminas, álcoois e ácidos carboxílicos. Dessa maneira, elegeu-se a diaminoetilenodianilina (EDA) para funcionar como molécula de co-cristalização juntamente com as moléculas de **2**.

V.3.1 – Análise vibracional de 3

A comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos **2** e **3** está mostrada na Figura V.1. É possível observar o aparecimento de uma banda em 3319 cm^{-1} e que pode ser associada ao estiramento simétrico da ligação N-H proveniente da amina EDA. O restante das bandas observadas para **3** apresentam-se bastante semelhantes àsquelas de **2**.

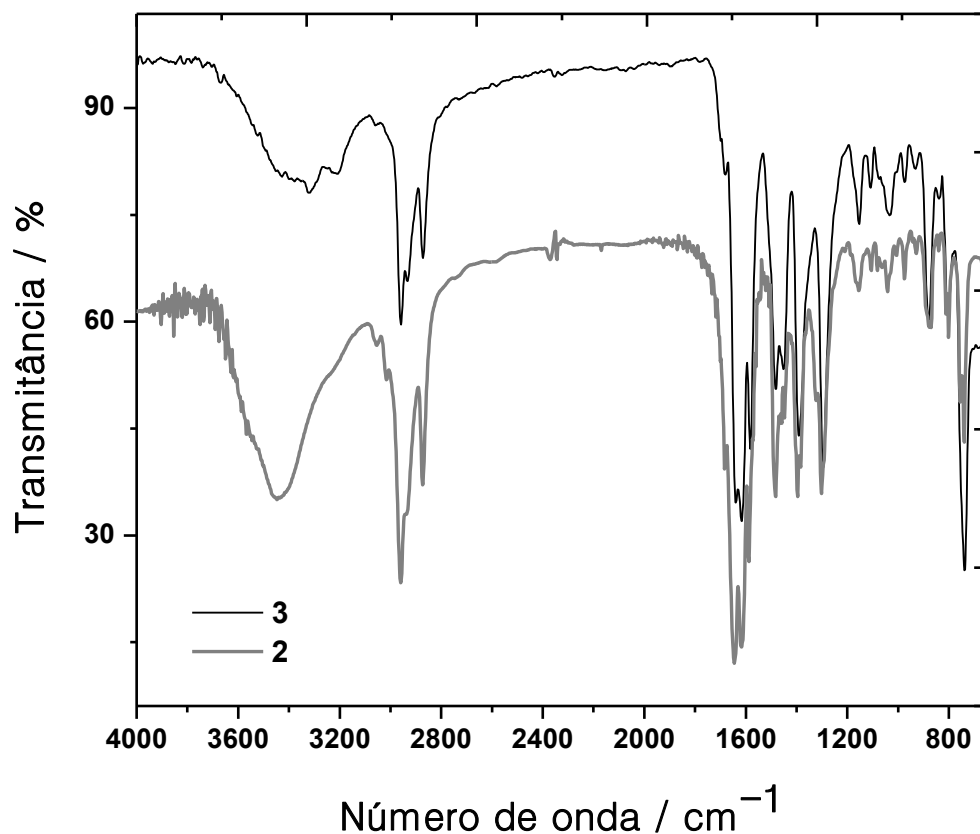


Figura V.1 – Comparação dos espectros na região do infravermelho de **2** e **3**.

V.3.2 – Análise vibracional de **4**

A comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos **2** e **4** está mostrada na Figura V.2. É possível verificar o aparecimento de uma banda em 3348 cm^{-1} , e que pode ser associada ao estiramento simétrico da ligação N–H proveniente da amina EDA. É possível se observar algumas modificações em torno de 1380 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à oxidação de parte da diamina EDA, pois $\nu\text{N=O}$ é observado nesta região do espectro. Essa observação está coerente com a formação da graxa marrom, que aparece quando os cristais do composto são obtidos.

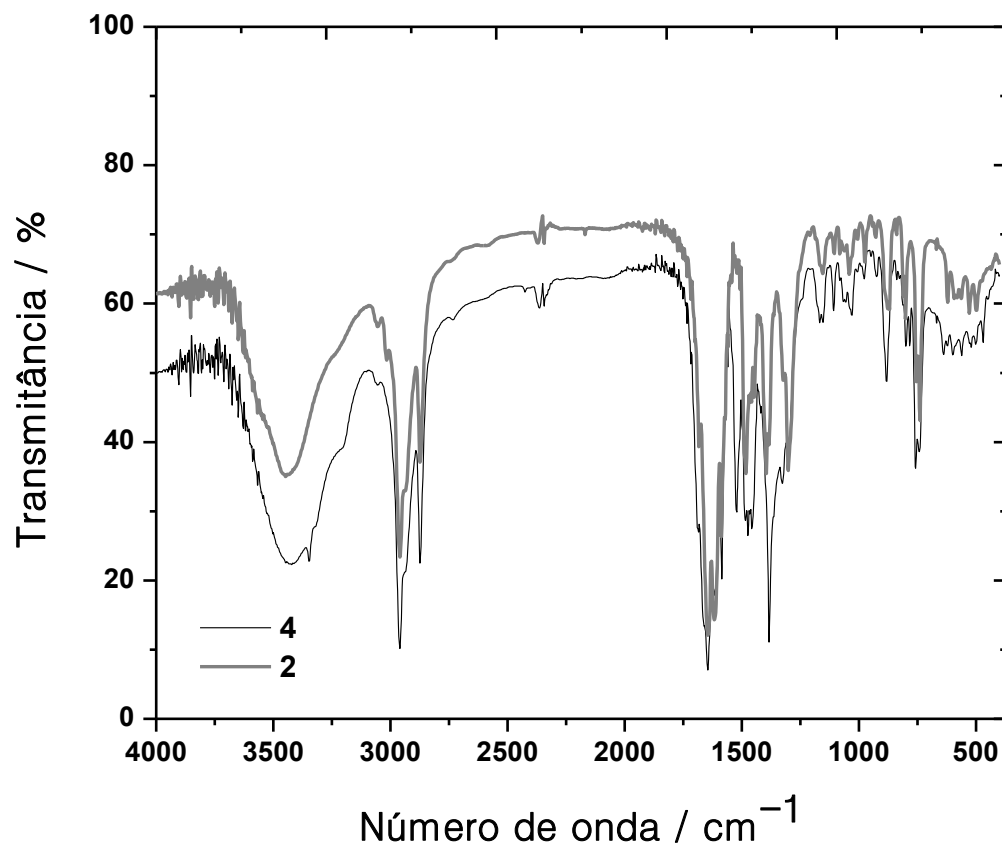


Figura V.2 – Comparação dos espectros na região do infravermelho de **2** e **4**.

V.3.3 – Estruturas cristalinas de **3** e **4**

A coleta de dados para a determinação da estrutura cristalina por difração de raios X foi realizada em monocristais utilizando-se um tubo de molibdênio a 120 K. Os dados obtidos ainda não permitiram o refinamento adequado devido à qualidade dos cristais obtidos e também ao grande número de átomos na célula unitária de ambos os compostos, impossibilitando a determinação dos parâmetros térmicos (elipsóides de probabilidade) dos átomos. Entretanto, a análise estrutural não fica comprometida e pode-se analisar as estruturas e a geometrias das moléculas nos cristais.

As principais informações das estruturas de **3** e de **4** estão mostradas na Tabela V.1.

Tabela V.1 – Principais informações cristalográficas dos compostos **3** e **4**.

Grupo espacial	C2/c	C2/c
Z	4	8
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
a, Å	36,221(4)	45,739(9)
b, Å	18,1550(11)	21,469(4)
c, Å	34,207(3)	31, 723(6)
β, °	112,990(11)	94,96(3)
V, Å³	20707,4	31033,6
λ, Å	0,71069	0,71069

As estruturas cristalinas de **3** e de **4** consistem do composto dinuclear de Cu^{II} já descrito (cf. item IV.3.5 – Cap. IV). Entretanto, uma molécula da amina EDA e duas moléculas de acetona estão presentes como cocristsais na unidade assimétrica de **3** e uma molécula e meia da amina EDA estão presentes como cocristsais na unidade assimétrica de **4**. Além disso, as dimensões dos metalaciclofanos são modificadas como será discutido mais adiante neste capítulo. Além disso, há quatro moléculas de água como solventes de cristalização em **3** e cinco moléculas de água em **4**, que estão omitidas a fim de melhorar a visualização da estrutura.

No estado sólido, as moléculas do metalaciclofano na estrutura **3** e **4** apresentam-se isoladas umas das outras por seis cátions tetrabutylamônios (Figura V.3). A influência das interações de van der Waals nos empacotamentos cristalinos serão discutidas adiante neste capítulo.

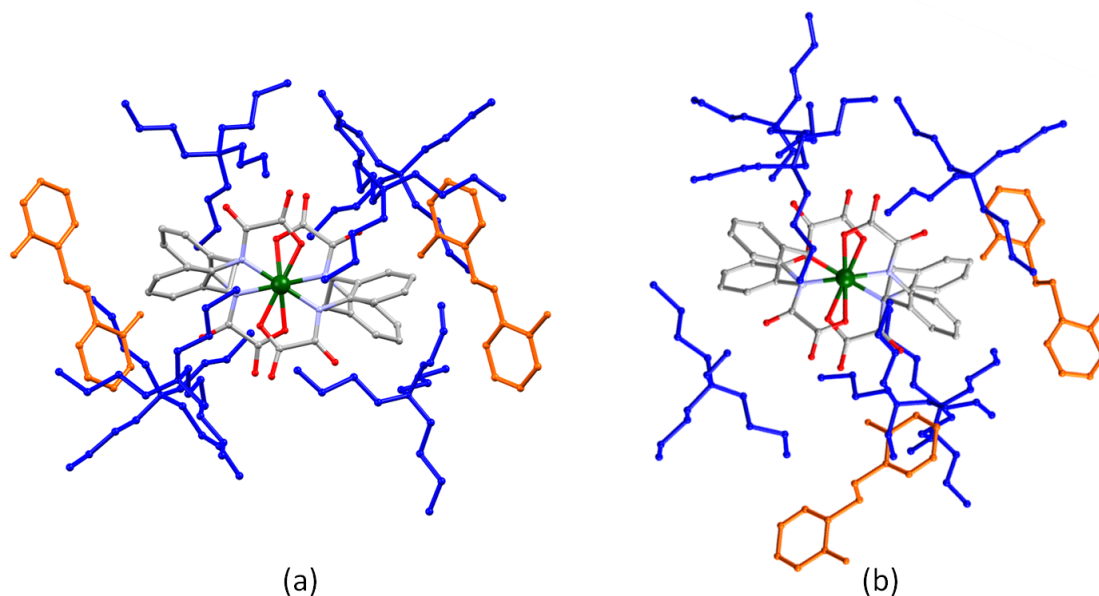


Figura V.3 – Visualização de uma unidade do metalaciclofano mostrando os contraíons tetrabutilamônio (em azul) e as aminas EDA (em laranja) que os rodeiam na estrutura de (a) **3** e (b) **4**. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvente de cristalização foram omitidos para melhor visualização.

Como foi mostrado no capítulo anterior, o ligante L é capaz de atuar de forma bis-bidentada para formar uma ponte entre dois centros metálicos. Neste caso estudamos a formação do metalaciclofano de Cu^{II} , que possui uma cavidade interna cujas dimensões serão analisadas mais adiante. A Figura V.4 mostra o metalaciclofano **2**. As setas no interior da figura representam as distâncias entre os dois centros metálicos (d_1) e entre os grupos $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ (d_2).

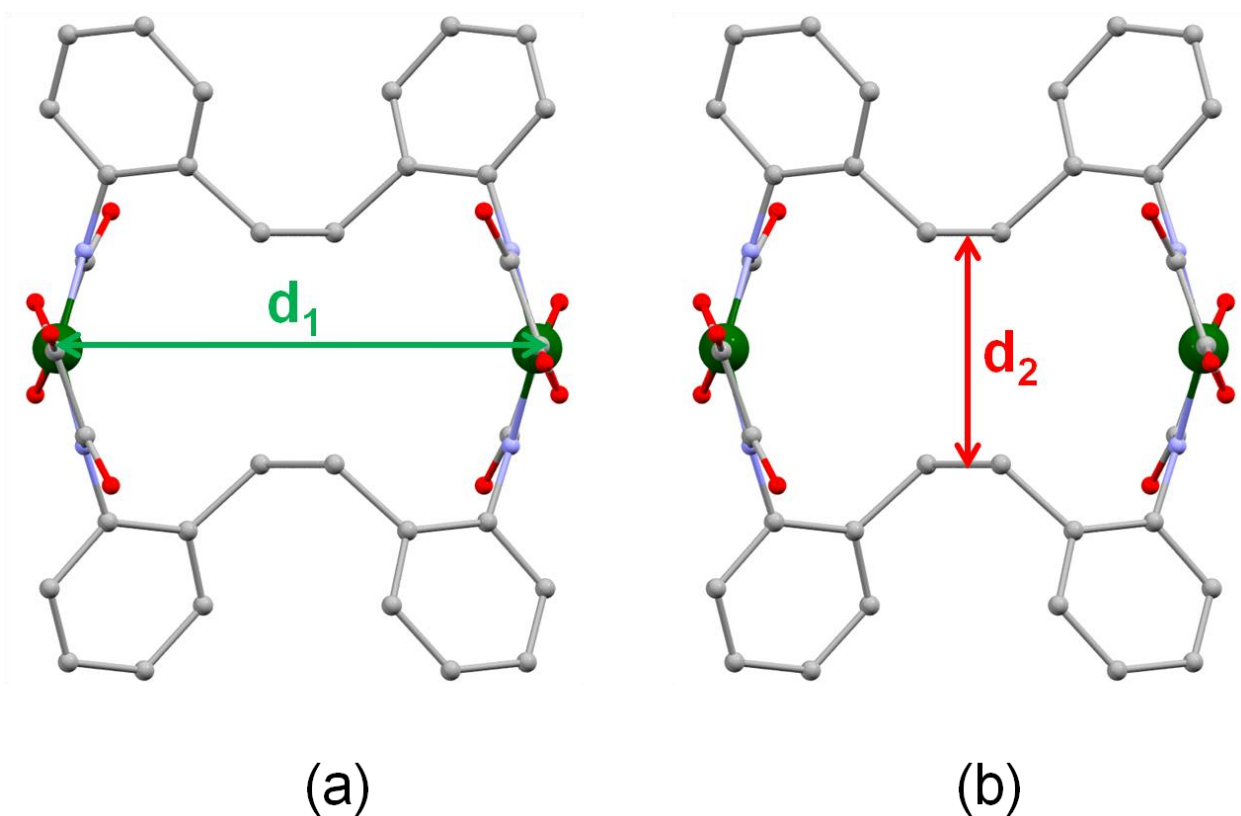


Figura V.4 – Visualização da estrutura do metalociclofano **2** mostrando esquematicamente as distâncias entre os dois íons Cu^{II} (a) e entre os grupos $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ (b). Os cátions Bu_4N^+ e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Na Figura V.5 estão mostradas as possíveis ligações de hidrogênio estabelecidas no empacotamento cristalino de **3**

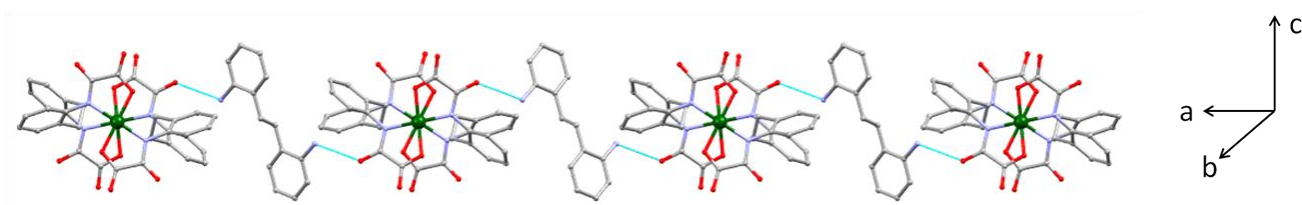


Figura V.5 – Visualização das ligações de hidrogênio formadas em **3** (traçadas em azul) ao longo do eixo *b*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

É possível observar que as ligações de hidrogênio formadas através das carbonilas livres dos grupos oxamato e das aminas EDA são de fundamental importância no arranjo supramolecular no cristal. As aminas estão dispostas sempre em uma mesma direção na estrutura de maneira a possibilitar a formação de um sistema supramolecular “unidimensional” linear. As distâncias das ligações de hidrogênio foram obtidas utilizando-se o programa MERCURY[®], e encontrou-se que as mesmas possuem 2,951 Å de comprimento (vide Figura C.2 no anexo C).

Na Figura V.6 estão mostradas as possíveis ligações de hidrogênio estabelecidas no empacotamento cristalino de **4**.

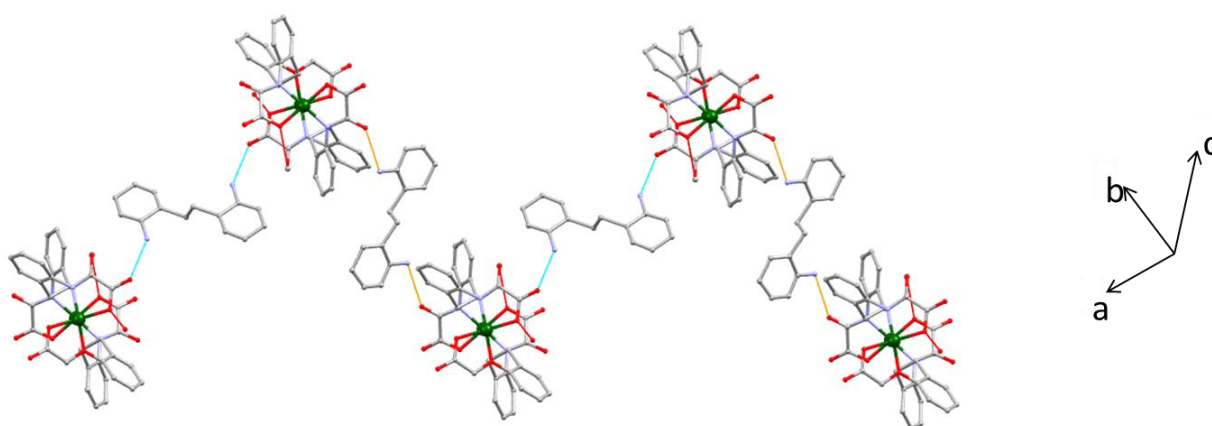


Figura V.6 – Visualização das ligações de hidrogênio formadas em **4** (traçadas em azul e laranja). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Nesta estrutura, novamente, as ligações de hidrogênio têm uma importância fundamental no arranjo supramolecular no cristal. Entretanto, neste caso, as aminas EDA estão dispostas de duas formas diferentes na estrutura de maneira a possibilitar a formação de um sistema supramolecular “unidimensional” em zigue-zague. As distâncias das ligações de hidrogênio foram obtidas utilizando-se o programa MERCURY[®] e encontrou-se que as ligações de hidrogênio mostradas em azul possuem 2,859 Å de comprimento, enquanto que as traçadas em laranja possuem 2,992 Å. (vide Figura C.3 no anexo C).

As dimensões da cavidade (cf. Figura V.4) podem aumentar ou diminuir segundo o número de aminas de cocrystalização na estrutura. Este fenômeno foi observado devido ao rearranjo dos ligantes em torno do centro metálico em função das interações

envolvidas no empacotamento cristalino dos três sistemas mostrados. As dimensões d_1 e d_2 para os compostos **2**, **3** e **4** bem como os valores normalizados em relação ao composto **2** estão mostrados na **Tabela V.2**. Este resultado também está apresentado na forma gráfica na Figura V.7.

Tabela V.2 – Distâncias d_1 e d_2 e distâncias relativas a **2** para os compostos **2**, **3** e **4**

	2	3	4
d_1	8,009	6,281	6,388
d_2	3,992	4,320	3,792
$d_1/d_1(\mathbf{2})$	1	0,7842	0,7976
$d_2/d_2(\mathbf{2})$	1	1,0822	0,9498

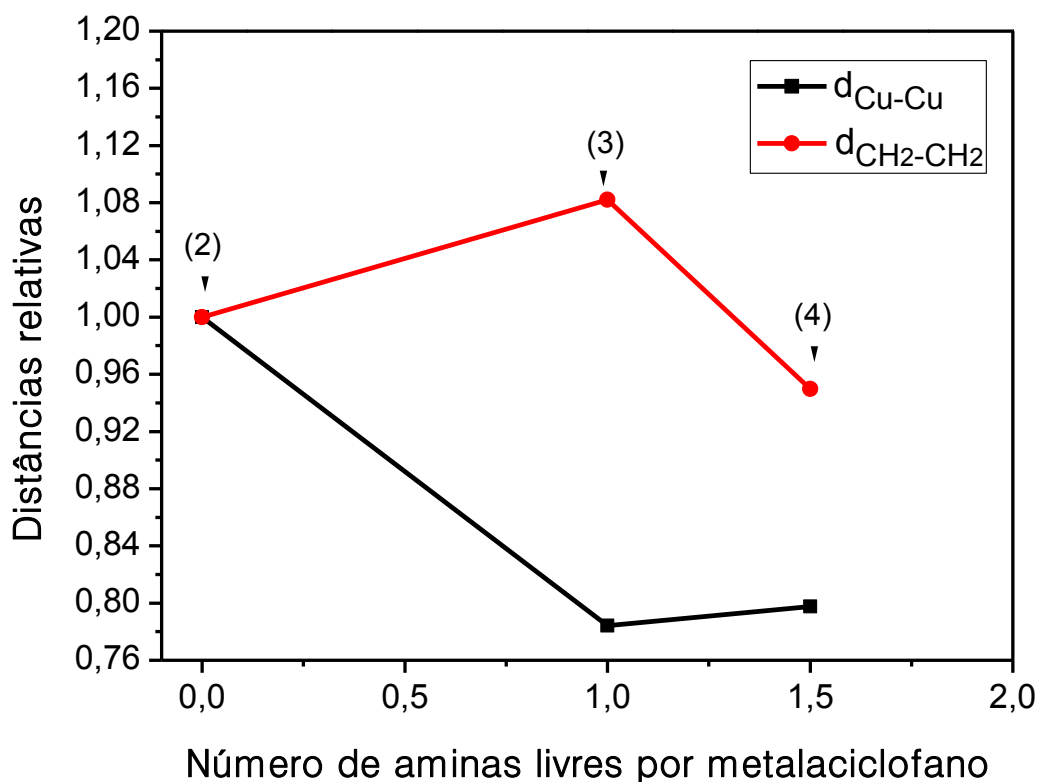


Figura V.7 – Distâncias relativas d_1 e d_2 para **2**, **3** e **4**. Não se pode fazer interpolações neste gráfico, já que os pontos só foram ligados para melhor visualização da tendência.

Da mesma maneira, foi plotado um gráfico mostrando como variam os parâmetros de rede relativos ao composto **2**. De acordo com o resultado (Figura V.8), verifica-se que à medida que se aumenta a quantidade de amins EDA na estrutura cristalina o volume da célula unitária também aumenta.

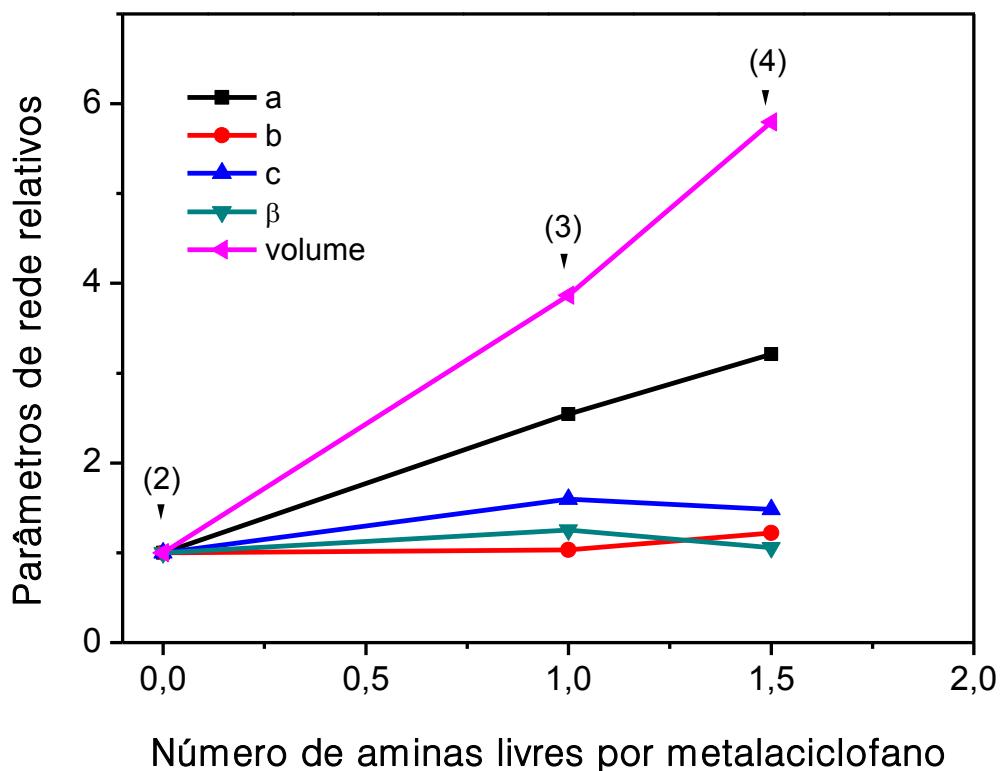


Figura V.8 – Comparação dos parâmetros de rede dos compostos **2**, **3** e **4**. Não se pode fazer interpolações neste gráfico, já que os pontos só foram ligados para melhor visualização da tendência.

V.4 – Conclusões

As interações de cooperação entre a amina EDA e o metalaciclofano $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ demonstram que os conjuntos de ligação de hidrogênio, representa um elemento estrutural promissor em engenharia de cristais, uma vez que estas moléculas possuem sítios que podem ser utilizados na construção de redes de ligação de hidrogênio, ou seja, estruturas supramoleculares que são regidas por tais interações. Neste caso, estas redes podem ser do tipo linear (**3**) ou do tipo zigue-zague (**4**). Além disso, foram observadas mudanças nas dimensões do metalaciclofano, bem como nos parâmetros de rede das células unitárias dos compostos de cocristalização. À medida que aumenta o número de aminas na estrutura verifica-se um aumento do número de ligações de hidrogênio e na redução dos valores de separação dos átomos no interior do metalaciclofano.

V.5 – Referências Bibliográficas

- 1) Wubbenhorst, M.; Folmer, B. J. B.; van Turnhout, J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insulation* **2001**, 8, 365.
- 2) Aakeröy, C. B. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1997**, 53, 569.
- 3) (a) Braga, D. *Chem. Commun.* **2003**, 2751. (b) Aakeröy, C. B.; Champness, N.; Janiak, C. *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, 12, 22.
- 4) Banerjee; S. Adarsh, N. N.; Dastidar, P. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 6061.
- 5) Du, M.; Zhang, Z-H.; Zhao, X-J. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 390.
- 6) (a) Cabeza, A. J. C.; Day, G. M.; Motherwell, W. D. S; Jones, W. J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14466. (b) Bacchi, A.; Cantoni, G.; Mezzadri, F.; Pelagatti, P. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 4240.
- 7) Aakeröy, C. B.; Forbes, S.; Desper, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17048.
- 8) (a) Seddon, K. R.; Zaworotko, M., Eds. *Crystal Engineering: The Design and Application of Functional Solids*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1996**. (b) Desiraju, G. R. *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*; Elsevier: Amsterdam, **1989**.

- 9) Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460.
- 10) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853.
- 11) Swiegers, G. F.; Malefetse, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483.
- 12) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629.
- 13) Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022.
- 14) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Chen, H.; Li, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319.
- 15) Caulder, D. L.; Raymond, K. N. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975.
- 16) Gellman, S. H. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1231.
- 17) Ariga, K.; Kunitake, T. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 371.

Conclusão Final e Perspectivas

Conclusões Finais

Neste trabalho, foram obtidos sistemas moleculares inéditos com diferentes estruturas e propriedades físicas, o que evidenciou a flexibilidade da química de coordenação na obtenção destes compostos. Utilizando-se os mesmos constituintes (o ligante **L** e Cu^{II}), foi possível obter sistemas de diferentes características supramoleculares: $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{anti}})_2] \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ainda mostrou-se que pequenas modificações, como por exemplo, o pH do meio, pode induzir a diferentes comportamentos, próprios da Química Supramolecular que envolve estes materiais. A caracterização dos compostos no estado sólido foi feita por meio da análise elementar, espectroscopia de absorção na região do IV, espectroscopia Raman, difração de raios X de policristais e curvas TG.

A obtenção de monocristais dos compostos foi uma das etapas mais importantes do trabalho, pois possibilitou a percepção das diferenças estruturais dos dois dímeros de Cu^{II} , o que nos levou a pensar a respeito da interconversão das estruturas. De fato, os resultados dos estudos em solução se mostraram interessantes e parte do que ocorre em meio aquoso foi esclarecido como a caracterização por ESI-MS, voltametria cíclica e espectroscopia UV-Vis em solução.

As medidas magnéticas corroboraram com as demais análises e foram importantes para mostrar como a Química Supramolecular é capaz de controlar as propriedades físicas de materiais tão semelhantes no que se refere à constituição.

Neste sentido, a **Química Dinâmica Constitucional** foi utilizada para suportar a discussão destes sistemas dinâmicos em solução aquosa devido às mudanças de pH.

Ainda, no âmbito da Química Supramolecular, estudaram-se dois compostos inéditos contendo o metalaciclofano $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 2,2'-etilenodianilina. Neste caso, foram obtidos dois compostos supramoleculares com diferentes formas de empacotamento cristalino: um linear $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{Me}_2\text{CO}) \cdot \text{EDA}$ e o outro em zigue-zague $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{EDA}$. A caracterização dos compostos no estado sólido foi feita por meio da análise elementar, espectroscopia de absorção na região do IV e curvas TG.

Mais uma vez essas diferenças só foram observadas devido à obtenção de monocristais dos dois sistemas, o que mostra a importância desta técnica para o desenvolvimento deste tipo de trabalho.

Perspectivas

Para dar continuidade a este trabalho, muitos outros estudos se fazem necessários, como a obtenção de monocristais mais bem formados dos sistemas $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{Me}_2\text{CO}) \cdot \text{EDA}$ e $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{EDA}$, visando a obtenção de dados melhores para que se possa refinar adequadamente as estruturas cristalinas, bem como estudar as propriedades ópticas desses monocristais, visto que ambos são birrefringentes. Pode-se, ainda, estudar as diferenças mecânicas dos dois sistemas, pois estes possuem empacotamentos cristalinos muito distintos, o que pode levar um composto a ter uma resistência mecânica muito maior do que o outro. Dessa maneira, novamente, a correlação da estrutura com as propriedades mecânicas com a estrutura é, também, objetivo de estudo da Química Supramolecular.

Em estudos futuros pretende-se utilizar outros íons metálicos como Co^{II} , Mn^{II} , Ni^{II} , Fe^{III} para formar complexos com o ligante **L** a fim de se obter complexos semelhantes, porém com momento angular de spin mais elevado. Estes e os próprios sistemas dinucleares de Cu^{II} podem, ainda, ser utilizados como blocos construtores na preparação de sistemas heterobimetálicos por meio da coordenação de um segundo íon metálico às carbonilas livres do oxamato, ou seja, explorar a estratégia de “complexos metálicos como ligantes”.

Uma outra linha que busca-se engendrar é a da química dinâmica de rotaxanos. Neste sentido, a cavidade do complexo $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2]^{4+}$ pode ser utilizada para hospedar íons coordenantes como SCN^- , OCN^- , N_3^- , CN^- , uma vez que os íons Cu^{II} são tetracoordenados e podem recebê-los em seus sítios livres dentro ou fora da cavidade. Ademais, a coordenação desses íons provavelmente alterarão as propriedades magnéticas destes compostos, uma vez que o acoplamento magnético de troca entre os dois Cu^{II} deve ser intensificado.

Anexos

ANEXO A.1 – Dados cristalográficos do pré-ligante Et₂H₂L

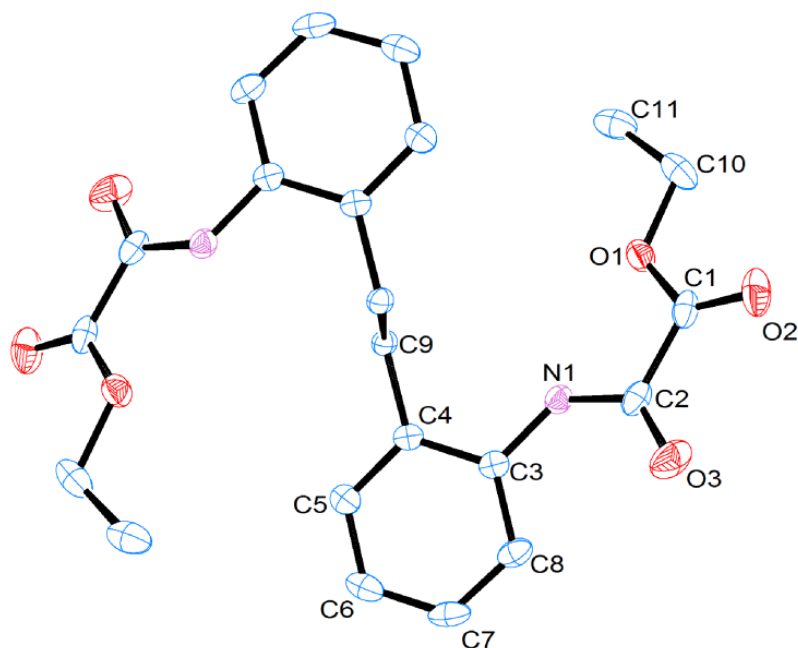


Figura A.1 – Estrutura do pré-ligante Et₂H₂L com os elipsóides de probabilidade (50%) representados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Tabela A.1 – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para Et₂H₂L

O2—C1	1,1991 (15)	C8—C3	1,3901 (16)
O1—C1	1,3340 (15)	C8—H8	0,9500
O1—C10	1,4614 (15)	C5—C6	1,3872 (17)
N1—C2	1,3458 (15)	C5—H5	0,9500
N1—C3	1,4151 (15)	C2—C1	1,5401 (18)
N1—H1	0,876 (15)	C10—C11	1,500 (2)
O3—C2	1,2174 (15)	C10—H10A	0,9900
C9—C4	1,5109 (15)	C10—H10B	0,9900
C9—C9 ⁱ	1,548 (2)	C11—H11A	0,9800
C9—H9A	0,9900	C11—H11B	0,9800
C9—H9B	0,9900	C11—H11C	0,9800
C4—C5	1,3898 (16)	C7—C6	1,3858 (19)
C4—C3	1,4035 (16)	C7—H7	0,9500
C8—C7	1,3838 (18)	C6—H6	0,9500

C1—O1—C10	117,01 (10)	C8—C3—N1	121,66 (11)
C2—N1—C3	129,18 (10)	C4—C3—N1	117,12 (10)
C2—N1—H1	112,2 (10)	O1—C10—C11	107,29 (10)
C3—N1—H1	118,5 (10)	O1—C10—H10A	110,3
C4—C9—C9 ⁱ	111,57 (11)	C11—C10—H10A	110,3
C4—C9—H9A	109,3	O1—C10—H10B	110,3
C9 ⁱ —C9—H9A	109,3	C11—C10—H10B	110,3
C4—C9—H9B	109,3	H10A—C10—H10B	108,5
C9 ⁱ —C9—H9B	109,3	C10—C11—H11A	109,5
H9A—C9—H9B	108,0	C10—C11—H11B	109,5
C5—C4—C3	118,03 (10)	H11A—C11—H11B	109,5
C5—C4—C9	120,33 (10)	C10—C11—H11C	109,5
C3—C4—C9	121,59 (10)	H11A—C11—H11C	109,5
C7—C8—C3	119,42 (11)	H11B—C11—H11C	109,5
C7—C8—H8	120,3	C8—C7—C6	120,25 (11)
C3—C8—H8	120,3	C8—C7—H7	119,9
C6—C5—C4	121,03 (11)	C6—C7—H7	119,9
C6—C5—H5	119,5	C7—C6—C5	120,01 (11)
C4—C5—H5	119,5	C7—C6—H6	120,0
O3—C2—N1	126,84 (12)	C5—C6—H6	120,0
O3—C2—C1	119,85 (11)	O2—C1—O1	125,22 (12)
N1—C2—C1	113,29 (10)	O2—C1—C2	122,77 (12)
C8—C3—C4	121,20 (11)	O1—C1—C2	111,99 (10)

Operações de simetria: (i) $-x+1$, $-y-1$, $-z+1$.

ANEXO B.1 – Dados cristalográficos do composto
[Cu₂(H₂L^{anti})₂(EtOH)₂•EtOH•H₂O (composto 1)

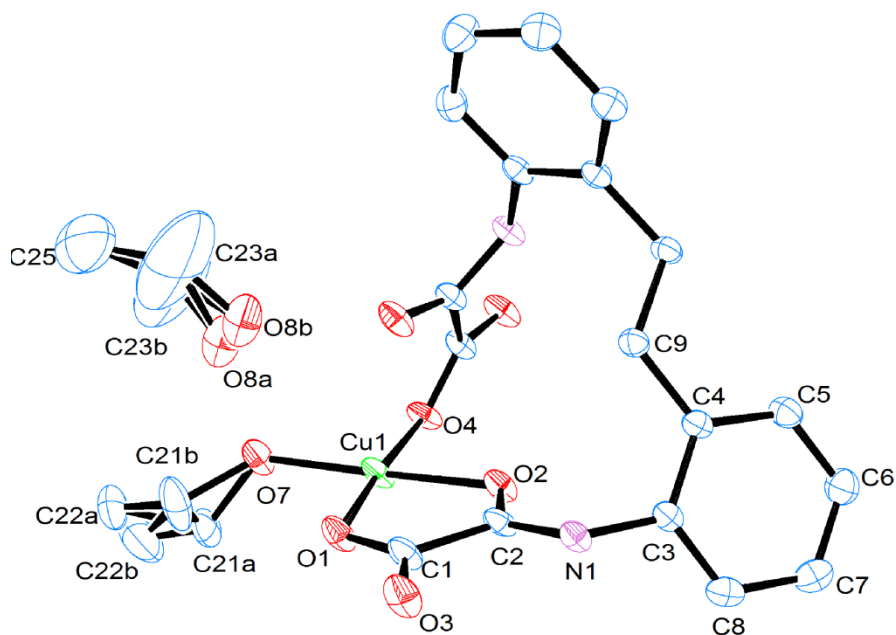


Figura B.1 – Estrutura do composto 1 com os elipsóides de probabilidade (50%) representados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Tabela B.1 – Comprimentos de ligações [Å] e ângulos [°] para 1

Cu1—O1	1,947 (2)	C12—C13	1,394 (5)
Cu1—O7	1,948 (3)	C12—H12	0,9500
Cu1—O4	1,971 (2)	C13—C14	1,386 (5)
Cu1—O2	1,993 (2)	C13—H13	0,9500
Cu1—O4 ⁱ	2,365 (3)	C14—H14	0,9500
Cu1—O5	2,427 (3)	C6—C7	1,376 (5)
O2—C2	1,257 (4)	C6—H6	0,9500
O4—C18	1,270 (4)	C7—H7	0,9500
O4—Cu1 ⁱ	2,365 (3)	O7—C21A	1,434 (6)
O1—C1	1,269 (4)	O7—C21B	1,469 (14)
O6—C18	1,231 (4)	O7—H7A	0,869 (10)
O5—C17	1,221 (4)	O7—H7B	0,870 (10)

N1—C2	1,312 (4)	C21A—C22A	1,479 (11)
N1—C3	1,435 (4)	C21A—H21A	0,9900
N1—H1	0,8800	C21A—H21B	0,9900
O3—C1	1,227 (4)	C22A—H22A	0,9800
N2—C17	1,337 (4)	C22A—H22B	0,9800
N2—C16	1,426 (4)	C22A—H22C	0,9800
N2—H2	0,8800	C21B—C22B	1,31 (4)
C2—C1	1,539 (4)	C21B—H21C	0,9900
C17—C18	1,546 (4)	C21B—H21D	0,9900
C3—C8	1,385 (4)	C22B—H22D	0,9800
C3—C4	1,403 (4)	C22B—H22E	0,9800
C4—C5	1,392 (4)	C22B—H22F	0,9800
C4—C9	1,513 (4)	O8A—C23A	1,582 (6)
C16—C15	1,389 (5)	O8A—H8A	0,8400
C16—C11	1,396 (4)	C23A—C25	1,665 (7)
C11—C12	1,402 (4)	C23A—H23A	0,9900
C11—C10	1,507 (4)	C23A—H23B	0,9900
C9—C10	1,531 (4)	O8B—C23B	1,305 (5)
C9—H9A	0,9900	O8B—H8B	0,8400
C9—H9B	0,9900	C23B—C25	1,538 (6)
C8—C7	1,393 (5)	C23B—H23C	0,9900
C8—H8	0,9500	C23B—H23D	0,9900
C10—H10A	0,9900	C25—H25A	0,9800
C10—H10B	0,9900	C25—H25B	0,9800
C15—C14	1,390 (5)	C25—H25C	0,9800
C15—H15	0,9500	C25—H25D	0,9800
C5—C6	1,384 (5)	C25—H25E	0,9800
C5—H5	0,9500	C25—H25F	0,9800
O1—Cu1—O7	91,82 (11)	C13—C14—C15	119,7 (3)
O1—Cu1—O4	174,62 (10)	C13—C14—H14	120,2
O7—Cu1—O4	93,43 (11)	C15—C14—H14	120,2
O1—Cu1—O2	84,40 (10)	C7—C6—C5	120,8 (3)
O7—Cu1—O2	174,82 (11)	C7—C6—H6	119,6
O4—Cu1—O2	90,28 (10)	C5—C6—H6	119,6
O1—Cu1—O4 ⁱ	103,23 (10)	C6—C7—C8	119,3 (3)
O7—Cu1—O4 ⁱ	96,91 (11)	C6—C7—H7	120,4
O4—Cu1—O4 ⁱ	77,28 (10)	C8—C7—H7	120,4
O2—Cu1—O4 ⁱ	87,42 (9)	C21A—O7—C21B	37,7 (9)

O1—Cu1—O5	102,08 (10)	C21A—O7—Cu1	122,5 (3)
O7—Cu1—O5	94,59 (11)	C21B—O7—Cu1	132,0 (6)
O4—Cu1—O5	76,37 (9)	C21A—O7—H7A	110 (2)
O2—Cu1—O5	82,77 (10)	C21B—O7—H7A	106 (4)
O4 ⁱ —Cu1—O5	151,77 (9)	Cu1—O7—H7A	121 (3)
C2—O2—Cu1	109,8 (2)	C21A—O7—H7B	92 (6)
C18—O4—Cu1	119,0 (2)	C21B—O7—H7B	109 (2)
C18—O4—Cu1 ⁱ	130,2 (2)	Cu1—O7—H7B	116 (4)
Cu1—O4—Cu1 ⁱ	102,72 (10)	H7A—O7—H7B	33 (10)
C1—O1—Cu1	113,6 (2)	O7—C21A—C22A	111,1 (7)
C17—O5—Cu1	100,9 (2)	O7—C21A—H21A	109,4
C2—N1—C3	123,8 (3)	C22A—C21A—H21A	109,4
C2—N1—H1	118,1	O7—C21A—H21B	109,4
C3—N1—H1	118,1	C22A—C21A—H21B	109,4
C17—N2—C16	125,1 (3)	H21A—C21A—H21B	108,0
C17—N2—H2	117,4	C22B—C21B—O7	116 (2)
C16—N2—H2	117,4	C22B—C21B—H21C	108,4
O2—C2—N1	124,7 (3)	O7—C21B—H21C	108,4
O2—C2—C1	118,4 (3)	C22B—C21B—H21D	108,4
N1—C2—C1	116,9 (3)	O7—C21B—H21D	108,4
O5—C17—N2	125,7 (3)	H21C—C21B—H21D	107,4
O5—C17—C18	121,9 (3)	C21B—C22B—H22D	109,5
N2—C17—C18	112,4 (3)	C21B—C22B—H22E	109,5
C8—C3—C4	122,0 (3)	H22D—C22B—H22E	109,5
C8—C3—N1	117,5 (3)	C21B—C22B—H22F	109,5
C4—C3—N1	120,5 (3)	H22D—C22B—H22F	109,5
C5—C4—C3	116,8 (3)	H22E—C22B—H22F	109,5
C5—C4—C9	122,9 (3)	O8A—C23A—C25	112,1
C3—C4—C9	120,3 (3)	O8A—C23A—H23A	109,2
C15—C16—C11	121,4 (3)	C25—C23A—H23A	109,2
C15—C16—N2	119,0 (3)	O8A—C23A—H23B	109,2
C11—C16—N2	119,6 (3)	C25—C23A—H23B	109,2
C16—C11—C12	117,9 (3)	H23A—C23A—H23B	107,9
C16—C11—C10	121,9 (3)	C23B—O8B—H8B	109,5
C12—C11—C10	120,2 (3)	O8B—C23B—C25	169,8
C4—C9—C10	114,8 (3)	O8B—C23B—H23C	93,2
C4—C9—H9A	108,6	C25—C23B—H23C	93,2
C10—C9—H9A	108,6	O8B—C23B—H23D	93,2
C4—C9—H9B	108,6	C25—C23B—H23D	93,2

C10—C9—H9B	108,6	H23C—C23B—H23D	103,0
H9A—C9—H9B	107,6	C23B—C25—C23A	19,2
O6—C18—O4	127,2 (3)	C23B—C25—H25A	128,0
O6—C18—C17	117,8 (3)	C23A—C25—H25A	109,5
O4—C18—C17	115,0 (3)	C23B—C25—H25B	103,5
C3—C8—C7	119,6 (3)	C23A—C25—H25B	109,5
C3—C8—H8	120,2	H25A—C25—H25B	109,5
C7—C8—H8	120,2	C23B—C25—H25C	95,5
C11—C10—C9	110,9 (3)	C23A—C25—H25C	109,5
C11—C10—H10A	109,5	H25A—C25—H25C	109,5
C9—C10—H10A	109,5	H25B—C25—H25C	109,5
C11—C10—H10B	109,5	C23B—C25—H25D	109,5
C9—C10—H10B	109,5	C23A—C25—H25D	91,9
H10A—C10—H10B	108,0	H25A—C25—H25D	19,5
C16—C15—C14	119,9 (3)	H25B—C25—H25D	125,2
C16—C15—H15	120,0	H25C—C25—H25D	109,5
C14—C15—H15	120,0	C23B—C25—H25E	109,5
C6—C5—C4	121,6 (3)	C23A—C25—H25E	110,1
C6—C5—H5	119,2	H25A—C25—H25E	94,9
C4—C5—H5	119,2	H25B—C25—H25E	16,0
O3—C1—O1	128,5 (3)	H25C—C25—H25E	122,2
O3—C1—C2	117,8 (3)	H25D—C25—H25E	109,5
O1—C1—C2	113,7 (3)	C23B—C25—H25F	109,5
C13—C12—C11	120,9 (3)	C23A—C25—H25F	124,6
C13—C12—H12	119,5	H25A—C25—H25F	104,0
C11—C12—H12	119,5	H25B—C25—H25F	98,8
C14—C13—C12	120,2 (3)	H25C—C25—H25F	15,5
C14—C13—H13	119,9	H25D—C25—H25F	109,5
C12—C13—H13	119,9	H25E—C25—H25F	109,5
Cu1—O1	1.947 (2)	C12—C13	1.394 (5)
Cu1—O7	1.948 (3)	C12—H12	0.9500
Cu1—O4	1.971 (2)	C13—C14	1.386 (5)
Cu1—O2	1.993 (2)	C13—H13	0.9500
Cu1—O4 ⁱ	2.365 (3)	C14—H14	0.9500
Cu1—O5	2.427 (3)	C6—C7	1.376 (5)
O2—C2	1.257 (4)	C6—H6	0.9500
O4—C18	1.270 (4)	C7—H7	0.9500
O4—Cu1 ⁱ	2.365 (3)	O7—C21A	1.434 (6)
O1—C1	1.269 (4)	O7—C21B	1.469 (14)

O6—C18	1.231 (4)	O7—H7A	0.869 (10)
O5—C17	1.221 (4)	O7—H7B	0.870 (10)
N1—C2	1.312 (4)	C21A—C22A	1.479 (11)
N1—C3	1.435 (4)	C21A—H21A	0.9900
N1—H1	0.8800	C21A—H21B	0.9900
O3—C1	1.227 (4)	C22A—H22A	0.9800
N2—C17	1.337 (4)	C22A—H22B	0.9800
N2—C16	1.426 (4)	C22A—H22C	0.9800
N2—H2	0.8800	C21B—C22B	1.31 (4)
C2—C1	1.539 (4)	C21B—H21C	0.9900
C17—C18	1.546 (4)	C21B—H21D	0.9900
C3—C8	1.385 (4)	C22B—H22D	0.9800
C3—C4	1.403 (4)	C22B—H22E	0.9800
C4—C5	1.392 (4)	C22B—H22F	0.9800
C4—C9	1.513 (4)	O8A—C23A	1.582 (6)
C16—C15	1.389 (5)	O8A—H8A	0.8400
C16—C11	1.396 (4)	C23A—C25	1.665 (7)
C11—C12	1.402 (4)	C23A—H23A	0.9900
C11—C10	1.507 (4)	C23A—H23B	0.9900
C9—C10	1.531 (4)	O8B—C23B	1.305 (5)
C9—H9A	0.9900	O8B—H8B	0.8400
C9—H9B	0.9900	C23B—C25	1.538 (6)
C8—C7	1.393 (5)	C23B—H23C	0.9900
C8—H8	0.9500	C23B—H23D	0.9900
C10—H10A	0.9900	C25—H25A	0.9800
C10—H10B	0.9900	C25—H25B	0.9800
C15—C14	1.390 (5)	C25—H25C	0.9800
C15—H15	0.9500	C25—H25D	0.9800
C5—C6	1.384 (5)	C25—H25E	0.9800
C5—H5	0.9500	C25—H25F	0.9800
O1—Cu1—O7	91.82 (11)	C13—C14—C15	119.7 (3)
O1—Cu1—O4	174.62 (10)	C13—C14—H14	120.2
O7—Cu1—O4	93.43 (11)	C15—C14—H14	120.2
O1—Cu1—O2	84.40 (10)	C7—C6—C5	120.8 (3)
O7—Cu1—O2	174.82 (11)	C7—C6—H6	119.6
O4—Cu1—O2	90.28 (10)	C5—C6—H6	119.6
O1—Cu1—O4 ⁱ	103.23 (10)	C6—C7—C8	119.3 (3)
O7—Cu1—O4 ⁱ	96.91 (11)	C6—C7—H7	120.4

O4—Cu1—O4 ⁱ	77.28 (10)	C8—C7—H7	120.4
O2—Cu1—O4 ⁱ	87.42 (9)	C21A—O7—C21B	37.7 (9)
O1—Cu1—O5	102.08 (10)	C21A—O7—Cu1	122.5 (3)
O7—Cu1—O5	94.59 (11)	C21B—O7—Cu1	132.0 (6)
O4—Cu1—O5	76.37 (9)	C21A—O7—H7A	110 (2)
O2—Cu1—O5	82.77 (10)	C21B—O7—H7A	106 (4)
O4 ⁱ —Cu1—O5	151.77 (9)	Cu1—O7—H7A	121 (3)
C2—O2—Cu1	109.8 (2)	C21A—O7—H7B	92 (6)
C18—O4—Cu1	119.0 (2)	C21B—O7—H7B	109 (2)
C18—O4—Cu1 ⁱ	130.2 (2)	Cu1—O7—H7B	116 (4)
Cu1—O4—Cu1 ⁱ	102.72 (10)	H7A—O7—H7B	33 (10)
C1—O1—Cu1	113.6 (2)	O7—C21A—C22A	111.1 (7)
C17—O5—Cu1	100.9 (2)	O7—C21A—H21A	109.4
C2—N1—C3	123.8 (3)	C22A—C21A—H21A	109.4
C2—N1—H1	118.1	O7—C21A—H21B	109.4
C3—N1—H1	118.1	C22A—C21A—H21B	109.4
C17—N2—C16	125.1 (3)	H21A—C21A—H21B	108.0
C17—N2—H2	117.4	C22B—C21B—O7	116 (2)
C16—N2—H2	117.4	C22B—C21B—H21C	108.4
O2—C2—N1	124.7 (3)	O7—C21B—H21C	108.4
O2—C2—C1	118.4 (3)	C22B—C21B—H21D	108.4
N1—C2—C1	116.9 (3)	O7—C21B—H21D	108.4
O5—C17—N2	125.7 (3)	H21C—C21B—H21D	107.4
O5—C17—C18	121.9 (3)	C21B—C22B—H22D	109.5
N2—C17—C18	112.4 (3)	C21B—C22B—H22E	109.5
C8—C3—C4	122.0 (3)	H22D—C22B—H22E	109.5
C8—C3—N1	117.5 (3)	C21B—C22B—H22F	109.5
C4—C3—N1	120.5 (3)	H22D—C22B—H22F	109.5
C5—C4—C3	116.8 (3)	H22E—C22B—H22F	109.5
C5—C4—C9	122.9 (3)	O8A—C23A—C25	112.1
C3—C4—C9	120.3 (3)	O8A—C23A—H23A	109.2
C15—C16—C11	121.4 (3)	C25—C23A—H23A	109.2
C15—C16—N2	119.0 (3)	O8A—C23A—H23B	109.2
C11—C16—N2	119.6 (3)	C25—C23A—H23B	109.2
C16—C11—C12	117.9 (3)	H23A—C23A—H23B	107.9
C16—C11—C10	121.9 (3)	C23B—O8B—H8B	109.5
C12—C11—C10	120.2 (3)	O8B—C23B—C25	169.8
C4—C9—C10	114.8 (3)	O8B—C23B—H23C	93.2
C4—C9—H9A	108.6	C25—C23B—H23C	93.2

C10—C9—H9A	108.6	O8B—C23B—H23D	93.2
C4—C9—H9B	108.6	C25—C23B—H23D	93.2
C10—C9—H9B	108.6	H23C—C23B—H23D	103.0
H9A—C9—H9B	107.6	C23B—C25—C23A	19.2
O6—C18—O4	127.2 (3)	C23B—C25—H25A	128.0
O6—C18—C17	117.8 (3)	C23A—C25—H25A	109.5
O4—C18—C17	115.0 (3)	C23B—C25—H25B	103.5
C3—C8—C7	119.6 (3)	C23A—C25—H25B	109.5
C3—C8—H8	120.2	H25A—C25—H25B	109.5
C7—C8—H8	120.2	C23B—C25—H25C	95.5
C11—C10—C9	110.9 (3)	C23A—C25—H25C	109.5
C11—C10—H10A	109.5	H25A—C25—H25C	109.5
C9—C10—H10A	109.5	H25B—C25—H25C	109.5
C11—C10—H10B	109.5	C23B—C25—H25D	109.5
C9—C10—H10B	109.5	C23A—C25—H25D	91.9
H10A—C10—H10B	108.0	H25A—C25—H25D	19.5
C16—C15—C14	119.9 (3)	H25B—C25—H25D	125.2
C16—C15—H15	120.0	H25C—C25—H25D	109.5
C14—C15—H15	120.0	C23B—C25—H25E	109.5
C6—C5—C4	121.6 (3)	C23A—C25—H25E	110.1
C6—C5—H5	119.2	H25A—C25—H25E	94.9
C4—C5—H5	119.2	H25B—C25—H25E	16.0
O3—C1—O1	128.5 (3)	H25C—C25—H25E	122.2
O3—C1—C2	117.8 (3)	H25D—C25—H25E	109.5
O1—C1—C2	113.7 (3)	C23B—C25—H25F	109.5
C13—C12—C11	120.9 (3)	C23A—C25—H25F	124.6
C13—C12—H12	119.5	H25A—C25—H25F	104.0
C11—C12—H12	119.5	H25B—C25—H25F	98.8
C14—C13—C12	120.2 (3)	H25C—C25—H25F	15.5
C14—C13—H13	119.9	H25D—C25—H25F	109.5
C12—C13—H13	119.9	H25E—C25—H25F	109.5

Operações de simetria: (i) $-x+1$, $-y$, $-z$.

ANEXO B.2 – Padrão de difração de raios X de pó de 1 calculado e experimental

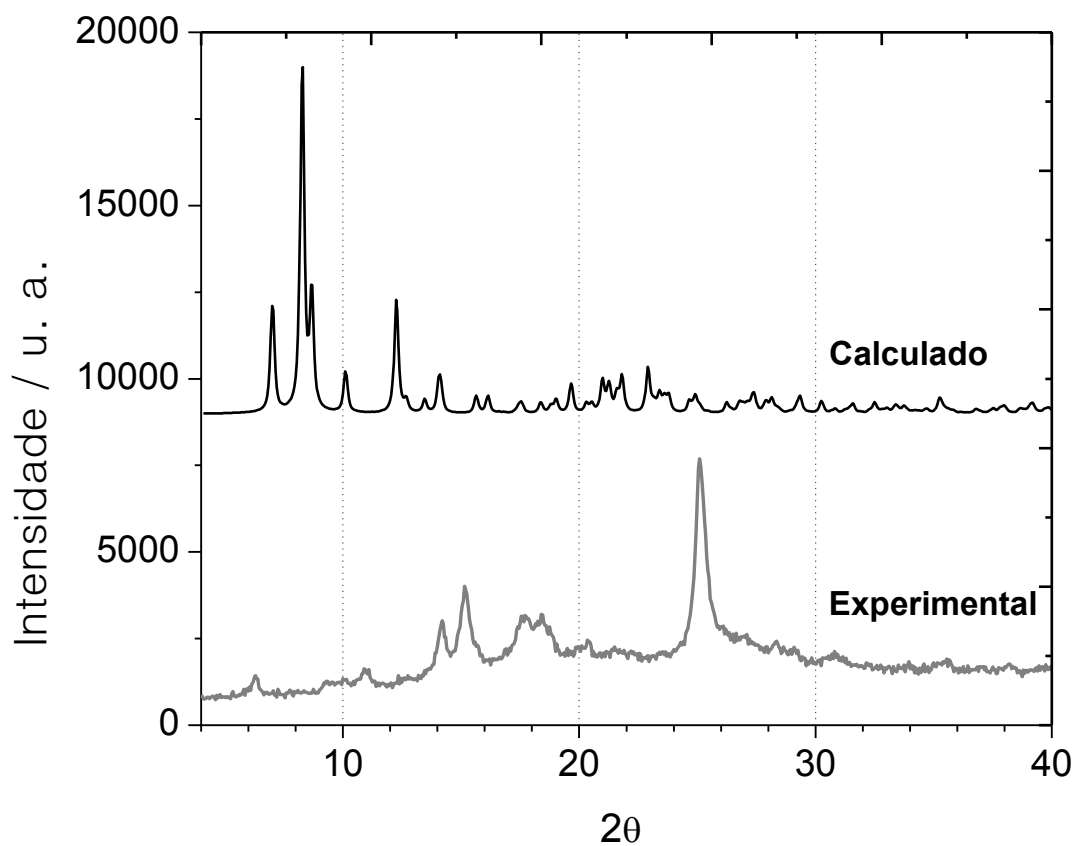


Figura B.2 – Comparação entre os padrões de difração de raios X de pó experimental e calculado para o composto **1**. A medida experimental foi realizada a temperatura do ambiente.

**ANEXO B.3 – Dados cristalográficos do composto [Bu₄N]₄[Cu₂(L^{sin})₂]
(composto 2)**

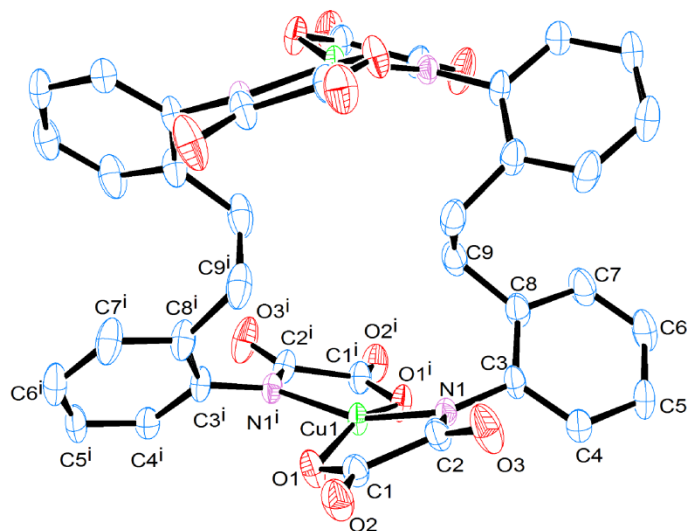


Figura B.3 – Estrutura do composto **2** com os elipsóides de probabilidade (50%) representados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

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

Cu1—N1 ⁱ	1,937 (2)	C14—C15	1,506 (5)
Cu1—N1	1,937 (2)	C14—H14A	0,93
Cu1—O1 ⁱ	1,948 (2)	C9—C9 ⁱⁱ	1,571 (10)
Cu1—O1	1,948 (2)	C9—H9A	0,97
O1—C1	1,275 (4)	C9—H9B	0,97
N1—C2	1,313 (4)	C15—H15A	0,97
N1—C3	1,426 (4)	C15—H15B	0,97
O2—C1	1,226 (4)	C17—H17A	0,96
O3—C2	1,236 (4)	C17—H17B	0,96
N2—C13	1,497 (5)	C17—H17C	0,96
N2—C18	1,520 (5)	C24—C25	1,523 (8)
N2—C22	1,521 (4)	C24—C23	1,534 (6)
N2—C14	1,534 (4)	C24—H24A	0,97
C2—C1	1,559 (4)	C24—H24B	0,97
C3—C4	1,389 (5)	C23—H23A	0,97
C3—C8	1,403 (5)	C23—H23B	0,97

C4—C5	1,390 (5)	C12—C11	1,520 (6)
C4—H4A	0,93	C12—H12A	0,97
C22—C23	1,525 (5)	C12—H12B	0,97
C22—H22A	0,97	C10—C11	1,524 (10)
C22—H22B	0,97	C10—H10A	0,96
C8—C7	1,392 (5)	C10—H10B	0,96
C8—C9	1,500 (5)	C10—H10C	0,96
C6—C5	1,381 (6)	C11—H11A	0,97
C6—C7	1,390 (6)	C11—H11B	0,97
C6—H6A	0,93	C20—C21	1,469 (8)
C7—H7A	0,93	C20—C19	1,508 (7)
C13—C12	1,505 (6)	C20—H20A	0,97
C13—H13A	0,97	C20—H20B	0,97
C13—H13B	0,97	C19—H19A	0,97
C5—H5A	0,93	C19—H19B	0,97
C18—C19	1,533 (8)	C25—H25A	0,96
C18—H18A	0,97	C25—H25B	0,96
C18—H18B	0,97	C25—H25C	0,96
C16—C17	1,499 (6)	C21—H21A	0,96
C16—C15	1,524 (5)	C21—H21B	0,96
C16—H16A	0,97	C21—H21C	0,96
C16—H16B	0,97	OW1—OW1 ⁱⁱⁱ	1,637 (10)
N1 ⁱ —Cu1—N1	158,33 (15)	C8—C9—H9B	109,7
N1 ⁱ —Cu1—O1 ⁱ	84,08 (10)	C9 ⁱⁱ —C9—H9B	109,7
N1—Cu1—O1 ⁱ	99,28 (11)	H9A—C9—H9B	108,2
N1 ⁱ —Cu1—O1	99,28 (11)	C14—C15—C16	111,1 (3)
N1—Cu1—O1	84,08 (10)	C14—C15—H15A	109,4
O1 ⁱ —Cu1—O1	162,25 (16)	C16—C15—H15A	109,4
C1—O1—Cu1	113,6 (2)	C14—C15—H15B	109,4
C2—N1—C3	119,3 (3)	C16—C15—H15B	109,4
C2—N1—Cu1	114,3 (2)	H15A—C15—H15B	108
C3—N1—Cu1	126,28 (19)	C16—C17—H17A	109,5
C13—N2—C18	106,2 (3)	C16—C17—H17B	109,5
C13—N2—C22	111,8 (3)	H17A—C17—H17B	109,5
C18—N2—C22	111,3 (3)	C16—C17—H17C	109,5
C13—N2—C14	110,9 (3)	H17A—C17—H17C	109,5
C18—N2—C14	111,1 (3)	H17B—C17—H17C	109,5
C22—N2—C14	105,5 (2)	C25—C24—C23	113,5 (4)

O3—C2—N1	127,9 (3)	C25—C24—H24A	108,9
O3—C2—C1	119,9 (3)	C23—C24—H24A	108,9
N1—C2—C1	112,2 (3)	C25—C24—H24B	108,9
C4—C3—C8	119,5 (3)	C23—C24—H24B	108,9
C4—C3—N1	119,9 (3)	H24A—C24—H24B	107,7
C8—C3—N1	120,6 (3)	C22—C23—C24	110,2 (3)
C3—C4—C5	121,1 (3)	C22—C23—H23A	109,6
C3—C4—H4A	119,4	C24—C23—H23A	109,6
C5—C4—H4A	119,4	C22—C23—H23B	109,6
N2—C22—C23	115,0 (3)	C24—C23—H23B	109,6
N2—C22—H22A	108,5	H23A—C23—H23B	108,1
C23—C22—H22A	108,5	C13—C12—C11	110,3 (4)
N2—C22—H22B	108,5	C13—C12—H12A	109,6
C23—C22—H22B	108,5	C11—C12—H12A	109,6
H22A—C22—H22B	107,5	C13—C12—H12B	109,6
O2—C1—O1	125,4 (3)	C11—C12—H12B	109,6
O2—C1—C2	119,3 (3)	H12A—C12—H12B	108,1
O1—C1—C2	115,4 (3)	C11—C10—H10A	109,5
C7—C8—C3	118,4 (3)	C11—C10—H10B	109,5
C7—C8—C9	120,2 (3)	H10A—C10—H10B	109,5
C3—C8—C9	121,1 (3)	C11—C10—H10C	109,5
C5—C6—C7	119,2 (3)	H10A—C10—H10C	109,5
C5—C6—H6A	120,4	H10B—C10—H10C	109,5
C7—C6—H6A	120,4	C12—C11—C10	109,8 (5)
C6—C7—C8	121,9 (3)	C12—C11—H11A	109,7
C6—C7—H7A	119,1	C10—C11—H11A	109,7
C8—C7—H7A	119,1	C12—C11—H11B	109,7
N2—C13—C12	114,9 (3)	C10—C11—H11B	109,7
N2—C13—H13A	108,5	H11A—C11—H11B	108,2
C12—C13—H13A	108,5	C21—C20—C19	115,2 (6)
N2—C13—H13B	108,5	C21—C20—H20A	108,5
C12—C13—H13B	108,5	C19—C20—H20A	108,5
H13A—C13—H13B	107,5	C21—C20—H20B	108,5
C6—C5—C4	119,8 (3)	C19—C20—H20B	108,5
C6—C5—H5A	120,1	H20A—C20—H20B	107,5
C4—C5—H5A	120,1	C20—C19—C18	111,4 (5)
N2—C18—C19	115,1 (3)	C20—C19—H19A	109,3
N2—C18—H18A	108,5	C18—C19—H19A	109,3
C19—C18—H18A	108,5	C20—C19—H19B	109,3

N2—C18—H18B	108,5	C18—C19—H19B	109,3
C19—C18—H18B	108,5	H19A—C19—H19B	108
H18A—C18—H18B	107,5	C24—C25—H25A	109,5
C17—C16—C15	115,0 (3)	C24—C25—H25B	109,5
C17—C16—H16A	108,5	H25A—C25—H25B	109,5
C15—C16—H16A	108,5	C24—C25—H25C	109,5
C17—C16—H16B	108,5	H25A—C25—H25C	109,5
C15—C16—H16B	108,5	H25B—C25—H25C	109,5
H16A—C16—H16B	107,5	C20—C21—H21A	109,5
C15—C14—N2	116,0 (3)	C20—C21—H21B	109,5
C15—C14—H14A	122	H21A—C21—H21B	109,5
N2—C14—H14A	122	C20—C21—H21C	109,5
C8—C9—C9 ⁱⁱ	110,0 (3)	H21A—C21—H21C	109,5
C8—C9—H9A	109,7	H21B—C21—H21C	109,5
C9 ⁱⁱ —C9—H9A	109,7		
Cu1—N1 ⁱ	1,937 (2)	C14—C15	1,506 (5)
Cu1—N1	1,937 (2)	C14—H14A	0,93
Cu1—O1 ⁱ	1,948 (2)	C9—C9 ⁱⁱ	1,571 (10)
Cu1—O1	1,948 (2)	C9—H9A	0,97
O1—C1	1,275 (4)	C9—H9B	0,97
N1—C2	1,313 (4)	C15—H15A	0,97
N1—C3	1,426 (4)	C15—H15B	0,97
O2—C1	1,226 (4)	C17—H17A	0,96
O3—C2	1,236 (4)	C17—H17B	0,96
N2—C13	1,497 (5)	C17—H17C	0,96
N2—C18	1,520 (5)	C24—C25	1,523 (8)
N2—C22	1,521 (4)	C24—C23	1,534 (6)
N2—C14	1,534 (4)	C24—H24A	0,97
C2—C1	1,559 (4)	C24—H24B	0,97
C3—C4	1,389 (5)	C23—H23A	0,97
C3—C8	1,403 (5)	C23—H23B	0,97
C4—C5	1,390 (5)	C12—C11	1,520 (6)
C4—H4A	0,93	C12—H12A	0,97
C22—C23	1,525 (5)	C12—H12B	0,97
C22—H22A	0,97	C10—C11	1,524 (10)
C22—H22B	0,97	C10—H10A	0,96
C8—C7	1,392 (5)	C10—H10B	0,96
C8—C9	1,500 (5)	C10—H10C	0,96
C6—C5	1,381 (6)	C11—H11A	0,97

C6—C7	1,390 (6)	C11—H11B	0,97
C6—H6A	0,93	C20—C21	1,469 (8)
C7—H7A	0,93	C20—C19	1,508 (7)
C13—C12	1,505 (6)	C20—H20A	0,97
C13—H13A	0,97	C20—H20B	0,97
C13—H13B	0,97	C19—H19A	0,97
C5—H5A	0,93	C19—H19B	0,97
C18—C19	1,533 (8)	C25—H25A	0,96
C18—H18A	0,97	C25—H25B	0,96
C18—H18B	0,97	C25—H25C	0,96
C16—C17	1,499 (6)	C21—H21A	0,96
C16—C15	1,524 (5)	C21—H21B	0,96
C16—H16A	0,97	C21—H21C	0,96
C16—H16B	0,97	OW1—OW1 ⁱⁱⁱ	1,637 (10)
N1 ⁱ —Cu1—N1	158,33 (15)	C8—C9—H9B	109,7
N1 ⁱ —Cu1—O1 ⁱ	84,08 (10)	C9 ⁱⁱ —C9—H9B	109,7
N1—Cu1—O1 ⁱ	99,28 (11)	H9A—C9—H9B	108,2
N1 ⁱ —Cu1—O1	99,28 (11)	C14—C15—C16	111,1 (3)
N1—Cu1—O1	84,08 (10)	C14—C15—H15A	109,4
O1 ⁱ —Cu1—O1	162,25 (16)	C16—C15—H15A	109,4
C1—O1—Cu1	113,6 (2)	C14—C15—H15B	109,4
C2—N1—C3	119,3 (3)	C16—C15—H15B	109,4
C2—N1—Cu1	114,3 (2)	H15A—C15—H15B	108
C3—N1—Cu1	126,28 (19)	C16—C17—H17A	109,5
C13—N2—C18	106,2 (3)	C16—C17—H17B	109,5
C13—N2—C22	111,8 (3)	H17A—C17—H17B	109,5
C18—N2—C22	111,3 (3)	C16—C17—H17C	109,5
C13—N2—C14	110,9 (3)	H17A—C17—H17C	109,5
C18—N2—C14	111,1 (3)	H17B—C17—H17C	109,5
C22—N2—C14	105,5 (2)	C25—C24—C23	113,5 (4)
O3—C2—N1	127,9 (3)	C25—C24—H24A	108,9
O3—C2—C1	119,9 (3)	C23—C24—H24A	108,9
N1—C2—C1	112,2 (3)	C25—C24—H24B	108,9
C4—C3—C8	119,5 (3)	C23—C24—H24B	108,9
C4—C3—N1	119,9 (3)	H24A—C24—H24B	107,7
C8—C3—N1	120,6 (3)	C22—C23—C24	110,2 (3)
C3—C4—C5	121,1 (3)	C22—C23—H23A	109,6
C3—C4—H4A	119,4	C24—C23—H23A	109,6

C5—C4—H4A	119,4	C22—C23—H23B	109,6
N2—C22—C23	115,0 (3)	C24—C23—H23B	109,6
N2—C22—H22A	108,5	H23A—C23—H23B	108,1
C23—C22—H22A	108,5	C13—C12—C11	110,3 (4)
N2—C22—H22B	108,5	C13—C12—H12A	109,6
C23—C22—H22B	108,5	C11—C12—H12A	109,6
H22A—C22—H22B	107,5	C13—C12—H12B	109,6
O2—C1—O1	125,4 (3)	C11—C12—H12B	109,6
O2—C1—C2	119,3 (3)	H12A—C12—H12B	108,1
O1—C1—C2	115,4 (3)	C11—C10—H10A	109,5
C7—C8—C3	118,4 (3)	C11—C10—H10B	109,5
C7—C8—C9	120,2 (3)	H10A—C10—H10B	109,5
C3—C8—C9	121,1 (3)	C11—C10—H10C	109,5
C5—C6—C7	119,2 (3)	H10A—C10—H10C	109,5
C5—C6—H6A	120,4	H10B—C10—H10C	109,5
C7—C6—H6A	120,4	C12—C11—C10	109,8 (5)
C6—C7—C8	121,9 (3)	C12—C11—H11A	109,7
C6—C7—H7A	119,1	C10—C11—H11A	109,7
C8—C7—H7A	119,1	C12—C11—H11B	109,7
N2—C13—C12	114,9 (3)	C10—C11—H11B	109,7
N2—C13—H13A	108,5	H11A—C11—H11B	108,2
C12—C13—H13A	108,5	C21—C20—C19	115,2 (6)
N2—C13—H13B	108,5	C21—C20—H20A	108,5
C12—C13—H13B	108,5	C19—C20—H20A	108,5
H13A—C13—H13B	107,5	C21—C20—H20B	108,5
C6—C5—C4	119,8 (3)	C19—C20—H20B	108,5
C6—C5—H5A	120,1	H20A—C20—H20B	107,5
C4—C5—H5A	120,1	C20—C19—C18	111,4 (5)
N2—C18—C19	115,1 (3)	C20—C19—H19A	109,3
N2—C18—H18A	108,5	C18—C19—H19A	109,3
C19—C18—H18A	108,5	C20—C19—H19B	109,3
N2—C18—H18B	108,5	C18—C19—H19B	109,3
C19—C18—H18B	108,5	H19A—C19—H19B	108
H18A—C18—H18B	107,5	C24—C25—H25A	109,5
C17—C16—C15	115,0 (3)	C24—C25—H25B	109,5
C17—C16—H16A	108,5	H25A—C25—H25B	109,5
C15—C16—H16A	108,5	C24—C25—H25C	109,5
C17—C16—H16B	108,5	H25A—C25—H25C	109,5
C15—C16—H16B	108,5	H25B—C25—H25C	109,5

H16A—C16—H16B	107,5	C20—C21—H21A	109,5
C15—C14—N2	116,0 (3)	C20—C21—H21B	109,5
C15—C14—H14A	122	H21A—C21—H21B	109,5
N2—C14—H14A	122	C20—C21—H21C	109,5
C8—C9—C9 ⁱⁱ	110,0 (3)	H21A—C21—H21C	109,5
C8—C9—H9A	109,7	H21B—C21—H21C	109,5
C9 ⁱⁱ —C9—H9A	109,7		

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

ANEXO B.4 – Padrão de difração de raios X de pó de 2 calculado e experimental

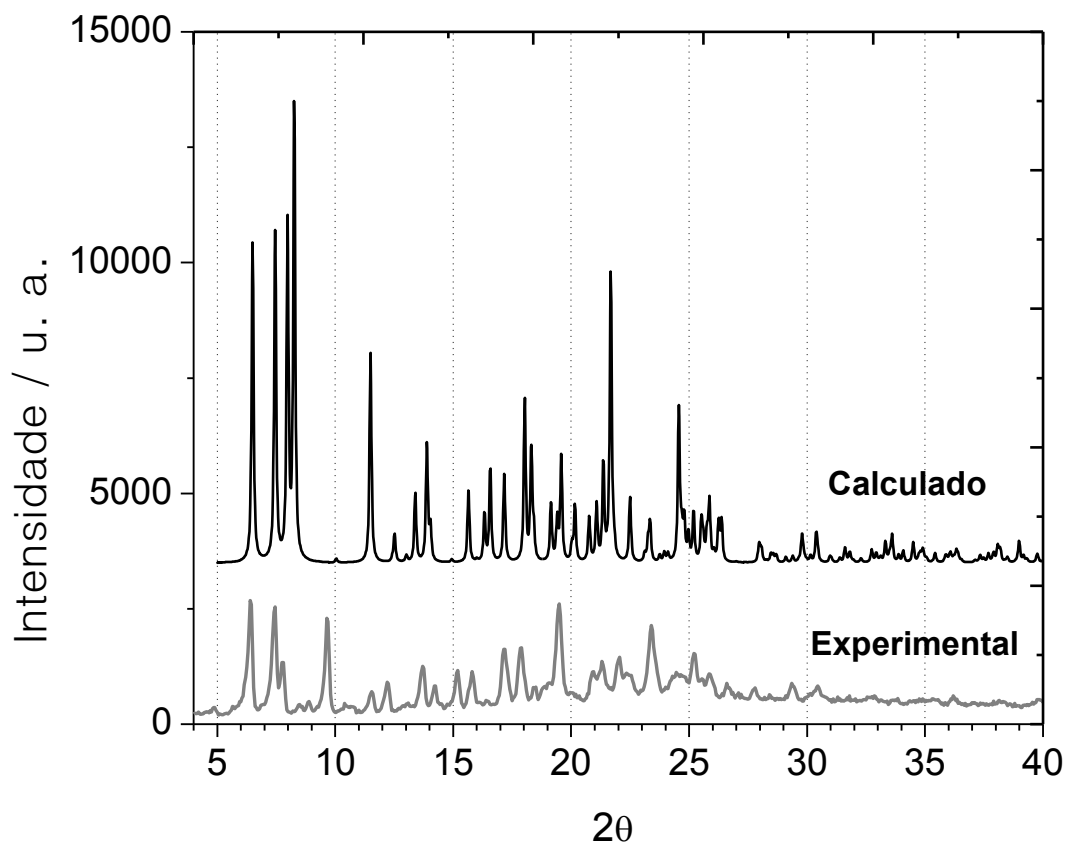


Figura B.4 – Comparação entre os padrões de difração de raios X de pó experimental e calculado para o composto **2**. A medida experimental foi realizada a temperatura do ambiente.

ANEXO B.5 – Proposta de estruturas para os principais picos observados nos espectros ESI(-)-MS

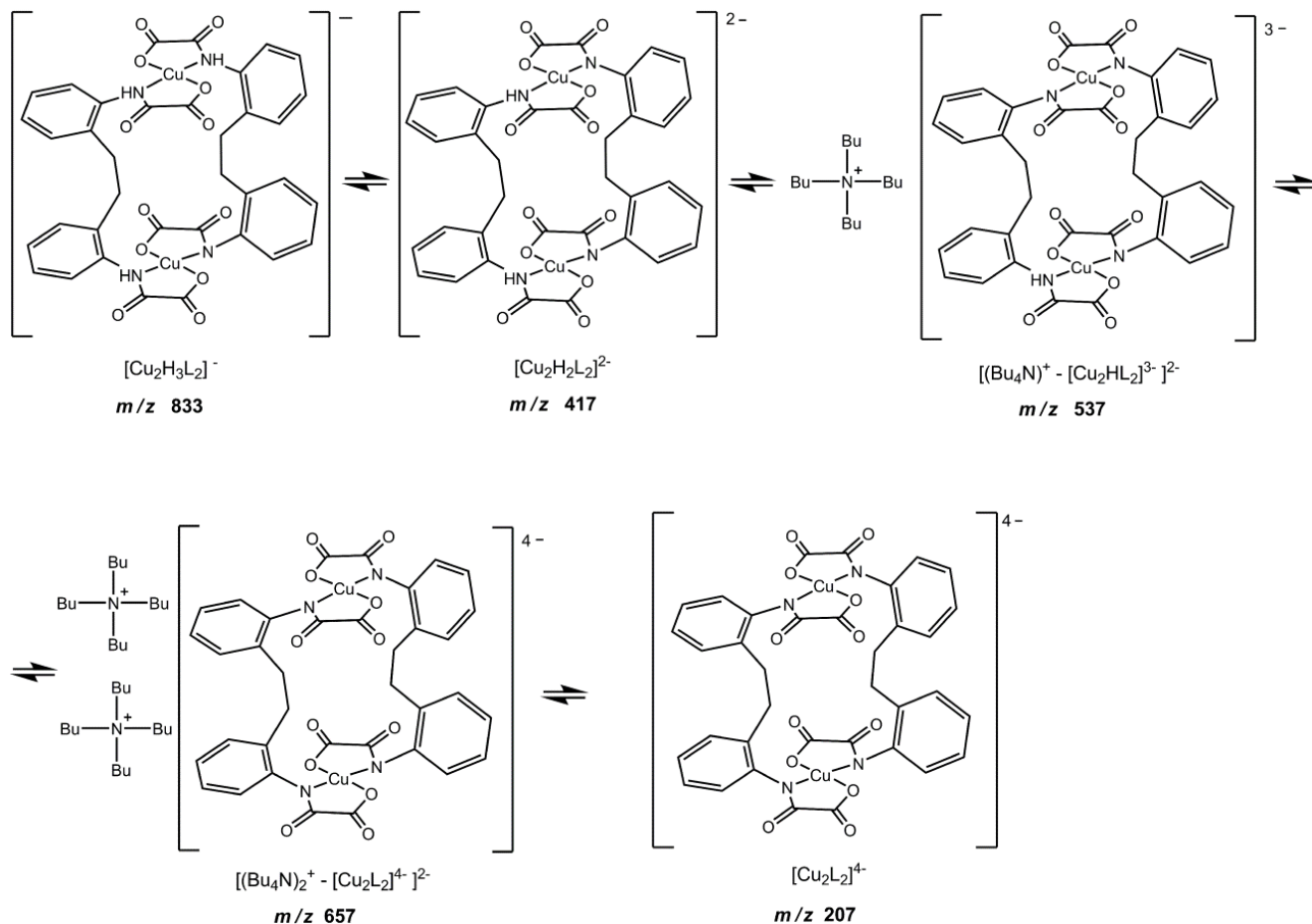


Figura B.5 – Estruturas propostas para os complexos em solução aquosa nos experimentos de ESI(-)-MS.

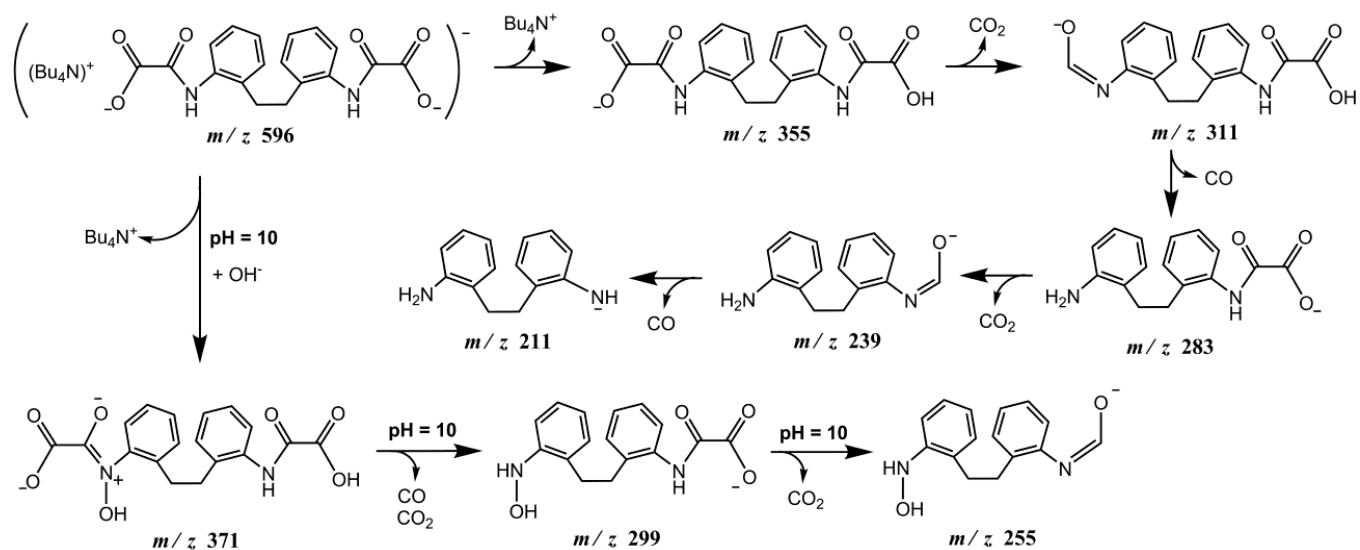


Figura B.6 – Estruturas propostas para a maioria dos compostos detectados em solução provenientes da termodecomposição do ligante **L** em pH 3, 5 e 10. Os ânions com m/z 371, 299 e 255 foram observados apenas em meio básico.

ANEXO C.1 – Análise termogravimétrica do composto [Bu₄N]₄[Cu₂(L^{sin})₂]•4H₂O•2(Me₂CO)•EDA (composto 3)

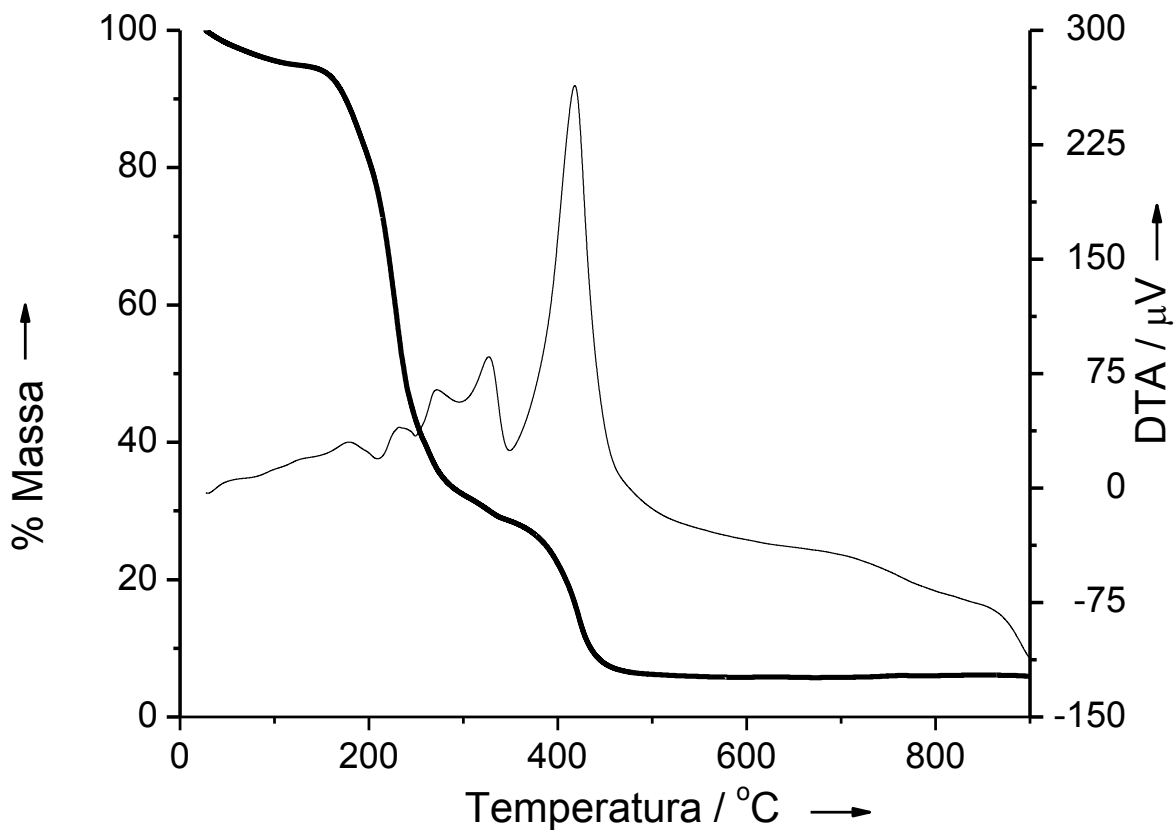


Figura C.1 – Curvas TG (—), DTA (—) de **3** obtidas em atmosfera de ar.

ANEXO C.2 – Análise das ligações de hidrogênio no composto [Bu₄N]₄[Cu₂(L^{sin})₂]•4H₂O•2(Me₂CO)•EDA (composto 3)

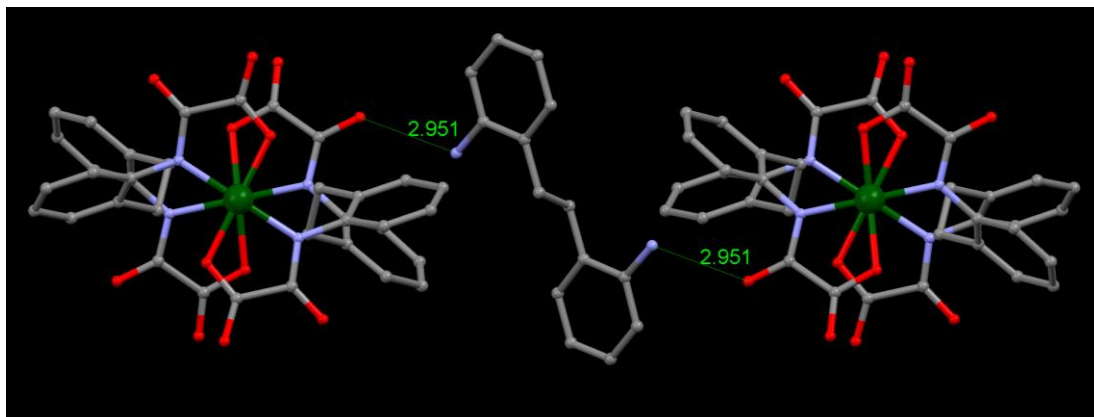


Figura C.2 – Ligações de hidrogênio responsáveis pelo arranjo supramolecular em **3**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

ANEXO C.3 – Análise termogravimétrica do composto [Bu₄N]₄[Cu₂(L^{sin})₂]•5H₂O•1,5EDA (composto 4)

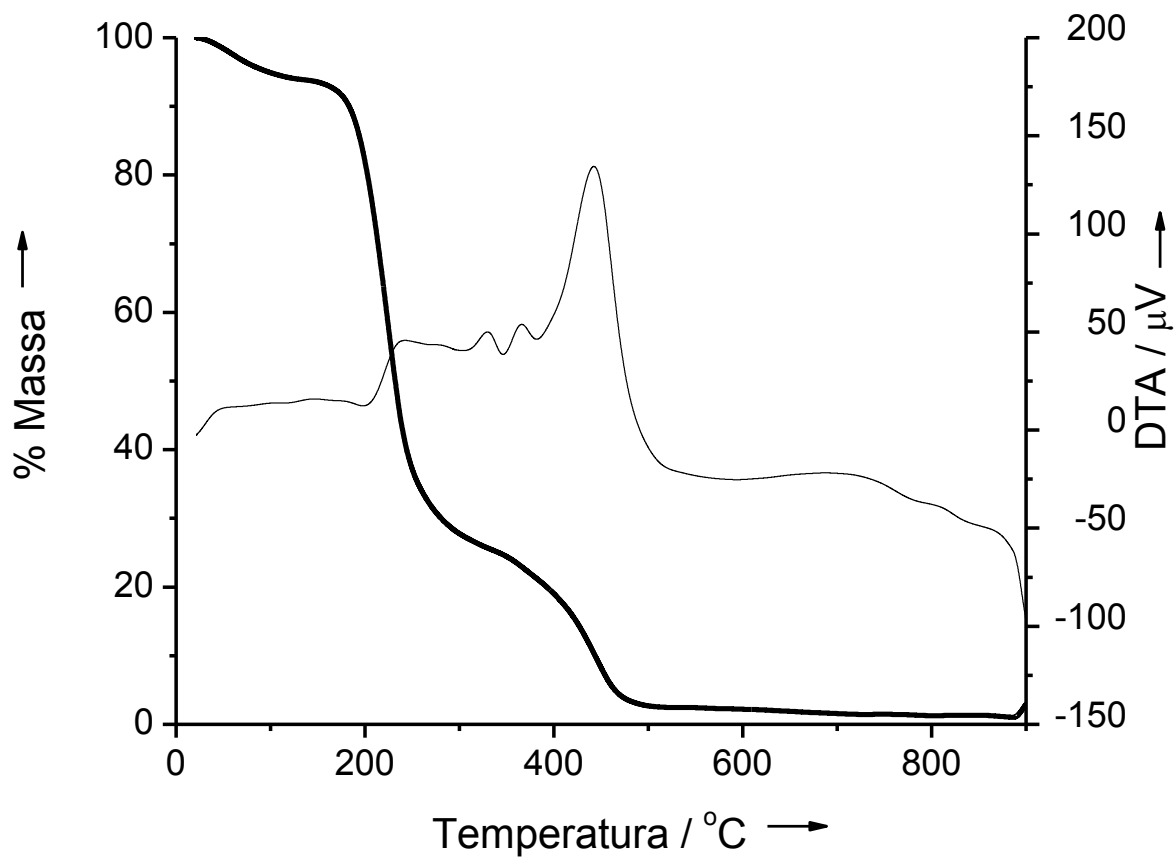


Figura C.3 – Curvas TG (—), DTA (—) de **4** obtidas em atmosfera de ar.

ANEXO C.4 – Análise das ligações de hidrogênio no composto $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{sin}})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{EDA}$ (composto 4)

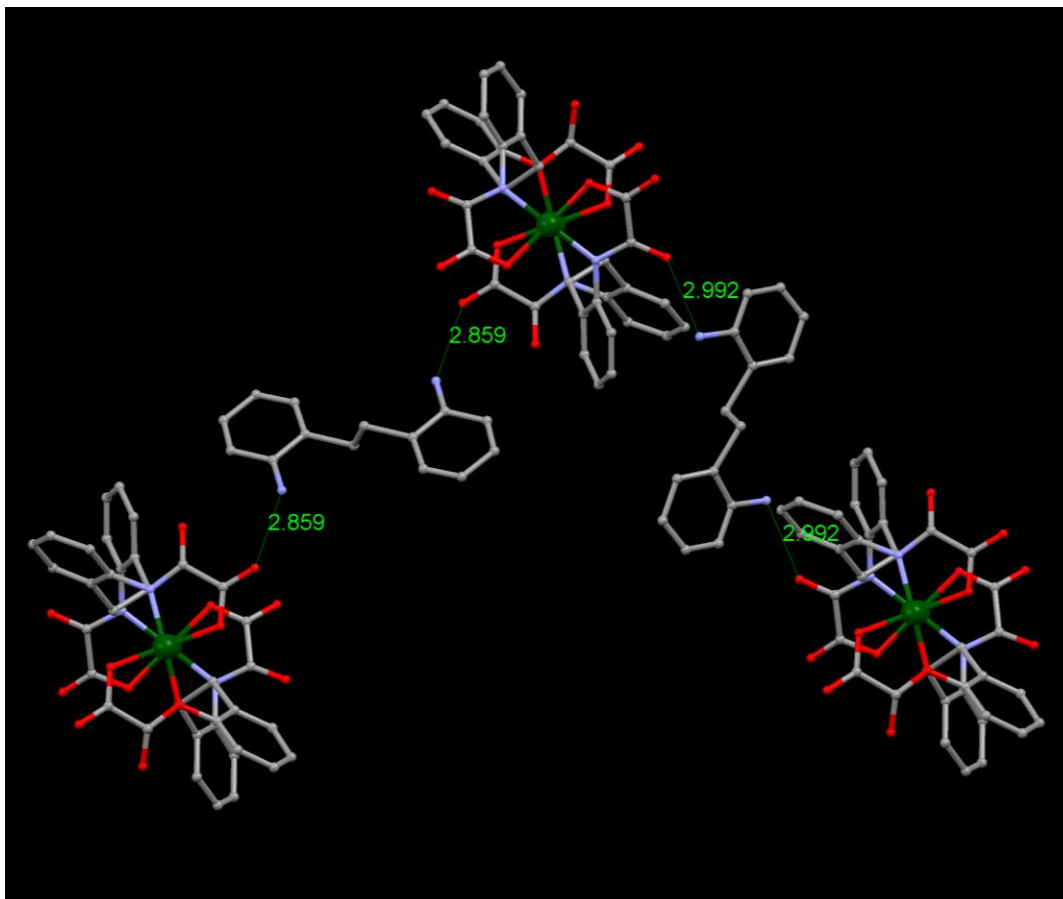


Figura C.4 – Ligações de hidrogênio responsáveis pelo arranjo supramolecular em **4**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

ANEXO C.5 – Resumos publicados em anais de eventos

FARIA, E. N.; **PIM, W. D.**; STUMPF, H. O.; PEREIRA, C. L. M.; Síntese e Caracterização de Complexos de Cobalto(II) e Manganês(II) Contendo um Ligante Flexível com Pontes do Tipo Oxamato, 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia.

PIM, W. D.; SIMOES, T. R. G.; SOUZA, G. P.; RIBEIRO, M. A.; PINHEIRO, C. B.; STUMPF, H. O.; Síntese, Caracterização e Propriedades Magnéticas de um Composto Dinuclear Cu(II)Cu(II) Contendo Oxamato e Ligante 1,3-diaminopropano, 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia.

SIMOES, T. R. G.; REIS, N. V.; **PIM, W. D.**; SOUZA, G. P.; RIBEIRO, M. A.; PINHEIRO, C. B.; PEREIRA, C. L. M.; STUMPF, H. O.; A Dinuclear Complex CuII CuII Containing Oxamato Bridge And 1,10-Phenanthroline, XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2012, Florianópolis.

PIM, W. D.; SÁFAR, G. A. M.; BARROS, W. P.; PIROTA, K. R.; PEREIRA, C. L. M.; STUMPF, H. O.; Magnetic Properties of a 2D Oxamato-Based Magnet Containing Imidazolium and its SWCNT-Composite. The 13th International Conference on Molecule-based Magnets, 2012, Orlando.

FARIA, E. N.; **PIM, W. D.**; SÁFAR, G. A. M.; STUMPF, H. O.; PEREIRA, C. L. M.; Espectroscopia Vibracional e Análise de Complexos de Cu(II), Mn(II) e Co(II) com um Ligante Flexível do Tipo Oxamato, XXVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Ouro Preto.