

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

Willian Xerxes Coelho Oliveira

Complexos metálicos como ligantes: síntese e estudo das propriedades de
magnetos moleculares contendo paládio(II)

Belo Horizonte
2013

UFMG-ICEx/DQ. 527^a

D. 953^a

WILLIAN XERXES COELHO OLIVEIRA

Complexos metálicos como ligantes: síntese e estudo das propriedades de magnetos moleculares contendo paládio(II)

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Belo Horizonte
2013

Oliveira, Willian Xerxes Coelho
O48c Complexos metálicos como ligantes : síntese e
2013 estudo das propriedades de magnetos moleculares
D contendo paládio(II) / Willian Xerxes Coelho Oliveira
2013.
xv, 133 f. : il.

Orientador a: Cynthia Lopes Martins Pereira .

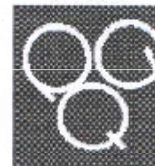
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica – Teses 2. Paládio – Teses 3.
Cristalografia – Teses 4. Magnetismo - Teses I.
Pereira, Cynthia Lopes Martins, Orientador a II.
Título .

CDU 043

UFMG

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



**"Complexos Metálicos como Ligantes: Síntese e Estudo das Propriedades de
Magnetos Moleculares Contendo Paládio(II)"**

William Xerxes Coelho Oliveira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Cynthia Lopes Martins Pereira - Orientadora
UFMG

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos
UFMG

Profa. Elene Cristina Pereira Maia
UFMG

AGRADECIMENTOS

Mais uma transição está se aproximando. Chegou a hora de finalizar o mestrado e ingressar no doutorado. Foi um caminho árduo, mas gratificante e muitas pessoas foram importantes nesse período.

Em especial à minha família que sempre me incentiva. Um agradecimento ainda mais especial vai para minha mãe que me ajudou inclusive na redação deste texto.

Obrigado a todos os amigos do LQMMol, do LabCri e os demais que se aproximaram de mim, seja durante a graduação ou durante o mestrado. Todos sempre foram prestativos e me escutaram quando precisei.

Agradeço também à Prof^a Dr^a Cynthia Lopes por ter aceitado me orientar no mestrado e me aguentar durante todos estes anos.

E por fim, aos órgãos de fomento que nos ajudam na desenvolver não só a pesquisa, como na nossa formação como futuros cientistas.

RESUMO

Neste trabalho são descritas a síntese e a caracterização estrutural de oito compostos de coordenação inéditos, sendo cinco blocos construtores de paládio(II) e três magnetos moleculares derivados dos mesmos. Os blocos construtores são complexos metálicos derivados dos pró-ligantes opba (1,2-fenilenobis(oxamato)) e mpba (1,3-fenilenobis(oxamato)): $K_2[Pd(opba)] \cdot 2H_2O$, $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$, $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$, $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$ e $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot H_2O \cdot dmsO$ (onde PPh_4 é o cátion tetrafenilfosfônio e $dmsO$ é dimetilsulfóxido). As estruturas cristalinas dos três últimos compostos foram elucidadas por difração de raios X de monocristal, e consistem nos primeiros exemplos de complexos de paládio(II) contendo ligantes do tipo oxamato totalmente desprotonados. Os *clusters* $[Cu(bpca)]_2[Pd(opba)] \cdot 2dmsO$ e $[Cu(bpca)]_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot 6H_2O$ (onde $bpca$ é o íon bis(2-piridilcarbonil)amideto) e o polímero de coordenação $[Co(H_2O)_2\{Pd(opba)\}]_n \cdot n dmsO$ também tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristal. O polímero de coordenação apresentou uma evidência de transição de fase cristalina em 177 K. A análise das propriedades magnéticas dos blocos construtores mostrou que os ânions complexos $[Pd(opba)]^{2-}$ e $[Pd_2(mpba)_2]^{2-}$ são diamagnéticos, o que confirma a geometria quadrática plana para os íons paládio(II). As medidas magnéticas para os *clusters* e para o polímero de coordenação mostraram que as unidades portadoras de *spin* cobre(II) ou cobalto(II) são isoladas magneticamente devido à presença dos íons paládio(II) entre elas. Tanto os *clusters* quanto o polímero de coordenação são paramagnéticos a temperatura do ambiente e apresentam acoplamentos antiferromagnéticos a baixas temperaturas.

Palavras-chave: Paládio(II), ligantes oxamato, magnetismo molecular, difração de raios X, cobre(II), cobalto(II).

ABSTRACT

This work describes the synthesis and structural characterization of eight new coordination compounds, five of them being building blocks containing palladium(II) and three of them molecular magnets derivate. The building blocks are metal complexes based on proligands opba (1,2-phenylenebis(oxamato)) and mpba (1,3-phenylenebis(oxamato)): $K_2[Pd(opba)] \cdot 2H_2O$, $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$, $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$, $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$ and $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot H_2O \cdot dmsO$ (in which PPh_4^+ is the tetraphenylphosphonium cation and dmsO is dimethylsulfoxide). The crystal structures of the last three compounds were elucidated by single crystal X-ray diffraction, and consist in the first examples of palladium(II) complexes containing oxamate ligands fully deprotonated. The clusters $[Cu(bpca)]_2[Pd(opba)] \cdot 2dmsO$ and $[Cu(bpca)]_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot 6H_2O$ (bpca = bis(2-pyridilcarbonil)amidate anion) and coordination polymer $[Co(H_2O)_2\{Pd(opba)\}]_n \cdot n dmsO$ had their crystal structures determined by single crystal X-ray diffraction. The coordination polymer presented an evidence of single-crystal-to-single-crystal phase transition at 177 K. The study of magnetic properties of building blocks revealed that $[Pd(opba)]^{2-}$ and $[Pd_2(mpba)_2]^{2-}$ anions are diamagnetic, which is in agreement of the square planar geometry of palladium(II) ions. The magnetic measurements of clusters and coordination polymer showed that the spin carrier units copper(II) or cobalt(II) are magnetically isolated due to the presence of palladium(II) between them. The clusters as well as the coordination polymer are paramagnetic at room temperature and exhibit antiferromagnetic coupling at low temperatures.

Keywords: Palladium(II), oxamato ligands, molecular magnetism, X-ray diffraction, copper(II), cobalt(II).

LISTA DE ABREVIATURAS

α	Ângulo entre eixos cristalográfico <i>b</i> e <i>c</i>
α	Fator de redução orbitalar
β	Ângulo entre eixos cristalográfico <i>a</i> e <i>c</i>
γ	Ângulo entre eixos cristalográfico <i>a</i> e <i>b</i>
Δ	Diferença de energia na ausência de campo magnético - 10Dq
ΔH_{trans}	Entalpia de transição
θ	Constante de Weiss ou Constante de Curie-Weiss
θ	Ângulo de incidência
λ	Acoplamento <i>spin</i> -órbita
λ	Comprimento de onda
μ_{β}	Magnéton de Bohr
ϕ_c	Fluxo de calor
χ	Suscetibilidade magnética
τ	Valor de correlação entre as geometrias pirâmide de base quadrada e bipirâmide trigonal
<i>a</i>	Eixo cristalográfico
<i>b</i>	Eixo cristalográfico
b pca	Íon bis(2-piridil-carboxi)amideto
<i>c</i>	Eixo cristalográfico
CHN	Experimento de dosagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CHNS	Experimento de dosagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
COSY	Espectroscopia de correlação homonuclear (<i>Correlation Spectroscopy</i>)
<i>d</i>	Distância interplanar
DFT	Teoria do funcional de densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DTA	Análise térmica diferencial (<i>Differential thermal analysis</i>)
DSC	Calorimetria diferencial exploratória (<i>Differential scanning calorimetry</i>)
dms o	Dimetilsulfóxido

dmso-d ₆	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
<i>E</i>	Energia
<i>F</i>	Fator de estrutura
<i>g</i>	Constante de Landé
<i>H</i>	Campo magnético
H	Hamiltoniano
HIV	Vírus da imunodeficiência humana (<i>Human Immunodeficiency Virus</i>)
HMQC	Espectroscopia de correlação heteronuclear (<i>Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>)
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia (<i>High Occupied Molecular Orbital</i>)
<i>k</i>	Constante de Boltzmann
KBr	Brometo de potássio
IV	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
<i>J</i>	Constante de acoplamento
L	Operador momento angular
LUMO	Orbital molecular não ocupado de menor energia (<i>Low Unoccupied Molecular Orbital</i>)
<i>M</i>	Magnetização
<i>m</i>	Massa
<i>MM</i>	Massa molar
MOCN	<i>Metal-Organic Coordination Network</i>
MOF	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
<i>N</i>	Número de Avogadro
<i>N_α</i>	Idem ao TIP
P.A.	Para Análise
Ph	Grupo fenil
PPh ₄ ⁺	Cátion tetrafenilfosfônio
ppm	Parte por milhão
R	Erro relativo
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
<i>S</i>	<i>Spin</i>
S	Operador <i>Spin</i>
sat	Saturação
<i>SMM</i>	<i>Single Molecule-Magnets</i>

SPE	<i>Sextuple Phenyl Embrace</i>
SQUID	Dispositivo supercondutor de interferência quântica (<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>)
<i>T</i>	Temperatura
<i>t</i>	Tempo
TG	Análise termogravimétrica
TIP	Paramagnetismo independente da temperatura (<i>Temperature independent paramagnetism</i>)
TMS	Tetrametilsilano
TPTz	2,4,6-tripiridiltriazina
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
V	Volume da célula unitária
Z	Número de unidades assimétricas por célula unitária
<i>z</i>	Número de unidades portadoras de <i>spin</i>
ZZISPE	<i>Zig-Zag Infinite Sextuple Phenyl Embrace</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de complexos ativos contra (a) leucemia em rato e (b) células mutantes do fígado humano.....	2
Figura 2 – Exemplos de complexos de paládio ativos contra (a) <i>E. coli</i> e (b) <i>Entamoeba histolytica</i>	2
Figura 3 – Exemplos de complexos ativos contra <i>C. albicans</i>	3
Figura 4 – Reação de Wacker para produção de acetaldeído e de alguns de seus derivados de alto valor agregado.	4
Figura 5 – Exemplo de processo de redução e hidrogenação assimétrica utilizando paládio como catalisador. O ligante assimétrico desta reação é o (R)-H8-binap.	5
Figura 6 - Amostra de V(TCNE) sendo atraída por um ímã do tipo Samário-Cobalto a temperatura ambiente.....	8
Figura 7 - Exemplos de complexos que podem se ligar a mais de um íon metálico diferente. Da esquerda para a direita têm-se como pró-ligantes o cianeto, o oxalato e um derivado do ácido oxâmico (1,2-ortofenilenobis(oxamato)). M representa o centro metálico. Todos estes “complexos metálicos como ligantes” possuem sítios livres para se coordenarem a outros íons metálicos.....	9
Figura 8 - Algumas possibilidades de crescimento de polímeros de coordenação (a) unidimensionais, (b e c) bidimensionais e (d) tridimensionais contendo ligantes do tipo oxamato (N-C(=O)-C(=O)-O). M e M' são metais de transição.	10
Figura 9 – Curvas da dependência da suscetibilidade com a temperatura mostrando os comportamentos paramagnéticos, ferro e antiferromagnético.....	17
Figura 10 – Curvas de $\chi_M T$ em função da temperatura para um composto paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético.....	18
Figura 11 – Comportamento da magnetização em função do campo aplicado para sistemas semelhantes à base de portadores de <i>spin</i> com e sem anisotropia de <i>spin</i> e um sistema em regime paramagnético.	20
Figura 12 – Diagrama esquemático mostrando que, dependendo dos parâmetros d e θ , ao incidir raios X sobre posições equivalentes nos planos cristalinos, a interferência observada pode ser (a) construtiva (quando duas ondas se somam) ou (b) destrutiva (quando duas ondas se anulam).	26
Figura 13 – (a) Exemplo de mapa de densidade eletrônica obtida através da análise dos dados obtidos através de difração de raios X de monocristal da mioglobina, com a molécula sobreposta à densidade eletrônica. Detalhe para a densidade de linhas em torno do átomo central, ferro, que possui elevada densidade eletrônica. (b) Projeção ao longo do eixo	

crystallographic <i>a</i> of the mineral melilite and its electron density map ^[8] indicating the position of gallium and oxygen.....	27
Figure 14 – Infrared absorption spectra in the region of the infrared for the compounds $K_2[Pd(opba)] \cdot 2H_2O$, $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$ and $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$	35
Figure 15 – Infrared absorption spectrum in the region of the infrared for the complexes $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$ and $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot H_2O \cdot dmsO$	37
Figure 16 – 1H NMR spectrum of the complex $K_2[Pd(opba)] \cdot 2H_2O$, in deuterium oxide.	41
Figure 17 – 1H NMR spectrum for the complex $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$, in $dmsO-d_6$	43
Figure 18 – 1H NMR spectrum for the complex $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$, in $dmsO-d_6$	44
Figure 19 – 1H NMR spectrum of the complex $K_2[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$, with water signal suppressed, in deuterium oxide.	45
Figure 20 – Representation of the crystal structure of the compound $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$. Hydrogen atoms were omitted for better visualization.	48
Figure 21 – Packing of part of the chain of the ZZISPE type present in the complex $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$. The dashed lines represent the zigzag pattern by the phosphorus atoms.	49
Figure 22 – Representation of the crystal structure of the compound $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$. Hydrogen atoms were omitted for better visualization. Symmetry codes: (i) $x, y, -z+1/2$	50
Figure 23 – Crystal packing of the complex $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$ along the crystallographic <i>a</i> axis.	50
Figure 24 – Packing of the complex $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$ along the crystallographic <i>c</i> axis. Hydrogen atoms were omitted for better visualization.	51
Figure 25 – Comparison of the diffraction pattern of a polycrystalline sample (a) of the compound $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$ and (b) of the complex $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$, using the Mercury [®] program for generation of the theoretical diffraction pattern.	53
Figure 26 – Structure of the compound $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot dmsO \cdot H_2O$. Bonds involving potassium atoms were omitted for better visualization.	54
Figure 27 – Perspectives of view of the complex $[Pd_2(mpba)_2]^{2-}$ in the compound $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot dmsO \cdot H_2O$ emphasizing the geometry (a) of the aromatic rings and (b) the coordination plane to the palladium atom.	55
Figure 28 – Packing of the compound $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot dmsO \cdot H_2O$ along the crystallographic <i>b</i> axis evidencing the packing in the zigzag form. In highlight the potassium atoms for better visualization of the zigzag.	56

Figura 29 – Comparação do padrão de difração de amostra policristalina do composto $K_4[Pd_2(mpba)_2].dmsO.H_2O$. Foi utilizado o programa Mercury [®] para geração do padrão de difração teórico.	57
Figura 30 – Ciclo catalítico da oxidação do etileno, através do processo Wacker, para produção do acetaldeído, em presença de paládio(II) e cobre(II).....	59
Figura 31 – Esquema da cadeia de transferência de elétrons, no citocromo IV, evidenciando os átomos metálicos essenciais neste processo.....	60
Figura 32 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos $[Cu(bpca)]_2[Pd(opba)].2dmsO$ e $[Cu(bpca)]_4[Pd_2(mpba)_2].6H_2O$	63
Figura 33 – Representação da estrutura cristalina do composto $[Cu(pbca)]_2[Pd(opba)].2dmsO$. Átomos de hidrogênio e moléculas de solvente omitidas para melhor visualização.	66
Figura 34 – Empacotamento do complexo $[Cu(pbca)]_2[Pd(opba)].2dmsO$ evidenciando a interação entre o oxigênio carbonílico e o átomo de cobre gerando uma estrutura auto-organizada através de interações intermoleculares.	67
Figura 35 – Interação das moléculas de dimetilsulfóxido ao longo do eixo z do átomo de paládio no complexo $[Cu(pbca)]_2[Pd(opba)].2dmsO$	68
Figura 36 – Interações do tipo π -stacking presentes no complexo $[Cu(pbca)]_2[Pd(opba)].2dmsO$	69
Figura 37 – Representação da estrutura cristalina do composto $[Cu(bpca)]_4[Pd_2(mpba)_2].6H_2O$. Átomos de hidrogênio e moléculas de solvente foram omitidos para melhor visualização.	70
Figura 38 – Distâncias entre os átomos de cobre (a) no complexo $[Cu(bpca)]_4[Pd_2(mpba)_2].6H_2O$ e (b) na vizinhança próxima.....	71
Figura 39 – Principais ângulos presentes no complexo $[Cu(bpca)]_4[Pd_2(mpba)_2].6H_2O$	72
Figura 40 – Representação da interação π -stacking presentes na estrutura do complexo $[Cu(bpca)]_4[Pd_2(mpba)_2].6H_2O$ (linhas tracejadas). Átomos de hidrogênio e moléculas de solvente foram omitidos para melhor visualização.	72
Figura 41 – Curvas de (a) $\chi_M T$ versus T (a 980 Oe) e (b) M versus H (a 3 K) para $[Cu(bpca)]_2[Pd(opba)].2dmsO$	73
Figura 42 – Curva de $\chi_M T$ experimental (curva em bolas) e o melhor ajuste para os dados de acordo com a equação Eq. 16 (linha cheia).	75
Figura 43 – Curvas de $\chi_M T$ versus T (a 970 Oe) e M versus H (a 3 K) para o cluster $[Cu(bpca)]_4[Pd_2(mpba)_2].6H_2O$	76
Figura 44 – Curva de $\chi_M T$ experimental (curva em bolas) e o melhor ajuste para os dados de acordo com a equação Eq. 17 (linha cheia).	77

Figura 45 – Espectro de absorção na região do infravermelho para o polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_{n,n}$ dmsO	81
Figura 46 – Empacotamento do polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_{n,n}$ dmsO ao longo do eixo cristalográfico a na fase α	85
Figura 47 – Empacotamento do polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_{n,n}$ dmsO ao longo do eixo cristalográfico a na fase β	85
Figura 48 – Estrutura do monômero do polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_{n,n}$ dmsO na fase α e na fase β , evidenciando as diferenças entre as fases cristalinas. Em alta temperatura, fase α , há desordem da molécula de dimetilsulfóxido.....	86
Figura 49 – Calorimetria diferencial exploratória para o polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_{n,n}$ dmsO. A curva pontilhada, fora de escala, representa uma segunda medida realizada para mostrar a reprodutibilidade do processo de transição de fase.....	87
Figura 50 – Comparação do padrão de difração de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_{n,n}$ dmsO, utilizando o programa Mercury [®] para geração do padrão de difração teórico.	88
Figura 51 – Curva do produto da suscetibilidade <i>versus</i> temperatura ($\chi_M T$), a campo constante de 1KOe, para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_{n,n}$ dmsO.....	89
Figura 52 – Curva de $\chi_M T$ <i>versus</i> T para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_{n,n}$ DMSO, teórico (linha cheia) e experimental (curva pontilhada). (a) No detalhe a região de baixa temperatura.....	91
Figura 53 – Curva teórica (linha cheia) e experimental (curva pontilhada) da primeira magnetização em função do campo aplicado a 2,8 K para o polímero de coordenação $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_{n,n}$ dmsO.	92
Figura 54 – Espectro COSY para o complexo $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$	108
Figura 55 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $\text{K}_2[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em óxido de deutério.....	109
Figura 56 – Curvas TG e DTA do composto $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	110
Figura 57 – Curvas TG e DTA para o composto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	110
Figura 58 – Curva TG e DTG para o composto $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	111
Figura 59 – Curvas TG e DTA o composto $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	111
Figura 60 – Curva TG/DTA para o composto $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{dmsO}$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	112
Figura 61 – Curvas TG e DTA para o <i>cluster</i> $[\text{Cu}(\text{pbca})]_2[\text{Pd}(\text{opba})] \cdot 2\text{dmsO}$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	112

Figura 62 – Curvas TG e DTA para o <i>cluster</i> $[\text{Cu}(\text{bpca})_4][\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	113
Figura 63 - Curva TG e DTA para o polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dmsO}$, em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	113
Figura 64 – Representação da estrutura do complexo $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$. Elipsoides em 50% de probabilidade de se encontrar os átomos.	115
Figura 65 – Estrutura do complexo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$. Elipsoides em 50% de probabilidade de se encontrar os átomos. Códigos de simetria: (i) $x, y, -z+1/2$	117
Figura 66 – Estrutura do complexo $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{dmsO}$. Elipsoides em 50% de probabilidade de se encontrar os átomos. Código de simetria: (i) $-x+1/2, -y, z+1/2$	119
Figura 67 – Estrutura da cadeia $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dmsO}$, fase β . Elipsoides em 50% de probabilidade de se encontrar os átomos. Códigos de simetria: (i) $-x+1, y, -z+1/2$, (ii) $-x, -y, -z$, (v) $-x, y, -z+1/2$	122
Figura 68 – Estrutura da cadeia $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dmsO}$, fase α . Elipsoides em 50% de probabilidade de se encontrar os átomos. Códigos de simetria: (i) $x-1, y, z$	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais reações de acoplamento carbono-carbono conhecidas.	6
Tabela 2 – Principais bandas dos espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos $K_2[Pd(opba)].2H_2O$, $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$ e $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$ e tentativa de atribuição das mesmas	36
Tabela 3 – Principais bandas do espectro na região do infravermelho para os complexos $K_2[Pd(mpba)].4H_2O$ e $K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$ com suas respectivas tentativas de atribuição	38
Tabela 4 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de 1H do complexo $K_2[Pd(opba)].2H_2O$ e suas atribuições.....	41
Tabela 5 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de 1H do complexo $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$ e suas atribuições	42
Tabela 6 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de 1H do complexo $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$ e suas atribuições	43
Tabela 7 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de 1H do complexo $K_2[Pd_2(mpba)_2].4H_2O$ e suas atribuições.....	45
Tabela 8 – Suscetibilidade Total, Diamagnética e Paramagnética para os complexos $K_2[Pd(opba)].2H_2O$ e $K_4[Pd_2(mpba)_2].4H_2O$	46
Tabela 9 – Principais dados cristalográficos dos complexos $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$ e $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$	47
Tabela 10 – Geometria das ligações de hidrogênio presentes no composto $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$	52
Tabela 11 – Principais dados cristalográficos do complexo $K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$	53
Tabela 12 – Principais bandas dos espectros na região do infravermelho para os <i>clusters</i> $[Cu(bpca)]_2[Pd(opba)].2dmsO$ e $[Cu(bpca)]_4[Pd_2(mpba)_2].6H_2O$ e tentativa de atribuição das mesmas	64
Tabela 13 – Dados cristalográficos referentes ao composto $[Cu(pbca)]_2[Pd(opba)].2dmsO$	66
Tabela 14 – Dados cristalográficos do composto $[Cu(bpca)]_4[Pd_2(mpba)_2].6H_2O$	69
Tabela 15 – Dados extraídos da equação Eq. 16.	74
Tabela 16 – Dados extraídos da equação Eq. 17.	77
Tabela 17 – Tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de absorção na região do infravermelho, a temperatura ambiente, para o polímero $[Co(H_2O)_2\{Pd(opba)\}]_n.n$ dmsO.....	82
Tabela 18 – Dados cristalográficos relevantes para $[Co(H_2O)_2\{Pd(opba)\}]_n.n$ dmsO, fases α e β , e a taxa de contração dos eixos cristalográficos.	84

Tabela 19 – Distâncias entre os metais para a cadeia $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n$ dmsso.....	86
Tabela 20 – Valores encontrados no ajuste da curva de suscetibilidade do polímero de coordenação $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n$ dmsso.....	90

ÍNDICE

Agradecimentos.....	
Resumo	i
Abstract	ii
Lista de abreviaturas.....	iii
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	xi
Índice.....	xiii
Capítulo I – Introdução.....	1
Sistemas à base de Paládio	1
Magnetismo Molecular	7
Associação entre paládio e magnetismo molecular	10
Objetivos	11
Capítulo II – Introdução às Técnicas Experimentais.....	12
Técnicas de Caracterização Química	12
Medidas Magnéticas	16
Crescimento de Cristais e Experimentos de Difração de Raios X.....	24
Capítulo III – Síntese e Caracterização dos “Complexos Metálicos como Ligantes” Contendo Paládio(II)	29
Introdução	29
Parte Experimental.....	30
Resultados e Discussão	34
Conclusões	57
Capítulo IV – Síntese, Caracterização, Análise Estrutural e Magnética dos Compostos Bimetálicos do Tipo Paládio(II)-Cobre(II)	59
Introdução	59
Parte experimental	61
Resultados e discussão	63

Conclusões	78
Capítulo V – Síntese, Caracterização, Análise Estrutural e Magnética de um Polímero de coordenação do tipo Paládio(II)-Cobalto(II) que apresenta Transição de Fase Cristalina	79
Introdução.....	79
Parte experimental	80
Resultados e Discussão.....	81
Conclusões	92
Capítulo VI – Considerações Finais	94
Conclusão geral	94
Perspectivas.....	95
Referências	96
Capítulo I.....	96
Capítulo II.....	99
Capítulo III.....	99
Capítulo IV	101
Capítulo V	102
Anexo I – Síntese dos pró-ligantes opba, mpba e dos blocos construtores [Cu(bpca)(H ₂ O) ₂]NO ₃ .2H ₂ O e [Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂ .2H ₂ O	104
Síntese do dietiléster Et ₂ H ₂ opba.....	104
Síntese do dietiléster Et ₂ H ₂ mpba.....	105
Síntese do bloco construtor [Cu(bpca)(H ₂ O) ₂]NO ₃ .2H ₂ O	106
Síntese do bloco construtor [Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂ .2H ₂ O.....	107
Anexo II – Espectros de RMN.....	108
Anexo III – Análises térmicas: Curvas tg e dta/dtg	110
Anexo IV – Dados cristalográficos do compostos (PPh ₄) ₂ [Pd(opba)]	114
Anexo V – Dados cristalográficos do composto [Pd(NH ₃) ₄][Pd(opba)].....	116
Anexo VI – Dados cristalográficos do composto K ₄ [Pd ₂ (mpba) ₂].H ₂ O.dmsO.....	118
Anexo VII – Dados cristalográficos da cadeia [{Co(H ₂ O) ₂ }Pd(opba)] _n .n dmsO.....	120
Cadeia [Co(H ₂ O) ₂ {Pd(opba)}] _n .n dmsO – Fase α	120

Cadeia $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dmsso} - \text{Fase } \beta$	121
Produção Bibliográfica.....	123

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

SISTEMAS À BASE DE PALÁDIO

O paládio é um metal do grupo da platina que é atualmente empregado em diversos sistemas catalíticos e biológicos. Apesar de ser uma *commodity*^[1], uma vez que é produzido em larga escala e seu valor é ajustado unicamente pela oferta e procura, e ter um custo relativamente barato (comparado com os demais metais do grupo da platina) ele pode ser utilizado em tais aplicações a um preço acessível para produção em larga escala, como já é feito com medicamentos à base de ouro e platina (exemplos são o aurotiomalato de sódio^[2] e a cisplatina^[3]), ou ainda, catalisadores à base de rutênio (por exemplo catalisadores de Grubbs^[4,5]) e ródio (como os catalisadores para hidroformilação^[6]).

Em se tratando de matérias primas de alto valor, principalmente das que têm o seu valor ajustado em casas de valores, a pesquisa na procura de compostos eficientes nos processos que são empregados é de vital importância. Por exemplo, um catalisador à base de ródio que atua poucas vezes até sofrer reações secundárias e ser desativado é pouco interessante pelo alto custo da matéria prima. Outro exemplo que pode ser citado é a utilização de altos teores do metal em medicamentos. Além de possíveis efeitos colaterais, o preço final ao consumidor pode torná-lo pouco acessível.

Portanto, a pesquisa envolvendo metais nobres é essencial devido a sua natureza, pois se revelaram ser materiais com alto potencial em processos catalíticos e biológicos. E assim como em qualquer sistema, deseja-se aperfeiçoar o processo, principalmente em se tratando de matérias de alto valor agregado como é o caso do paládio.

Paládio aplicado a sistemas biológicos

Assim como a platina, o paládio é alvo de pesquisa para a produção de medicamentos no combate ao câncer. Estudos recentes mostraram que complexos de paládio são ativos contra leucemia em ratos^[7], células mutantes do fígado, pulmão e do sistema linfático^[8]. Ligado às semicarbazonas e tiosemicarbazonas, alguns complexos apresentaram atividade biológica relativamente alta (comparada com a cisplatina) com vantagens de serem mais solúveis que os medicamentos disponíveis e com menores efeitos colaterais^[9].

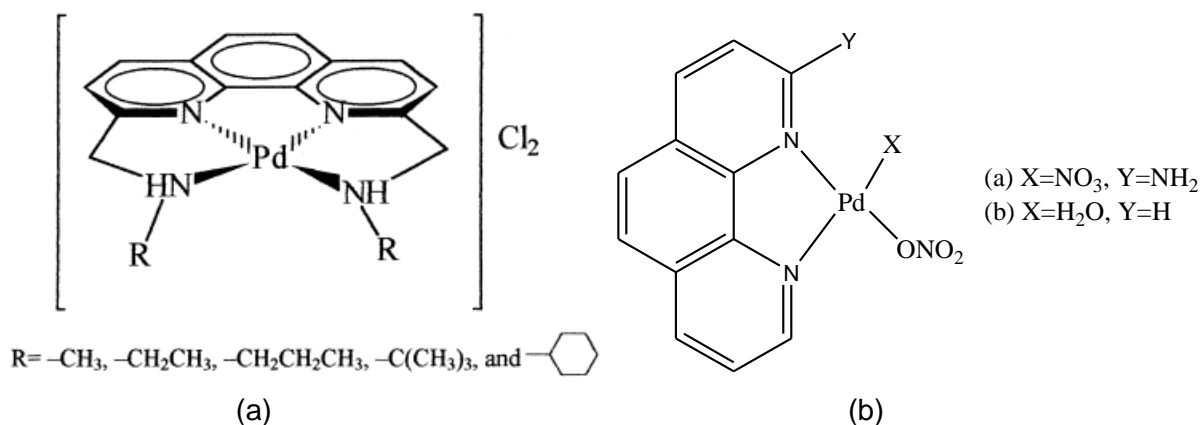


Figura 1 – Exemplos de complexos ativos contra (a) leucemia em rato e (b) células mutantes do fígado humano.

Em se tratando de organismos que não pertencem ao reino animal, o paládio é utilizado como agente antimicrobiano, antiparasitário e antifúngico^[10]. Em testes recentes foi constatada a atividade contra o parasita *Entamoeba histolytica*^[10], que apesar de ser um organismo já combatido mostra a sua eficiência contra organismos difíceis de combater como os protozoários. Complexos de paládio também foram testados contra as bactérias *E. coli*, *B. subtilis*, *B. cereus* e *S. aureus*, que causam infecção alimentar e de pele. A ação antifúngica foi eficiente contra *C. albicans*, que causa infecções nas genitálias de humanos, e em outros organismos menos nocivos como *D. hansenii*, *K. fragilis*, *R. rubra* e *H. guilliermondii*, responsáveis por processos de degradação de alimentos^[10]. Exemplos de complexos ativos contra bactérias são mostrados na Figura 2, e contra fungos na Figura 3.

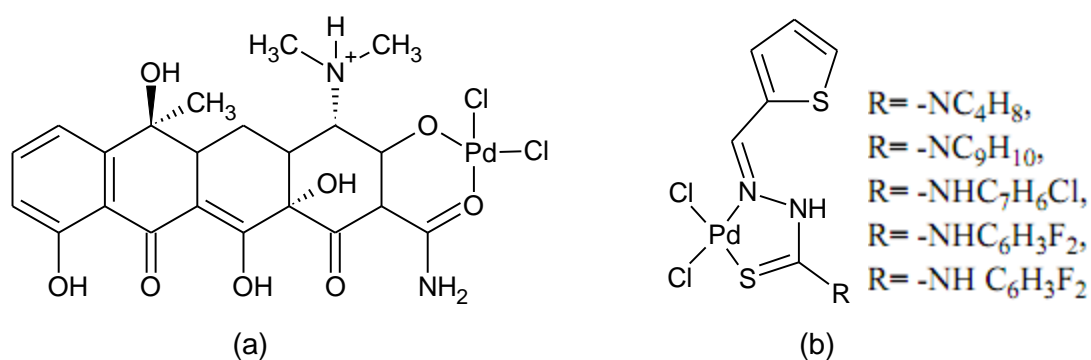


Figura 2 – Exemplos de complexos de paládio ativos contra (a) *E. coli* e (b) *Entamoeba histolytica*.

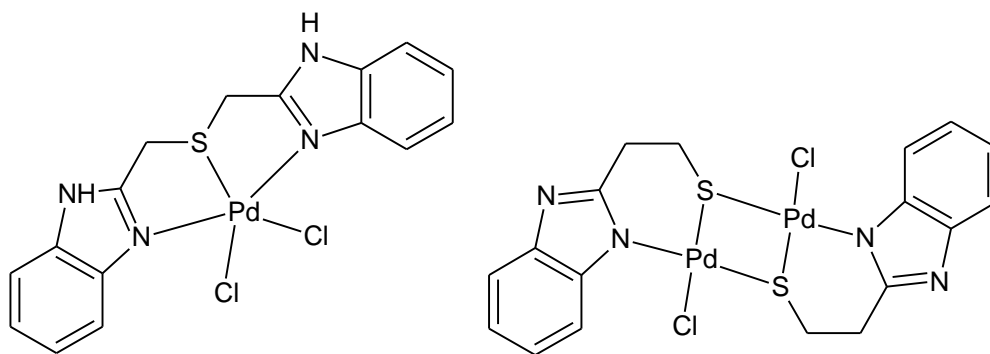


Figura 3 – Exemplos de complexos ativos contra *C. albicans*.

Paládio aplicado aos processos catalíticos

Atualmente, paládio é aplicado em vários processos que envolvem catálise por metais de transição. Os mais importantes são os processos Wacker^[11], hidrogenação^[12] e os processos de acoplamento carbono-carbono^[13]. Todos estes processos são favorecidos pelo paládio, pois este metal tem a vantagem de ser comumente encontrado no estado de oxidação +2, que é estável e que pode ser oxidado (estado de oxidação +4) ou reduzido (estado de oxidação 0) facilmente durante o ciclo catalítico. Assim, tanto processos que reduzem os produtos de interesse, quanto os que oxidam, podem ser catalisados por paládio mediante uma etapa simples de mudança de estado de oxidação do íon metálico. Tal processo muitas vezes ocorre pelo solvente^[14] ou utilizando-se uma pequena parcela das substâncias presentes em solução, como substrato ou ligante em excesso para ativar o íon metálico^[15,16].

A reação de Wacker é um processo que utiliza oxigênio gasoso para oxidar olefinas^[17] a aldeído ou cetona, dependendo da substituição da mesma. É um processo importante para a química, pois produz compostos que servem de base para a obtenção, por exemplo, de álcoois (pela redução da carbonila formada), iminas e aminas (pela redução do grupo imina, gerado pela conversão de uma cetona ou aldeído produtos, da reação Wacker, com uma amina)^[18] e ácido acético. Estes processos ocorrem através de etapas que produzem pouco ou nenhum subproduto prejudicial ao meio ambiente. Um exemplo prático é mostrado na Figura 4, onde muitas moléculas são produzidas a partir da oxidação do etileno a acetaldeído. Os processos que não envolvem catálise para produção de álcoois e aminas partem de reações radiculares utilizando bromo ou cloro, produzindo ácidos inorgânicos como subprodutos^[18].

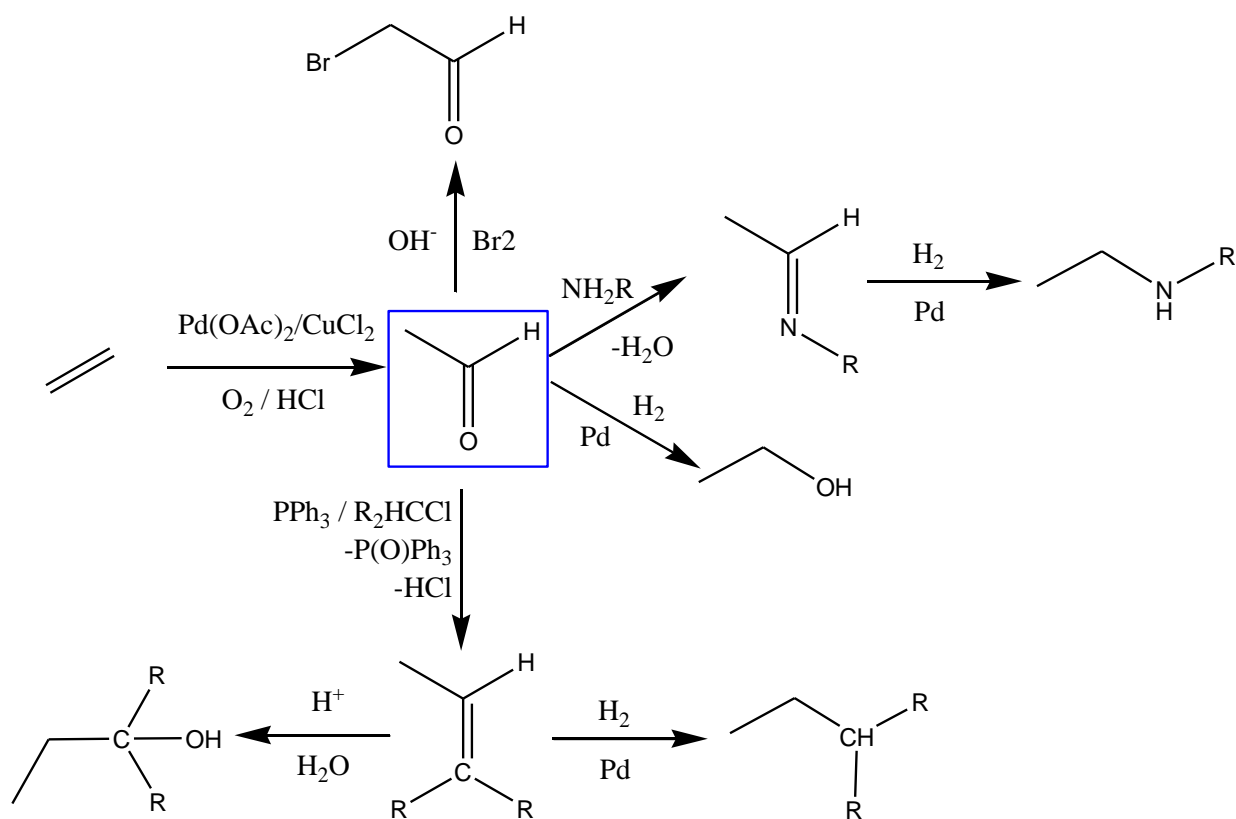


Figura 4 – Reação de Wacker para produção de acetaldeído e de alguns de seus derivados de alto valor agregado ^[18].

Os processos de hidrogenação podem envolver paládio metálico^[18] ou complexos de paládio^[19,20], porém aqueles que utilizam paládio metálico tendem a reduzir o substrato de forma não seletiva^[21]. Os complexos de paládio, por serem estruturas concebidas racionalmente para executar funções específicas, podem reduzir um substrato seletivamente^[12]. Por exemplo, utilizando ligantes assimétricos, ou seja, que sejam quirais, pode ocorrer a transferência de quiralidade para o produto^[22]. Atualmente, existem reações de hidrogenação com altos rendimentos e com altíssimo excesso enantiomérico que favorecem a sua aplicação em larga escala. A produção de compostos quirais com elevado excesso enantiomérico é importante principalmente para indústria farmacêutica, cujos fármacos geralmente possuem centros quirais e seu enantiômero pode causar efeitos colaterais prejudiciais aos pacientes. Um exemplo de processo atual de hidrogenação assimétrica é mostrado na Figura 5.

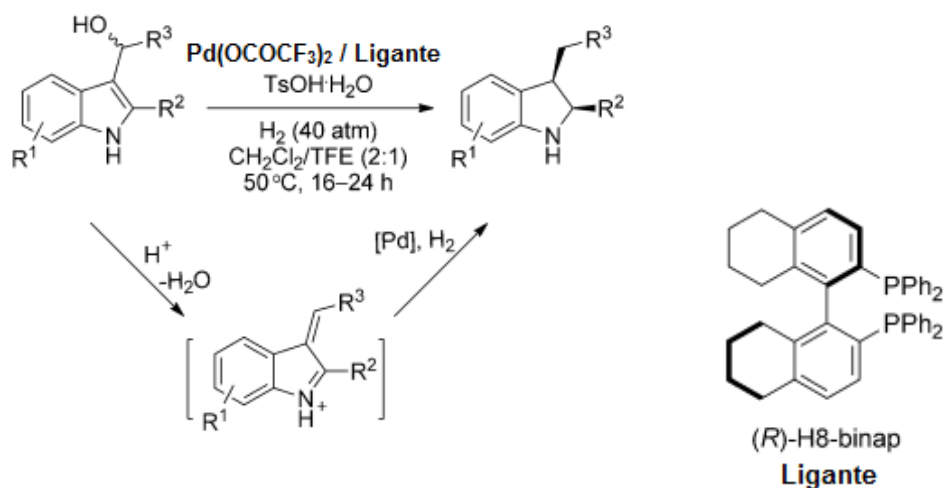


Figura 5 – Exemplo de processo de redução e hidrogenação assimétrica utilizando paládio como catalisador. O ligante assimétrico utilizado neste processo é o (R)-H8-binap.

Os processos de acoplamento são extremamente importantes para o crescimento da cadeia carbônica, uma vez que ligações carbono-carbono são difíceis de serem criadas e são etapas básicas para produção de compostos orgânicos, como fármacos e produtos de indústria fina. Os processos que não envolvem metais de transição crescem a cadeia carbônica através de condensação aldólica, ou utilizando carbenos e carbocátions, que são reações complexas e que produzem muitos subprodutos^[21]. Muitos foram os catalisadores utilizados, porém os processos atuais e os processos em larga escala utilizam o paládio como catalisador, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais reações de acoplamento carbono-carbono conhecidas.

Reação	Ano	Reagente A	Reagente B	Tipo*	Catalisador**
Wurtz	1855	R-X	R-X	homo	Na
Glaser	1869	RC≡CH	RC≡CH	homo	Cu
Ullmann	1901	Ar-X	Ar-X	homo	Cu
Cadiot	1957	RC≡CH	RC≡CX	cross	Cu
Castro-Stephens	1963	RC≡CH	Ar-X	cross	Cu
Gilman	1967	R ₂ CuLi	R-X	cross	
Cassar	1970	Alqueno	R-X	cross	Pd
Kumada	1972	Ar-MgBr	Ar-X	cross	Pd ou Ni
Heck	1972	Alqueno	R-X	cross	Pd
Sonogashira	1975	RC≡CH	R-X	cross	Pd e Cu
Negishi	1977	R-Zn-X	R-X	cross	Pd ou Ni
Stille cross	1978	R-SnR ₃	R-X	cross	Pd
Suzuki	1979	R-B(OR) ₂	R-X	cross	Pd
Hiyama	1988	R-SiR ₃	R-X	cross	Pd
Buchwald-Hartwig	1994	R ₂ N-R SnR ₃	R-X	cross	Pd
Fukuyama	1998	R-Zn-I	RCO(SEt)	cross	Pd
Liebeskind-Srogl	2000	R-B(OR) ₂	RCO(SEt)	cross	Pd

*Homo e cross se referem ao produto. Homo é dito quando os grupos que se acoplam são iguais e Cross quando são diferentes. **Catalisador pode ser um complexo ou o metal no estado metálico.

MAGNETISMO MOLECULAR

A área que estuda as propriedades magnéticas dos compostos que possuem *spin* diferente de zero é definida como magnetismo. O ramo desta área que se interessa pelos materiais moleculares é dito magnetismo molecular. Um magneto molecular é um composto de origem estritamente molecular e que apresenta características magnéticas, ou seja, *spin* total não nulo devido à interação cooperativa existente na molécula como um todo e não somente a uma determinada espécie ou íon metálico^[23]. Podem ser compostos puramente orgânicos, inorgânicos, ou mistos, como por exemplo, radicais orgânicos ou complexos de metais de transição.

Os magnetos moleculares possuem diversas características que os diferenciam dos magnetos clássicos (metais, ligas, óxidos), apresentando algumas vantagens sobre estes últimos, e que os permitem de ser potencialmente aplicados onde os magnetos clássicos falham^[24]. Como características, pode-se destacar que os magnetos clássicos são substâncias opacas, de alta densidade, obtidos em altas temperaturas, quebradiços e insolúveis. Já os magnetos moleculares, além de serem obtidos em solução e em baixas temperaturas, podem ser leves, coloridos sem serem opacos, e até solúveis em água, por exemplo^[24]. Além disso, podem ter propriedades de interesse associadas de maneira sinérgica, como condutividade, propriedades ópticas e mecânicas^[24]. Porém, pouquíssimos destes materiais apresentam temperatura de operação próximas da ambiente, isto é, temperatura cujas propriedades magnéticas sejam comparáveis à dos magnetos clássicos. Mesmo com esta limitação, as pesquisas em magnetismo molecular possuem muito destaque na literatura^[25], pois muitos materiais podem operar à baixas temperaturas e têm potencial para aplicação em larga escala, assim como alguns supercondutores que necessitam temperaturas em torno do nitrogênio líquido, 77 K^[26,27].

O magneto molecular que obteve mais sucesso como uma potencial alternativa aos magnetos clássicos foi o polímero tridimensional $[V(\text{TCNE})_2]$ ^[28], onde TCNE é o ligante radicalar-aniônico 1,1,2,2-tetracianoetileno. Esse material apresenta suscetibilidade magnética da ordem de 6600 emu mol⁻¹, aproximadamente a metade da exibida pelo ferro metálico à temperatura ambiente (12000 emu mol⁻¹)^[29]. A Figura 6 exemplifica o poder de atração magnética deste composto, onde é mostrado um ímã do tipo Samário-Cobalto atraindo uma amostra do composto $[V(\text{TCNE})_2]$ a 300 K.

Compostos envolvendo vanádio(II) são instáveis na presença de oxigênio e se oxidam facilmente, perdendo suas propriedades magnéticas. Assim, este polímero, cuja síntese é de difícil reprodução, não é mais tão pesquisado para aplicações em larga escala.

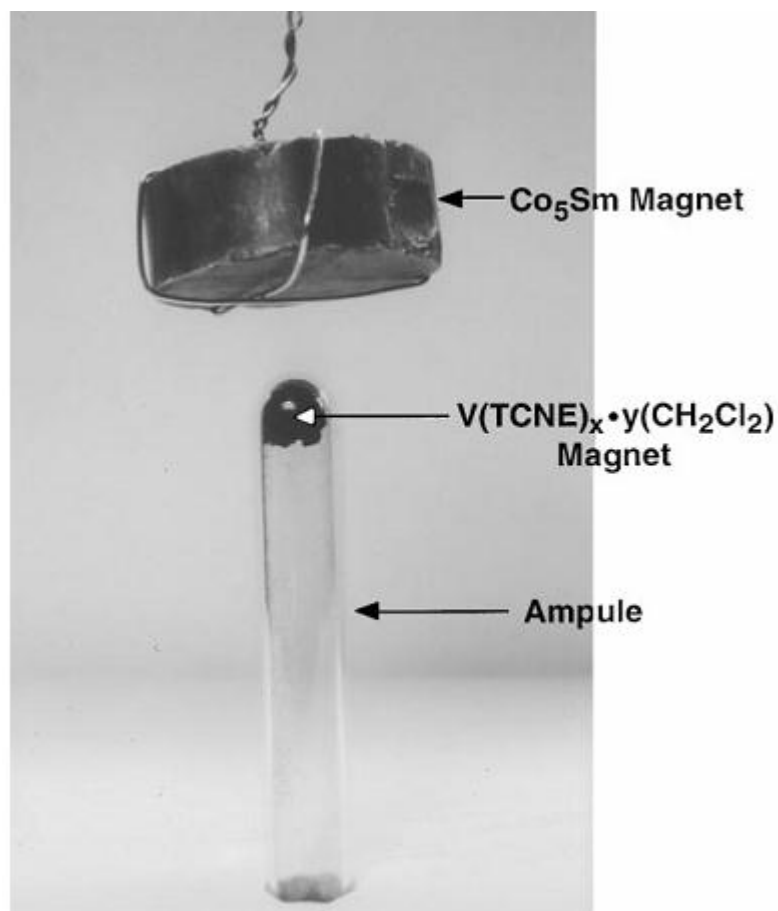


Figura 6 - Amostra de V(TCNE) sendo atraída por um imã do tipo Samário-Cobalto a temperatura ambiente^[30].

Na busca de novos materiais tão eficientes quanto o [V(TCNE)₂], muitos ligantes têm sido testados com a maioria dos metais de transição^[31,32]. Como o magnetismo é um processo cooperativo, ou seja, que depende do somatório de todas as interações, a busca por compostos orgânicos que possam se coordenar a mais de um centro metálico é vital para se agregar mais unidades portadoras de *spin* na mesma molécula^[33]. Esses compostos orgânicos, denominados pró-ligantes, devem possuir sítios livres para se coordenar a um segundo metal. Exemplos de compostos de coordenação que podem se ligar a mais de um centro metálico são mostrados na Figura 7.

Complexos metálicos que ainda possuem sítios de coordenação livres podendo se coordenar a outro centro metálico têm sido denominados de “ligantes” ou “blocos construtores” por permitir a obtenção de arquiteturas moleculares mais elaboradas^[34]. A estratégia de se utilizar tais complexos metálicos com sítios livres para promover uma nova coordenação é denominada “complexos metálicos como ligantes”, e têm sido usada como um dos fundamentos da química supramolecular^[35].

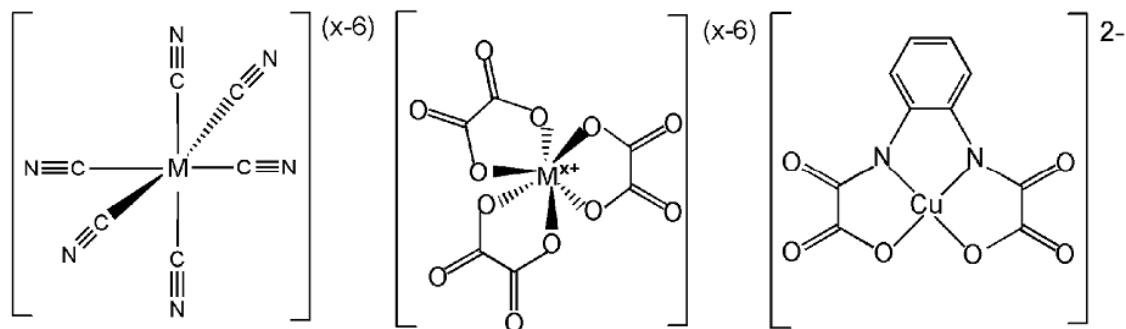


Figura 7 - Exemplos de complexos que podem se ligar a mais de um íon metálico diferente. Da esquerda para a direita têm-se como pró-ligantes o cianeto, o oxalato e um derivado do ácido oxâmico (1,2-ortofenilenobis(oxamato)). M representa o centro metálico e x a sua carga. Todos estes “complexos metálicos como ligantes” possuem sítios livres para se coordenarem a outros íons metálicos.

Sabe-se que o estudo das arquiteturas moleculares é importante para analisar as interações ao longo dos ligantes, de maneira a servir de guia para o planejamento de novos pró-ligantes de interesse. Existem vários tipos de arquiteturas já encontradas. Podem-se citar os “*clusters*”, que na área de magnetismo molecular são definidos como os compostos que não se estendem infinitamente em nenhuma direção por ligações químicas, formando agregados discretos de íons metálicos^[36]. Tais compostos podem servir como *single molecule magnets* (SMM's) ou nanomagnetos, uma vez que apenas uma molécula isolada contribui com a maior parte da propriedade magnética apresentada no estado sólido.

Dentre as arquiteturas moleculares que se estendem através de ligações químicas, podem-se citar os polímeros de coordenação, que também podem ser definidos como redes de coordenação metalo-orgânica (MOCNs – *metal-organic coordination networks* – ou MOFs – *metal-organic frameworks*). Estas estruturas envolvem pelo menos um íon metálico e um ligante, e que podem se estender infinitamente, em uma, duas ou três dimensões. Estas redes originam compostos denominados unidimensionais ou 1D (cadeias, fios), bidimensionais ou 2D (planos) e tridimensionais ou 3D, respectivamente. Cada arquitetura de rede permite características diversas, tanto do ponto de vista estrutural, quanto de suas propriedades. Compostos 1D, por exemplo, podem sofrer transições de fase cristalina^[37]; compostos 2D e compostos 3D podem apresentar porosidade, e pode-se aliar processos de adsorção ao magnetismo^[38]. Exemplos destas arquiteturas moleculares são mostrados na Figura 8.

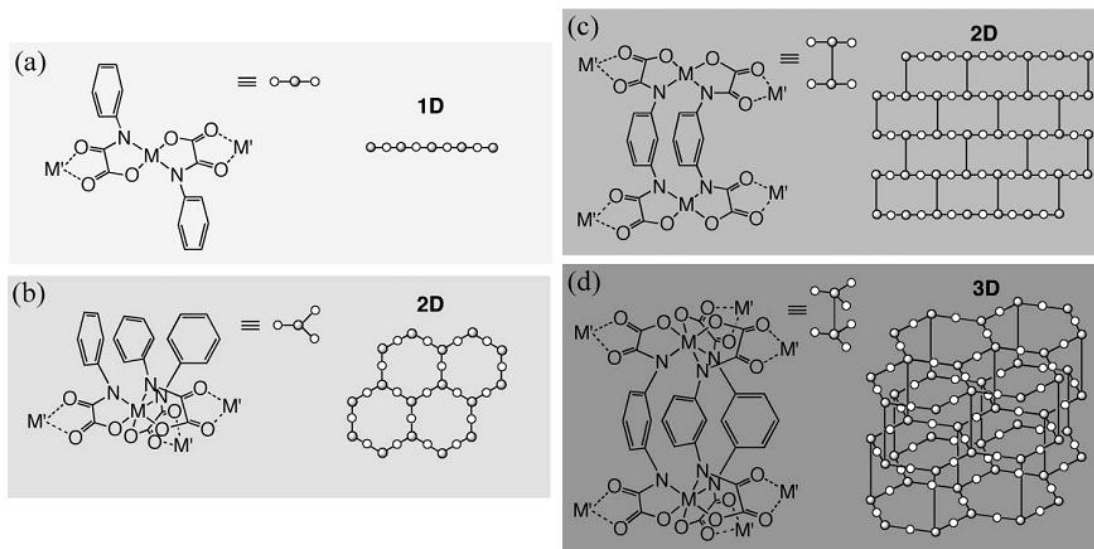


Figura 8 - Algumas possibilidades de crescimento de polímeros de coordenação (a) unidimensionais, (b) e (c) bidimensionais e (d) tridimensionais contendo ligantes do tipo oxamato (N-C(=O)-C(=O)-O). M e M' são metais de transição.

ASSOCIAÇÃO ENTRE PALÁDIO E MAGNETISMO MOLECULAR

Na maioria dos complexos de paládio o mesmo se encontra com estado de oxidação 2+. Esse estado de oxidação é estável nas condições normais e na atmosfera do planeta. Tal íon apresenta grande chance de estar em geometria quadrática plana, uma vez que nos complexos de metais de transição com a camada de valência d^8 ocorre o caso extremo do efeito Jahn Teller, que têm maior estabilização sem ligantes na direção do orbital d_{z^2} .

Entretanto, sistemas envolvendo uma mistura entre metais diamagnéticos e paramagnéticos são bons para estudar o comportamento dos metais paramagnéticos além da influência do ligante nas propriedades magnéticas. No caso da utilização de paládio em seus diversos estados de oxidação conhecidos, há a vantagem de se prever parte da arquitetura molecular a ser formada, uma vez que este metal apresenta apenas um tipo de geometria predominante em cada estado de oxidação. Como existe uma forte ligação entre estrutura, empacotamento cristalino e geometria de coordenação com o magnetismo molecular, utilizar um átomo que tem tamanha previsão da sua geometria é uma vantagem do ponto de vista de manipulação da estrutura química para se modular propriedades magnéticas. Quando o paládio(II) não segue a forte tendência de geometria quadrática plana e passa a ser octaédrico, por exemplo, ele deixa de ser diamagnético e torna-se paramagnético com *spin* efetivo igual a 1,0, contribuindo magneticamente para o composto formado. Raros exemplos de paládio(II) em geometria octaédrica são descritos na literatura, e suas propriedades magnéticas não foram exploradas^[39,40].

OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consistiu na síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de novos magnetos moleculares contendo paládio(II) e ligantes do tipo oxamato. Estes magnetos moleculares foram obtidos utilizando-se uma estratégia denominada “complexos metálicos como ligantes” a partir da reação entre os precursores de paládio(II) e íons paramagnéticos, como o complexo de terminação $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Além disso, este estudo consistiu na obtenção de monocristais adequados para a realização de experimentos de difração de raios X visando à elucidação estrutural dos complexos metálicos sintetizados, para compreender de maneira apropriada a influência da estrutura química e também do empacotamento cristalino na propriedade magnética resultante observada.

A síntese destes compostos contendo paládio tem como objetivo agregar valor aos magnetos moleculares, podendo estes ter potenciais aplicações em áreas como catálise e/ou como fármacos quimioterápicos, podendo ser utilizados como agentes carreadores de fármacos.

CAPÍTULO II – INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ^[1,2]

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica espectroscópica em que se observa de modo qualitativo todos os tipos de ligações que estão presentes no composto no estado sólido. A técnica pode ser utilizada no modo semi-quantitativo e quantitativo quando o espectro é obtido no modo absorção. Nesse trabalho todos os espectros foram obtidos no modo de transmitância, uma vez que a técnica foi utilizada no processo de caracterização estrutural dos compostos.

É usual que o espectro seja obtido em dispersões de óleo mineral ou em brometo de potássio anidro, KBr. Neste trabalho utilizou-se a dispersão em KBr em estado sólido, pela facilidade de obtenção de uma dispersão homogênea e que permite uma transparência elevada, através da compactação do sólido, uma vez que o dispersante não absorve na região analisada.

Os espectros a nesse trabalho foram adquiridos em um espectrômetro da marca Perkin Elmer, na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e no modo transmitância, pertencente ao Departamento de Química da UFMG.

Experimentos de ressonância magnética nuclear

A técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear utiliza do *spin* nuclear e do efeito Zeeman para analisar átomos e sua vizinhança. Dependendo do ambiente químico do átomo a precessão do seu núcleo varia e o átomo sofre transições absorvendo fótons de diferentes comprimentos de onda, mas característico para cada vizinhança.

A maneira mais usual de obtenção de um espectro de RMN é submeter uma solução de elevada concentração do composto a ser analisado a um campo magnético intenso e aplicar radiação na região das ondas de rádio. Porém, a maioria dos solventes apresenta átomos com *spin* nuclear não nulo e que pode interferir na obtenção do espectro. Assim, o solvente deve conter um isótopo com *spin* nuclear nulo ou com absorção de radiação em diferentes regiões, em taxa de isótopos superior a 99%, e ser de alto grau de pureza.

Os espectros usualmente obtidos são os de hidrogênio, ^1H , e carbono, ^{13}C , por serem os átomos mais comuns nos compostos, tanto orgânicos quanto inorgânicos, por possuírem elevada razão isotópica e possuírem alta sensibilidade. Com menor frequência, é também possível encontrar espectros de ^{15}N , ^{17}O , ^{31}P e alguns metais como ^{195}Pt .

Utilizam-se também experimentos como COSY, que determina a correlação entre os mesmos tipos de isótopos (dita homonuclear), geralmente entre ^1H ou ^{13}C . Outro tipo de experimento utilizado é o HMQC, semelhante ao COSY, porém os espectros obtidos envolvem isótopos distintos, mais comumente ^1H e ^{13}C . Estes experimentos consistem em um gráfico tridimensional, em que dois dos eixos são os espectros dos átomos em correlação e o terceiro eixo é a intensidade dos sinais. Esta é diretamente proporcional à distância e à constante de acoplamento entre os isótopos. Para se analisar as correlações e a intensidade são feitos cortes e os espectros são apresentados como imagens bidimensionais, na forma de curvas de nível.

Neste trabalho os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos tanto na caracterização de intermediários, quanto dos produtos finais. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de ressonância magnética da marca Bruker, modelo AVANCE DPX-200 do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da UFMG (LAREMAR). Foram realizados experimentos de ^1H , ^{13}C e COSY, utilizando como solventes óxido de deutério ou dimetilsulfóxido hexadeuterado. A frequência utilizada para aquisição foi de 200 MHz, para experimentos de ^1H , e de 75 MHz, para experimentos de ^{13}C .

Espectrofotometria de absorção atômica

Utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atômica é possível determinar o teor de vários átomos em amostras. Para esta análise é registrado o número de fótons (emitidos por uma fonte que contém o mesmo átomo a ser analisado) que são absorvidos pelos átomos que passam entre o detector e a lâmpada. Estes átomos são aspirados de uma solução, nebulizados e passam por uma chama para evaporar o solvente, atomizar as moléculas. O fluxo de ar garante uma quantidade constante de átomos passando pelo feixe de luz.

A quantidade de fótons absorvida é proporcional à concentração de átomos na atmosfera e a distância percorrida pela luz na mesma, porém não é possível obter uma relação direta entre o número de fótons absorvidos e a concentração dos átomos na solução a ser analisada. Então são feitos experimentos utilizando padrões de concentração conhecida a fim de se obter uma curva de calibração. Após obtê-la, o valor registrado pela

análise da solução problema é comparado com esta curva para obter a concentração ou teor do átomo na amostra.

Neste trabalho a espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para dosagem de cobre e cobalto. Os experimentos foram feitos no Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Química da UFMG em um equipamento Hitachi-Z8200, utilizando chama obtida pela mistura óxido nitroso-acetileno. As amostras foram abertas utilizando bloco digestor e ácido nítrico P.A..

Análises térmicas

Curvas TG

A curva TG, ou curva termogravimétrica, é obtida pelo monitoramento da massa do composto em função do aquecimento. Nesse processo pode ocorrer a evaporação de um solvente e a decomposição com ou sem perda de massa do composto.

Para conseguir uma melhor resolução das perdas de massa da curva TG geralmente é feita a curva DTG. Essa curva é a derivada da curva TG e nela é possível observar o início e o fim de cada evento. Normalmente eventos simultâneos podem ser parcialmente, ou totalmente separados, pois cada perda de massa tem taxa diferente e produzem picos diferentes em intensidade.

Curva DTA

A DTA, ou análise térmica diferencial, é uma técnica que monitora a diferença de temperatura, em função do aquecimento, entre a amostra e um padrão. Monitorando-se a diferença de temperatura é possível notar as diferenças de transferência de calor do ambiente para a amostra ou da amostra para o ambiente. A amostra e o padrão são conectados a um termopar que gera uma diferença de potencial com a diferença de temperatura. É convencional que diferença de potencial positiva ocorre num processo exotérmico, como decomposição e oxidação (em certos casos), e diferença de potencial negativa quando o processo é endotérmico, como a fusão e a ebulição.

Curva DSC

A DSC, ou calorimetria diferencial exploratória, é uma técnica alternativa à DTA. Nesta técnica é monitorado o fluxo de calor que flui da amostra para a referência em função da temperatura do ambiente. Esta técnica é mais sensível que a DTA, portanto é utilizada para verificar eventos que envolvem menores diferenças de temperatura, porém há fluxo de calor. São analisadas nesta técnica principalmente transições de fase.

Quando a transição de fase apresenta primeira derivada descontínua o processo exige variações de calor de forma desproporcional, ou seja, na temperatura de transição de fase o fluxo de calor muda repentinamente do sistema para a fonte e passa a ser da fonte para o sistema. Isso torna o processo irreversível, pois o fluxo de calor geralmente só ocorre em um sentido e o processo ocorre de forma brusca. Já quando essa primeira derivada é contínua o fluxo de calor varia levemente entre a fonte e o sistema, porém de forma suave e reversível. Nesses casos, apenas a segunda derivada é descontínua. Assim, a ordem da derivada descontínua dita a reversibilidade do sistema, sendo o processo de transição de fase irreversível denominado de primeira ordem, e o processo reversível denominado de segunda ordem.

A técnica também permite o cálculo da energia envolvida no processo. Mantendo a pressão constante, o calor total envolvido nos processos é igual à sua entalpia. Como a curva obtida é o fluxo de calor em função da temperatura e esta varia com o tempo a uma taxa conhecida, a entalpia pode ser calculada de acordo com a equação Eq. 1.

$$\Delta H_{trans} = \int_{T_i}^{T_f} C \phi_Q dT = \int_{t_i}^{t_f} \phi_Q dt \quad \text{Eq. 1}$$

onde ΔH_{trans} é a entalpia envolvida no processo de transição de fase cristalina, C é a taxa de variação da temperatura com o tempo, ϕ_Q é o fluxo de calor, T é a temperatura e t é o tempo.

Neste trabalho, as técnicas de análise térmica TG e DTA foram utilizadas para analisar o teor de solvente, tanto em intermediários, quanto produtos. As curvas foram obtidas em termobalança da marca Shimadzu DTG60, pertencente ao Departamento de Química da UFMG, utilizando atmosfera dinâmica de nitrogênio, na razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e cadinhos de alumina. As curvas de DSC foram feitas em aparelho Shimadzu DSC-60, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFMG, utilizando atmosfera de nitrogênio, a fim de se caracterizar transições de fase cristalina.

Experimentos de dosagem de CHN

Os experimentos de dosagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram feitos no Laboratório de Análise elementar do Departamento de Química da UFMG, utilizando um equipamento CHN Perkin Elmer, e também no Laboratório de Análise Elementar da Central Analítica da USP (medidas CHNS), utilizando um equipamento da marca Perkin Elmer modelo CHN2400.

MEDIDAS MAGNÉTICAS ^[3,4]

Medidas em função da temperatura

Para a realização das medidas magnéticas, uma quantidade de amostra previamente determinada é colocada em uma cápsula de gelatina e inserida no equipamento. Em seguida são realizadas medidas da magnetização em função da temperatura, numa faixa que vai da temperatura do ambiente (~300 K) até 2 K, mantendo-se o campo magnético aplicado em um valor fixo. Como o valor medido se refere ao valor bruto, este deve ser tratado para se obter a magnetização em mol de substância, segundo a equação Eq. 2.

$$\chi_M = \frac{M \cdot MM}{m \cdot H} \quad \text{Eq. 2}$$

onde χ_M é a suscetibilidade molar total da substância analisada, M é a magnetização observada, MM é a massa molar do composto, m é a massa utilizada no experimento e H é o campo magnético constante aplicado.

A equação Eq. 2 só é válida para campos pequenos, pois é a suscetibilidade magnética molar (χ_M) consiste na variação da magnetização molar em função campo aplicado. Essa relação só é constante em campos baixos.

Como a suscetibilidade magnética obtida refere-se à suscetibilidade total (χ_{total}), isto é, a soma das contribuições paramagnéticas (χ_{para}) e diamagnéticas (χ_{dia}) e trabalha-se apenas com a suscetibilidade paramagnética. Esta é calculada segundo a equação Eq. 3:

$$\chi_{total} = \chi_{para} + \chi_{dia} \quad \text{Eq. 3}$$

A determinação da suscetibilidade diamagnética pode ser feita através das Tabelas de Pascal, onde cada átomo apresenta um valor de suscetibilidade. Também leva-se em consideração os tipos de ligações envolvidas, sendo esta simples, duplas ou triplas^[5].

A partir da suscetibilidade paramagnética molar, pode-se traçar as curvas de χ em função da temperatura, obtendo-se resultados similares aos mostrados na Figura 9, que são comumente encontrados na literatura.

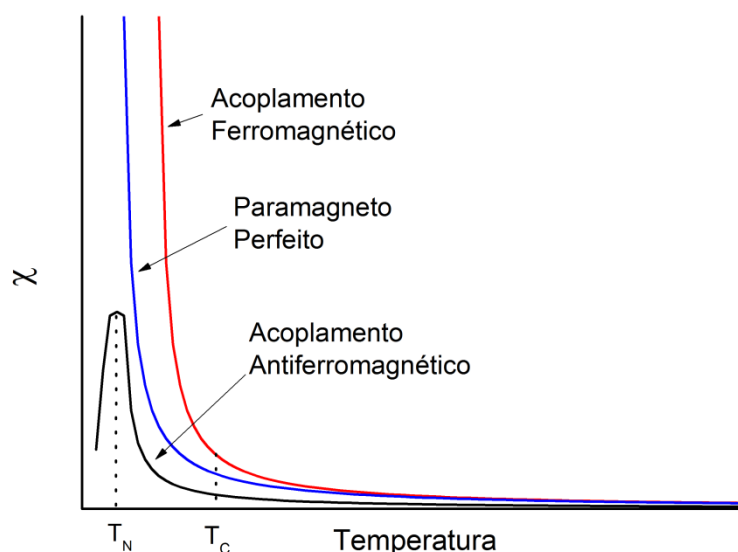


Figura 9 – Curvas da dependência da suscetibilidade com a temperatura mostrando os comportamentos paramagnéticos, ferro e antiferromagnético.

Segundo a Figura 9, a temperatura em que um máximo aparece na curva de um antiferromagneto é denominada temperatura de Neél, T_N . E onde ocorre uma inflexão no gráfico do composto ferromagnético é denominada temperatura de Curie, ou T_C . Muitos compostos no estado sólido que exibem comportamento paramagnético à temperatura ambiente podem apresentar um comportamento ferro ou antiferromagnético em baixas temperaturas (a maioria apresenta tais características na temperatura do hélio líquido, 4,2 K).

A lei mais fundamental do magnetismo, a Lei de Curie, trata a suscetibilidade sendo simplesmente proporcional ao inverso da temperatura ($\chi_M \propto 1/T$). A maneira mais utilizada para se visualizar esta lei é mostrada na Figura 10, traçando-se a curva do produto da suscetibilidade molar pela temperatura em função da temperatura, $\chi_M T$ versus T . Se o composto obedecer à lei de Curie, a curva mostrará uma reta horizontal, e o produto $\chi_M T$ será uma constante, que é a constante de Curie. Esta situação é válida quando se trata de unidades portadoras de *spin* que não interagem entre si, sendo magneticamente isolados e sem acoplamento *spin*-órbita. Caso haja interação magnética entre as unidades portadoras

de *spin*, estas podem se acoplar de modo a se somarem (comportamento ferromagnético) ou de modo a se anularem (comportamento antiferromagnético), como mostrado na Figura 10.

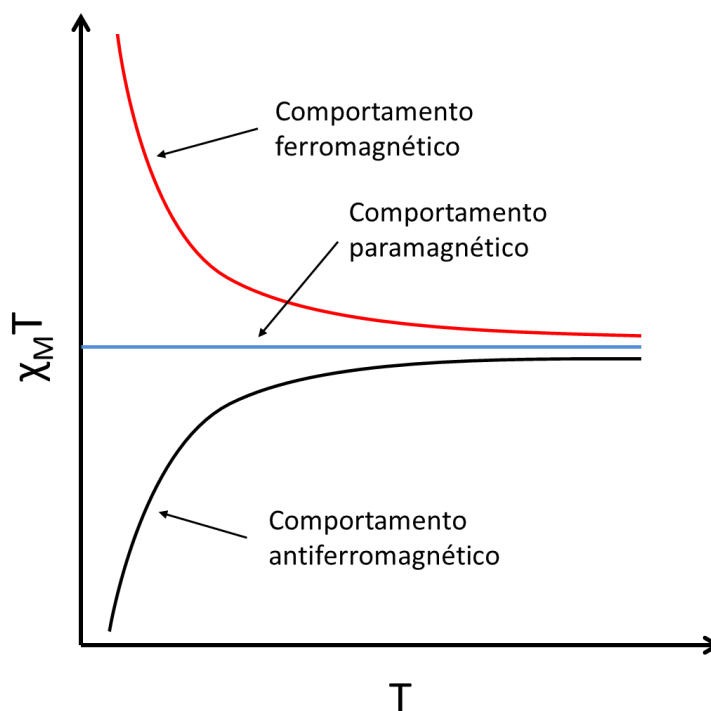


Figura 10 – Curvas de $\chi_M T$ em função da temperatura para um composto paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético.

Quando as unidades portadoras de *spin* interagem, os *spins* podem se emparelhar de forma paralela ($\uparrow\uparrow\uparrow$) ou antiparalela ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$), resultando no acoplamento ferro- ou antiferromagnético, respectivamente. Em todos os casos, com a diminuição da temperatura há um maior ordenamento dos *spins* já que a agitação térmica também é reduzida, o que favorece o aumento da susceptibilidade magnética, ou seja, passam mais linhas de indução pelo material. Quando ocorre o acoplamento ferromagnético, isto é, a susceptibilidade da amostra cresce muito a partir da T_C , o que significa que os *spins* da amostra interagem de forma cooperativa e se alinham na mesma direção e sentido do campo aplicado. Já em um material que exhibe acoplamento antiferromagnético, inicialmente a susceptibilidade magnética aumenta como resultado do ordenamento dos *spins* do material, atingindo um valor de máximo na T_N . A partir da T_N e com a diminuição da temperatura, os *spins* se alinham cada vez mais antiparalelamente, levando a uma diminuição da susceptibilidade, tendendo a alcançar um valor igual à zero.

Em resumo, a descrição fenomenológica desta interação pode ser obtida a partir do hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (equação Eq. 4).

$$H = \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad \text{Eq. 4}$$

onde \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j são os operadores de *spin* e se referem aos *spins* respectivos de cada centro e J_{ij} mede a força do acoplamento entre os centros i e j .

De acordo com valor de J_{ij} , podem-se ter três situações:

$J_{ij} = 0$, lei de Curie, ausência de interação magnética;

$J_{ij} > 0$, acoplamento ferromagnético (alinhamento paralelo entre *spins*);

$J_{ij} < 0$, acoplamento antiferromagnético (alinhamento antiparalelo entre os *spins*).

Medidas de magnetização em função do campo aplicado

Em sistemas paramagnéticos, sem interação magnética, a magnetização aumenta constantemente e só atinge a saturação para valores de campo muito altos. Já quando o sistema apresenta acoplamentos, ao se aplicar um campo externo os *spins* tendem a se alinhar na direção do campo. À medida que se aumenta o campo, mais *spins* se alinham nesta direção e quando todos os *spins* estão totalmente na direção do campo atinge-se a magnetização de saturação.

Uma medida de magnetização em função do campo é feita na menor temperatura possível para evitar a desordem dos *spins* devido à agitação térmica. Nesta situação, o campo aplicado age apenas sobre os *spins* já orientados. Quando a temperatura é elevada o sistema age de modo paramagnético e não atinge a saturação facilmente.

Além da agitação térmica, a anisotropia de *spin* também age de forma a evitar a saturação do sistema. Sistemas que possuem anisotropia magnética possuem a tendência de apresentar uma orientação preferencial de seus *spins* em qualquer direção, não necessariamente na direção do campo. Essa característica está associada ao acoplamento *spin-órbita*, quando este é relevante. Sistemas constituídos de Co^{2+} e Cr^{2+} , por exemplo, geralmente apresentam anisotropia e a curva de magnetização em função do campo para estes íons atinge saturação em campos maiores do que em sistemas semelhantes à contendo outros metais da primeira série de transição, como o Cu^{2+} , por exemplo. A Figura 11 exemplifica estes casos apresentados.

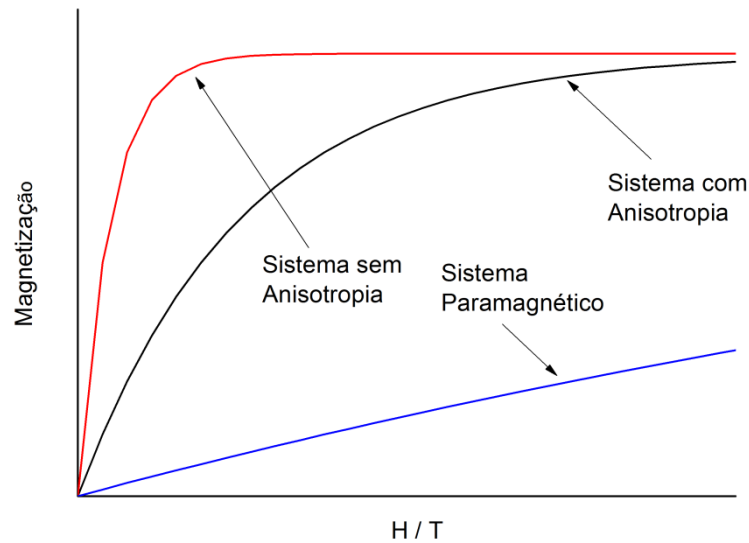


Figura 11 – Comportamento da magnetização em função do campo aplicado para sistemas semelhantes à base de portadores de *spin* com e sem anisotropia de *spin* e um sistema em regime paramagnético.

Balança de Faraday

A balança de Faraday é um dispositivo que analisa a força causada por uma amostra submetida a um campo magnético. Neste tipo de experimento a amostra é pesada em um capilar de volume conhecido, na ausência de campo magnético. Este porta amostra não contribui magneticamente, pois seu sinal é descontado automaticamente ao final da análise. Em seguida, a amostra é colocada na presença do campo e a força é medida. A diferença entre o peso e a força medida (peso aparente) é a força magnética. A resposta do aparelho é dada em suscetibilidade magnética total, emu g^{-1} , que é facilmente convertida em suscetibilidade magnética molar. Assim, como nos dados obtidos na curva de χT , é possível determinar a suscetibilidade paramagnética, descontando-se a contribuição diamagnética, utilizando-se as tabelas de Pascal.

Equações de tratamento dos dados

Equação de Curie-Weiss

A primeira equação que relacionou a suscetibilidade magnética com a temperatura foi a lei de Curie, determinada por Pierre Curie. Porém foram observados desvios desta aproximação e para ajustá-los foi adicionada uma segunda constante, por Pierre-Ernest

Weiss, denominada constante de Weiss, θ . Assim a equação gerada por essa correção foi denominada Equação de Curie-Weiss (equação Eq. 5)

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

onde χ é a suscetibilidade magnética, C é a constante de Curie, θ é a constante de Curie-Weiss e T é a temperatura.

Nesta equação Eq. 5, θ positivo indica um comportamento ferromagnético e θ negativo mostra um comportamento antiferromagnético. A dimensão deste valor está relacionada à constante de acoplamento, J , segundo a equação Eq. 6:

$$\theta = \frac{zJS(S + 1)}{3k} \quad \text{Eq. 6}$$

onde z é o número de unidades portadoras de *spin*, J é a constante de acoplamento entre as unidades portadoras de *spin*, S é o *spin* da unidade portadora de *spin* e k é a constante de Boltzmann.

Equação de van Vleck

A equação de van Vleck (Eq. 7) é considerada a equação geral do magnetismo porque leva em conta as contribuições orbitales e também a anisotropia dos sistemas, relacionando a suscetibilidade em função da temperatura.

$$\chi_M = N \frac{\sum_i \left[\frac{(E_i^{(1)})^2}{kT} - 2E_i^{(2)} \right] e^{-\frac{E_i^{(0)}}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(0)}}{kT}}} \quad \text{Eq. 7}$$

onde χ_M é a suscetibilidade paramagnética molar; $E_i^{(0)}$ é a energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do i -ésimo átomo do sistema sem aplicação de campo magnético; $E_i^{(1)}$ é a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do efeito Zeeman de primeira ordem; $E_i^{(2)}$ é a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do efeito Zeeman de segunda ordem; N , k

e T são o número de Avogadro, a constante de Boltzmann e a temperatura, respectivamente.

Os termos dessa equação são difíceis de serem obtidos devido à tarefa de se determinar a energia dos microestados eletrônicos, portanto é usual que a equação passe por simplificações. A primeira delas é que nos experimentos de determinação da suscetibilidade o campo fixo é baixo, logo o efeito Zeeman de segunda ordem é desprezível, ou seja, $E_i^{(2)} = 0$. A segunda simplificação considera que o acoplamento *spin*-órbita na primeira série de transição, na maioria dos casos, também é desprezível. Assim a equação se torna (Eq. 8):

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_\beta^2 \sum_S [S(S+1)(2S+1)] e^{-\frac{E_S^{(0)}}{kT}}}{3kT \sum_S (2S+1) e^{-\frac{E_S^{(0)}}{kT}}} + N_\alpha \quad \text{Eq. 8}$$

onde g é o fator de Landè, μ_β é o magnéton de Bohr, S é o *spin* efetivo do átomo, $E_S^{(0)}$ é a diferença de energia entre os estado fundamental e o primeiro estado excitado de *spin* na ausência de campo magnético, N_α é o paramagnetismo independente da temperatura.

Spin-Only

Quando a população dos estados magneticamente excitados é nula, a equação de van Vleck pode ser simplificada ainda mais. Nessa situação só há um valor para a energia e só um valor de *spin* para todas as populações. A equação se torna (Eq. 9):

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_\beta^2}{3kT} S(S+1) \quad \text{Eq. 9}$$

A equação Eq. 9 fornece uma boa aproximação para a maioria dos metais da primeira série de transição. Além disso, essa equação ajuda a determinar a quantidade de unidades portadoras de *spin* por molécula do composto. Tal suposição só é válida quando não há acoplamento significativo entre estas unidades portadoras se *spin* (geralmente feita a altas temperaturas, como a temperatura do ambiente). Nessa situação, a suscetibilidade total é a soma da contribuição de cada unidade portadora de *spin* individualmente.

Equação de Brillouin

A variação da magnetização em função do campo aplicado pode ser definido de acordo com a equação Eq. 10, que depende da equação de Brillouin (Eq. 11). Tal equação não necessita de simplificações por depender apenas do *spin* total da molécula.

$$M = Ng\mu_{\beta}S.B(S, H) \quad \text{Eq. 10}$$

$$B(S, H) = \frac{2S + 1}{2S} \coth \left[\left(\frac{2S + 1}{2} \right) \frac{g\mu_{\beta}H}{kT} \right] - \frac{1}{2S} \coth \left[\frac{g\mu_{\beta}H}{2kT} \right] \quad \text{Eq. 11}$$

Entretanto, quando a temperatura é baixa e o campo é alto, o termo $B(S, H)$ tende a 1. Assim, a equação da magnetização se reduz a uma expressão útil e simples de utilizar que tem várias aplicações (Eq. 12), como determinação do *spin* total da espécie, o coeficiente de Landè e, novamente, determinar a quantidade de espécies portadoras de *spin* por molécula.

$$M = Ng\mu_{\beta}S \quad \text{Eq. 12}$$

Cálculo do erro relativo aos ajustes

Neste trabalho o erro foi calculado segundo a técnica dos mínimos quadrados. Este modo de calcular erros é relativamente robusto e consegue-se utilizá-lo como parâmetro para determinar a eficiência dos ajustes. Quanto menor o valor do erro (R), melhor é a concordância entre o resultado teórico e o experimental, o que implica em um melhor ajuste. Ajustes com boa concordância tem erro menor que $1,0 \times 10^{-4}$.

A equação dos mínimos quadrados (Eq. 13) é da forma:

$$R = \frac{\sum[(Obs)^2 - (Calc)^2]}{\sum[(Obs)^2]} \quad \text{Eq. 13}$$

onde *Obs* é a propriedade observada e *Calc* é o valor calculado para esta propriedade.

As medidas magnéticas foram realizadas no magnetômetro SQUID Cryogenics S600 pertencente ao Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Instituto de Física da

UFRJ. As medidas magnéticas feitas em balança de Faraday foram realizadas no laboratório 269A do Departamento de Química da UFMG.

CRESCIMENTO DE CRISTAIS E EXPERIMENTOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

[6,7]

Técnicas de crescimento de cristais

Os experimentos de obtenção de monocristais foram realizados no laboratório 285 do Departamento de Química da UFMG.

Evaporação lenta

Quando os compostos são solúveis em um solvente pode-se tentar obter monocristais através de processos de concentração e posterior precipitação. À medida que se concentra a solução podem ser formados núcleos de agregados de moléculas, que crescem à medida que a solução torna-se mais concentrada pela evaporação do solvente, até que atingem um tamanho crítico e precipitam.

Dependendo da velocidade de precipitação dos núcleos obtêm-se um monocristal, que mesmo depois de ter precipitado, pode continuar a crescer pela deposição organizada do soluto sobre sua superfície.

Difusão lenta

Quando a evaporação lenta ocorre de maneira muito rápida, não gerando monocristais, pode-se tentar o método de difusão lenta. Outro método de obtenção de monocristais é sintetizar o composto que se deseja *in situ* e de forma lenta. Neste método diminui-se ainda mais a velocidade de difusão dos reagentes e solventes para a formação do monocristal. Neste trabalho foram utilizadas duas formas de obtenção de monocristais, a difusão lenta contra a força da gravidade e a favor da força da gravidade.

A técnica que vai contra a força da gravidade utiliza uma vidraria em forma de H, denominada tubo em H, onde são colocados os dois reagentes de partida no fundo dos tubos e eles entram em contato através do solvente que preenche todo o tubo. Com o decorrer do tempo, os reagentes se dissolvem no solvente e se difundem lentamente contra a força da gravidade. Quando os reagentes se encontram, forma-se o produto pouco solúvel,

e pode-se obter material na forma monocristalina adequada para experimentos de difração de raios X de monocristal.

A técnica que vai a favor da gravidade utiliza um tubo de ensaio longo, onde um dos reagentes é colocado no fundo deste. Sobre este primeiro reagente é colocado um solvente, e sobre este solvente é colocado uma solução contendo o segundo reagente, bem lentamente de forma a não diluir pelo solvente que conecta os reagentes de forma rápida. Para alcançar este efeito trabalha-se com a densidade dos solventes. À medida que o tempo passa os reagentes se diluem pelo solvente, um a favor e outro contra a força da gravidade, se encontrando e formando o produto pouco solúvel, que também pode ser um monocristal adequado para experimentos de difração de raios X.

Resfriamento lento

A técnica de resfriamento lento utiliza o fenômeno da saturação das soluções com a temperatura. Neste caso, o composto é solubilizado à alta temperatura e à medida que a temperatura diminui o sistema atinge a saturação. Com a solução saturando-se lentamente, os compostos podem precipitar de forma organizada e monocristalina, para manter o equilíbrio de solubilidade do composto.

Experimentos de difração de raios X de monocristal

A determinação estrutural em fase sólida pode ser realizada, com grande margem de acerto, com experimentos envolvendo processos de difração de raios X. Utiliza-se a radiação na região dos raios X, pois nessa região do espectro eletromagnético a radiação possui comprimento de onda compatível com o tamanho dos átomos ($\sim 1 \text{ \AA}$) e que ao interagir com os elétrons produzem padrões de difração que contém também informações sobre a posição da densidade eletrônica no plano cristalino. Para localizar a posição das densidades eletrônicas presentes na estrutura utiliza-se a Lei de Bragg, segundo a Eq. 14:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq. 14}$$

onde, d é a distância entre os planos que contém átomos, é θ o ângulo de incidência, em relação ao plano de difração e λ é o comprimento de onda da radiação utilizada. A Figura 12 ilustra como a Lei de Bragg atua na elucidação estrutural.

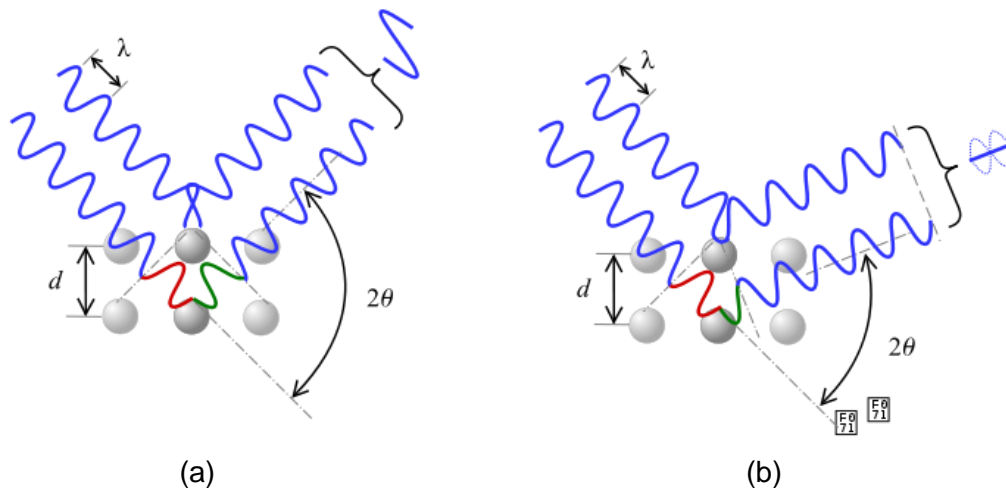


Figura 12 – Diagrama esquemático mostrando que, dependendo dos parâmetros d e θ , ao incidir raios X sobre posições equivalentes nos planos cristalinos, a interferência observada pode ser (a) construtiva (quando duas ondas se somam) ou (b) destrutiva (quando duas ondas se anulam).

O padrão de difração gerado é então analisado por algoritmos numéricos que fazem o processo de indexação dos picos do interferograma. Com este processo é possível obter dados cristalográficos tais como as dimensões e ângulos da célula unitária, unidade fundamental que se repete nas três dimensões do espaço.

Como o cristal é um material periódico, as análises com relação à estrutura cristalina são baseadas em transformadas de Fourier, ou seja, no fator de estrutura, que nada mais é do que a transformada de Fourier da densidade eletrônica (Eq. 15):

$$\mathcal{F}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{1}{V} F_{hkl} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) \exp(hx_i + ky_i + lz_i) \quad \text{Eq. 15}$$

onde V é o volume, F_{hkl} é o fator de estrutura, x_i , y_i e z_i são as posições dos átomos e h , k e l são os índices de Miller dos planos.

Sabe-se que transformadas de Fourier são simétricas, portanto, calculando a transformada de um padrão de difração obtém-se uma imagem que permite identificar a posição das densidades eletrônicas, ou seja, átomos e/ou molécula, e vice-versa. Exemplos são mostrados na Figura 13.

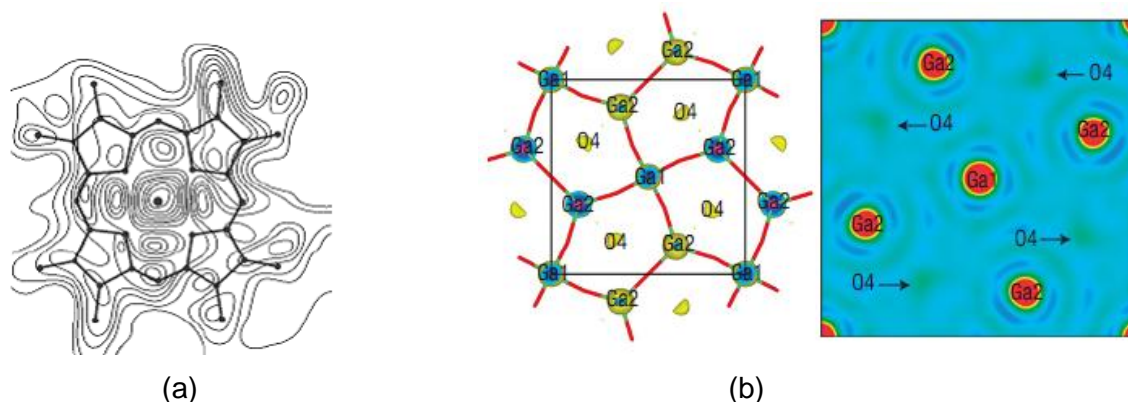


Figura 13 – (a) Exemplo de mapa de densidade eletrônica obtida através da análise dos dados obtidos através de difração de raios X de monocristal da mioglobina, com a molécula sobreposta à densidade eletrônica. Detalhe para a densidade de linhas em torno do átomo central, ferro, que possui elevada densidade eletrônica. (b) Projeção ao longo do eixo cristalográfico *a* do mineral melilite e seu mapa de densidade eletrônica^[8] indicando a posição dos átomos de gálio e oxigênio.

Conforme observado na equação Eq. 15, o fator de estrutura relaciona fase das ondas espalhadas com as posições atômicas nos diferentes planos do cristal, porém os valores medidos experimentalmente são intensidades dos máximos de interferência construtiva e a informação da fase é perdida. Então, para resolver tal problema, chamado problema das fases, implementações são feitas sobre a equação Eq. 15 para conseguir recuperá-las e assim gerar um mapa de densidades eletrônicas. Para moléculas pequenas, costuma-se utilizar métodos diretos para a solução das estruturas. Esses métodos derivam informação sobre fases, logo coordenadas atômicas, diretamente da análise estatística das intensidades difratadas.

Após resolver uma estrutura é necessário refiná-la. O processo de refinamento tem por objetivo definir a posição dos átomos em cada região do espaço que contém densidade eletrônica não nula. Muitas vezes, devido a grandes diferenças de densidade eletrônica dos átomos presentes nas moléculas, os átomos podem ser identificados e localizados em mapas de diferença de Fourier (mapas de densidade eletrônica calculados com dados das figuras de difração medidas e calculadas). Este processo é dificultado tanto por dados de baixa qualidade, quanto pelo fato de existir na estrutura elementos de baixa densidade eletrônica.

Para a aquisição de dados dos cristais investigados deste trabalho foi utilizado o difratômetro Gemini-Ultra do Laboratório de Cristalografia da UFMG. A redução dos dados foi feita com ajuda do programa CrysAllisPro^[9], e o refinamento dos dados foi feito utilizando o programa SHELX97^[10].

Experimentos de difração de raios X de policristais

Os experimentos de difração de raios X de policristais seguem as mesmas leis físicas dos experimentos em monocristais. Neste caso, com a amostra na forma pulverizada, todos os planos tem igual probabilidade de estarem orientados em condição de difração construtiva. Então a amostra é colocada em um porta amostra e o detector gira ao redor de um eixo centrado na amostra, porém no mesmo plano do feixe incidente à amostra. Assim, varrendo o espaço é possível obter informações de todos os planos que estão em condição de difração em determinado ângulo, que geralmente é expresso em termos de 2θ devido à Lei de Bragg e a diferença do caminho percorrido pela luz.

Estes experimentos não são aconselháveis nos casos em que se deseja obter a estrutura da molécula, pois todo o espaço recíproco, que é tridimensional, fica confinado em um gráfico unidimensional. Tal contração do espaço provoca sobreposição das reflexões, pois geralmente os difratogramas obtidos não possuem resolução suficiente e há problemas de orientação preferencial durante o processo de moagem das amostras. Todos estes problemas interferem no processo de refinamento estrutural. A vantagem desta técnica é que pode-se comparar padrões gerados pelas estruturas já elucidadas (desconsiderando as intensidades, a posição dos picos é associada apenas aos planos cristalográficos e aos parâmetros de rede do composto). Quando os padrões apresentam grande concordância na posição dos picos é possível afirmar que o arranjo dos átomos é igual no pó e no monocristal.

Os difratogramas apresentados neste trabalho foram obtidos em um equipamento RIGAKU-Geigerflex, com amostras montadas em porta amostras de vidro, utilizando raios X $K\alpha$ do cobre ($1,5418 \text{ \AA}$) e $0,05^\circ$ por passo do detector, pertencente ao Laboratório de Cristalografia da UFMG.

CAPÍTULO III – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS “COMPLEXOS METÁLICOS COMO LIGANTES” CONTENDO PALÁDIO(II)

INTRODUÇÃO

Complexos metálicos do grupo da platina possuem características únicas que os permitem ser muito versáteis. Podem ser utilizados na catálise^[1,2] e na química bioinorgânica^[3,4]. Dentre os metais do grupo da platina destaca-se o paládio, que apresenta vantagens sobre os demais metais, pois é relativamente barato, reage mais rapidamente com os ligantes^[5] e tem geometria previsível na maioria dos complexos metálicos formados^[6]. Esse metal também destaca-se por ser aplicado a processos catalíticos com alta eficiência, como acoplamento Suzuki^[7,8], Wacker^[9] e Heck^[10], além de possuir características necessárias para a aplicação em tratamentos contra o câncer^[11].

Uma das formas de ação de um agente antitumoral consiste em ser um intercalador do DNA, e para isto os compostos devem possuir uma grande planaridade, pois assim têm maior chance de entrar entre as fitas do DNA^[12]. Dentre os principais metais que possuem geometria quadrática plana está o paládio(II), que possui configuração de valência $[\text{Kr}]4d^8$. Essa geometria é a de menor energia e prevalece na maioria dos casos, segundo o efeito Jahn-Teller. Além disso, orbitais deste metal na direção perpendicular a este plano de coordenação interagem bem com anéis aromáticos e rompe a forma em hélice do DNA.

Assim como a platina, que foi o metal que revolucionou no combate ao câncer devido sua forma de ação^[13], os demais metais que têm ação baseada na mesma forma podem se coordenar aos átomos de nitrogênio das bases nitrogenadas do DNA para ter eficiência igual ou superior a ela. O paládio(II) tem alta afinidade por sítios livres de átomos de nitrogênio. Essa afinidade se deve à menor energia dos orbitais d (em relação aos orbitais de valência da platina e por possuir orbitais de energia comparável aos orbitais p do nitrogênio) e maior maleabilidade da nuvem eletrônica, comparado a metais da primeira série de transição. Assim, paládio(II) é um bom íon metálico para realizar testes no combate aos diversos tipos de células cancerígenas^[5].

Aliar o paládio com ligantes do tipo oxamato é uma estratégia para produção de complexos com alta planaridade, uma vez que o sistema é altamente conjugado mantendo-se essa planaridade. Portanto, complexos contendo grupos oxamato e paládio(II) podem apresentar alta potencialidade de atuar em organismos vivos como sistemas antitumorais.

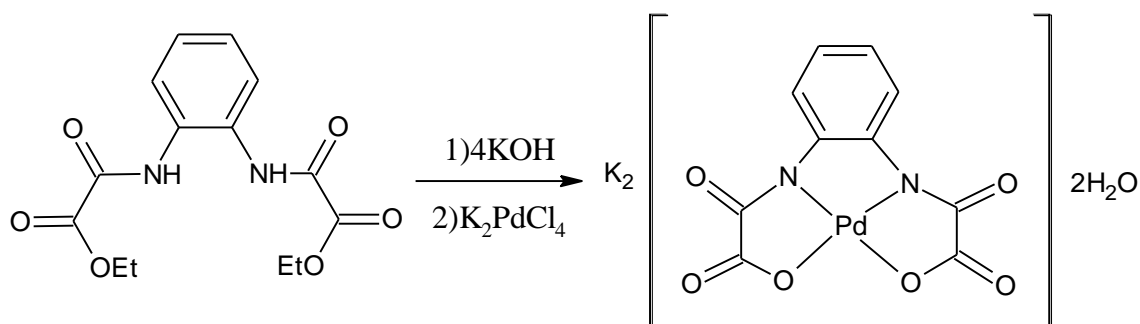
Sobre o ponto de vista dos processos catalíticos, a aplicação de complexos de paládio coordenados a grupos do tipo oxamato é favorecida, pois é comum, em processos envolvendo metais de transição, a realização de etapas envolvendo a redução dos íons metálicos^[14] e o grupo oxamato tem potencial para estabilizar as espécies formadas durante o ciclo catalítico (uma vez que nestes ciclos pode acontecer a precipitação de metal na forma de espelhos que retiram o metal do ciclo catalítico e inviabilizam sua aplicação, pois a perda de catalisador é grande). Quando o íon paládio(II) está coordenado à átomos mais macios e ricos em elétrons como nitrogênio ele é estabilizado, por ser um íon eletropositivo e pobre em elétrons^[6]. Quando esse íon é reduzido, o paládio(0) pode ser estabilizado se coordenando a um átomo mais eletronegativo, como o oxigênio que o ajuda a estabilizar o excesso de elétrons, e formando ligações mais fortes com átomos mais macios como nitrogênio^[15]. Assim, complexos envolvendo paládio(II) e grupos oxamato, que se coordenam na maioria dos casos por átomos de nitrogênio e oxigênio são potenciais substâncias para se aplicar à testes catalíticos, como por exemplo reações de acoplamento carbono-carbono que envolvem no ciclo catalítico tanto paládio(0) e como paládio(II).

Portanto, nesse capítulo são mostradas a síntese e caracterização de quatro complexos inéditos à base de paládio(II) e ligantes já conhecidos na literatura contendo grupos oxamato, sendo dois deles com o ligante opba (1,2-fenilenobis(oxamato))^[16] e dois deles com o ligante mpba (1,3-fenilenobis(oxamato))^[17].

PARTE EXPERIMENTAL

Todos os complexos foram sintetizados utilizando um sal de paládio solúvel em água, no caso o tetracloropaladato(II) de potássio (98% de pureza). Como pró-ligantes, foram utilizados os compostos orgânicos já conhecidos opba e mpba na forma dietil ésteres, Et₂H₂opba e Et₂H₂mpba, submetidos à hidrólise em meio básico.

Síntese do Complexo K₂[Pd(opba)].2H₂O



Uma suspensão contendo 0,308 g (1,0 mmol) do pró-ligante Et₂H₂opba ((1,2-fenilenobis(oxamato) de etila) em 10,0 mL de água foi colocada sob agitação com 0,264 g (4,0 mmol, 85%) de hidróxido de potássio a uma temperatura de 50 °C por 30 minutos. Decorrido o tempo, resfria-se a solução até 40 °C e então adiciona-se, sob agitação, uma solução contendo 0,328 g (1,0 mmol) de K₂PdCl₄ em 4,0 mL de água. Essa solução é deixada sob agitação por 18 horas a 40 °C. O produto amarelo é filtrado, lavado com acetona e éter dietílico, e deixado para secar à pressão reduzida por 48 horas.

Massa molar de K₂[Pd(opba)].2H₂O: 468,78 g mol⁻¹

Rendimento: 71% (0,071 mmol, 450 mg)

Análise elementar - Encontrado (Calculado): %C 25,94 (25,62), %H 1,95 (1,72), %N 5,88 (5,98)

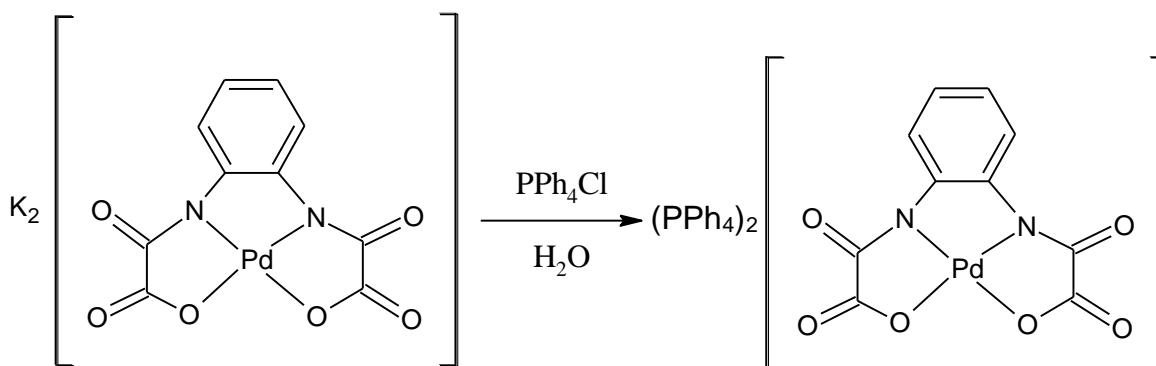
Faixa de decomposição: 188-190 °C

Solúvel em: água, etilenoglicol e dmsO. Levemente solúvel em DMF

IV(KBr, cm⁻¹): 1659 (ν_{C=O} amida), 1629 (ν_{C=O} ácido), 741 (δ_{anel} orto substituído)

RMN de ¹H (ppm): 7,96 (duplo duplete, 1H, C-H_{anel}), 6,87 (duplo duplete, 1H, C-H_{anel})

Síntese do Complexo (PPh₄)₂[Pd(opba)]



À uma solução contendo 0,264 g (0,5 mmol) de K₂[Pd(opba)].2H₂O dissolvidos em 40 mL de água foi adicionada uma solução aquosa (10 mL) contendo 0,410 g (1,0 mmol) de PPh₄Cl. Filtra-se o precipitado amarelo pálido, que então é dissolvido em etanol e é deixado para evaporar a temperatura ambiente, por um mês, até que se formem cristais amarelos. O produto é lavado com água e deixa-se para secar ao ambiente por 72 horas.

Massa molar de (PPh₄)₂[Pd(opba)]: 1033,35 g mol⁻¹

Rendimento: 65% (0,032 mmol, 330 mg)

Análise elementar - Encontrado (Calculado): %C 66,89 (67,41), %H 3,95 (4,29), %N 2,74 (2,71)

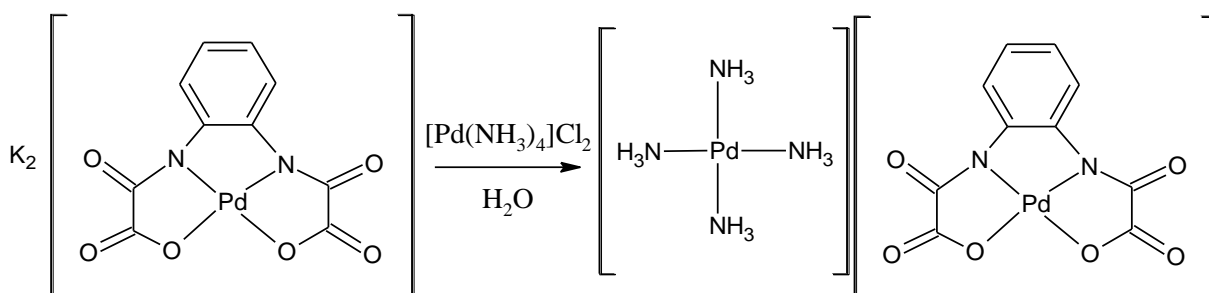
Faixa de decomposição: 226 °C

Solúvel em: etanol, dmsó

IV (KBr, cm^{-1}): 1655 (ν C=O amida), 1614_F (ν C=O carboxilato), 1572 (ν C=C anel aromático), 1387 (ν C—N), 1110 (ν P—C), 748 (δ C—H aromático *orto* substituído), 540 (ν Pd—N), 438 (ν Pd—O)

RMN de ^1H (ppm): 6,66 (duplo duplete, 1H, C-H_{anel opba}), 7,90 (multiplete, 21H, C-H_{anel (PPh₄)} + C-H_{anel (opba)})

Síntese do Complexo [Pd(NH₃)₄][Pd(opba)]



O complexo [Pd(NH₃)₄][Pd(opba)] foi preparado da forma como se segue. À uma solução contendo 50,0 mg (0,106 mmol) de K₂[Pd(opba)]·2H₂O em 7,5 mL de uma mistura 50% v/v de dmsó em água foi adicionada uma solução de [Pd(NH₃)₄]Cl₂[†], 0,200 mmol em 10,0 mL da mesma mistura de solventes, preparado *in situ*. Após duas horas forma-se um precipitado amarelo. Este composto é filtrado, lavado com etanol, acetona e éter dietílico, nesta ordem, e seco ao ar por 48 horas.

Massa molar de [Pd(NH₃)₄][Pd(opba)]: 529,11 g mol⁻¹

Rendimento: 94% (0,100 mmol, 52,98 mg)

Análise elementar - Encontrado (Calculado): %C 22,46 (22,70); %H 3,52 (3,05); %N 14,99 (15,88)

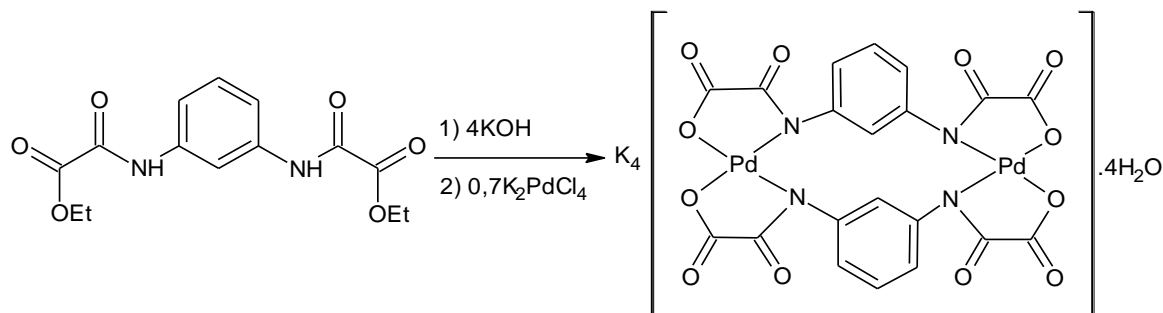
Solúvel em: Levemente solúvel em dmsó

IV (KBr, cm^{-1}): 3250 (ν N—H amônia), 3159 (ν N—H amônia), 1652 (ν C=O amida), 1624_F (ν C=O carboxilato), 1577 (ν C=C anel aromático), 1399 (ν C—N), 739 (δ C—H aromático *orto* substituído), 540 (ν Pd—N amida), 500 (ν Pd—N amônia), 447 (ν Pd—O)

RMN de ^1H : 3,04 (simpleto, 6H, NH_{amônia}), 6,70 (duplo duplete, 1H, C-H_{anel}), 8,08 (duplo duplete, 1H, C-H_{anel}).

[†] Nesta etapa este complexo é preparado *in situ*, podendo ser isolado conforme procedimento apresentado no Anexo I.

Síntese do Complexo $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$



Uma solução contendo 1,224 g (4,0 mmol) do ligante Et_2H_2mpba em 16,0 mL de água foi colocada sob agitação com 1,056 g (16,0 mmol, 85%) de hidróxido de potássio a uma temperatura de 50 °C por 30 minutos. Decorrido o tempo, resfria-se a solução até 40°C e então adiciona-se sob agitação uma solução aquosa (12,0 mL) contendo 0,916 g (2,8 mmol) de K_2PdCl_4 . Essa solução é deixada sob agitação por 120 h. Decorrido o tempo, a solução resultante é filtrada e reduz-se o volume a um quarto do volume original. O produto laranja é obtido pela precipitação da solução com metanol a frio. Lava-se o produto com metanol, acetona e éter dietílico. Esse produto é seco à pressão reduzida.

Massa molar de $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$: $937,56 \text{ g mol}^{-1}$

Rendimento: 69% (0,968 mmol, 1,208 g)

Análise elementar - Encontrado (Calculado): %C 25,44 (25,62), %H 1,95 (1,72), %N 5,88 (5,98)

Faixa de decomposição: 167-169 °C

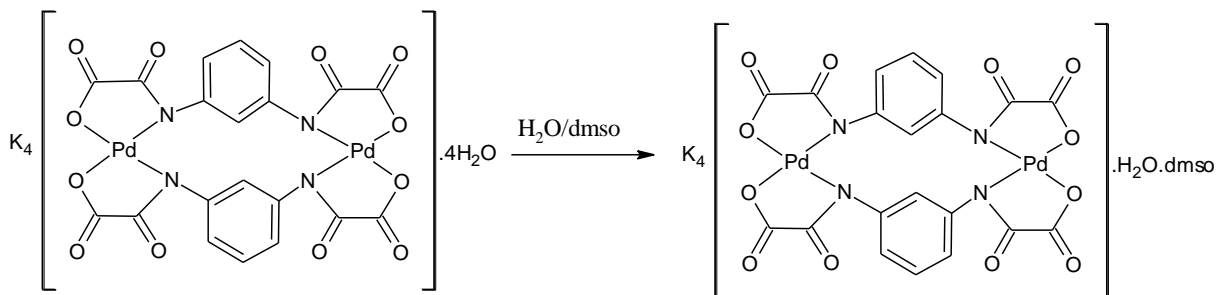
Solúvel em: água, etilenoglicol e dmsO

IV(cm^{-1}): 3424 (ν O—H), 1671 (ν C=O amida), 1646 (ν C=O ácido carboxílico), 1596 (ν C=C anel aromático), 1455 (ν CO₂ carboxilato), 1314 (ν C—N), 834 e 755 (δ C—H aromático *meta* substituído), 547 (ν Pd—N), 425 (ν Pd—O)

RMN de ¹H (ppm): 6,82 (triplete, 1H, C—H_{anel}), 6,64 (duplete, 1H, C—H_{anel}), 6,18 (simpleto, 1H, C—H_{anel})

RMN de ¹³C (ppm): 171 (C=O_{carboxilato}), 164 (C=O_{amida}), 141 (C_{aromático}), 131 (C_{aromático}), 125 (C_{aromático}), 124 (C_{aromático})

Síntese do Complexo $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot H_2O \cdot dmsO$



Para a síntese do composto $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot dmsO \cdot H_2O$, foi preparada uma solução contendo 0,240 g (0,250 mmol) de $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$ dissolvidos em 60 mL de uma mistura 50% v/v de dimetilsulfóxido e água. A solução resultante é deixada para evaporar à 40 °C, por cerca de uma semana, até que se formem cristais amarelos/alaranjados. O produto é lavado com éter dietílico e deixado secar ao ar por 48 horas.

Massa molar de $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot dmsO \cdot H_2O$: $961,67 \text{ g mol}^{-1}$

Rendimento: 65% (0,256 mmol, 246 mg)

Análise elementar - Encontrado (Calculado): %C 27,24 (27,30), %H 1,83 (1,68), %N 5,76 (5,83)

Solúvel em: água, dmsO

IV (Kbr, cm^{-1}): 3424 (ν O—H), 1681 (ν C=O amida), 1649 (ν C=O ácido carboxílico), 1609 (ν C=C anel aromático), 1477 (ν CO₂ carboxilato), 1309 (ν C—N), 1016 (ν S=O), 834 e 755 (δ C—H anel aromático *meta* substituído), 546 (ν Pd—N), 421 (ν Pd—O)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estes compostos foram caracterizados por análise elementar de CHN, espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica (curvas TG e DTA) e ressonância magnética nuclear de 1H . Quando possível também foram caracterizados por ressonância magnética de ^{13}C , difração de raios X de monocristais e policristais. Os compostos que foram utilizados em etapas posteriores para produção de magnetos moleculares foram caracterizados magneticamente através da balança de Faraday.

Análise dos Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos $K_2[Pd(opba)] \cdot 2H_2O$, $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$ e $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$ são mostrados na Figura 14, e

as principais bandas desse espectro, bem como a tentativa de atribuição das bandas é mostrada na Tabela 2.

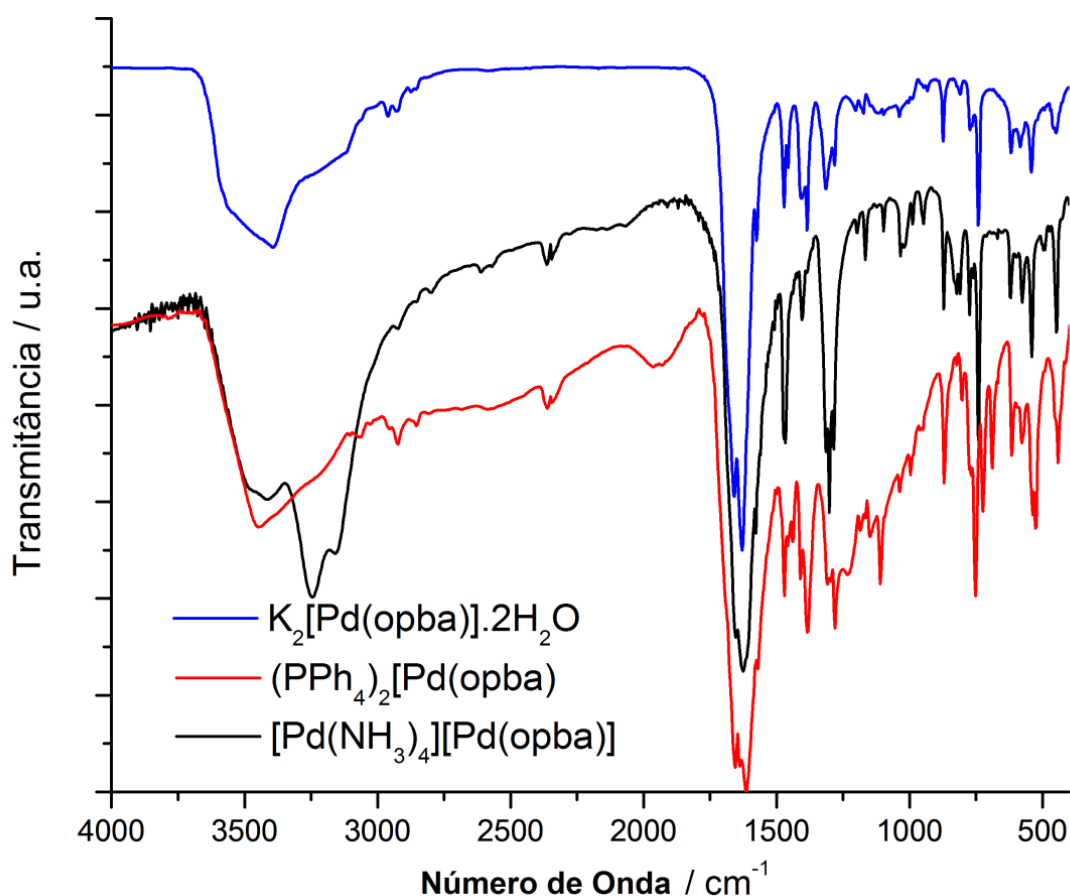


Figura 14 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos $K_2[Pd(opba)].2H_2O$, $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$ e $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$.

A partir do espectro do complexo $K_2[Pd(opba)].2H_2O$ percebe-se a presença do estiramento da ligação O–H, centrada em 3424 cm^{-1} referente à água de hidratação do composto. A banda presente em 1671 cm^{-1} se refere ao estiramento da carbonila de amida, que está deslocada com relação ao ligante livre (1758 cm^{-1})^[18] e também não se observa estiramento da ligação N–H, em torno de 3200 cm^{-1} , comprovando a desprotonação da amida e sugerindo que o nitrogênio está coordenado ao metal. Em 1645 cm^{-1} percebe-se o estiramento da carbonila do íon carboxilato e em 1445 cm^{-1} se refere ao estiramento simétrico das ligações do íon carboxilato, que sugere a hidrólise do pró-ligante. A banda em 1596 cm^{-1} é referente ao estiramento das ligações duplas C=C. Em 1314 cm^{-1} aparecem bandas que correspondem ao estiramento típico da ligação C–N, e em 773 e 741 cm^{-1} aparecem bandas referentes à deformação da ligação C–H característica de anel substituído nas posições 1 e 2 (*orto* substituído). Na região de baixa frequência são mostradas bandas

que se referem às vibrações das ligações metal-ligante. Em 540 cm^{-1} é observada uma banda referente ao estiramento da ligação Pd–N e em 447 cm^{-1} uma banda referente ao estiramento da ligação Pd–O.

Tabela 2 – Principais bandas dos espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$ e $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$ e tentativa de atribuição das mesmas^[19]

Principais bandas / cm^{-1}			Atribuição
$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$	
3395 _F	---	---	v O—H
---	---	3250 _F	v N—H amônia
---	---	3159 _F	v N—H amônia
1659 _F	1655 _F	1652 _F	v C=O amida
1629 _F	1614 _F	1624 _F	v C=O carboxilato
1596 _f	1572 _f	1577 _f	v C=C
1456 _f	1470 _f	1462 _f	v O—C=O
1314 _m	1387 _m	1399 _m	v C—N
---	---	1295 _F	δ N—H amônia
---	1110 _m	---	v P—C
741 _f	748 _f	739 _m	δ C—H aromático <i>orto</i> substituído
---	725 _f	---	δ P—C
542 _f	540 _f	540 _f	v Pd—N amida
---	---	500 _f	v Pd—N amônia
447 _f	438 _f	447 _f	v Pd—O

F = forte, m = média, f = fraca

Os espectros dos complexos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$ e $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$ contém todas as bandas presentes no complexo $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{H}_2\text{O}$, com ligeiras modificações devido das interações distintas envolvendo o ânion $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ e os diferentes cátions. No espectro do complexo $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$ observa-se estiramentos característicos do cátion PPh_4^+ em 1110 e 725 cm^{-1} , referentes ao estiramento e deformação da ligação P–C. Já no espectro do complexo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$ são observadas bandas largas em 3250 e 3159 cm^{-1} . Tais bandas se referem possivelmente as ligações N–H das moléculas de amônia envolvidas em ligações de hidrogênio. Também são observadas as deformações angulares das ligações

N-H em 1295 cm^{-1} e bandas referentes ao estiramento da ligação Pd-N em torno de 500 cm^{-1} .

Os espectros na região do IV para os complexos metálicos $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{mpba})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot \text{dmsO}$ são apresentados na Figura 15, enquanto na Tabela 3 são mostradas as respectivas tentativas de atribuição.

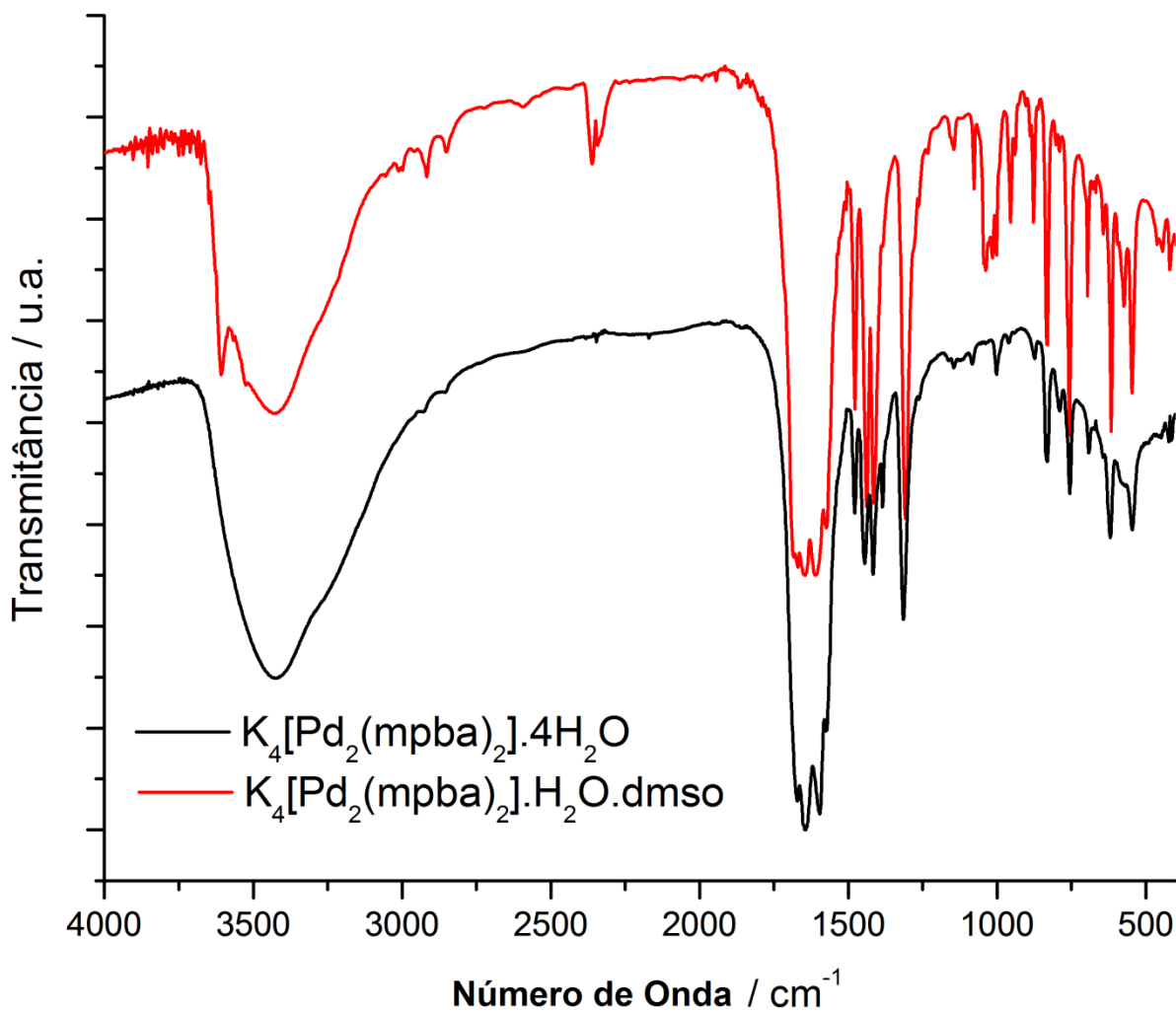


Figura 15 – Espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot \text{dmsO}$.

Tabela 3 – Principais bandas do espectro na região do infravermelho para os complexos $K_2[Pd(mpba)].4H_2O$ e $K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$ com suas respectivas tentativas de atribuição

Principais bandas / cm^{-1}		Atribuição
$K_4[Pd_2(mpba)_2].4H_2O$	$K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$	
3424 _F	3424 _F	v O—H
1671 _F	1681 _F	v C=O amida
1645 _F	1649 _F	v C=O ácido carboxílico
1596 _f	1609 _f	v C=C
1445 _f	1477 _f	v O—C=O
1314 _m	1309 _m	v C—N
---	1016 _m	v S=O
834 _f e 755 _f	834 _m e 755 _m	δ C—H aromático <i>meta</i> substituído
547 _f	546 _f	v Pd—N
425 _f	421 _f	v Pd—O

F = forte, m = média, f = fraca

A partir dos espectros percebe-se, para ambos os complexos, a presença do estiramento da ligação O-H, centrada em 3424 cm^{-1} que é devido às moléculas de água de hidratação. Analisando o espectro de $K_2[Pd(mpba)].4H_2O$ verifica-se uma banda presente em 1671 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila para uma amida secundária, mas não se observa estiramento da ligação N-H, em torno de 3200 cm^{-1} , comprovando a desprotonação da amida e sugerindo que o nitrogênio está coordenado ao íon metálico. Em 1645 cm^{-1} percebe-se o estiramento do grupo C=O possivelmente do íon carboxilato e em 1445 cm^{-1} se refere ao estiramento simétrico das ligações do grupo carboxilato, que comprova a hidrólise do dietiléster Et_2H_2mpba e sugere a coordenação deste grupo ao íon metálico. A banda em 1596 cm^{-1} é referente ao estiramento das ligações duplas C=C. Em 1314 cm^{-1} é mostrado o estiramento típico da ligação C-N, e em 779 e 755 cm^{-1} a deformação da ligação C-H característica de anel substituído nas posições 1 e 3 (*meta* substituído). Os espectros de $K_2[Pd(mpba)].4H_2O$ e $K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$, são bastante semelhantes, diferindo-se basicamente na presença de estiramentos em 1016 cm^{-1} para $K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$, que são característicos da vibração S-O de moléculas de dmsO.

Interpretação das Análises Térmicas

Todos os complexos deste capítulo foram analisados em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As curvas são mostradas no Anexo III.

Composto $K_2[Pd(opba)].2H_2O$

A análise térmica para o composto $K_2[Pd(opba)].2H_2O$ mostra uma perda de massa de 8,0% até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, acompanhado de eventos endotérmicos, que se referem a perda de duas moléculas de água (calculado = 7,7%). A partir de $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ observam-se várias perdas de massa atribuídas a termodecomposição do composto. De acordo com a curva DTA, o pico em $355\text{ }^{\circ}\text{C}$ sugere que a termodecomposição do composto é um processo endotérmico, o que indica que o complexo é bastante estável, uma vez que os produtos da decomposição são mais energéticos que o complexo de partida.

Em $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ não houve a completa decomposição do complexo, porém a massa neste ponto é de 42,8%. Este resíduo pode ser associado como uma mistura de paládio metálico e óxido de potássio ($K_2O + Pd$; calculado 42,7%).

Composto $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$

Já o complexo $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$ é termicamente estável até a temperatura de $226\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nessa temperatura ocorre uma primeira decomposição do composto com perda de massa igual a 7,2% da massa inicial de forma endotérmica. Tal perda refere-se à decomposição do íon PPh_4^+ , que pode estar relacionada com a eliminação de um anel aromático (calculado = 7,5%). A partir de $241\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorrem sucessivas perdas de massa levando a um resíduo igual a zero, a partir de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tais perdas sugerem a formação de adutos ou complexos metálicos voláteis a base de paládio e compostos fosforados.

Composto $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$

A análise térmica para o composto $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$ mostrou que o mesmo é termicamente instável. Até $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, o composto perde um total de 12,7% de sua massa, atribuído a perda das quatro moléculas de amônia (calculado = 12,8%). Este evento ocorre em três etapas, sendo discriminadas ao analisar a curva de primeira derivada da TG. Estes eventos ocorrem com a perda de 5,8%, 4,4% e 2,4% (1,7, 1,3 e 1,0 moléculas de amônia, respectivamente). Entre 95 e $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ o resíduo é termicamente estável, e a partir de $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre a termodecomposição do ligante orgânico. Em $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ o resíduo final também é

termicamente estável e tem massa igual a 37,0% da massa inicial, que pode conter paládio metálico (calculado = 40,2%).

Composto $K_2[Pd_2(mpba)_2].4H_2O$

A análise térmica para $K_4[Pd_2(mpba)_2].4H_2O$ revela uma perda de massa entre 25 e 190 °C referente a 7,4% da massa total, que pode ser associada à perda de quatro moléculas de água de hidratação, uma vez que o evento é endotérmico (calculado = 7,7%).

A partir de 230 °C o composto passa por diversos eventos de perda de massa, que podem ser relacionados com a termodecomposição do complexo. Essas perdas são processos altamente exotérmicos, de acordo com os valores positivos na DTA em 305 e 351 °C, comparados com a evaporação das moléculas de água de hidratação.

Em 600 °C o resíduo ainda não é termicamente estável, já que um platô não é observado. O teor de massa do resíduo é igual a 54,4%.

Composto $K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$

A curva TG do composto $K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$ mostra uma perda inicial de 2,20% da massa total, entre 80 e 150 °C. Esta perda de massa pode ser relacionada com a evaporação de uma molécula de água (calculado = 1,89%). O composto resultante é termicamente estável até 302 °C, onde se iniciam sucessivas perdas de massa, relacionadas com a evaporação de uma molécula de dimetilsulfóxido de cristalização e também com a termodecomposição da parte orgânica do complexo.

Até 700 °C o resíduo não é termicamente estável, não apresentando um platô até então e nesta temperatura o resíduo é de 49,5% da massa total do complexo.

Interpretação dos Espectros de RMN

Composto $K_2[Pd(opba)].2H_2O$

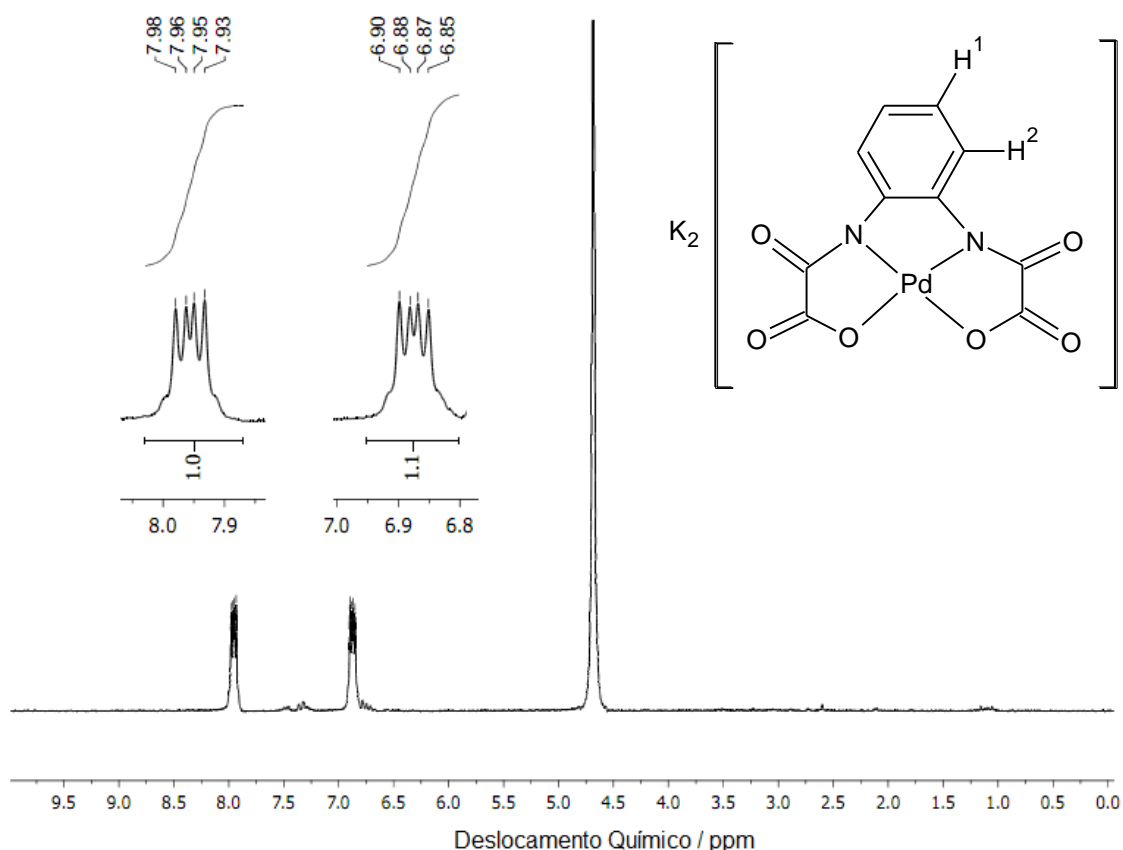


Figura 16 – Espectro de RMN de 1H do complexo $K_2[Pd(opba)].2H_2O$, em óxido de deutério.

Tabela 4 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de 1H do complexo $K_2[Pd(opba)].2H_2O$ e suas atribuições

Sinal / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Atribuição
6,88	Duplo duplete	6,0 / 6,0	H–Ph (H^1)
7,95	Duplo duplete	6,0 / 6,0	H–Ph (H^2)

O espectro de 1H de $K_2[Pd(opba)].2H_2O$ mostra dois sinais entre 6,8 e 8,2 ppm, referentes aos hidrogênios aromáticos do ânion $[Pd(opba)]^{2-}$. Ambos os sinais são duplo-dupletos, que confirma o acoplamento de cada hidrogênio a outros dois hidrogênios do anel aromático. O hidrogênio H^1 , de acordo com a Tabela 4, acopla com H^2 e com o outro hidrogênio H^1 da molécula. Já H^2 tem acoplamento com H^1 e com o segundo H^1 do anel aromático (acoplamento 1-3). A análise da integração também indica que os sinais se tratam dos hidrogênios aromáticos desse ânion, pois revela uma relação de um para um, que é

esperado para um anel aromático substituído nas posições 1, 2 por grupos iguais. O sinal em 4,70 ppm refere-se ao sinal residual de água presente em óxido de deutério^[20].

Composto (PPh₄)₂[Pd(opba)]

Tabela 5 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de ¹H do complexo (PPh₄)₂[Pd(opba)] e suas atribuições

Sinal / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Atribuição
6,66	Duplo duplete	4,0 / 2,0	H-Ph (H ¹)
7,90	Multiplete	---	H-Ph (H ² , H ³ , H ⁴ , H ⁵)

No espectro de RMN de ¹H para o composto (PPh₄)₂[Pd(opba)] (Figura 17, Tabela 5), são mostrados diversos sinais na região de hidrogênios aromáticos. Centrado em 6,66 ppm há um sinal referente a um hidrogênio do ligante opba, semelhante ao espectro de RMN de ¹H para o composto K₂[Pd(opba)].2H₂O. Na região de 7,5 a 8,3 ppm se encontram todos os hidrogênios referentes ao cátion PPh₄⁺ e um dos hidrogênios do ligante opba. Para ajudar a discriminar os sinais do multiplete, foi feito um espectro de COSY[‡] que revelou uma correlação entre o sinal centrado em 6,66 ppm e o sinal centrado em 8,09 ppm, sugerindo que este sinal do multiplete se refere ao segundo hidrogênio do ligante opba. A integração dos sinais confirma a proposta apresentada. A relação é de 1 hidrogênio do ligante opba para 21 hidrogênios do multiplete referentes aos hidrogênios do cátion tetrafenilfosfônio, e mais um hidrogênio do ligante opba. Os demais sinais observados são referentes a água presente no solvente deuterado, sinal residual de dmsO (3,36 e 2,50 ppm)^[20] e ao TMS (em 0,00 ppm), utilizado como referência.

[‡] Espectro também apresentado no anexo II.

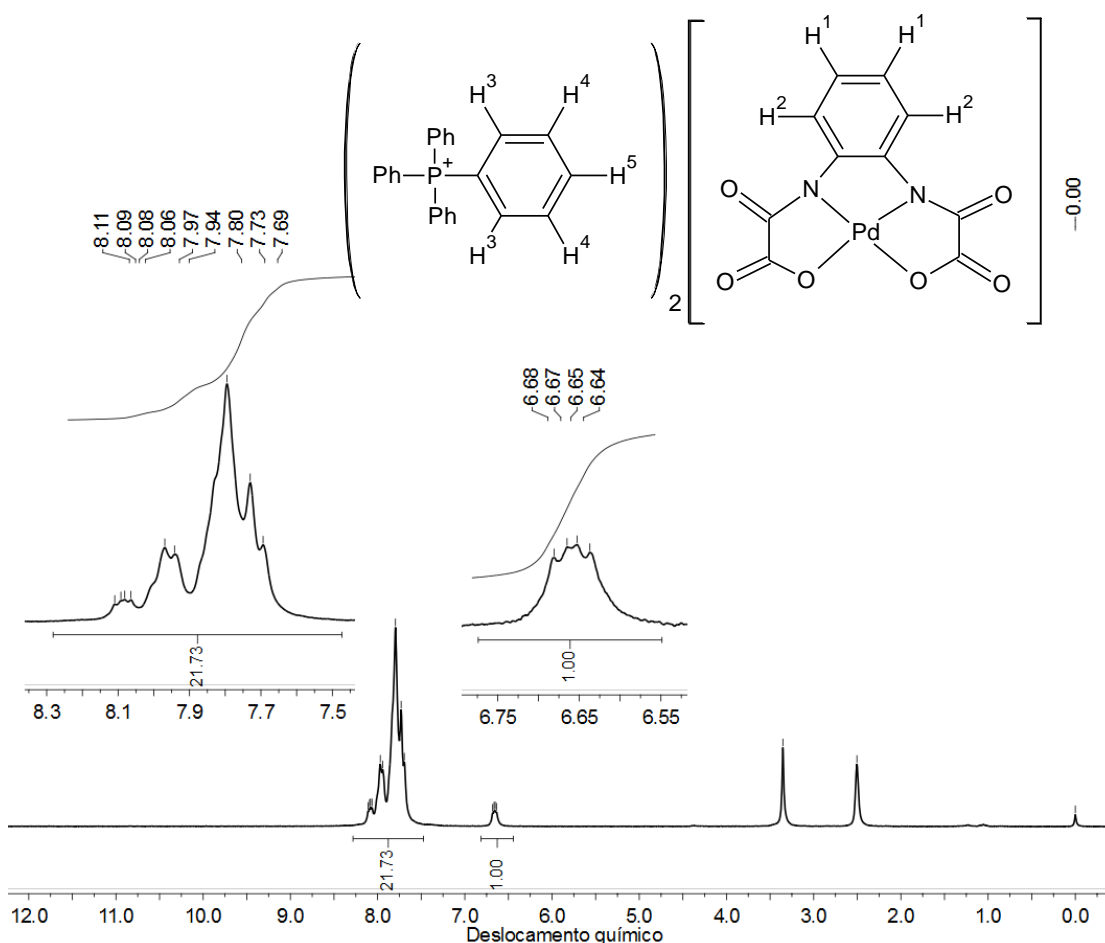


Figura 17 – Espectro de RMN de ¹H para o complexo (PPh₄)₂[Pd(opba)], em dmsd₆.

Composto [Pd(NH₃)₄][Pd(opba)]

Tabela 6 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de RMN de ¹H do complexo [Pd(NH₃)₄][Pd(opba)] e suas atribuições

Sinal / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Atribuição
6,70	Duplo duplete	4,0 / 6,0	H-Ph (H ²)
8,09	Duplo duplete	6,0 / 6,0	H-Ph (H ¹)
3,02	Simpleto	---	H-N (H ³)

De modo semelhante ao espectro do complexo K₂[Pd(opba)].2H₂O, no espectro de [Pd(NH₃)₄][Pd(opba)] (Figura 18) são observados dois sinais de multiplicidade duplo-duplete centrados em 6,70 e 8,09 ppm, ambos de integração igual a um, referentes aos hidrogênios aromáticos H¹ e H². O sinal largo em 3,02 ppm se refere aos hidrogênios da amônias coordenadas. Foram observados sinais referentes a água presente no solvente deuterado e

sinal residual de dmsó (3,36 e 2,50 ppm), éter etílico utilizado na lavagem do complexo (1,22 ppm)^[20] e TMS (em 0,01 ppm).

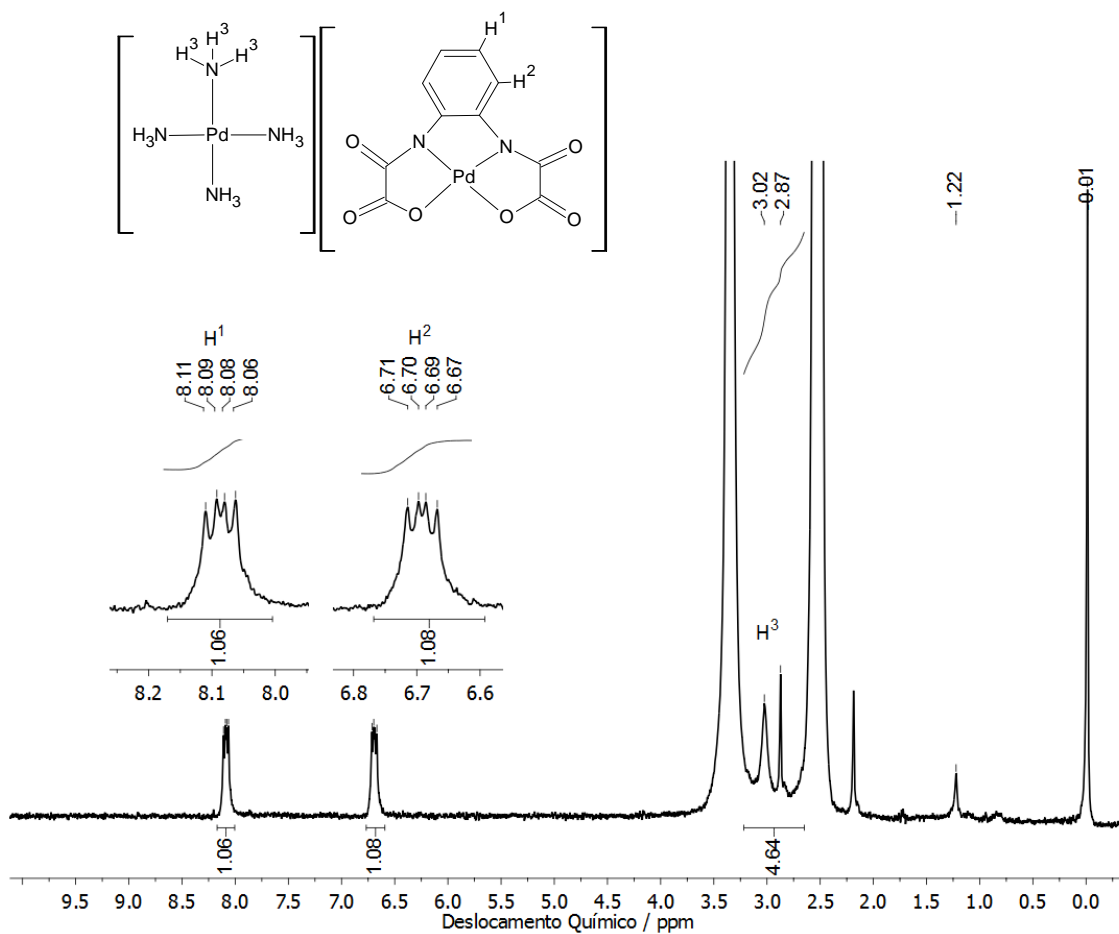


Figura 18 – Espectro de RMN de ¹H para o complexo [Pd(NH₃)₄][Pd(opba)], em dmsó-d₆.

Composto $K_2[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$

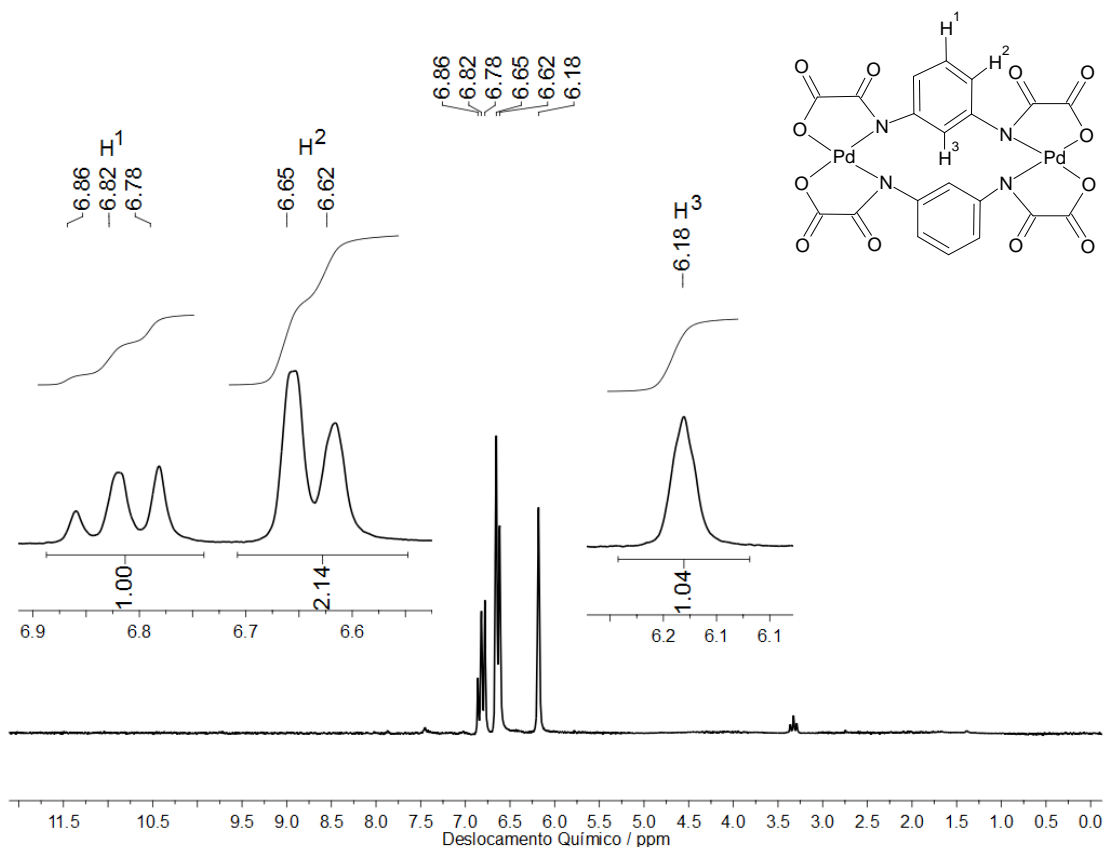


Figura 19 – Espectro de RMN de 1H do complexo $K_2[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$, com sinal de água suprimido, em óxido de deutério.

Tabela 7 – Cálculo do valor das constantes de acoplamento observadas no espectro de 1H do complexo $K_2[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$ e suas atribuições

Sinal / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Atribuição
6,18	Simpleto	---	H-Ph (H^3)
6,63	Dupleto	6,0	H-Ph (H^2)
6,82	Tripleto	8,0	H-Ph (H^1)

No espectro de 1H (Figura 19) de $K_2[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$ é possível notar três sinais entre 6,10 e 6,95 ppm referentes aos hidrogênios aromáticos do ânion $[Pd_2(mpba)_2]^{2-}$. Esses sinais apresentam multiplicidade singleto, duplete e tripleto, referentes aos hidrogênios H^3 , H^2 e H^1 , respectivamente, de acordo com o esquema mostrado na Figura 19. Essa correlação também é comprovada pela integração dos sinais que revela proporção entre os sinais de 1:2:1, que está de acordo com os sinais aromáticos de um anel aromático substituído nas posições 1 e 3. O sinal em 6,18 ppm apresenta um formato alargado que indica um possível desdobramento, porém a 200 MHz não há resolução suficiente para se observar os acoplamentos a longa distância.

O espectro de ^{13}C , juntamente com sua análise, é mostrado no Anexo II.

Estudo Magnético

Os complexos $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2].4\text{H}_2\text{O}$ foi submetido aos experimentos de suscetibilidade magnética através de uma balança de Faraday a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Os valores de suscetibilidade diamagnética foram calculados utilizando-se as tabelas de Pascal^[21]. A suscetibilidade total, diamagnética e paramagnética calculadas são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8 – Suscetibilidade Total, Diamagnética e Paramagnética para os complexos $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2].4\text{H}_2\text{O}$

Suscetibilidade	$\chi / 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$	
	$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2].4\text{H}_2\text{O}$
Total	-27,2	- 308,6
Diamagnética	-216,3	- 432,6
Paramagnética	189,1	124,3

O valor calculado das suscetibilidades paramagnéticas foram iguais a $189,1 \times 10^{-6}$ e $124,3 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$, para $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2].4\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Estes valores são muito pequenos e sugerem que são compostos diamagnéticos. Assim, é possível inferir que o paládio nestes compostos tem geometria quadrática plana, pois confere a ele *spin* nulo. O pequeno valor de paramagnetismo pode ser associado à impureza adquirida no processo de manipulação da amostra (espátula de aço) e à correção feita através das tabelas de Pascal que são valores aproximados.

Análise Estrutural dos Complexos

Foram obtidos monocristais adequados para os experimentos de difração de raios X dos compostos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$ e $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$, que tiveram suas estruturas elucidadas. Infelizmente o mesmo não foi possível para o composto $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{H}_2\text{O}$, devido a dificuldade em se obter cristais adequados. Alguns dados referentes aos experimentos para os compostos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$ e $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$ são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Principais dados cristalográficos dos complexos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$ e $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$

Composto	$(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]^\S$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]^{**}$
Comprimento de onda / Å	0,71073	1,54180
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrômbico
Grupo de Espaço	$P2_1$	$Cmcm$
a / Å	10,40180(16)	10,904(2)
b / Å	17,0424(2)	20,080(4)
c / Å	13,4033(2)	7,1378(14)
β / °	96,8942(15)	90
V / Å ³	2358,85(6)	1562,8(5)
Z	4	4
T / K	270(2)	293(2)

A estrutura cristalina do composto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$, obtido através de experimentos de difração de raios X, é mostrada na Figura 20. No ânion $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$, o átomo de paládio apresenta número de coordenação igual a quatro, com geometria quadrática plana distorcida. Esse átomo de paládio está coordenado a dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio em posição *cis*, de forma tetradentada pelos grupos oxamato do ligante *opba*. O átomo de paládio está a uma distância de 1,923(3), 1,933(3), 2,051(3) e 2,058(3) Å dos átomos N1, N2, O3 e O4, respectivamente. Os ângulos formados neste sistema são 84,95(3) (N1–Pd1–N2), 82,75(12) (N1–Pd1–O4), 82,83(13) (N2–Pd1–O3), e 109,49(13)° (O3–Pd1–O4), desviando dos ângulos esperados para um quadrado perfeito, onde todos são iguais a 90°.

Cada ânion $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ é circundado por oito cátions PPh_4^+ . Estes íons interagem através de interações do tipo dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, principalmente entre os hidrogênios aromáticos e os oxigênios carbonílicos. Os átomos de paládio, e consequentemente cada complexo, são separados por uma distância de 11,136(2) Å.

[§] Demais dados cristalográficos no anexo IV. Arquivo completo contendo dados cristalográficos pode ser encontrado no banco de dados CCDC (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>), código CCDC-892812.

^{**} Demais dados cristalográficos no anexo V.

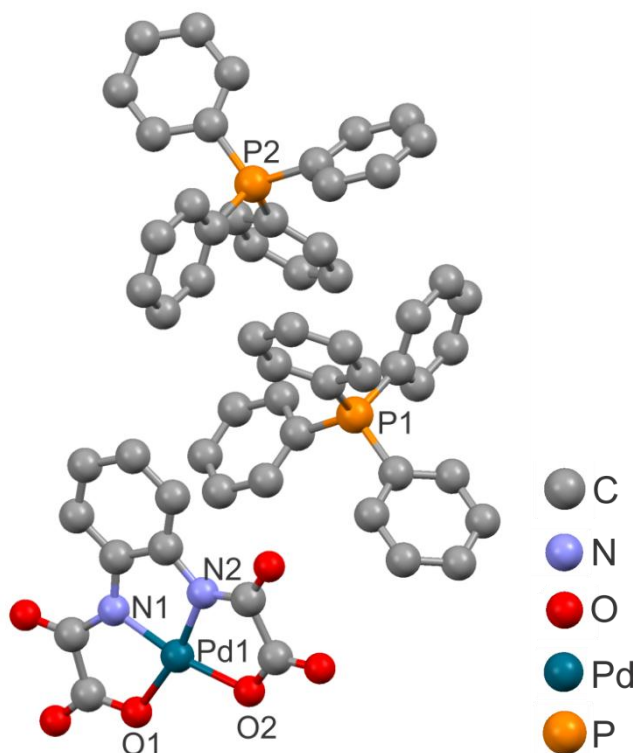


Figura 20 – Representação da estrutura cristalina do composto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

O empacotamento de complexo metálico $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$ mostra uma estrutura supramolecular envolvendo os íon PPh_4^+ (Figura 21). Estes se empacotam em forma ziguezague tendo seis outros cátions PPh_4^+ interagido em ligações de hidrogênio denominadas *edge-to-face*, onde um hidrogênio interage com o sistema π e a ligação C–H aponta diretamente para o centro do anel aromático. Como esta interação envolve seis anéis aromáticos, esta estrutura supramolecular é atualmente denominada SPE (*sextuple phenyl embrace*) e o fato dos cátions formarem uma estrutura em ziguezague confere a ela o nome de ZZISPE (*zig-zag infinite sextuple phenyl embrace*)^[22]. A distância entre os átomos de fósforo, e conseqüentemente a distância entre os cátions, envolvidos na estrutura ZZISPE é de 6,444(12) Å, e o ângulo do ziguezague é de 107,65°.

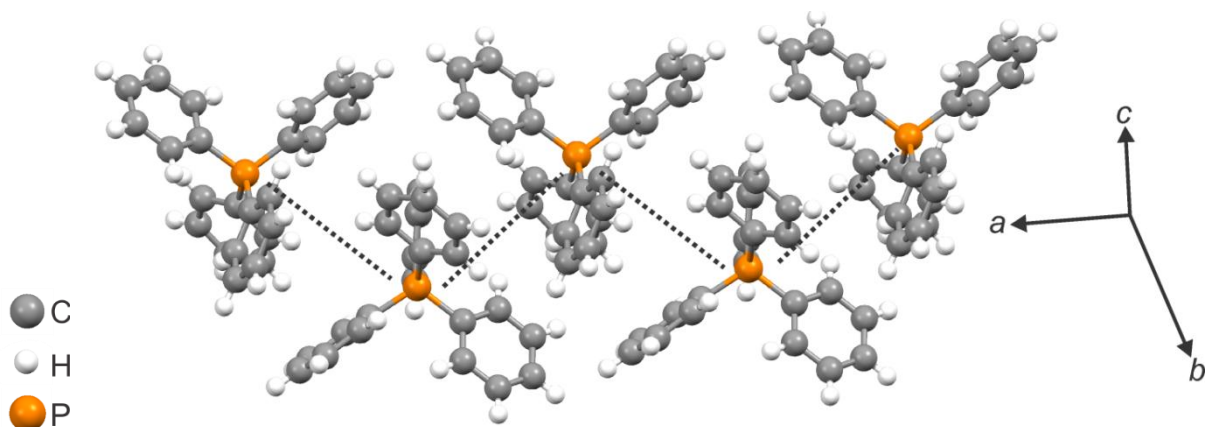


Figura 21 – Empacotamento de parte da cadeia do tipo ZZISPE presente no complexo $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]$. As linhas pontilhadas representam o ziguezague formado pelos átomos de fósforo.

O complexo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$ cristaliza no sistema ortorrômbico e a estrutura é constituída de um ânion $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ e um cátion $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Cada cátion $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ é circundado de sete unidades $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ e mais uma unidade de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Em cada complexo, o átomo de paládio está em geometria quadrática plana e ambos os complexos, catiônico e aniônico, são totalmente planos. A estrutura do composto é mostrada na Figura 22. No complexo metálico $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, o paládio está coordenado a quatro moléculas de amônia, cujas distâncias Pd–N é de 2,023(9) (Pd1–N2) e 2,038(11) Å (Pd1–N3), com ângulos diferentes de 90°, sendo eles 86,2(6)° (N3–Pd1–N3)^{††}, 92,5(4)° (N2–Pd1–N2)ⁱ e 88,7(6)° (N3–Pd1–N2), formando um complexo com geometria quadrática plana distorcida. O plano deste complexo está à 90° do plano do complexo aniônico $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ (Figura 23). Nesse ânion o átomo de paládio também está em geometria quadrática plana distorcida, coordenado a dois nitrogênios e dois oxigênios provenientes do ligante opba, em posição *cis*. O átomo de paládio está uma distância de 1,939(10) Å do átomo de nitrogênio e a uma distância de 2,043(8) Å do átomo de oxigênio, com os ângulos sendo 84,7(6)° (N1–Pd2–N1)ⁱ, 83,5(4)° (O1–Pd2–N1) e 108,4(4)° (O1–Pd2–O1)ⁱ. [código de simetria (i) = x, y, -z+1/2]

^{††} Código de simetria (i) = x, y, -z+1/2

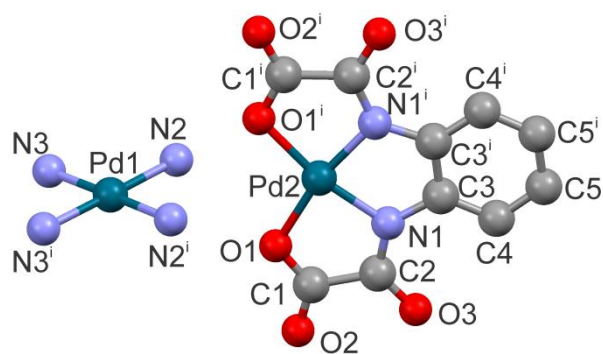


Figura 22 – Representação da estrutura cristalina do composto $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria: (i) x, y, -z+1/2.

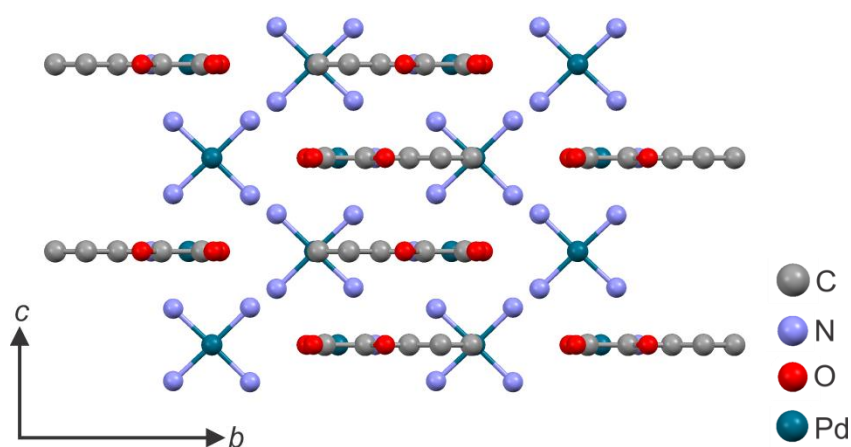


Figura 23 – Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$ ao longo do eixo cristalográfico a.

A estrutura tridimensional é mantida por interações fortes entre espécies catiônicas e aniônicas. Os complexos $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ empacotam-se ao longo do eixo cristalográfico c, Figura 24. Este tipo de interação é inesperada, pois o mais plausível é que cada íon interaja com o seu contra íon tendo as distâncias entre os íons de mesma carga maximizada. Porém este complexo apresenta uma interação entre o átomo de paládio(II) e os orbitais π dos anéis aromáticos imediatamente acima e abaixo ao longo do eixo z do átomo de paládio a uma distância $\text{Pd}^{2+}-\pi$ de 3,5689(7) Å. Os cátions $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ não possuem nenhum átomo ao longo do eixo z do átomo de paládio a uma distância que possa ser considerada pelo menos uma interação. Este empacotamento é mostrado na Figura 24.

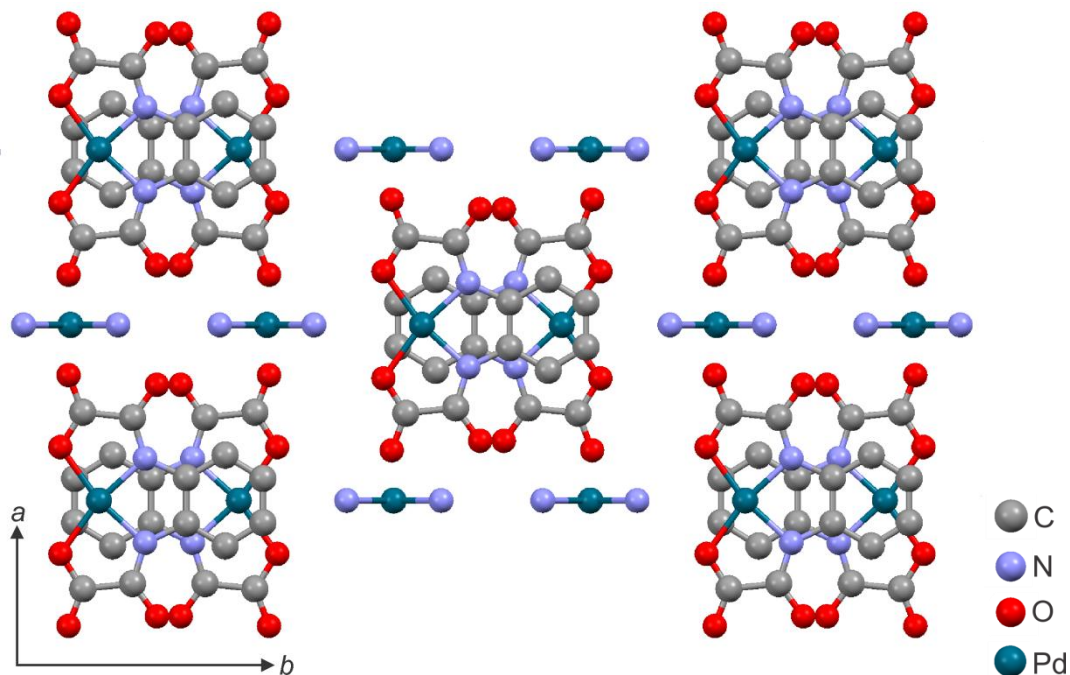


Figura 24 – Empacotamento do complexo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$ ao longo do eixo cristalográfico c . Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.

A segunda forma de interação existente na estrutura cristalina de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$ são as ligações de hidrogênio entre as moléculas de amônia coordenadas e os diversos oxigênios do complexo $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$. Estas moléculas de amônia apresentam desordem, pois a forma como os complexos se empacotam permite igual possibilidade de formarem ligações de hidrogênio com os íons $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ que estão em todas as direções do complexo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. As ligações de hidrogênio presentes neste composto variam entre 2,13 até 2,63 Å, conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Geometria das ligações de hidrogênio presentes no composto [Pd(NH₃)₄][Pd(opba)]

<i>D—H...A</i>	Distância / Å			Ângulo / °
	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N2—H2B...O1	0,89	2,20	3,075 (12)	167
N2—H2C...O1 ⁱⁱⁱ	0,89	2,61	3,075 (12)	114
N2—H2A...O2 ^{iv}	0,89	2,61	2,997 (11)	108
N3—H3B...O3 ^{iv}	0,89	2,63	3,112 (11)	115
N3—H3C...O3 ^v	0,89	2,16	3,028 (11)	164
N3—H3A...O3 ^{vi}	0,89	2,40	3,028 (11)	128
N3—H3A...O3 ^{vii}	0,89	2,51	3,112 (11)	125
N3—H3B...O2 ^{vii}	0,89	2,58	3,094 (10)	117

D = átomo doador de hidrogênio e A = átomo aceitador de hidrogênio. Códigos de simetria: (iii) $-x+1, y, z$; (iv) $x+1/2, -y+1/2, -z$; (v) $x+1/2, y+1/2, z$; (vi) $-x+1/2, y+1/2, z$; (vii) $-x+1/2, -y+1/2, -z$.

A geometria quadrática plana apresentada na estrutura do ânion [Pd(opba)]²⁻, em ambas as estruturas, mostra um átomo de paládio com *spin* igual a zero, uma vez que átomos de configuração de valência d⁸ em geometria quadrática plana são diamagnéticos. Portanto, as estruturas dos complexos (PPh₄)₂[Pd(opba)] e [Pd(NH₃)₄][Pd(opba)] corroboram, juntamente com valor desprezível de paramagnetismo do complexo K₂[Pd(opba)].2H₂O, que todos os compostos apresentam o mesmo ânion [Pd(opba)]²⁻.

Para analisar a estrutura dos demais cristais não submetidos aos experimentos de difração de raios X de monocristal, realizou-se a difração de raios X de policristais. O padrão obtido experimentalmente é comparado com o padrão calculado a partir da estrutura cristalina elucidada, como na Figura 25.

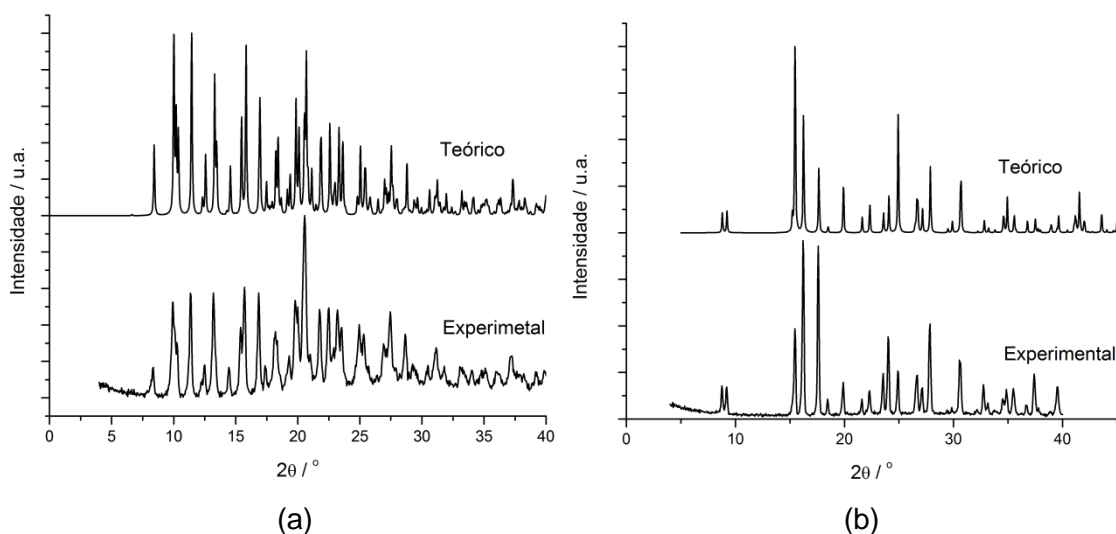


Figura 25 – Comparação do padrão de difração de amostra policristalina (a) do composto $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$ e (b) do complexo $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$, utilizando o programa Mercury[®] para geração do padrão de difração teórico.

O padrão de difração de policristais mostra que o conjunto de policristais de cada composto apresenta grande cristalinidade e a comparação com o padrão calculado tem grande coincidência. Isso comprova que os cristais obtidos são isoestruturais.

Não foi possível obter monocristais do composto $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$ para experimentos de difração de raios-X de monocristal, porém foram obtidos monocristais adequados para tais experimentos do complexo $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot H_2O \cdot dmsO$, que teve sua estrutura elucidada.

Tabela 11 – Principais dados cristalográficos do complexo $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot H_2O \cdot dmsO$ ^{‡‡}

Composto	$K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot H_2O \cdot dmsO$
Comprimento de onda / Å	1,5418
Sistema Cristalino	Ortorrômico
Grupo de Espaço	Pnma
<i>a</i> / Å	22,5630(4)
<i>b</i> / Å	12,8816(2)
<i>c</i> / Å	10,2578(2)
<i>V</i> / Å ³	2981,40(9)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> / K	150(2)

^{‡‡} Demais dados cristalográficos no anexo VI.

A estrutura do composto $K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$ (Figura 26) confirma a formação de um complexo dinuclear entre o ligante mpba e o íon paládio(II), ou seja, o composto apresenta dois átomos de paládio e dois ligantes mpba. Essa estrutura dinuclear é favorecida pelo impedimento e geometria do ligante gerado pelos ligantes em posição 1,3 do anel aromático. Tal geometria inibe a formação de complexos análogos ao do complexo $[Pd(opba)]^{2-}$, em que coordena-se um ligante em um único metal de forma tetradentada. Um segundo fator que favorece a coordenação na forma de um composto dinuclear é a possibilidade de formação de interações do tipo *pi-stacking* entre os anéis aromáticos de dois ligantes do mesmo complexo. A distância média entre os anéis aromáticos com interação *pi-stacking* é de 3,330 Å, pois os anéis aromáticos tem seus planos desviados de 12,33° (Figura 27a). Nesta conformação, o ângulo formado pelos planos de coordenação ao paládio é de 105,5° (Figura 27b), e os átomos de paládio estão distantes de 6,824(2) Å.

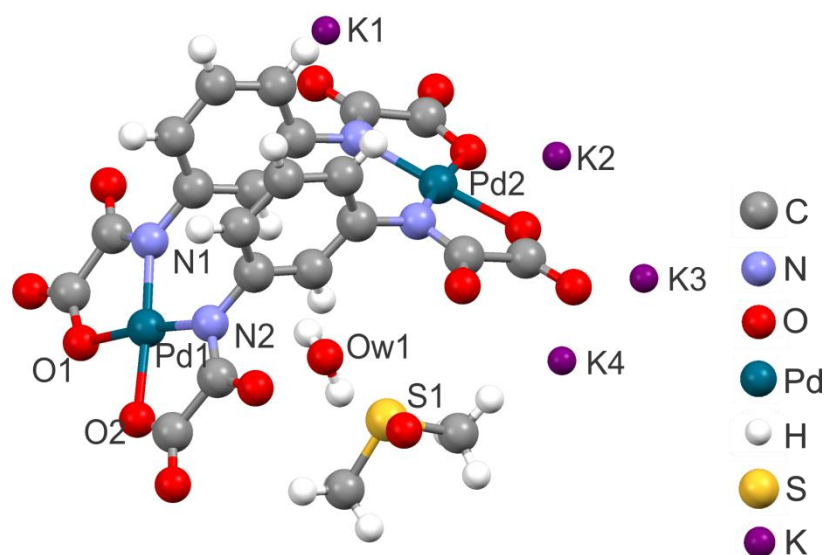


Figura 26 – Representação da estrutura do composto $K_4[Pd_2(mpba)_2].dmsO.H_2O$. Ligações envolvendo os átomos de potássio foram omitidas para melhor visualização.

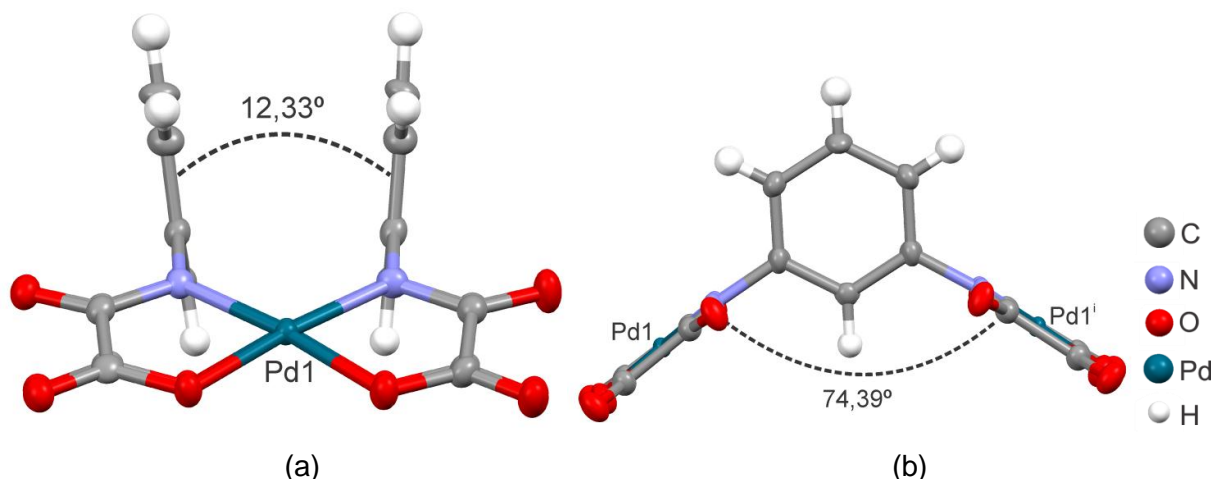


Figura 27 – Perspectivas de vista do complexo $[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2]^{2-}$ no composto $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2]\cdot\text{dms}\cdot\text{H}_2\text{O}$ enfatizando os ângulos (a) entre os anéis aromáticos e (b) os planos de coordenação aos átomos de paládio.

Nesse composto, o átomo de paládio apresenta geometria quadrática plana distorcida. O íon Pd^{2+} está coordenado a dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio, sendo cada par nitrogênio-oxigênio pertencente a um ligante mpba distinto. As distâncias metal-ligante neste complexo são 1,998(3) (Pd1–N1), 2,002(3) (Pd1–N2), 2,024(2) (Pd1–O1) e 2,028(2) Å (Pd1–O2). Os ângulos entre o metal e os ligantes são 104,51(11) (N1–Pd1–N2), 81,87(10) (N1–Pd1–O1), 81,57(10) (N2–Pd1–O2) e 92,03(9)° (O1–Pd1–O2), que desviam dos ângulos retos esperados para um quadrado perfeito.

O composto $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2]\cdot\text{dms}\cdot\text{H}_2\text{O}$ tem sua estrutura tridimensional mantida por coordenação dos sítios livres do complexo $[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$ aos átomos de potássio. Cada átomo de potássio tem número de coordenação sete, coordenados aos diversos átomos de oxigênio presente na estrutura. As moléculas de solvente, uma molécula de dimetilsulfóxido e uma molécula de água, também ajudam no empacotamento. Elas ocupam espaços vazios que não poderiam ser ocupados pelos átomos de potássio. Cada molécula está coordenada a dois átomos de potássio, pelo menos, garantindo a rede tridimensional que os átomos de metais alcalinos fornecem ao cristalizarem. Visualizando o empacotamento ao longo do eixo *b*, percebe-se a formação de uma estrutura em ziguezague (Figura 28) envolvendo os átomos de potássio.

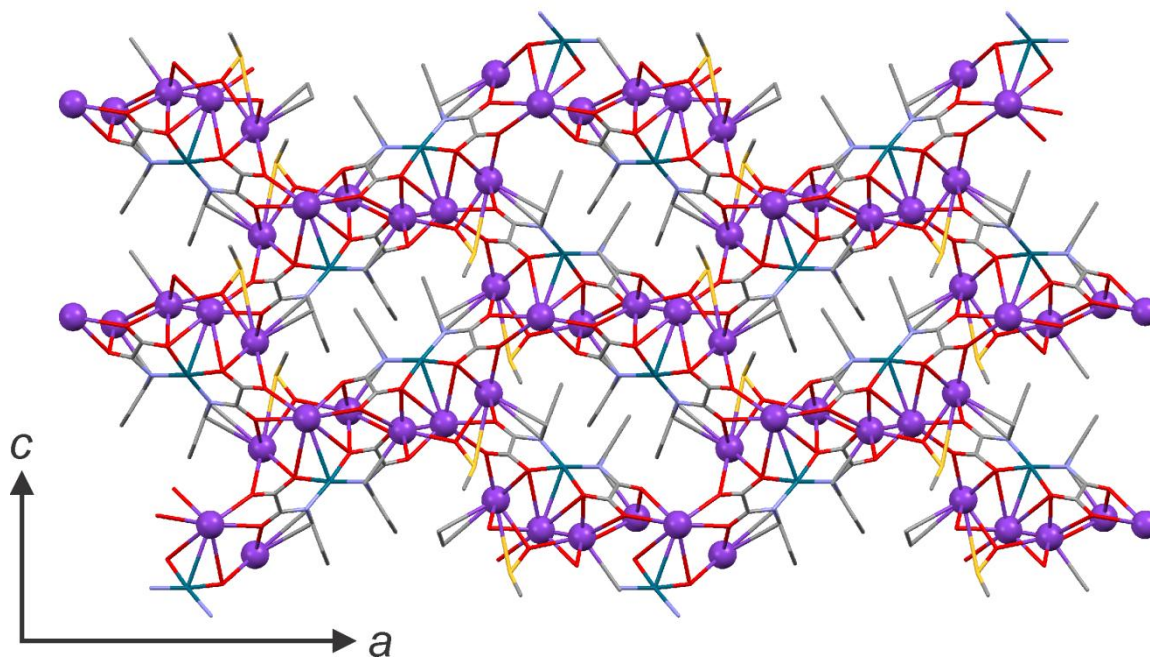


Figura 28 – Empacotamento do composto $K_4[Pd_2(mpba)_2].dmsO.H_2O$ ao longo do eixo cristalográfico b evidenciando o empacotamento na forma zigzague. Em destaque os átomos de potássio para melhor visualização.

O procedimento para formação deste complexo envolve a produção de pouco produto na forma monocristalina. Portanto, para confirmar que o produto policristalino também é constituído da mesma molécula que teve sua estrutura elucidada, realizou-se o experimento de difração de raios X de policristais.

O padrão obtido mostra um produto cristalino, porém observa-se a banda intensa e contínua pertencente ao porta-amostra. Comparando-se este padrão de difração com o padrão calculado para a estrutura elucidada (Figura 29) nota-se grande concordância na posição e no formato dos picos. Tamanha concordância revela que o conjunto de policristais possui a mesma estrutura de $K_4[Pd_2(mpba)_2].dmsO.H_2O$.

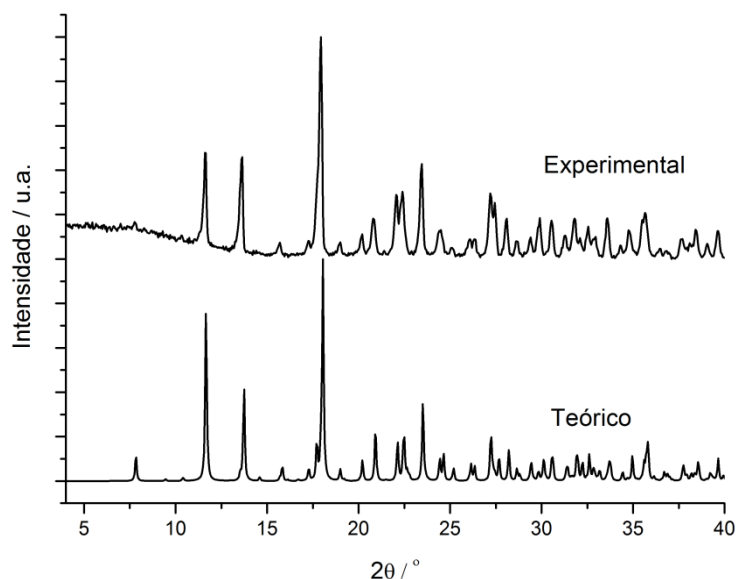


Figura 29 – Comparação do padrão de difração de amostra policristalina do composto $K_4[Pd_2(mpba)_2].dmsO.H_2O$. Foi utilizado o programa Mercury[®] para geração do padrão de difração teórico.

CONCLUSÕES

Neste capítulo foram mostradas as sínteses de cinco complexos inéditos a base de paládio(II): $K_2[Pd(opba)].2H_2O$, $K_4[Pd_2(mpba)_2].4H_2O$, $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$, $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$ e $K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$. Os compostos $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$, $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$ e $K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$ consistem nos primeiros exemplos de complexos envolvendo paládio(II) e ligantes do tipo oxamato em sua forma totalmente desprotonada a possuírem suas estruturas cristalinas elucidadas.

Os complexos a base do ânion $[Pd(opba)]^{2-}$ mostraram que este íon complexo apresenta um átomo de paládio coordenado ao ligante opba de forma tetradentada, em geometria quadrática plana distorcida, sendo o ângulo entre N–Pd–N menor que o ângulo O–Pd–O. Na estrutura do composto $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$ foi observada a formação de uma estrutura supramolecular já conhecida denominada ZZISPE, onde os cátions PPh_4^+ interagem de forma sextupolar através de ligações de hidrogênio do tipo *edge-to-face*, formando estruturas infinitas na forma ziguezague. Já na estrutura do composto $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$, foi observada outra estrutura supramolecular interessante em que os ânions empacotam-se uns sobre os outros através de interação metal-sistema π . Neste caso foi observada a interação entre o paládio e o sistema π dos anéis aromáticos dos ligantes opba dos complexos vizinhos (que estão imediatamente acima e abaixo do átomo de paládio, ao longo do eixo arbitrário z do mesmo – que coincide com o eixo cristalográfico c).

Este composto também apresenta diversas ligações de hidrogênio entre as moléculas de amônia coordenadas e os diversos oxigênios do ligante opba. Tal possibilidade de formação de ligação de hidrogênio é tamanha que as moléculas de amônia possuem duas conformações igualmente prováveis de ocorrerem levando a uma desordem na posição dos átomos de hidrogênio destas moléculas.

A estrutura do composto $K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$ mostra que o complexo envolvendo o paládio e o ligante mpba é um sistema dinuclear, ou seja, envolvendo dois átomos de paládio e dois ligantes mpba. Neste composto o paládio encontra-se coordenado a dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio, sendo cada par nitrogênio-oxigênio proveniente de um ligante mpba distinto. A geometria em torno do paládio também é quadrática plana distorcida, porém ao contrário dos sistemas envolvendo o ligante opba, o ângulo N–Pd–N é menor que o ângulo O–Pd–O. Tal diferença se deve possivelmente à distorção presente no ligante em que os anéis aromáticos têm seus planos desviados, um em relação ao outro de $12,33^\circ$. Além disso, os planos de coordenação ao paládio se desviam de $74,39^\circ$ causado pela substituição 1,3 no anel aromático, levando os átomos de paládio a estarem distantes entre si de $6,824 \text{ \AA}$. O empacotamento deste composto sugere a formação de uma estrutura infinita em forma de ziguezague através da coordenação dos átomos de oxigênio (do ligante e das moléculas de solvente cocrystalizadas) aos átomos de potássio que apresentam número de coordenação igual a sete.

Por fim, também foram mostradas as propriedades magnéticas dos complexos $K_2[Pd(opba)].2H_2O$ e $K_4[Pd_2(mpba)_2].4H_2O$, sugerindo que ambos são diamagnéticos.

CAPÍTULO IV – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ANÁLISE ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DOS COMPOSTOS BIMETÁLICOS DO TIPO PALÁDIO(II)-COBRE(II)

INTRODUÇÃO

Existem sistemas envolvendo paládio e cobre como catalisadores, como o processo Wacker, que consiste de um processo catalítico para oxidação seletiva de ligações duplas carbono-carbono. Esse processo envolve a transferência de elétrons entre átomos de paládio e cobre como etapa essencial da formação do produto de oxidação. Sem a mistura do paládio com um composto para receber elétrons, o processo de oxidação geralmente é lento. Por ser uma reação com alta seletividade e conversão^[1,2], o estudo de sistemas envolvendo estes dois íons metálicos para posterior aplicação, em outros sistemas que necessitam de serem catalisados, se tornou interessante. O ciclo catalítico da oxidação do etileno em acetaldeído, mostrando a participação do paládio e do cobre, é apresentado na Figura 30.

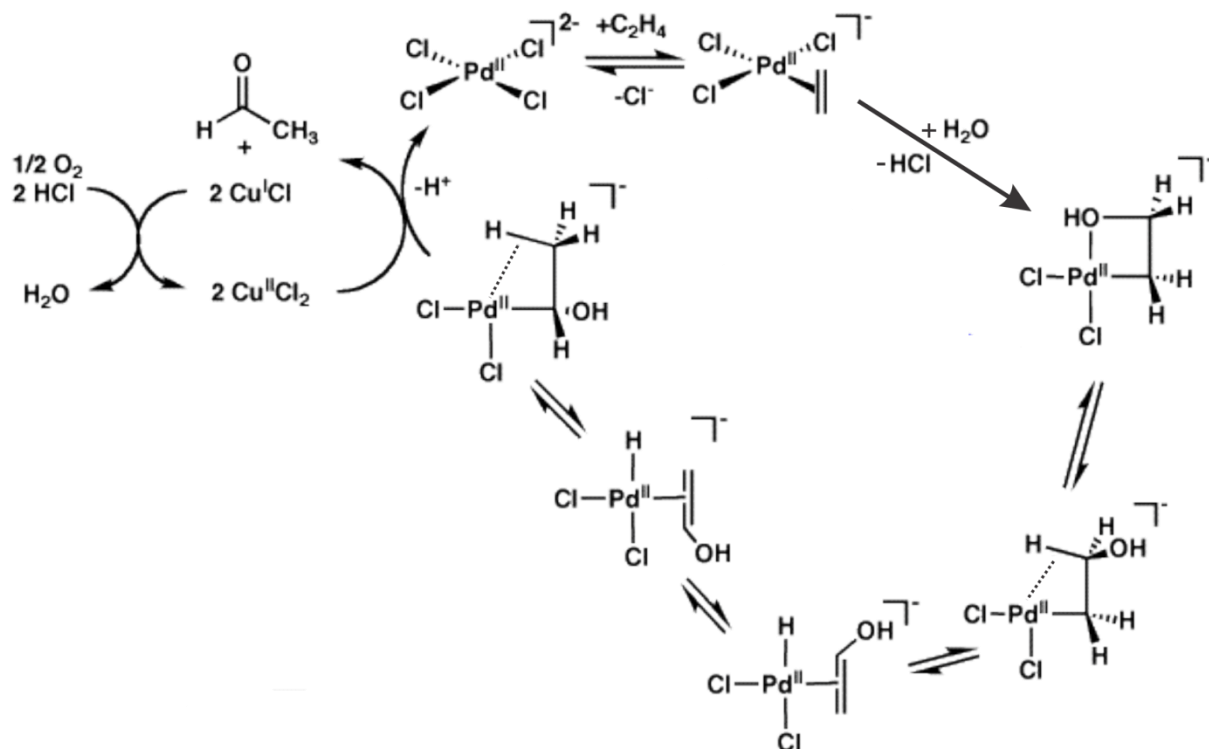


Figura 30 – Ciclo catalítico da oxidação do etileno, através do processo Wacker, para produção do acetaldeído, em presença de paládio(II) e cobre(II)^[3].

Átomos de cobre também são importantes em sistemas biológicos. O cobre é um átomo constituinte do ciclo de Krebs, e participa da cadeia de transferência de elétrons no citocromo IV^[4] (Figura 31). Ele também participa da etapa de transferência de elétrons na fotossíntese, atuando na forma da plastocianina, uma proteína contendo átomos de cobre coordenados ancorada na membrana do cloroplasto^[4]. Além de importante na respiração celular e fotossíntese, o cobre é na química medicinal. Seus usos envolvem ações antifúngicas, antiparasitárias e antibacterianas^[5], além de ser pesquisado no combate em doenças humanas como o câncer e mal de Alzheimer^[6]. Estudos recentes buscaram a atividade de complexos aniônicos contra o HIV e se mostraram sem efeitos colaterais na faixa analisada, com eficiência tanto no pré como no pós-tratamento^[7].

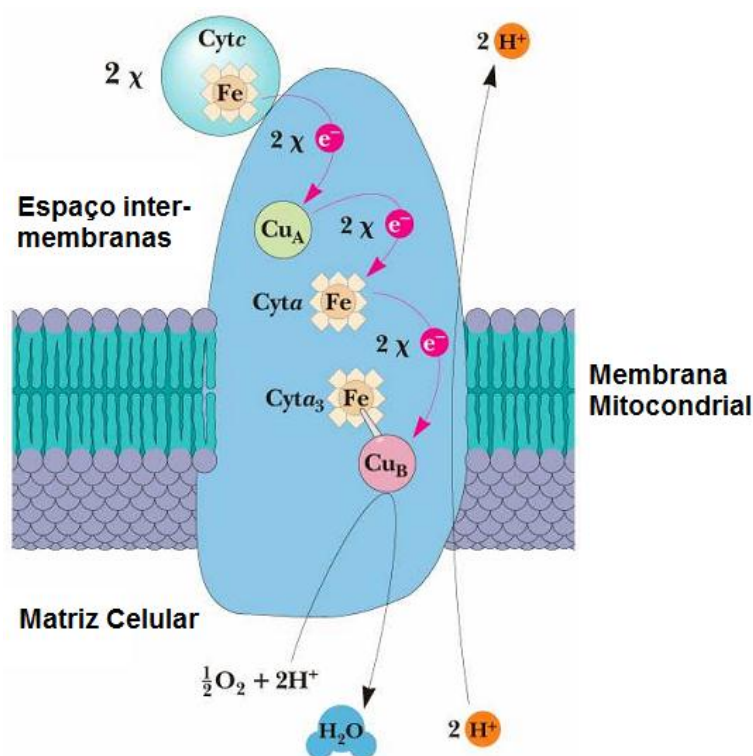


Figura 31 – Esquema da cadeia de transferência de elétrons, no citocromo IV, evidenciando os átomos metálicos essenciais neste processo.

Aliando estes dois metais tão ativos no corpo humano e com possibilidade de envolver o magnetismo, pode-se imaginar a criação de medicamentos magneticamente carregados e que poderiam causar poucos efeitos colaterais. Além disso, é plausível propor para um fármaco magneticamente carregado que seus produtos de decomposição podem ser benéficos para o paciente. Isso ocorrerá quando o produto de decomposição também for o medicamento que irá atuar seletivamente no local onde o magneto foi direcionado.

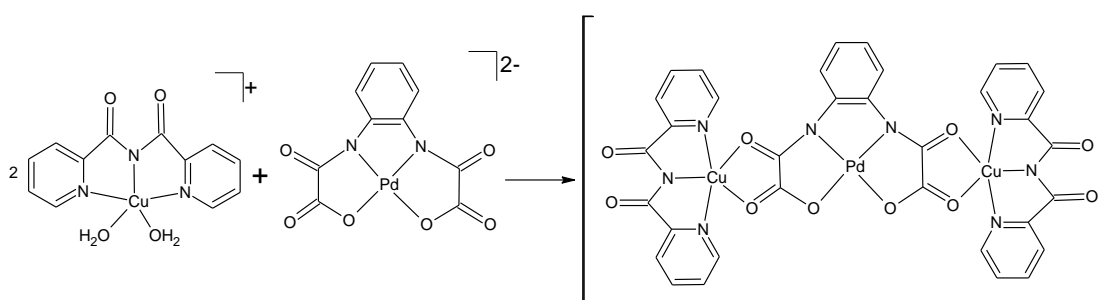
Portanto o objetivo deste capítulo é mostrar a síntese, a caracterização química, estrutural e magnética de magnetos moleculares tipo paládio(II)-cobre(II). A síntese destes

magnetos moleculares se dará pela estratégia “complexos metálicos como ligantes”, utilizando complexos contendo paládio(II) com sítios não-metálicos livres para coordenação e complexos de cobre com ligantes de terminação, mas com sítios metálicos livres para coordenação. Com os reagentes a serem utilizados espera-se obter *clusters*.

PARTE EXPERIMENTAL

Nesta sessão serão apresentadas as sínteses de dois compostos heterometálicos inéditos envolvendo os complexos à base de paládio e um complexo a base cobre. Os dois complexos apresentados são magnetos discretos na forma de *clusters*. Para as sínteses foram utilizados os sais $K_2[Pd(opba)].2H_2O$, $K_4[Pd_2(mpba)_2].4H_2O$ ^{§§} e $[Cu(bpca)(H_2O)_2]NO_3.2H_2O$ ^{***} em soluções aquosas ou em dimetilsulfóxido.

Síntese do *cluster* $[Cu(bpca)]_2[Pd(opba)].2dmso$



Em uma solução contendo 53 mg (0,12mmol) do precursor $K_2[Pd(opba)].2H_2O$, previamente dissolvido a 70 °C em 4,0 mL de dimetilsulfóxido, é adicionado sob forte agitação uma solução contendo 20 mg (0,05 mmol) do precursor $[Cu(bpca)(H_2O)_2]NO_3.2H_2O$ em 2,0 mL de água, à temperatura ambiente. Deixa-se a solução sob agitação por dez minutos. A mistura é filtrada e a solução resultante é deixada para cristalizar à temperatura ambiente. Após cinco dias formam-se cristais azul-esverdeados que são lavados com dimetilsulfóxido e água e deixados para secar ao ambiente.

Massa molar de $[Cu(bpca)]_2[Pd(opba)].2dmso$: 1090,35 g.mol⁻¹

Rendimento: 66% (36,0 mg, 0,033 mmol)

Faixa de decomposição: 210-212 °C

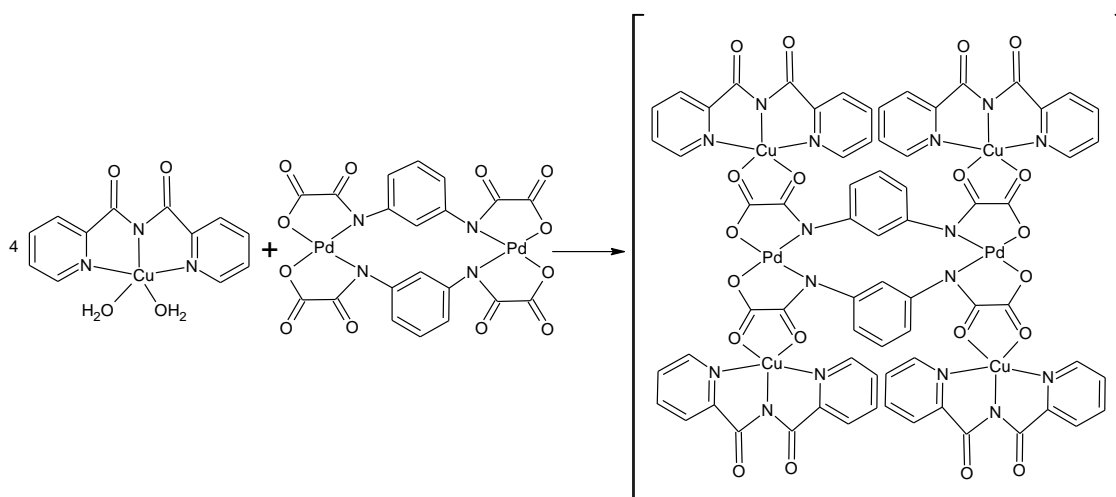
Análise elementar - Encontrado (Calculado): %C 41,71 (41,86), %H 2,45 (2,96), %N 10,45 (10,28), %Cu 13,55 (11,66)

^{§§} Síntese apresentada no Capítulo III

^{***} Síntese apresentada no Anexo I.

Principais bandas – IV (KBr, cm^{-1}): 1716, 1624 e 1602 (ν C=O), 1456 (ν O–C=O), 1362 (ν C=N), 1356 (ν C–N), 1048 e 1027 (δ C–H), 1003 (ν S=O), 826 e 764 (δ C–H bpca), 587 (ν Cu–O), 542 (ν Pd–N), 419 (ν Pd–O)

Síntese do *cluster* $[\text{Cu}(\text{bpca})]_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Em um tubo em forma de H, com capacidade para 55,0 mL, de um lado do tubo foram adicionados 250 mg de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e de outro 250 mg de $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Em seguida foram adicionados 55,0 mL de água, lentamente, evitando a solubilização dos reagentes, até que ambos os lados do tubo em H estivessem preenchidos e em contato através do solvente. Após três meses todo o tubo em H apresentava uma solução azul-esverdeada e um pó na forma de pelos verde-azulados. Esse produto é filtrado e lavado com água e seco ao ambiente. Eventualmente cristais azuis na forma de bastões se formam em meio ao pó. Esses cristais são o mesmo produto do pó obtido, conforme confirmado posteriormente através da comparação entre as medidas de difração de raios X de mono e policristais.

Massa molar de $[\text{Cu}(\text{bpca})]_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $1976,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rendimento: 88% (255 mg, 0,147 mmol)

Faixa de decomposição: 203-206°C

Análise elementar - Encontrado (Calculado): %C 40,77 (41,33), %H 2,45 (2,65), %N 11,06 (11,34), %Cu 14,10 (12,86)

Principais bandas – IV (KBr, cm^{-1}): 3445 (ν O–H), 1715, 1622 e 1603 (ν C=O), 1448 (ν O–C=O), 1362 (ν C=N), 1358 (ν C–N), 1048 e 1027 (δ C–H), 826 e 764 (δ C–H bpca), 590 (ν Cu–O), 542 (ν Pd–N), 416 (ν Pd–O)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise dos Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para estes *clusters* são mostrados Figura 32. Tentativa de atribuição das principais bandas destes espectros é mostrada na Tabela 12.

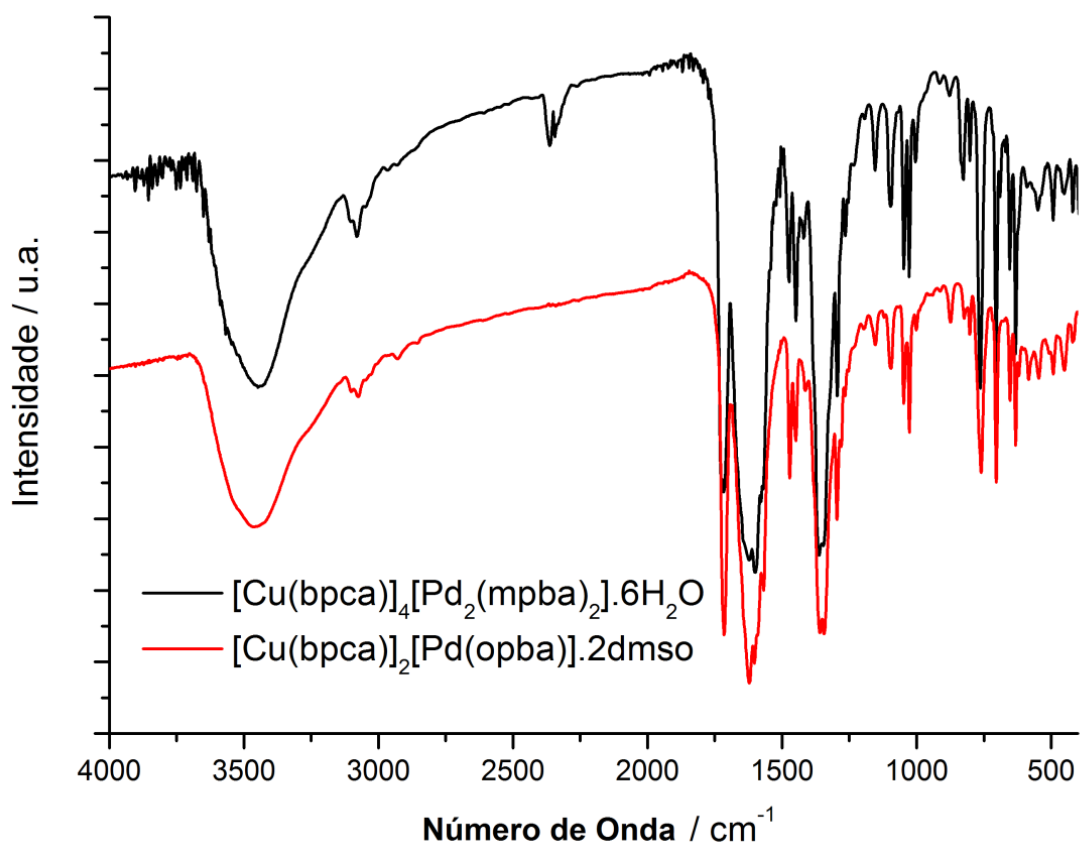


Figura 32 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos [Cu(bpca)₂[Pd(opba)].2dmso e [Cu(bpca)₄[Pd₂(mpba)₂].6H₂O.

Tabela 12 – Principais bandas dos espectros na região do infravermelho para os *clusters* [Cu(bpca)₂][Pd(opba)].2dmsO e [Cu(bpca)₄][Pd₂(mpba)₂].6H₂O e tentativa de atribuição das mesmas^[8]

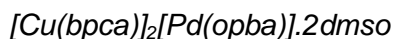
Principais bandas / cm ⁻¹		Atribuição
[Cu(bpca) ₂][Pd(opba)].2dmsO	[Cu(bpca) ₄][Pd ₂ (mpba) ₂].6H ₂ O	
---	3445 _F	v O—H
1716 _F	1715 _F	v C=O amida bpca
1624 _F	1622 _F	v C=O amida
1602 _F	1603 _F	v C=O ácido carboxílico + v C=C anel aromático
1456 _f	1448 _f	v O—C=O
1362 _F	1362 _F	v C=N - bpca
1356 _m	1358 _m	v C—N
1048 _m e 1027 _m	1048 _m e 1027 _m	δ C—H
1003 _f	---	v S=O
826 _f e 764 _m	826 _f e 764 _m	δ C—H piridina - bpca
587 _f	590 _f	v Cu—O
542 _f	542 _f	v Pd—N
419 _f	416 _f	v Pd—O

F = forte, m = média, f = fraca.

O espectro na região do infravermelho apresenta bandas características dos complexos [Pd(opba)]²⁻ e [Pd₂(mpba)₂]⁴⁻. Em ambos os complexos as bandas referentes o estiramento C=O sofreram deslocamentos para regiões de menores comprimentos de onda (mudança de 1659 e 1629 para 1624 e 1602 cm⁻¹ no composto [Cu(bpca)₂][Pd(opba)].2dmsO e de 1671 e 1645 para 1622 e 1603 cm⁻¹ no composto [Cu(bpca)₄][Pd₂(mpba)₂].6H₂O). Tal diminuição indica a coordenação do complexo [Cu(bpca)]⁺ aos complexos [Pd(opba)]²⁻ e ao [Pd₂(mpba)₂]⁴⁻. Outro indicativo de que ocorreu a coordenação é o aparecimento de bandas relativas ao complexo [Cu(bpca)]⁺ isolado, sendo elas as bandas de estiramento de carbonila em 1716 cm⁻¹, da ligação C—N do anel piridínico em 1362 cm⁻¹ e a deformação da ligação C—H de anéis piridínicos substituídos na posição 2 em 826 e 764 cm⁻¹. Também são observados os estiramentos das ligações metal-ligante em baixa frequência. Foram observados estiramentos Pd—N, Pd—O e Cu—O.

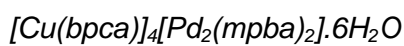
Interpretação das Análises Térmicas

As curvas TG e DTA, para os compostos deste capítulo, são mostradas no Anexo III.



A análise térmica deste *cluster* revela um processo de perda de massa através de um processo endotérmico entre 20 e 304 °C, referentes a 14,19% da massa total. Esse evento pode ser relacionado à perda de duas moléculas de dimetilsulfóxido, cujo teor calculado para esta perda é de 14,33%. Entre 304 e 561 °C existem novos eventos endotérmicos com perdas de massa que estão relacionados à termodecomposição dos ligantes opba e bpca. A partir de 561 °C existe um platô, mostrando que não há mais possíveis perdas de massa nessa atmosfera.

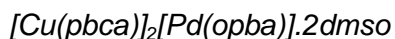
O teor de resíduo observado no platô é de 25,44% da massa total que pode ser considerado pela formação de uma mistura de óxido de paládio (II) e óxido de cobre(I) (PdO + Cu₂O, calculado = 25,81%).



Para este composto, a análise térmica revela um processo de perda de massa entre 25 e 152 °C referente a um total de 5,31% da massa inicial, através de um processo endotérmico. Esse evento pode ser relacionado à perda de seis moléculas de água, cujo teor calculado para essa perda é de 5,46%. Entre 152 e 600 °C ocorrem outros eventos, porém exotérmicos, com perda de massa na curva TG e que podem ser relacionados à termodecomposição dos ligantes opba e bpca.

Até 600 °C não se observa platô, indicando que ainda existem processos de perda de massa que não ocorrem até essa temperatura, nesta atmosfera. O teor de resíduo até 600 °C é de 36,43% da massa total. Esse resíduo pode ser atribuído a uma mistura de oxalatos e óxidos de paládio(II) e cobre(II) (2PdC₂O₄ + 4CuO, calculado = 35,78%).

Análise Estrutural dos Complexos



Monocristais do composto $[\text{Cu}(\text{pbca})]_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{dmsso}$ foram submetidos aos experimentos de difração de raios X, tendo sua estrutura resolvida, porém não refinada. Portanto não é possível determinar a maioria dos parâmetros térmicos dos átomos. Isto não impossibilita a análise da estrutura geral do composto. Os principais dados cristalográficos deste composto são mostrados na Tabela 13 e a uma imagem de sua estrutura é mostrada na Figura 33.

Tabela 13 – Dados cristalográficos referentes ao composto $[\text{Cu}(\text{pbca})]_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{dmsso}$.

Composto	$[\text{Cu}(\text{pbca})]_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{DMSO}$
Comprimento de onda / Å	1,5418
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo de Espaço	$P2_1/c$
a / Å	10,700(21)
b / Å	28,544(57)
c / Å	13,635(27)
β / °	101,29(3)
V / Å ³	1064,3
Z	4
T / K	150(2)

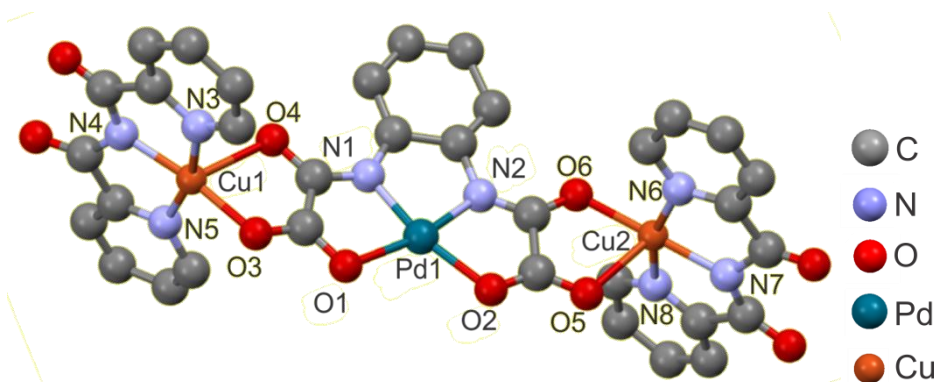


Figura 33 – Representação da estrutura cristalina do composto $[\text{Cu}(\text{pbca})]_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{dmsso}$. Átomos de hidrogênio e moléculas de solvente omitidas para melhor visualização.

Nesse composto, os átomos de cobre apresentam geometria pirâmide de base quadrada distorcida (τ para os átomos de cobre neste sistema varia entre 0,12 e 0,22 – utilizando os ângulos N4–Cu1–O4, O3–Cu1–O4, N7–Cu1–O5 e O5–Cu1–O6)^{†††}, estando coordenado a três nitrogênios do ligante bpca e dois oxigênios do ligante opba. O ângulo formado pelo plano dos quatro átomos ligantes que formam o plano da pirâmide (N3, N4, N5 e O3 para Cu1 e N6, N7, N8 e O5 para Cu2) e o átomo na posição apical da pirâmide (O4 para Cu1 e O6 para Cu2) é de 76°. Esse átomo de cobre também possui um átomo de oxigênio da carbonila do grupo bpca vizinho ao longo do eixo apical da pirâmide, porém este átomo se encontra a uma distância igual a 2,860 Å, não sendo considerada uma ligação química e sim uma interação. Essa situação gera um sistema auto-organizado através de interações intermoleculares, de acordo com a Figura 34.

Os planos de coordenação dos átomos de cobre de uma mesma molécula e das moléculas adjacentes são paralelos. A distância entre os átomos de cobre na mesma molécula é de 10,740 Å, porém entre as moléculas adjacentes os átomos de cobre estão mais próximos, sendo essa distância de 5,161 Å.

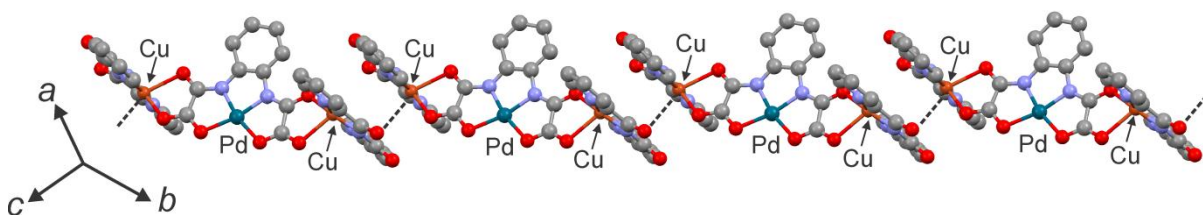


Figura 34 – Empacotamento do complexo [Cu(pbca)]₂[Pd(opba)].2dms evidenciando a interação entre o oxigênio carbonílico e o átomo de cobre gerando uma estrutura auto-organizada através de interações intermoleculares.

O átomo de paládio apresenta geometria quadrática plana distorcida, coordenando-se a dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio de um mesmo ligante opba, semelhante às estruturas do ânion [Pd(opba)]²⁻ discutidas no Capítulo III. Ao longo da direção do eixo z do átomo de paládio (direção perpendicular ao plano de coordenação e direção do orbital d_z²), existem duas moléculas de dimetilsulfóxido. Essas moléculas de solvente podem interagir, utilizando o orbital não ligante do enxofre, com os orbitais não ligantes d do paládio. Esses átomos de enxofre encontram-se entre 4,092 e 3,976 Å do paládio, sendo considerados distantes e por isso interagem fracamente (Figura 35). Essas

^{†††} τ é um valor que correlaciona os ângulos presentes na estrutura de átomos penta coordenados às geometrias pirâmide de base quadrada e bipirâmide trigonal, adaptado de Addison et al., 1984^[11]. É calculado da seguinte forma: $\tau = |\text{ângulo 1} - \text{ângulo 2}|/30$, onde ângulo 1 e ângulo 2 são os menores ângulos formados na direção que se pretende definir como a base da pirâmide de base quadrada e o ângulo do átomo na posição apical desta pirâmide, respectivamente. Quanto mais próximo de 1, maior o caráter de geometria bipirâmide de trigonal.

interações podem se tornar mais fortes à medida que se resfria a amostra pela contração causada pelo efeito térmico.

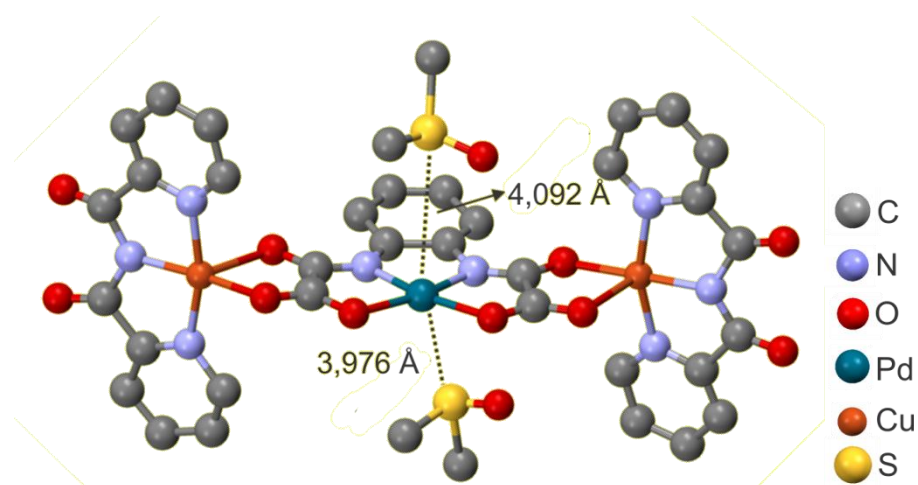


Figura 35 – Interação das moléculas de dimetilsulfóxido ao longo do eixo z do átomo de paládio no complexo [Cu(pbca)]₂[Pd(opba)].2dmsO.

Na estrutura desse complexo estão presentes interações do tipo π -stacking entre os anéis aromáticos do ligante pbca de moléculas adjacentes. Essa interação é direcional e ocorre ao longo do eixo gerado pela operação $a + c$, mostrada na Figura 36. Os anéis aromáticos estão distantes um dos outros de 3,62 Å. Outras interações que também podem ajudar a manter a estrutura auto-organizada consistem nas ligações de hidrogênio entre os hidrogênios aromáticos e o oxigênio das moléculas de dimetilsulfóxido.

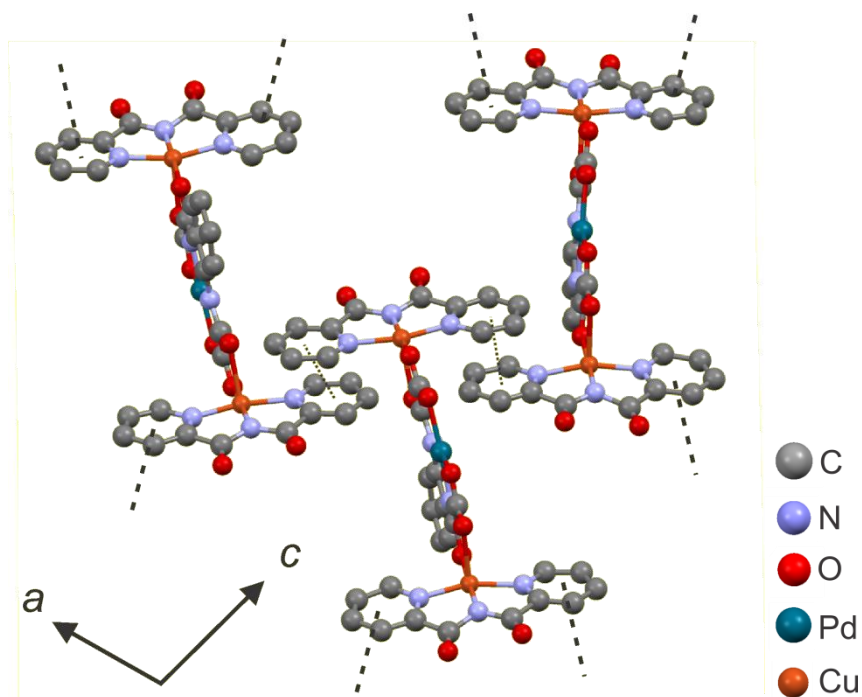


Figura 36 – Interações do tipo π -stacking presentes no complexo $[\text{Cu}(\text{pbca})_2][\text{Pd}(\text{opba})].2\text{dmsO}$.

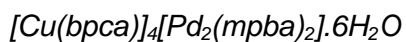


Tabela 14 – Alguns dados cristalográficos do composto $[\text{Cu}(\text{bpca})_4][\text{Pd}_2(\text{mpba})_2].6\text{H}_2\text{O}$

Composto	$[\text{Cu}(\text{bpca})_4][\text{Pd}_2(\text{mpba})_2].6\text{H}_2\text{O}$
Comprimento de onda / Å	1,5418
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo de Espaço	P-1
a / Å	7,6361 (21)
b / Å	17,983 (57)
c / Å	27,119 (27)
$\alpha / ^\circ$	80,765 (5)
$\beta / ^\circ$	88,540 (3)
$\gamma / ^\circ$	89,767 (5)
V / Å ³	1064,3
Z	4
T / K	293 (2)

Como o bloco construtor de partida $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot 4H_2O$ apresenta uma forma dinuclear, a coordenação dos ions $[Cu(bpca)]^+$ fornece um composto com estrutura complexa. Na direção em que se forma a ligação Cu-Pd-Cu, os ligantes bpca são paralelos entre si, porém esses ligantes apresentam um desvio de $50,07^\circ$ (Figura 39b) dos ligantes bpca da outra extremidade do complexo. A estrutura do complexo metálico é mostrada na Figura 37.

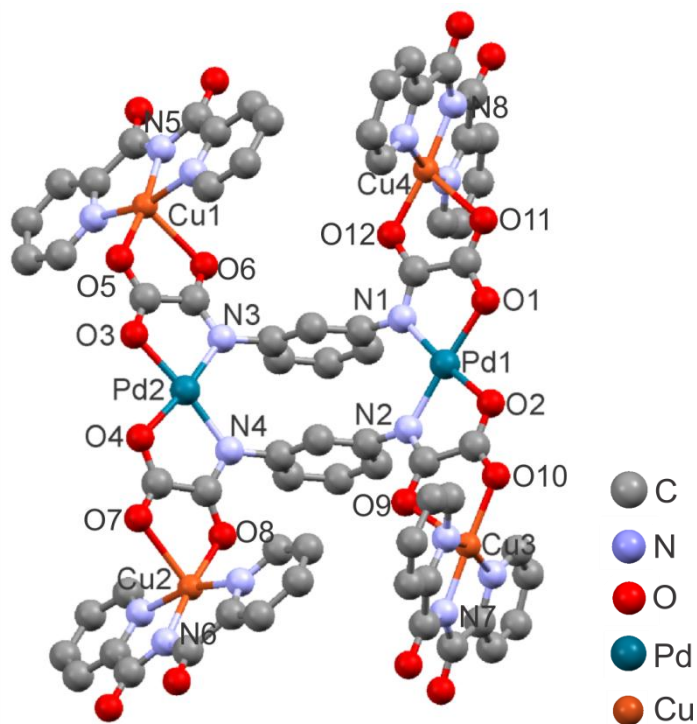


Figura 37 – Representação da estrutura cristalina do composto $[Cu(bpca)]_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot 6H_2O$. Átomos de hidrogênio e moléculas de solvente foram omitidos para melhor visualização.

Todos os átomos de cobre desse composto apresentam geometria pirâmide de base quadrada distorcida (τ para os átomos de cobre deste composto varia entre 0,16 e 0,20), coordenados a três nitrogênios do ligante bpca e a dois oxigênios do ligante mpba. A distorção do ângulo piramidal também é de 14° . Dentro da mesma molécula de $[Cu(bpca)]_4[Pd_2(mpba)_2]$ as distâncias entre os átomos de cobre são $13,517 \text{ \AA}$ na diagonal, $10,759 \text{ \AA}$, do mesmo lado do dímero, e $7,649 \text{ \AA}$ na direção do complexo $[Cu(bpca)]$ vizinho. Entre duas moléculas vizinhas, as distâncias entre os átomos de cobre são $7,382$ e $14,024 \text{ \AA}$. Essas distâncias podem ser melhor visualizadas na Figura 38.

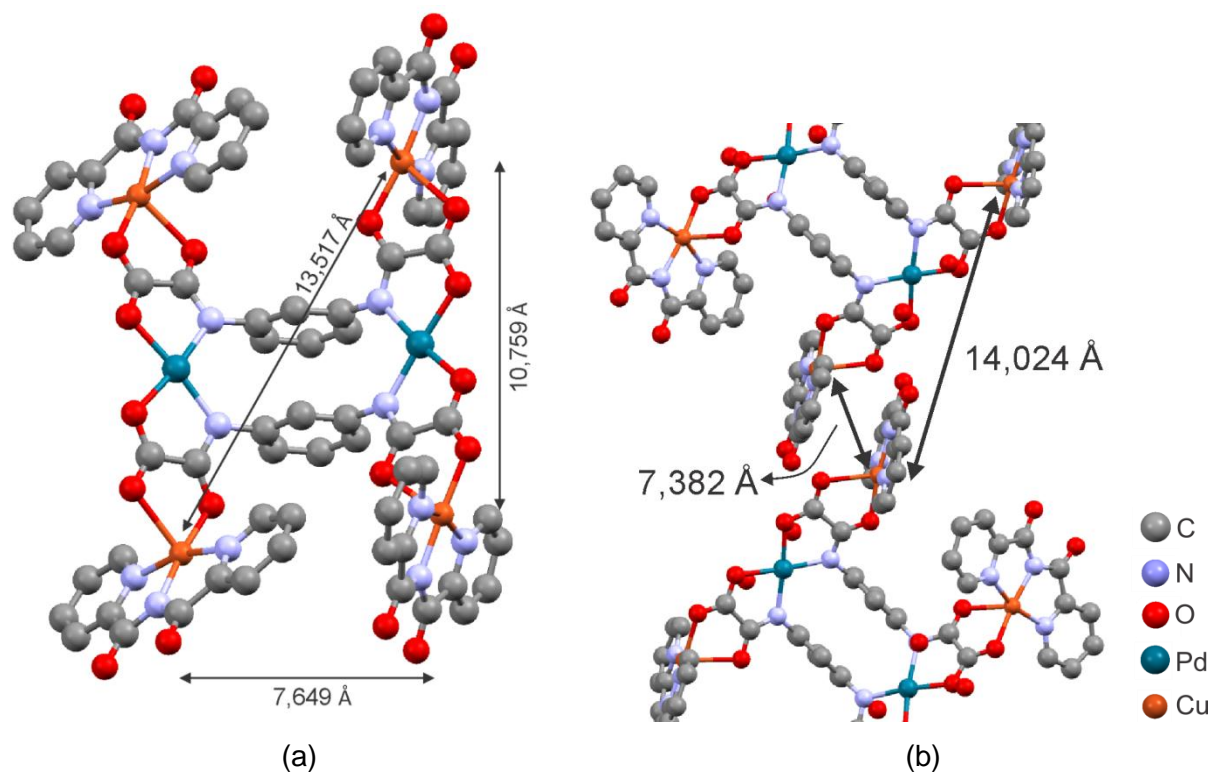


Figura 38 – Distâncias entre os átomos de cobre (a) no complexo $[\text{Cu}(\text{bpca})_4][\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e (b) na vizinhança próxima.

Os átomos de paládio estão coordenados por dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio dos ligantes mpba, sendo cada par nitrogênio-oxigênio de um ligante mpba distinto, assim como no monômero de partida. A geometria da coordenação do átomo de paládio é quadrática plana distorcida. A distância entre os átomos de paládio altera significativamente em relação ao monômero de partida (6,824(2) Å no complexo $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{dms}$ e 7,026 Å no composto em questão). Já o ângulo entre os planos dos anéis aromáticos do ligante mpba diminui de 12,33° (complexo de partida $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{dms}$) para 3,50° neste *cluster*, aumentando a interação entre os orbitais π dos anéis aromáticos. Este ângulo é mostrado na Figura 39.

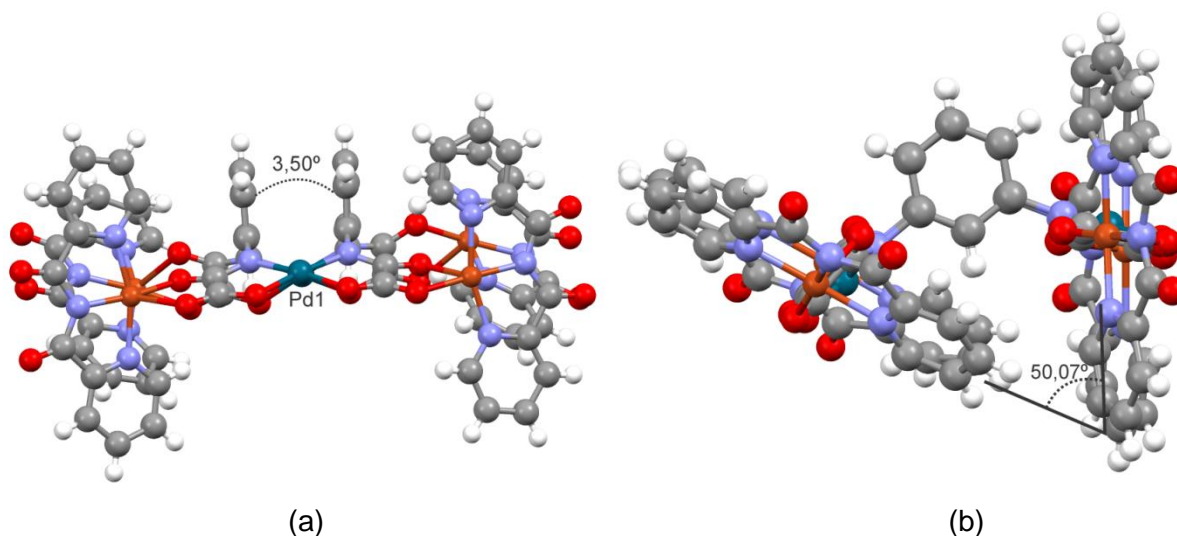


Figura 39 – Principais ângulos presentes no complexo $[\text{Cu}(\text{bpca})_4][\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (a) Entre os anéis aromáticos do pró-ligante mpba e (b) entre os pró-ligantes bpca.

Assim como na estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Pd}(\text{opba})] \cdot 2\text{dmsO}$, a estrutura desse composto também é mantida por interações do tipo *pi-stacking*. Essa interação ocorre entre os anéis aromáticos do ligante bpca (Figura 40).

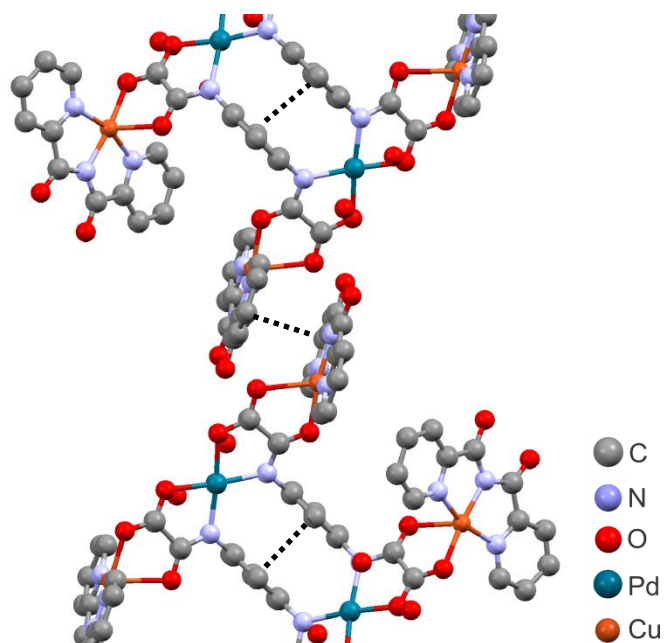


Figura 40 – Representação das interações do tipo π -stacking presentes na estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{bpca})_4][\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (linhas tracejadas). Átomos de hidrogênio e moléculas de solvente foram omitidos para melhor visualização.

Estudo Magnético dos Complexos

Estudo Magnético do cluster $[Cu(bpca)]_2[Pd(opba)].2dmso$

O complexo $[Cu(bpca)]_2[Pd(opba)].2dmso$ foi caracterizado magneticamente através de medidas de magnetização em função do campo aplicado (a 3 K) e de magnetização em função da temperatura (a 980 Oe). Essa última curva foi corrigida através de tabelas de Pascal, e convertida na curva do produto da suscetibilidade molar pela temperatura *versus* temperatura. Essas curvas são mostradas na Figura 41.

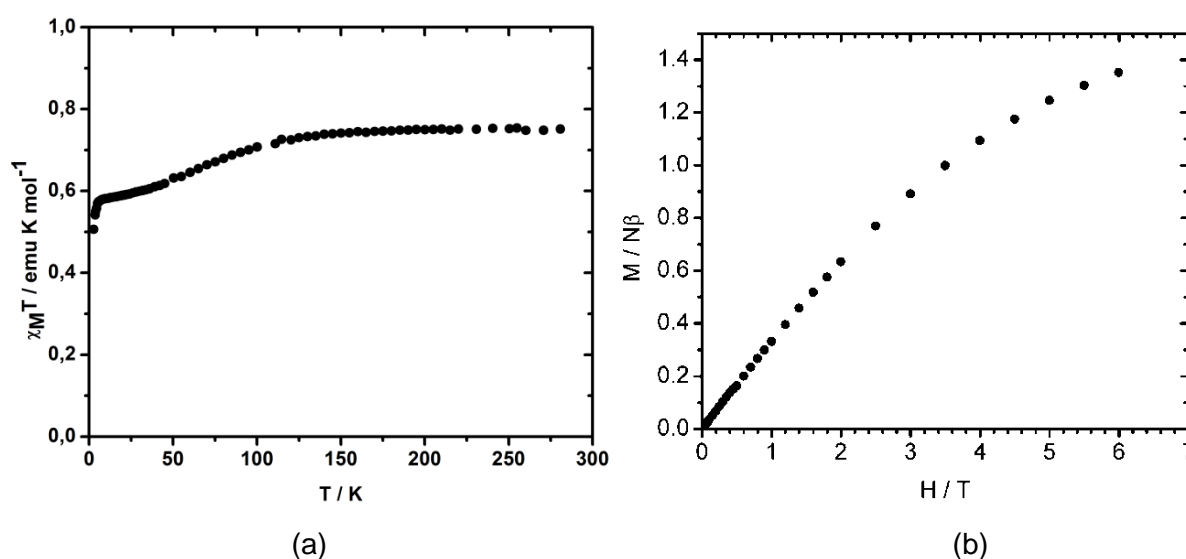


Figura 41 – Curvas de (a) $\chi_M T$ *versus* T (a 980 Oe) e (b) M *versus* H (a 3 K) para $[Cu(bpca)]_2[Pd(opba)].2dmso$.

À temperatura ambiente, o valor da suscetibilidade molar é de $0,75 \text{ emu K mol}^{-1}$. Pela equação *spin-only*, o valor para dois átomos de cobre por molécula ($g = 2$ e $S = \frac{1}{2}$) é de $0,75 \text{ emu K mol}^{-1}$, uma vez que o paládio nesse complexo tem geometria quadrática plana e não contribui com *spin*. Essa coincidência entre os valores obtidos e esperados, além da curvatura negativa da curva, mostra que predomina um acoplamento antiferromagnético no sistema e que esse acoplamento é fraco, pois à temperatura ambiente não foram percebidos efeitos na suscetibilidade do composto. A curva de suscetibilidade molar *versus* temperatura (Figura 41a) é praticamente constante até 175 K. Abaixo desta temperatura o valor de $\chi_M T$ diminui, mostrando que predomina um acoplamento antiferromagnético entre as unidades portadoras de *spin*, atingindo um mínimo de $0,51 \text{ emu K mol}^{-1}$ em 2,6 K.

Para determinar as constantes de acoplamento magnéticas, foi ajustada sobre a curva de suscetibilidade molar experimental a equação Eq. 16 que descreve um sistema

envolvendo dois átomos de cobre. Esta equação é uma adaptação da lei de Curie, supondo que existe um acoplamento entre os átomos de cobre da mesma molécula, J_1 , e entre os átomos de cobre próximos (que interagem através dos ligantes bpca e entre este com o átomo de cobre vizinho), J_2 ^[9].

$$\chi_M T = p \frac{C T}{\left(T - \frac{z J_1 S(S+1)}{3k}\right)} + (1-p) \frac{N g^2 \mu_B^2}{3k} \left(\frac{1}{3 + e^{-\frac{J_2}{kT}}}\right) \quad \text{Eq. 16}$$

onde χ_M é a suscetibilidade, T é a temperatura, C é a constante de Curie, S é o *spin* dos átomos envolvidos, z é o número de espécies portadoras de *spin* envolvidas na interação, N é o número de Avogadro, g é o fator de Landé, μ_B é o magnéton de Bohr, k é constante de Boltzman, J é o acoplamento entre as unidades portadoras de *spin* e p é a contribuição de cada acoplamento na suscetibilidade do material.

Tabela 15 – Dados extraídos da equação Eq. 16.

Parâmetro	Valor encontrado
J_1	-94(2) cm ⁻¹
g	2,05(2)
J_2	-0,52(3) cm ⁻¹
C	0,800(3) emu K mol ⁻¹
p	0,736(3)
R	2,9×10 ⁻⁵

O ajuste foi feito entre 300 e 2 K, com grande concordância entre os dados experimentais e a curva teórica, Figura 42. O resultado do ajuste mostrou que as unidades portadoras de *spin* na mesma molécula se acoplam muito mais fracamente que os átomos de cobre vizinhos. O acoplamento entre os átomos de cobre entre as moléculas vizinhas tende a ser maior devido a maior proximidade dos átomos (distância entre os átomos de cobre igual a 5,161 Å na vizinhança e 10,740 Å na mesma molécula) e a grande quantidade de interações envolvendo estas vizinhanças (π -stacking e interações metal-ligante) que garantem formas de transmissão do momento magnético. Outro indicativo de que predomina o acoplamento entre os átomos de cobre na vizinhança é o fator p , que se mostrou maior no termo que leva em conta interações entre os átomos de moléculas vizinhas. Este fator foi incluído no ajuste para medir o peso de cada acoplamento na suscetibilidade do composto, uma vez que a suscetibilidade do composto não é meramente a soma da contribuição dos dois fatores.

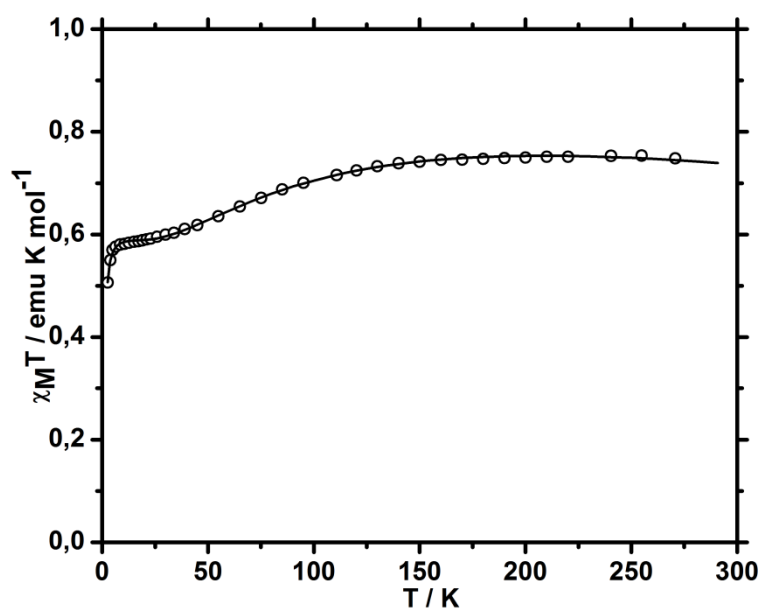


Figura 42 – Curva de $\chi_M T$ experimental (curva em bolas) e o melhor ajuste para os dados de acordo com a equação Eq. 16 (linha cheia).

A curva de magnetização em função do campo aplicado (Figura 41 – b) mostra um valor de magnetização igual a $1,4 N\beta$ a 6 T. O valor de magnetização teórico é de $1,0 N\beta$ para cada átomo de cobre na molécula, portanto esperava-se para este *cluster* um valor de magnetização de $2,0 N\beta$. Isso pode ser explicado pela não completa organização dos *spins*, a 3 K, que dificulta a interação do material com o campo aplicado, e ao acoplamento antiferromagnético entre os átomos de cobre(II). Outro fator é o campo aplicado, que até 6,0 T não foi suficiente para atingir a magnetização de saturação. Para maiores valores de campo ou menores valores de temperatura, a saturação da magnetização pode ser alcançada.

Estudo Magnético do cluster [Cu(bpca)]₄[Pd₂(mpba)₂].6H₂O

O *cluster* [Cu(bpca)]₄[Pd₂(mpba)₂].6H₂O também foi caracterizado magneticamente através de medidas de magnetização em função do campo aplicado (a 3 K) e em função da temperatura (a 970 Oe). Essa última curva também foi corrigida como para o *cluster* [Cu(bpca)]₂[Pd(opba)].2dmsO. Essas curvas são mostradas na Figura 43.

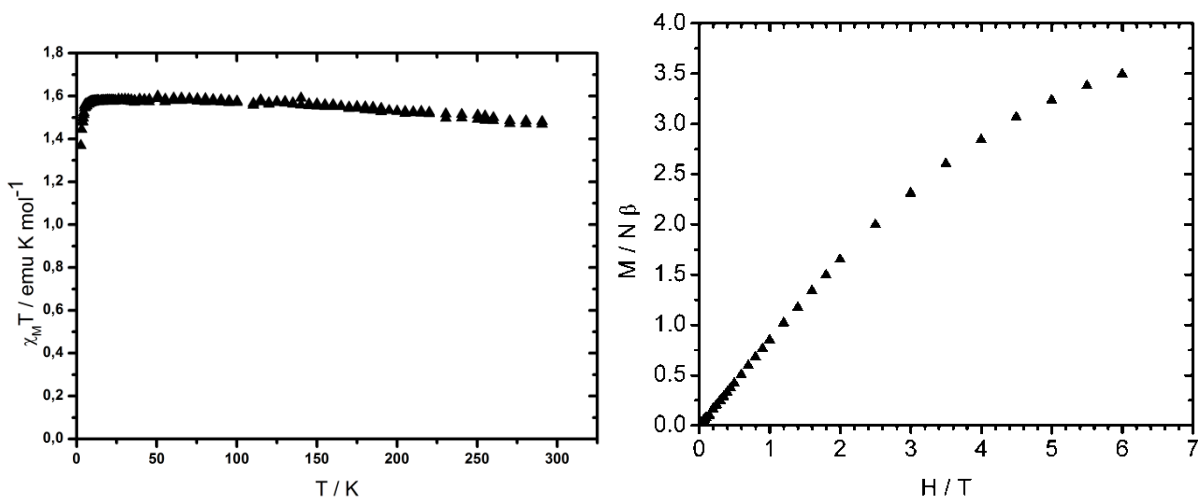


Figura 43 – Curvas de $\chi_M T$ versus T (a 970 Oe) e M versus H (a 3 K) para o *cluster* $[\text{Cu}(\text{bpca})]_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A temperatura ambiente, o valor da suscetibilidade molar é de $1,49 \text{ emu K mol}^{-1}$. Pela equação *spin-only*, o valor teórico para quatro átomos de cobre (II) por molécula ($g = 2$ e $S = \frac{1}{2}$) é de $1,5 \text{ emu K mol}^{-1}$, uma vez que o paládio(II) nesse complexo também tem geometria quadrática plana e não contribui com *spin*. Estes valores corroboram, juntamente com as demais caracterizações, que o composto é uma molécula contendo quatro átomos de cobre(II).

A curva de $\chi_M T$ é praticamente reta em toda a faixa de temperatura. Isso mostra que o sistema interage paramagneticamente e que os átomos de paládio isolam magneticamente os átomos de cobre. Apenas abaixo de 10 K há uma diminuição de $\chi_M T$, ocorrendo o desvio da lei de Curie, atingindo valores de $1,40 \text{ emu K mol}^{-1}$ a 2,5 K. Este comportamento pode estar relacionado com um o acoplamento antiferromagnético observado entre moléculas vizinhas.

Esta curva pôde ser ajustada à equação de Curie-Weiss para determinar a constante de acoplamento entre as unidades portadoras de *spin* desta molécula. Foi necessário adicionar uma constante, C' , a essa equação, Eq. 17. Os dados retirados do ajuste são mostrados na Tabela 16 e uma imagem do ajuste é mostrada na Figura 44^[9].

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + C' \quad \text{Eq. 17}$$

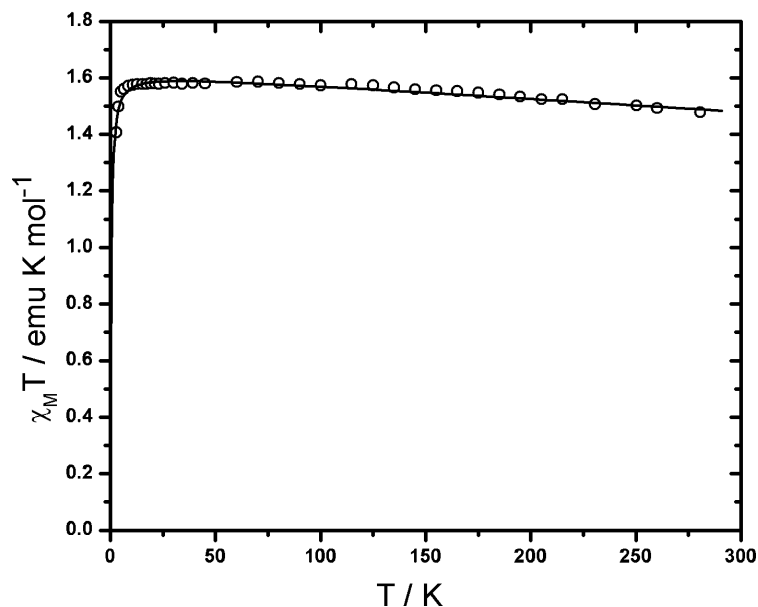


Figura 44 – Curva de $\chi_M T$ experimental (curva em bolas) e o melhor ajuste para os dados de acordo com a equação Eq. 17 (linha cheia).

Tabela 16 – Dados extraídos da equação Eq. 17.

Parâmetro	Valor encontrado
θ	- 0,33(1) K
C	1,622(3) emu K mol ⁻¹
C'	-0,00046(2) emu mol ⁻¹
J	-0,22(1) cm ⁻¹
R	$1,3 \times 10^{-5}$

Comparando-se com o *cluster* [Cu(bpca)]₂[Pd(opba)].2dmsso, nota-se que há uma correlação entre as constantes de acoplamento entre os átomos de cobre separados pelo átomo de paládio. Ambos possuem a mesma ordem de grandeza, mostrando que através da ponte oxamato o acoplamento é antiferromagnético e fraco. Não foram observados quaisquer outros acoplamentos significativos, pois os átomos de cobre na vizinhança das moléculas estão muito longe um dos outros (7,382 e 14,024 Å, Figura 38).

A curva de magnetização em função do campo aplicado mostra um valor de magnetização de 3,5 N β , a 6,0 T. O valor esperado é de 1,0 N β para cada átomo de cobre na molécula, portanto, para esta molécula que contém quatro átomos de cobre, esperava-se um valor de saturação da magnetização de 4,0 N β . Novamente, assim como o caso do *cluster* [Cu(bpca)]₂[Pd(opba)].2dmsso, a um campo maior ou em temperaturas mais baixas, é plausível concluir que a saturação poderá ser atingida, devido à inclinação da curva.

CONCLUSÕES

Neste capítulo foram apresentadas as sínteses e as caracterizações de dois complexos contendo Pd(II) e Cu(II). Estes dois complexos são *clusters*, uma vez que foi utilizado como precursor o complexo $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$, que contém um ligante de terminação e não foi observado o crescimento da molécula em nenhuma direção através de ligações covalentes.

Ambos os compostos sintetizados tiveram suas estruturas elucidadas, porém não refinadas, o que não comprometeu a análise estrutural dos mesmos para os fins deste trabalho. O *cluster* contendo o ligante opba é um complexo heteronuclear, neste caso trinuclear, contendo dois átomos de cobre(II) separados por um átomo de paládio(II). O *cluster* contendo o ligante mpba também é um complexo heteronuclear, sendo hexanuclear. Nesse último, há quatro átomos de cobre(II) e dois átomos de paládio(II). Em cada uma das duas pontes oxamato há dois átomos de cobre separados por um átomo de paládio, semelhante ao *cluster* contendo o ligante opba. Em ambas as moléculas o cobre apresenta geometria pirâmide de base quadrada (τ para todos os átomos de cobre dos complexos foram próximos de zero) e o paládio apresenta geometria quadrática plana distorcida.

As medidas das propriedades magnéticas sugerem que ambos os compostos podem ser considerados paramagnéticos em altas temperaturas, sendo os átomos de cobre isolados pelos átomos de paládio. A curva de $\chi_M T$ de ambos os complexos apresentam desvios na lei de Curie em baixas temperaturas. O *cluster* $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Pd}(\text{opba})] \cdot 2\text{dmso}$ só apresenta este desvio abaixo de 175 K e o *cluster* $[\text{Cu}(\text{bpca})]_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ desvia pouco da Lei de Curie, mostrando acoplamentos antiferromagnéticos apenas abaixo de 10 K. As curvas de magnetização em função do campo mostraram magnetização de saturação experimental próximo ao valor esperado para os dois compostos.

Os compostos tiveram a curva de $\chi_M T$ ajustadas e as equações teóricas tiveram grande concordância com os dados experimentais. As equações teóricas mostram que existem acoplamentos antiferromagnéticos entre os átomos de cobre separados pelos átomos de paládio. No composto $[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Pd}(\text{opba})] \cdot 2\text{dmso}$ foi observado um acoplamento significativo entre os átomos de cobre de moléculas vizinhas devido a proximidade dos mesmos e a grande quantidade de interações envolvendo os ligantes bpca e esses átomos, proporcionando um bom caminho para a transmissão do momento magnético.

CAPÍTULO V – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ANÁLISE ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE UM POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DO TIPO PALÁDIO(II)-COBALTO(II) QUE APRESENTA TRANSIÇÃO DE FASE CRISTALINA

INTRODUÇÃO

Na área de materiais, a busca por compostos que agreguem duas ou mais propriedades de interesse vem sendo alvo de pesquisa há algumas décadas. A utilização de compostos multifuncionais diminui a quantidade de dispositivos distintos em um sistema elétrico, o que acarreta a diminuição do valor final do produto, como por exemplo na obtenção de sensores. Sensores são sistemas que monitoram uma ou mais propriedades físicas interpretando sinais elétricos provenientes de sistemas que geram resposta a um determinado estímulo^[1]. Assim, um único material multifuncional pode servir como um multi-sensor, bastando esse possuir um sistema eficiente de transformação das respostas do material em sinais elétricos interpretáveis.

No sistema a ser apresentado, as características envolvidas são o magnetismo, transição de fase cristalina e composto de natureza polimérica. A combinação dessas propriedades leva a possibilidade de um sensor termo-magnético^[2,3], mas que possui alta cristalinidade (produzindo um produto de alta pureza, com poucos defeitos e número médio de unidades monoméricas por polímero mais uniforme).

No que se refere à parte magnética, o composto a ser apresentado neste capítulo apresenta o íon cobalto(II) como unidade portadora de *spin*. Esse íon possui configuração de valência $3d^7$, o que lhe confere características magnéticas incomuns. Seu estado de *spin* pode variar entre $3/2$ e $1/2$ dependendo da força do campo gerado pelos ligantes e de acordo com a temperatura^[4,5]. Isso confere ao sistema diferentes possibilidades de *spin* total. Além da possibilidade de diferentes valores de *spin*, no átomo de cobalto é observado um acoplamento *spin*-órbita relevante. Esse acoplamento altera o momento magnético total do íon, tornando sua utilização ainda mais interessante do ponto de vista magnético^[6].

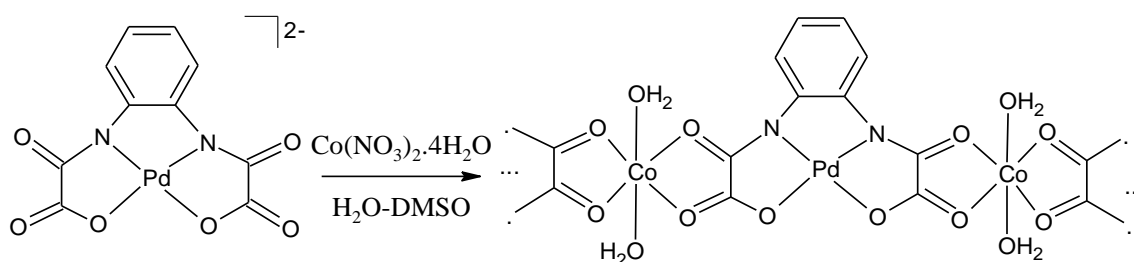
Uma terceira característica que o átomo de cobalto(II) apresenta e é relevante para o seu estudo em estado sólido é a presença de anisotropia magnética, que é relacionada com a capacidade de orientação preferencial do *spin* do cobalto com relação à direção do campo magnético aplicado. Dessa forma, esse íon pode vencer o campo magnético e impedir que seu momento magnético se alinhe paralelamente às linhas de força do campo. Tal

característica é devida ao seu acoplamento *spin*-órbita, além do fato do seu fator g de Landé não ser constante, podendo variar com a temperatura^[7]. Esse fator leva em conta o efeito Zeeman, que está relacionado com a distribuição da população dos estados com a aplicação do campo magnético.

Portanto, o objetivo deste capítulo é mostrar como um sistema do tipo polímero de coordenação, a base de complexo de paládio e cobalto obtido através da estratégia “complexos metálicos como ligantes” apresenta transição de fase cristalina. Além disso, esse capítulo traz o estudo da interação de átomos de cobalto(II) através de sistema diamagnético altamente conjugado (ligante insaturado contendo o íon de paládio(II) que possui orbitais 4d em conjugação com a parte orgânica). Também serão analisadas as influências das propriedades citadas sobre as demais a fim de estudar a possibilidade de intercessão entre elas.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese do polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dmsO}$



No fundo de um tubo de ensaio longo é colocado 20,0 mg (0,043 mmol) de $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólido. Sobre esse sólido são adicionados, lentamente, 20,0 mL de uma mistura dimetilsulfóxido-água, 1:1 v/v, previamente degaseificada. Sobre a mistura é adicionado lentamente 22,0 mg (0,086 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 2,0 ml de água. O tubo é deixado em repouso, por um mês, até a formação de cristais alaranjados. O produto é separado, lavado com água e seco ao ar.

Massa molar do monômero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}] \cdot \text{dmsO}$: $527,60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rendimento: 81% (0,035 mmol, 18,2 mg)

Análise elementar - Encontrado (Calculado): %C 23,35 (23,71), %H 2,28 (2,67), %N 5,61 (5,31), %Co 11,17 (10,59)

Principais bandas – IV (KBr, cm^{-1}): 3393 (ν O—H), 1600 (ν C=O), 1551 (ν C=C), 1410 (ν O—C=O), 1347 (ν C—N), 1006 (ν S=O), 752 (δ C—H), 547 (ν Pd—N), 474 (ν Pd—O), 448 (ν Co—O)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O polímero de coordenação $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n\text{dmso}$ foi caracterizado por experimentos de difração de raios X a 293 e 150 K, caracterizando uma transição de fase dependente da temperatura. Também foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X de policristais, análises térmicas (curvas TG, DTA e DSC) e medidas magnéticas (magnetização de em função da temperatura e em função do campo aplicado).

Análise do Espectro de Absorção na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho é mostrado na Figura 45. A tentativa de atribuição das principais bandas apresentadas é mostrada na Tabela 17.

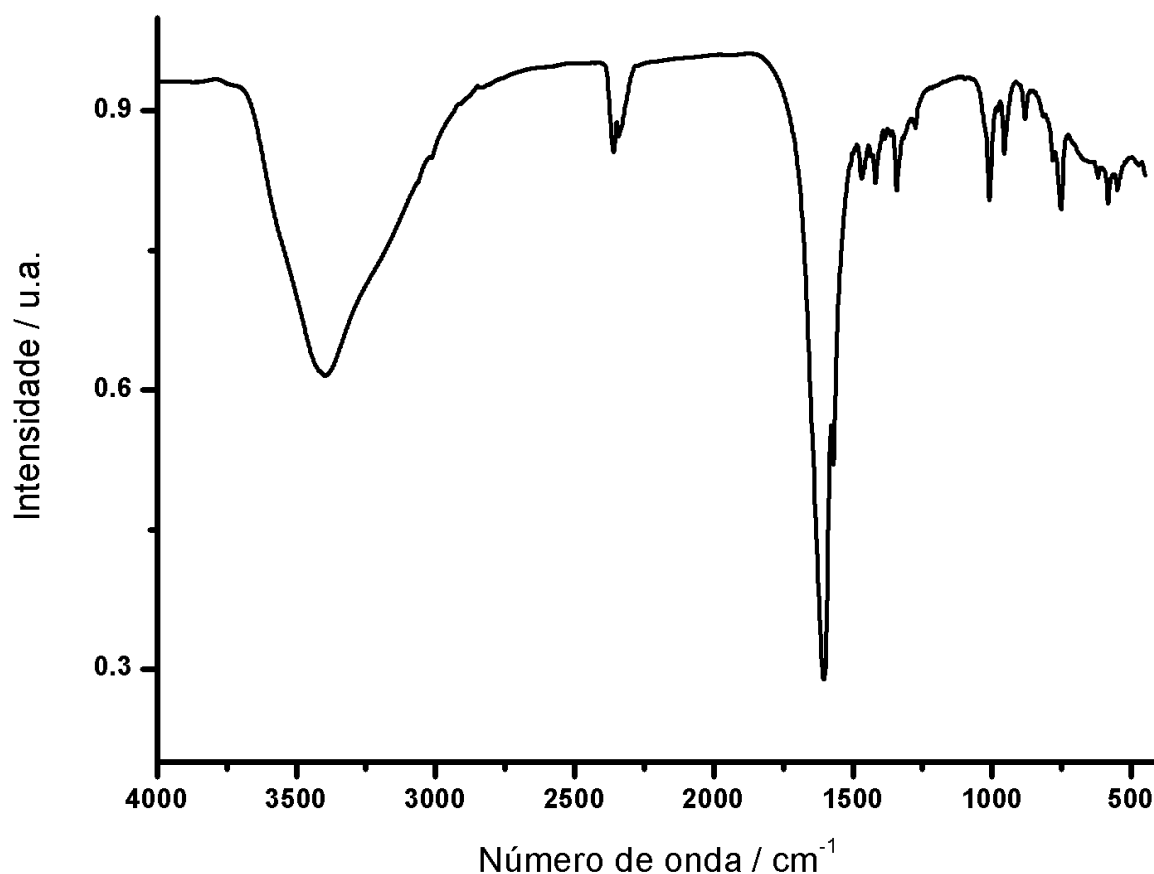


Figura 45 – Espectro de absorção na região do infravermelho para o polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n\text{dmso}$

Tabela 17 – Tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de absorção na região do infravermelho, a temperatura ambiente, para o polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dmsO}$

Principais bandas / cm^{-1}	Atribuição
3393 _F	v O—H
1600 _F	v C=O
1551 _F	v C=C
1410 _f	v O—C=O
1347 _m	v C—N
1006 _m	v S=O
752 _f	δ C—H aromático <i>orto</i> substituído
547 _f	v Pd—N
474 _f	v Pd—O
448 _f	v Co—O

F = forte, m = média, f = fraca

O espectro de absorção na região do infravermelho apresenta diversas bandas correspondentes às vibrações das principais ligações presentes no polímero. Dentre elas podem-se destacar as vibrações relacionadas aos estiramentos dos grupos carbonílicos que ocorrem em 1600 cm^{-1} . Comparado com o complexo $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ livre (1659 e 1629 cm^{-1}) percebe-se um deslocamento significativo dessas bandas para região de menor número de onda. Isso comprova a coordenação dos oxigênios carbonílicos ao cobalto.

Também é possível notar, em baixa frequência, bandas relativas aos estiramentos do tipo Pd—O e Pd—N, do complexo de partida $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$, e estiramentos do tipo Co—O, em 474 , 547 e 448 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas confirmam novamente a coordenação do cobalto ao complexo de partida.

Nesse espectro aparece uma banda fina e de média intensidade em 1006 cm^{-1} , que pode ser associada ao estiramento da ligação S=O da molécula de dimetilsulfóxido. Outras bandas dessa molécula são difíceis de serem percebidas por serem de baixa intensidade e difícil de serem discriminadas das vibrações do complexo.

A banda de estiramento O—H, que está centralizada em 3393 cm^{-1} , de formato largo, evidenciando ligações de hidrogênio envolvendo as moléculas de água. Também são percebidas as bandas de estiramento simétrico do grupo carboxilato em 1410 cm^{-1} , e estiramento da ligação C—N em 1347 cm^{-1} . Essas duas últimas vibrações também sofreram deslocamento para menores números de onda, uma vez que também são afetadas pela coordenação do cobalto às carbonilas do complexo $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$. Já referentes ao anel

aromático são notados os estiramentos da ligação C=C em 1551 cm^{-1} , e a deformação C—H em 752 cm^{-1} , que mostra o anel substituído nas posições 1,2 (anel aromático *orto*-substituído).

Interpretação das Análises Térmicas

As curvas TG e DTA, mostradas no Anexo III, revelam um evento de perda de massa entre a temperatura de 66 e $143\text{ }^{\circ}\text{C}$, em um processo endotérmico, referente à perda de 6,94% da massa total, podendo ser atribuído à perda de aproximadamente duas moléculas de água (calculado = 6,90%). A partir de $229\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorrem sucessivos eventos de perda de massa. A primeira perda ocorre até $365\text{ }^{\circ}\text{C}$, referente a 14,45% da massa inicial, que pode ser atribuída à perda de uma molécula de dimetilsulfóxido de cristalização (calculado = 14,97%). Os demais eventos até $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ referem-se à termodecomposição da parte orgânica restante do composto.

Até $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ não foi observado um platô, que indicaria o final do processo de perda de massa e de termodecomposições, uma vez que a atmosfera de nitrogênio dificulta os processos de decomposição de compostos orgânicos pela falta de agente oxidante. Até essa temperatura, o resíduo final corresponde a 35,20% da massa total analisada, o que tem grande concordância com uma mistura entre um mol de óxido de cobalto(II) e um mol de paládio metálico, (Pd + CoO; calculado = 34,40%).

Análise Estrutural

Este composto apresenta como estrutura uma cadeia infinita ou polímero de coordenação unidimensional, e mostra uma transição de fase com a variação da temperatura. Como esperado, à medida que se diminui a entropia do sistema pelo resfriamento da amostra a simetria do composto diminui^[8]. À temperatura de 293 K, o polímero de coordenação cristaliza no sistema monoclinico, com grupo de espaço C2/c, sendo denominado de fase α . Já em 150K, o polímero cristaliza no sistema triclinico, com grupo de espaço P-1, sendo essa fase denominada de β .

Em ambas as temperaturas, o polímero de coordenação é um composto de mesma unidade monomérica. Nessa unidade monomérica há o complexo $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$, semelhante ao ânion $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ apresentado na estrutura cristalina dos compostos do Capítulo III, porém cada par de oxigênios estão coordenados à um íon cobalto(II). Nos átomos de cobalto ainda estão coordenados duas moléculas de água e dois outros oxigênios de outra unidade de $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$, em posição *trans*. O átomo de cobalto apresenta um alongamento

das ligações entre o cobalto e as moléculas de água, portanto o átomo de cobalto apresenta geometria octaédrica distorcida.

Tabela 18 – Dados cristalográficos relevantes para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dmsO}$, fases α e β , e a taxa de contração dos eixos cristalográficos.^{†††}

Fase cristalina	α	β	Teor de Contração*
Comprimento de onda / Å	0,71073	1,5418	
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	
Grupo de Espaço	C2/c	P-1	
a / Å	10,720 (2)	10,718 (2)	0,999
b / Å	23,189 (5)	12,514 (3)	0,540
c / Å	7,2630 (15)	7,1932 (14)	0,990
$\alpha / ^\circ$	90	86,34 (3)	0,959
$\beta / ^\circ$	103,74 (3)	104,29 (3)	1,005
$\gamma / ^\circ$	90	113,08 (3)	1,256
V / Å ³	1753,8 (6)	859,5(3)	0,490
Z	4	2	0,5
T / K	293 (2)	150 (2)	

* Teor de contração calculado da seguinte forma para um determinado eixo cristalográfico, ângulo ou volume da célula unitária: (valor na fase β)/(valor na fase α).

Para ambas as fases, o empacotamento do polímero de coordenação (Figura 46 e Figura 47) é feito através de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água coordenadas, o oxigênio da molécula de dimetilsulfóxido e os oxigênios do ligante opba. Ainda existe uma interação de Van der Waals entre os carbonos das moléculas de dimetilsulfóxido. Esse polímero, visto ao longo do eixo cristalográfico *a*, mostra que todas as cadeias se empacotam umas sobre as outras ao longo do eixo *c*. Também nota-se que cada conjunto de cadeias empacotadas são intercaladas por um conjunto de moléculas de dimetilsulfóxido. Esse padrão se repete ao longo do eixo *b* para ambas as fases.

^{†††}Dados cristalográficos se encontram no anexo VII. Arquivo completo contendo dados cristalográficos pode ser encontrado no banco de dados CCDC (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>), códigos CCDC-892813 e CCDC-892814.

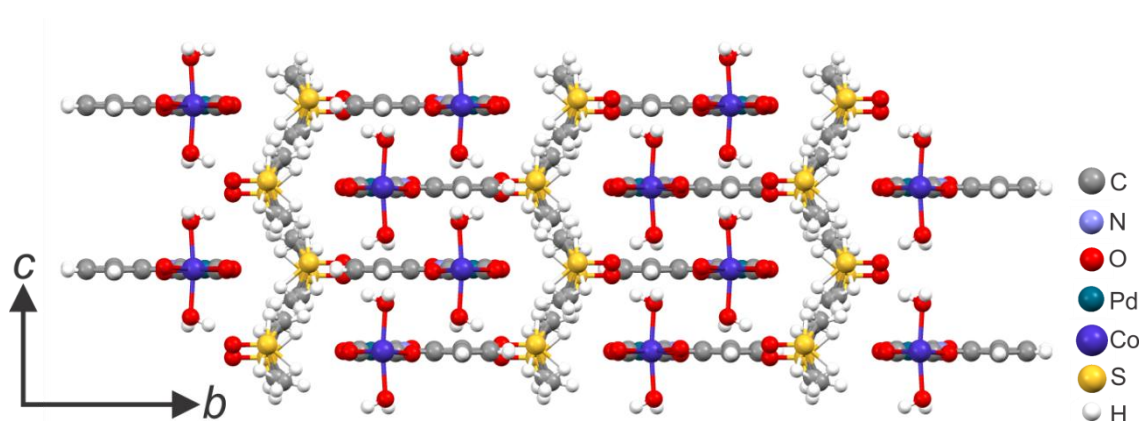


Figura 46 – Empacotamento do polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_{n.n}$ dmsol ao longo do eixo cristalográfico a na fase α .

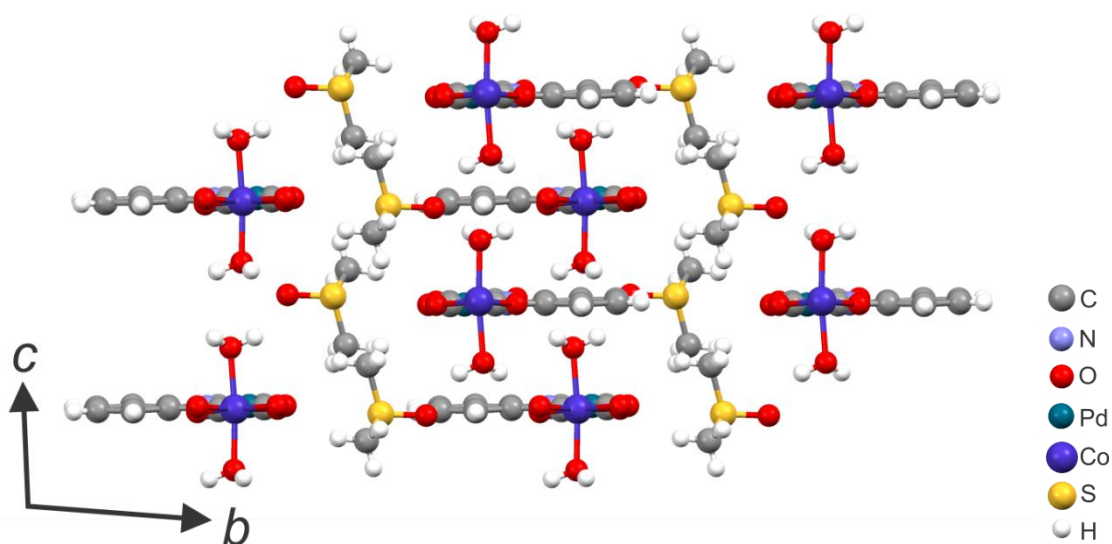


Figura 47 – Empacotamento do polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_{n.n}$ dmsol ao longo do eixo cristalográfico a na fase β .

É importante ressaltar que as cadeias se empacotam uma sobre as outras possivelmente devido à interação entre o átomo de paládio de uma cadeia com o anel aromático do ligante opba das cadeias imediatamente acima e abaixo. Esses anéis aromáticos se encontram ao longo do eixo z do átomo de paládio (eixo definido para fora do plano de coordenação do íon $\text{Pd}(\text{II})$, em que se encontra o orbital d_{z^2}) e com uma distância de 3,5792(68) e 3,4571(87) Å, na fase α e na fase β respectivamente. As distâncias envolvendo os átomos metálicos em ambas as fases medidas estão mostradas na Tabela 19.

Tabela 19 – Distâncias entre os metais para a cadeia $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dms}$

Distância analisada	Fase α / Å	Fase β / Å
Pd-Co mesma cadeia	5,383(11)	5,384(2)
Pd-Pd na mesma cadeia	10,720(9)	10,718(4)
Co-Co na mesma cadeia	10,720(9)	10,718(4)
Menor distância Pd-Pd fora da cadeia	5,709(11)	5,528(3)
Menor distância Co-Co fora da cadeia	4,985(15)	4,967(4)

Durante o processo de transição de fase, diminuindo-se a temperatura, ocorre a ordenação da molécula de solvente desordenada, juntamente da contração do eixo b e alteração dos ângulos do sistema monoclinico. Há a perda da centragem da célula unitária, que acarreta da diminuição do volume da mesma, além do número de unidades assimétricas por célula unitária (Z), porém a estrutura mantém o seu centro de inversão (Tabela 18). A Figura 5 mostra a passagem da fase α para a fase β com a variação da temperatura.

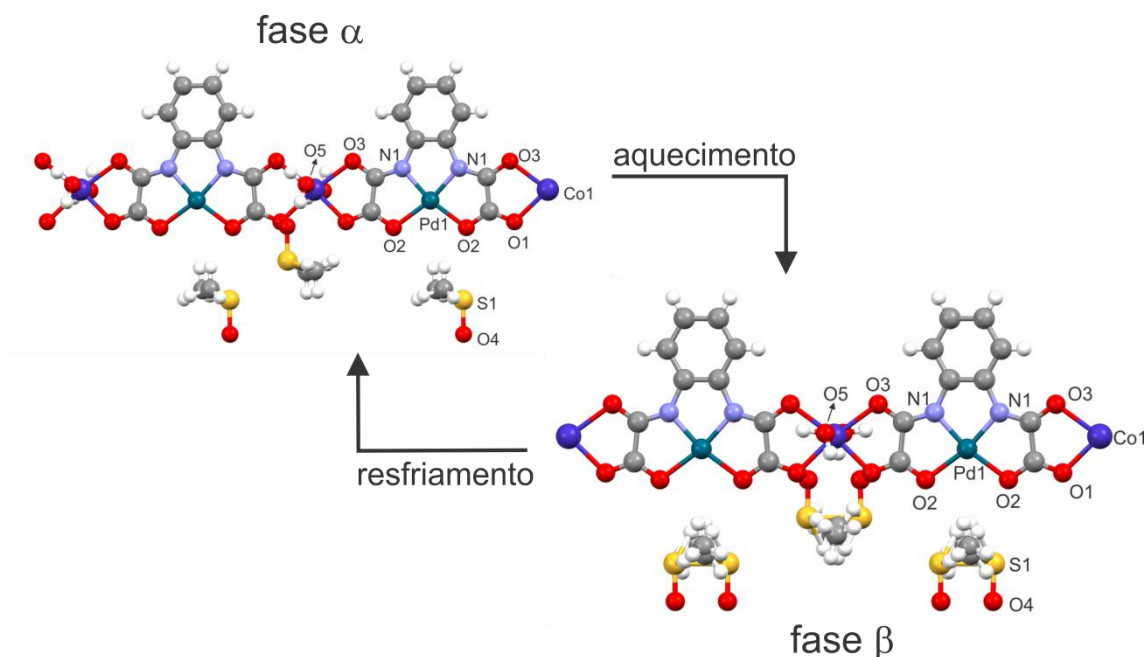


Figura 48 – Estrutura do monômero do polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dms}$ na fase α e na fase β , evidenciando as diferenças entre as fases cristalinas. Em alta temperatura, fase α , há desordem da molécula de dimetilsulfóxido.

Analisando mais profundamente a transição de fase, nota-se pelos valores obtidos pela razão entre os valores dos comprimentos dos eixos cristalográficos em ambas as fases mostradas na Tabela 18, que os eixos cristalográficos a e c se mantêm praticamente

constantes. Há uma pequena diminuição dos mesmos na fase β , sendo que essa pequena diferença é devido à contração térmica. A contração do eixo c é maior do que no eixo a , pois nessa direção encontra-se o eixo z do íon paládio(II) que interage bem com o sistema π dos anéis aromáticos das cadeias vizinhas. Não existe padrão para a mudança dos ângulos, porém nota-se pequena modificação no eixo não-ortogonal do sistema monoclinico ao mudar para o sistema triclinico. O mais intrigante nessa transição de fase cristalina é o comportamento fora do comum do eixo cristalográfico b , que se contrai menos do que o número de unidades assimétricas por célula unitária, que diminui pela metade. Essa contração anômala ocorre possivelmente devido à repulsão entre as moléculas de dimetilsulfóxido, que após ordenarem-se são forçadas a ocuparem um espaço restrito e menor do que podiam ocupar quando estavam desordenadas.

A transição de fase desse polímero foi estudada por calorimetria diferencial exploratória, DSC, Figura 49, onde foram determinadas a temperatura de transição, o tipo de processo e a energia envolvida no processo. Esta análise foi feita em duplicata para verificar a reprodutibilidade do processo, sendo o registrado apenas o processo de aquecimento da amostra.

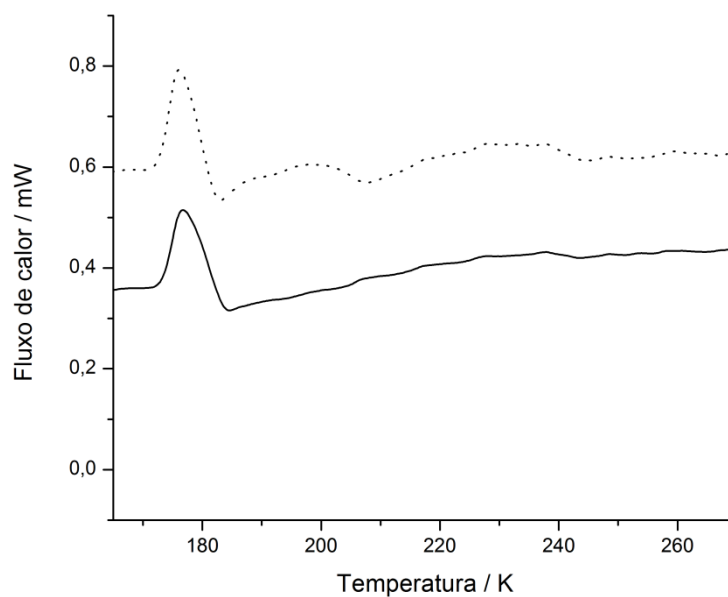


Figura 49 – Calorimetria diferencial exploratória para o polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n\text{dmso}$. A curva pontilhada, fora de escala, representa uma segunda medida realizada para mostrar a reprodutibilidade do processo de transição de fase.

O processo de transição de fase apresentado é um evento exotérmico e de segunda ordem, ou seja, é um processo reversível^[9]. Essa transição ocorre à temperatura de 177 K e envolve a liberação de 557 J mol^{-1} . Esse valor de energia está de acordo com o esperado,

pois neste processo são rompidas apenas forças intermoleculares do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido^[10] envolvendo os grupos metílicos da molécula de dimetilsulfóxido.

Para as análises envolvendo este polímero de coordenação, foram utilizados vários cristais deste composto, que então se comportavam como um sistema policristalino. Para comprovar que as análises químicas e magnéticas foram feitas com o mesmo composto que teve estrutura elucidada, foi obtido o padrão de difração de policristais de uma alíquota da amostra que foi utilizada para as análises. Esse padrão obtido foi comparado com o padrão calculado para a estrutura elucidada, que revelou grande coincidência entre a posição dos picos. Esse fato leva a crer que ambos os produtos utilizados, na forma mono e policristalina são os mesmos. A comparação entre o resultado experimental e o calculado é mostrada na Figura 50.

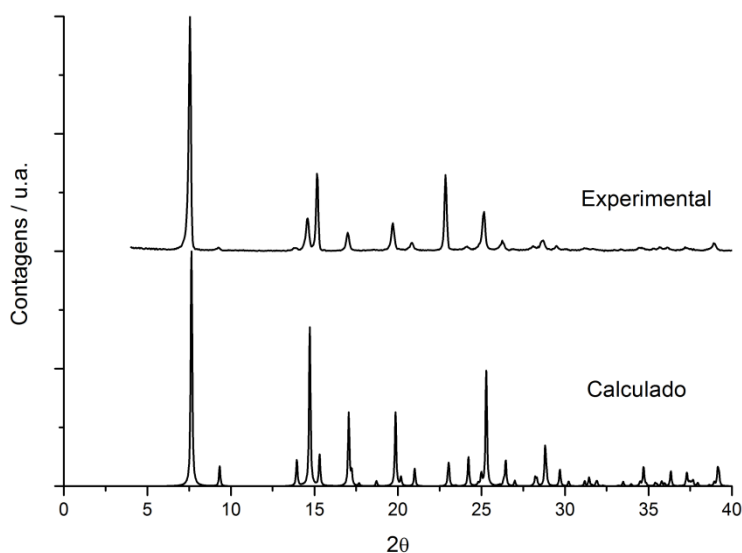


Figura 50 – Comparação do padrão de difração de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n.n \text{ dmsO}$, utilizando o programa Mercury[®] para geração do padrão de difração teórico.

Estudo Magnético

Analisando a curva do produto da suscetibilidade pela temperatura em função da temperatura, curva $\chi_M T$ versus T , Figura 51, pode-se obter informações sobre o estado do íon cobalto(II) deste sistema.

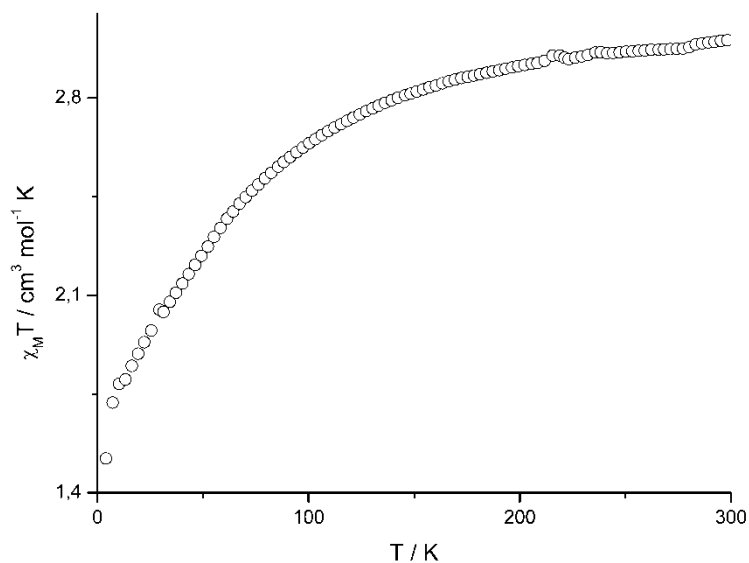


Figura 51 – Curva do produto da susceptibilidade *versus* temperatura ($\chi_M T$), a campo constante de 1,0 KOe, para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dmsso}$.

Na curva apresentada na Figura 51 percebe-se que a 300 K a susceptibilidade tem valor de $3,00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, bem próximo do esperado ($2,5\text{-}3,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), para um íon cobalto(II) isolado, de geometria octaédrica em campo fraco^[11]. À medida que o sistema é resfriado, verifica-se a diminuição do valor de $\chi_M T$, devido à despopulação dos estados excitados (que são populados devidos ao acoplamento *spin*-órbita relevante). Em temperaturas baixas (abaixo de 10 K), o rápido decréscimo da susceptibilidade pode ser explicado devido à ocorrência de acoplamentos antiferromagnéticos entre duas cadeias adjacentes, que pode ser favorecido via ligação de hidrogênio, pois não há conjugação nesse tipo de interação e os átomos de cobalto na mesma cadeia estão muito distantes, conforme Tabela 19 (apesar de já serem descritos exemplos em que mesmo a longas distâncias, pode haver propagação de propriedades magnéticas através de íons diamagnéticos^[12,13]).

Esse sistema não obedece às leis mais simples do magnetismo devido à contribuição orbital e covalência das ligações metal-ligante negligenciados na maioria dos modelos simplificados para ajustes de curva. É notório que para sistemas envolvendo íons $3d^7$ tais características afetam o magnetismo de modo significativo, uma vez que nestes íons também não ocorre *quenching*, isto é, a supressão da contribuição orbital. Para tais sistemas é utilizada a equação de van Vleck adaptada a cada caso específico (Eq. 19) partindo do Hamiltoniano (H) específico (Eq. 18)^[14].

$$H = \mu_B H [-\alpha L + g_e S] - \alpha \lambda L \cdot S + \Delta \left[L_z^2 - \frac{2}{3} \right] \quad \text{Eq. 18}$$

onde os parâmetros λ , Δ e α são o acoplamento *spin*-órbita, a separação entre os níveis de energia na ausência do campo magnético e o fator de redução orbital, respectivamente (α leva em conta a covalência das ligações e a redução orbital para o íon livre). μ_B é o magnéton de Bohr, H é o valor do campo magnético e L , S , L_z são os operadores momento orbital, operador de *spin*, e a projeção do momento orbital azimutal ao longo do eixo arbitrário z do átomo de cobalto.

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2 F_1}{kT F_2} \quad \text{Eq. 19}$$

Onde,

$$F_1 = \frac{7\lambda}{5kT} (3 - \alpha)^2 + \frac{12(2 + \alpha)^2}{25\alpha} + \left[\frac{2\lambda}{45kT} (11 - 2\alpha)^2 + \frac{176(2 + \alpha)^2}{675\alpha} \right] e^{\left(-\frac{5\alpha\lambda}{2kT}\right)} \left[\frac{\lambda}{9kT} (5 + \alpha)^2 - \frac{20(2 + \alpha)^2}{27\alpha} \right] e^{\left(-\frac{4\alpha\lambda}{kT}\right)}$$

$$F_2 = \frac{\lambda}{kT} \left[3 + 2e^{\left(-\frac{5\alpha\lambda}{2kT}\right)} + e^{\left(-\frac{4\alpha\lambda}{kT}\right)} \right]$$

e k é a constante de Boltzman, N é o número de Avogadro e T é a temperatura, em Kelvin.

O ajuste da curva foi realizado na faixa de temperatura que vai de 300 até 4 K. As equações apresentadas ajustam-se muito bem à curva de suscetibilidade mostrada (Figura 52) até temperaturas da ordem de 10 K. Abaixo deste valor verifica-se que o sistema apresenta uma interação antiferromagnética que não é descrita pelo modelo. O valor de coeficiente de ajuste igual a $8,0 \times 10^{-6}$, determinado pelo método dos mínimos quadrados. Os demais parâmetros extraídos do ajuste da curva de $\chi_M T$ versus T são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20 – Valores encontrados no ajuste da curva de suscetibilidade do polímero de coordenação $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dmsO}$

Parâmetro	Valor Encontrado
λ	-151 cm^{-1}
Δ	494 cm^{-1}
α	1,245

Os parâmetros calculados estão coerentes com os valores encontrados na literatura para íons $\text{Co}(\text{II})$ em campo fraco e isolados magneticamente^[12,13].

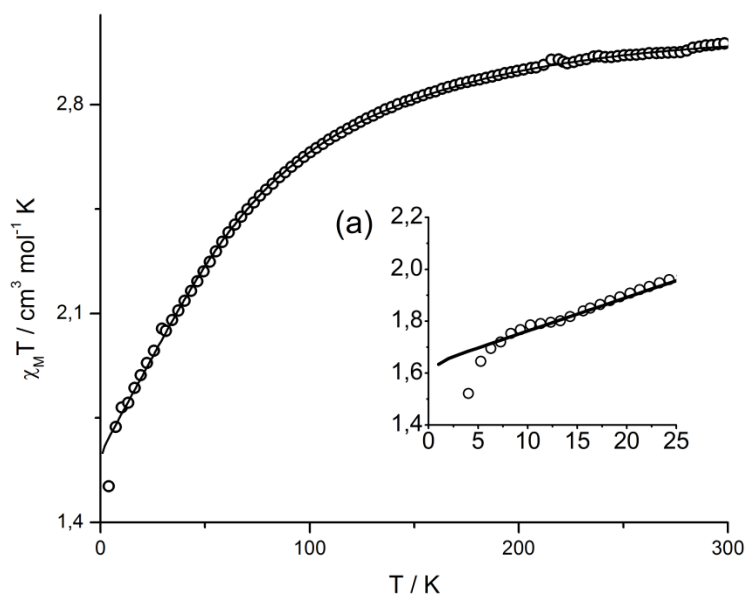


Figura 52 – Curva de $\chi_M T$ versus T para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n\text{DMSO}$, teórico (linha cheia) e experimental (curva pontilhada). (a) No detalhe a região de baixa temperatura.

Comparando-se a curva de $\chi_M T$ em função da temperatura com a curva DSC, não se observa nenhuma alteração das propriedades magnéticas do composto na temperatura de transição de fase (177 K). Isto pode ser explicado devido ao fato desta transição alterar pouco a estrutura em torno do átomo de cobalto, que é o responsável pelo comportamento magnético do composto.

A curva de magnetização em função do campo aplicado, Figura 53, mostra que o sistema não atinge a saturação até 6,0 T. Essa curva pôde ser ajustada à equação dependente da função de Brillouin, com alta concordância com os dados experimentais.

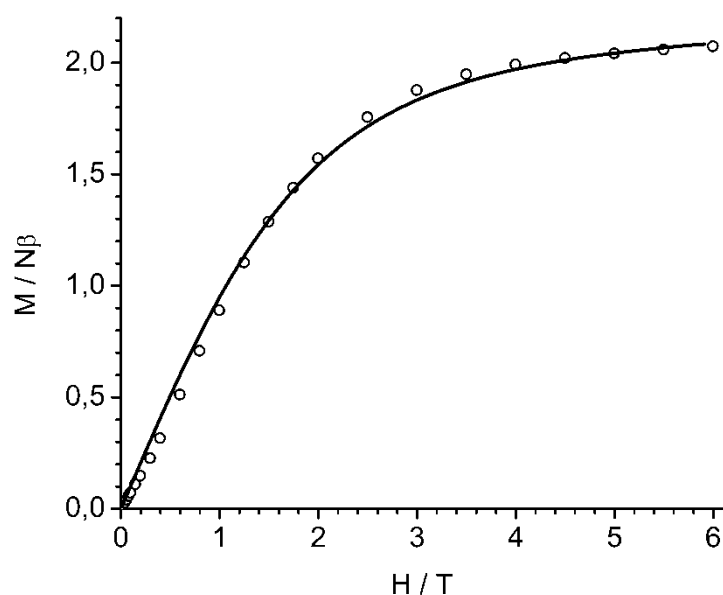


Figura 53 – Curva teórica (linha cheia) e experimental (curva pontilhada) da primeira magnetização em função do campo aplicado a 2,8 K para o polímero de coordenação $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dmsO}$.

A tendência da magnetização para esse composto é de se saturar para valores mais altos de campo aplicado. A 6,0 T, o valor da magnetização de saturação é 2,1 Nβ. A partir desse valor e sabendo que o valor de *spin* do cobalto(II) em baixas temperaturas é de $S = \frac{1}{2}$, pode-se calcular o valor do fator de Landé para esse íon neste sistema^{§§§}. Assim, *g* é igual a 4,3.

CONCLUSÕES

Neste capítulo foram mostradas a síntese e caracterização de um polímero de coordenação envolvendo um complexo de paládio, $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$, e o íon cobalto(II). Esse polímero teve sua estrutura elucidada, e consiste de uma unidade monomérica bimetálica do tipo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}] \cdot \text{dmsO}$ com o cobalto em geometria octaédrica, e o paládio em geometria quadrática plana. As cadeias interagem entre si através de ligações de hidrogênio, e há uma importante interação entre o íon paládio(II) e o sistema π dos anéis aromáticos das cadeias vizinhas.

§§§

$$g = \frac{M_{sat}}{S_{sat}}$$

O polímero de coordenação apresenta uma transição de fase cristalina que está relacionada ao processo de ordenamento de suas moléculas de solvente desordenadas à medida que o sistema é resfriado.

Medidas magnéticas mostraram que nesse sistema o átomo de paládio isola os íons cobalto(II). Mesmo o complexo $[Pd(opba)]^{2-}$ sendo altamente conjugado e o paládio participar com orbitais grandes (4d), que poderiam transmitir momento magnético de *spin* através dos orbitais LUMO. A curva de magnetização em função do campo aplicado ajudou a confirmar o *spin* efetivo do íon Co(II), e o fator de Landé para do átomo de cobalto neste sistema. Esta curva também foi ajustada à equação de magnetização dependente da função de Brillouin. Nesse sistema, o átomo de cobalto apresenta *spin* alto a temperatura ambiente, *spin* baixo à baixas temperaturas e o seu fator de Landé é constante e igual a 4,3. Por último, a transição de fase presente nesse sistema parece não afetar significativamente as propriedades magnéticas por não envolver mudanças drásticas na forma da cadeia (onde se encontram as espécies portadoras de *spin*), nem nas distâncias entre os átomos de cobalto(II), apenas nas interações intermoleculares envolvendo moléculas de solvente.

CAPÍTULO VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS

CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho foram sintetizados oito complexos inéditos à base de paládio (II), sendo quatro deles contendo mais de um centro metálico por molécula do composto e seis deles tendo suas estruturas cristalinas elucidadas. Estes complexos são os primeiros exemplos em que o paládio está coordenado a ligantes oxâmicos completamente desprotonados, e os primeiros exemplos de átomos de paládio coordenados aos ligantes opba e mpba. Todos eles apresentaram um átomo de paládio em geometria quadrática plana distorcida quando coordenados aos ligantes oxâmicos.

Os complexos monometálicos $K_2[Pd(opba)].2H_2O$ e $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$, juntamente com os complexos bimetálicos $[Pd(NH_3)_4][Pd(opba)]$, $K_4[Pd_2(mpba)_2].4H_2O$ e $K_4[Pd_2(mpba)_2].H_2O.dmsO$ são complexos diamagnéticos. Eles possuem uma gama de propriedades – como solubilidade, teor de paládio, moléculas surfactantes e complexos de paládio com cargas distintas – que abrem perspectivas para a utilização dos mesmos em testes biológicos, contra células cancerígenas, por exemplo, e em testes catalíticos (como reações de acoplamento carbono-carbono – Heck, Suzuki – e reações de hidrogenação), em sistemas que conhecidamente funcionam a base de complexos de paládio.

Os *clusters* sintetizados, $[Cu(bpca)]_2[Pd(opba)].2dmsO$ e $[Cu(bpca)]_4[Pd_4(mpba)_4].6H_2O$, mostraram-se sistemas magnéticos, porém os átomos de cobre são praticamente isolados pelo átomo de paládio. Estes sistemas se comportam como paramagnetos na maior parte da faixa de temperatura analisada. Porém são moléculas que contém mistura entre átomos de cobre(II) e paládio(II). Ambos os metais possuem capacidade biológica e catalítica que podem ser aliadas, como é feito na reação de oxidação Wacker.

A cadeia infinita $[Co(H_2O)_2\{Pd(opba)\}]_n.n$ dmsO também se mostrou magnética, mesmo com os átomos portadores de *spin* praticamente isolados magneticamente. Neste sistema foram observadas as propriedades anisotrópicas apresentadas pelo átomo de cobalto(II) em campo octaédrico distorcido, além de uma transição de fase cristalina que não afeta o magnetismo do sistema. A propriedade magnética foi explicada pela teoria com grande concordância, na maior parte da faixa de temperatura analisada. A transição de fase mostrou-se de segunda ordem, ou seja, processo reversível. Assim, este sistema poderá ser implementado em sensores termo-magnéticos.

PERSPECTIVAS

As perspectivas de continuação deste trabalho são de estudar as propriedades catalíticas de todos estes complexos em diversas reações e analisar a viabilidade de suas aplicações tanto em catálise homogênea como heterogênea, bem como aplica-los a testes de controle de crescimento de células carcinogênicas.

No ponto de vista da química inorgânica, serão testadas a produção de mais compostos à base destes complexos visando a de aplicação dos mesmos nos testes citados. Também há a perspectiva de construir mais estruturas supramoleculares, com novos ligantes, repetindo os testes realizados com outros metais de transição e complexos com outros ligantes de terminação.

Já do ponto de vista magnético, há a esperança de que com os ligantes e solventes certos pode-se obter paládio (II) em campo octaédrico. Assim, o átomo de paládio terá *spin* não-nulo, sendo interessante na construção de magnetos moleculares.

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO I

1. COMMODITY and Metal Prices. **InvestmentMine**. Disponível em: <<http://www.infomine.com/investment/metal-prices/>>. Acesso em: 29 dezembro 2012.
2. CHARACTERIZATION of Patients with Arthritis Referred for Gold Therapy in the Era of Biologics. **The Journal of Rheumatology**, 39, n. 4, 2012. 716-719.
3. METAL-BASED anticancer drugs: from a past anchored in platinum chemistry to a post-genomic future of diverse chemistry and biology. **Pure and Applied Chemistry**, 73, n. 12, 2007. 2243-2261.
4. VOUGIOUKALAKIS, G. C. Removing Ruthenium Residues from Olefin Metathesis Reaction Products. **Chemistry - A European Journal**, 18, 2012. 8868 – 8880.
5. CATALISADOR de Grubbs de Segunda Ordem. **SigmaAldrich**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/569747?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 29 dezembro 2012.
6. TRIS(TRIPHENYLPHOSPHINE)RHODIUM(I) carbonyl hydride. **Sigma Aldrich**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/225665?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 29 dezembro 2012.
7. ZHAO, G. et al. Palladium(II) complexes with N,N'-Dialkyl-1,10-phenanthroline-2,9-dimethanamine: synthesis, characterization and cytotoxic activity. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 72, 1998. 173-177.
8. WESSELINOVA, D. Current Major Cancer Targets for Nanoparticle Systems. **Current Cancer Drug Targets**, 11, 2011. 164-183.
9. MATESANZ, A. I. et al. 3,5-Diacetyl-1,2,4-triazol bis(4-N-substituted thiosemicarbazone) palladium(II) complexes: Synthesis, structure, antiproliferative activity and low toxicity on normal kidney cells. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 2011, 105. 1613–1622.
10. ELGAZWY, A.-S. S. H. et al. Palladacycles as Antimicrobial Agents. **Current Medicinal Chemistry**, 19, 2012. 3967-3981.
11. SIGMAN, M. S.; WERNER, E. W. Imparting Catalyst Control upon Classical Palladium-Catalyzed Alkenyl C-H Bond Functionalization Reactions. **Accounts of Chemical Research**, 45, n. 6, 2012. 874–884.
12. YU, Z.; JIN, W.; JIANG, Q. Brønsted Acid Activation Strategy in Transition-Metal

- Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of N-Unprotected Imines, Enamines, and N-Heteroaromatic Compounds. **Angewandte Minireviews**, 51, 2012. 6060–6072.
13. SEECHURN, J. C. C. C. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. **Angewandte Chemie International Edition**, 51, 2012. 5062–5085.
 14. MONGUCHI, D. et al. Catalytic asymmetric conjugate reduction with ethanol: A more reactive system Pd(II)–Pr-DUPHOS complex with molecular sieves 4A. **Journal of Organometallic Chemistry**, 693, 2008. 867–873.
 15. PAPADOGIANAKIS, G.; MAAT, L.; SHELDON, R. A. Catalytic conversions in water. Part 4: Carbonylation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and benzyl alcohol catalysed by palladium trisulfonated triphenylphosphine complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 116, 1997. 179-190.
 16. ADAMS, C. J. et al. Iron(I) in Negishi Cross-Coupling Reactions. **Journal of the American Chemical Society**, 134, 2012. 10333–10336.
 17. TEO, P. et al. Efficient and Highly Aldehyde Selective Wacker Oxidation. **Organic Letters**, 14, n. 13, 2012. 3237-3239.
 18. SOLOMONS, T. W.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1 e 2, 2001.
 19. GAO, H. et al. Catalytic polymeric hollow-fiber reactors for the selective hydrogenation of conjugated dienes. **Journal of Membrane Science**, 106, 1995. 213-219.
 20. C., I. S.; L., B.; H., A. Chemoselective Hydrogenation of the Double Bond of Vinyl Epoxides with Homogeneous Palladium and Iridium Catalysts. **Tetrahedron Letters**, 36, n. 34, 1995. 6009-6012.
 21. SYKES, P. **A guidebook to mechanism in organic chemistry**. [S.l.]: Pearson, 1975.
 22. CATALYTIC asymmetric reactions via pi-allylpalladium complexes coordinated with chiral monophosphine ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, 576, 1999. 195–202.
 23. CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. Nova Iorque: Springer-Verlag, 1986.
 24. COSTA, J. S. et al. A molecular [Mn₁₄] coordination cluster featuring two slowly relaxing nanomagnets. **Chemical Communications**, 48, 2012. 1413–1415.
 25. MANNINI, M. et al. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. **Nature Materials**, 8, 2009. 194-197.
 26. RAO, C. N. R.; RAVEAU, B. Structural Aspects of High-Temperature Cuprate Superconductors. **Accounts of Chemical Research**, 22, 1989. 106-113.
 27. PICKETT, W. E. Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors.

- Reviews of Modern Physics**, 61, 1989. 433 - 512.
28. MORIN, B. G. et al. Complex ac susceptibility studies of the disordered molecular based magnets $V(\text{TCNE})_x$: Role of spin less solvent. **Journal of Applied Physics**, 73, 1993. 5648 - 5650.
 29. KLETETSCHKA, G.; WASILEWSKI, P. J.; TAYLOR, P. T. Hematite vs. magnetite as the signature for planetary magnetic anomalies? **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, 119, 2000. 259–267.
 30. MILLER, J. S.; EPSTEIN, A. J. Organometallic magnets. **Coordination Chemistry Reviews**, 206–207, 2000. 651–660.
 31. SORACE, L.; BENELLI, C.; GATTESCHI, D. Lanthanides in molecular magnetism: old tools in a new field. **Chemical Society Reviews**, 40, 2011. 3092–3104.
 32. WANG, X.-Y.; AVENDAÑO, C.; DUNBAR, K. R. Molecular magnetic materials based on 4d and 5d transition metals. **Chemical Society Reviews**, 40, 2011. 3213–3238.
 33. JAIN, R. et al. High-temperature metal–organic magnets. **Nature**, 445, 2007. 291-294.
 34. TONG, L. H. et al. The coordination chemistry of unsymmetric N-capped tripodal NO_3 ligands with iron(III), oxo-vanadium(V) and dioxo-molybdenum(VI) metal centres. **Inorganica Chimica Acta**, 383, 2012. 91–97.
 35. GARNOVSKIIA, A. D. et al. **Journal of Coordination Chemistry**, 55, 2002. 1119-1134.
 36. NEHRKORN, J. et al. Ferromagnetic cluster spin waves in molecular disks studied by inelastic neutron scattering. **Physical Review B**, PHYSICAL REVIEW B, 86, 2012. 134417-1 a 134417-11.
 37. PEREIRA, C. L. M. et al. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2005. 5018-5025.
 38. WANG, Y.-T. et al. Synthesis and characterization of two new coordination supramolecular structures from a versatile unsymmetric 5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thione (Hpot) ligand. **Polyhedron**, 26, 2007. 782–790.
 39. TAKEDA, N.; SHIMIZU, D.; TOKITOH, N. Synthesis and Structure of a Distorted Octahedral Palladium(II) Complex Coordinated with a Tetrathioether Ligand Tethered with Bulky Substituents. **Inorganic Chemistry**, 44, 2005. 8561–8568.
 40. DUNBAR, K. R.; SUN, J.-S. Synthesis and Structure of the Distorted Octahedral Palladium(II) Complex $[\text{Pd}(\text{tmpp})_2][\text{BF}_4]_2$ [tmpp = tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine]. **Journal of the American Chemical Society**, 1994. 2387-2388.

CAPÍTULO II

1. SILVERSTEIN, R. M. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons Inc., 2005.
2. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**. 6. ed. Rio de Janeiro : Editora Thomson, 2007.
3. O. KANH. **Molecular Magnetism**. Nova Iorque: Verlag Chemie, 1993.
4. CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. Nova Iorque: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.
5. BAIN, G. A.; BERRY, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. **Journal of Chemical Education**, 85, n. 4, 2008. 532-536.
6. CLEGG, W.; BLAKE, A. L.; COLE, J. M. **Crystal Structure Analysis**. Nova Iorque: Oxford University Press, 2009.
7. MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. Nova Iorque: Mark Dekker Inc., 2001.
8. KUANG, X.; GREEN, M. A.; NIU, H. Interstitial oxide ion conductivity in the layered tetrahedral network melilite structure. **Nature Materials**, 7. 498-504.
9. CRYSTALISPRO. **Oxford Diffraction Ltd.** : [s.n.], Version 1.171.33.3.
10. SHELDRIK, G. M.; SCHNEIDER, T. R. **Methods Enzymol.**, 277, 1997. 319–343.

CAPÍTULO III

1. ZHOU, M.; CRABTREE, R. H. C–H oxidation by platinum group metal oxo or peroxo species. **Chemical Society Reviews**, 40, 2011. 1875–1884.
2. KETTLER, P. B. Platinum Group Metals in Catalysis: Fabrication of Catalysts and Catalyst. **Organic Process Research & Development**, 7, 2003. 342–354.
3. NAGY, E. M. et al. Noble metal-dithiocarbamates precious allies in the fight against cancer. **Mini-Reviews in Medicinal Chemistry**, 12, 2012. 1216-1229.
4. SCHUH, E. et al. Gold(I) Carbene Complexes Causing Thioredoxin 1 and Thioredoxin 2 Oxidation as Potential Anticancer Agents. **Journal of Medical Chemistry**, 55, 2012.
5. HOHMANN, H.; HELLQUIST, B.; VAN ELDIK, R. Kinetics and Mechanism of the Complex Formation Reactions of Diaqua(ethylenediamine)- and Diaqua(tetraethylethylenediamine)palladium(II) with the Purine Nucleosides Adenosine and Inosine. **Inorganic Chemistry**, 31, n. 3, 1992. 345 - 351.

6. BYERS, P. K. Palladium. **Coordination Chemistry Reviews**, 146, 1995. 409-429.
7. HERAVI, M. M.; HASHEMI, E. Recent advances in application of intramolecular Suzuki cross-coupling in cyclization and heterocyclization. **Monatshefte für Chemie**, 143, 2012. 861–880.
8. ROSSI, R.; BELLINA, F.; LESSI, M. Selective Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Reactions of Polyhalogenated Heteroarenes. **Advanced Synthesis & Catalysis**, 354, 2012. 1181 – 1255.
9. SIGMAN, M. S.; WERNER, E. W. Imparting Catalyst Control upon Classical Palladium-Catalyzed Alkenyl C-H Bond Functionalization Reactions. **Accounts of Chemical Research**, 45, n. 6, 2012. 874–884.
10. SEECHURN, C. C. C. J. et al. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. **Angewandte Chemie**, 51, 2012. 5062 – 5085.
11. ZHANG, J. et al. Recent Progress and Future Potential for Metal Complexes as Anticancer Drugs Targeting G-quadruplex DNA. **Current Medicinal Chemistry**, 12, 2012. 2957-2975.
12. MORGAN, L. R. et al. Design, Synthesis, and Anticancer Properties of 4,4'-Dihydroxybenzophenone-2,4-dinitrophenylhydrazone and Analogues. **Journal of Medicinal Chemistry**, 46, n. 21, 2003. 4552-4563.
13. FUERTES, M. A.; ALONSO, C.; PÉREZ, J. M. Biochemical Modulation of Cisplatin Mechanisms of Action: Enhancement of Antitumor Activity and Circumvention of Drug Resistance. **Chemical Reviews**, 103, n. 3, 2003. 645-662.
14. KOZUCH, S. et al. What Makes for a Good Catalytic Cycle? A Theoretical Study of the Role of an Anionic Palladium(0) Complex in the Cross-Coupling of an Aryl Halide with an Anionic Nucleophile. **Organometallics**, 24, 2005. 2319-2330.
15. STAHL, S. S. et al. Oxygenation of Nitrogen-Coordinated Palladium(0): Synthetic, Structural, and Mechanistic Studies and Implications for Aerobic Oxidation Catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, 123, 2001. 7188-7189.
16. DIMENSIONALITY of manganese(II)-copper(II) bimetallic compounds and design of molecular-based magnets. **Journal of the American Chemical Society**, 115, n. 15. 6738–6745.
17. FERNANDEZ, I. et al. Ferromagnetic Coupling through Spin Polarization in a Dinuclear Copper(II) Metallacyclophane. **Angewandte Chemie International Edition**, 40, n. 16, 2001. 3039-3042.

18. STUMPF, H. O. E. A. **Journal of the American Chemical Society**, 115, 1993. 6738-6745.
19. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
20. GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. **Journal of organic Chemistry**, 1997, 62. 7512-7515.
21. BAIN, G. A.; BERRY, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. **Journal of Chemical Education**, 2008. 532 - 536.
22. SCUDDER, M.; DANCE, I. **Dalton Transactions**, 1998. 3155–3165.

CAPÍTULO IV

1. TEO, P. et al. Efficient and Highly Aldehyde Selective Wacker Oxidation. **Organic Letters**, 14, n. 13, 2012. 3237–3239.
2. ALDEHYDE Selective Wacker Oxidations of Phthalimide Protected Allylic Amines: A New Catalytic Route to β -Amino Acids. **Journal of the American Chemical Society**, 131, 2008. 9473–9474.
3. HECK, R. F. **Palladium Reagents in Organic Synthesis**. Nova Iorque: Academic Press, 1985.
4. NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger, Principles of Biochemistry**. 5^a. ed. Nova Iorque: W. H. Feeman and Company, 2008.
5. IAKOVIDIS, I.; DELIMARIS, I.; PIPERAKIS, S. M. Copper and Its Complexes in Medicine: A Biochemical Approach. **Molecular Biology International**, 2011, 2011.
6. CHERNY, R. A. et al. Treatment with a Copper-Zinc Chelator Markedly and Rapidly Inhibits β -Amyloid Accumulation in Alzheimer's Disease Transgenic Mice. **Neuron**, 30, 2001. 665–676.
7. GALAN, M. et al. Antiviral Properties Against HIV of Water Soluble Copper Carbosilane Dendrimers and their EPR Characterization. **Current Medicinal Chemistry**, 19, 2012. 4984-4994.
8. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
9. KAHN, O. **Molecular Magnetism**. Nova Iorque: Verlag Chemie, 1993.
10. HENRY, P. M. Kinetics of the Oxidation of Ethylene by Aqueous Palladium(II) Chloride.

Journal of the American Chemical Society, 86, 1964. 3246-3250.

11. ADDISON, A. W. et al. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate. **Dalton Transactions**, 7, 1984. 1349-1356.

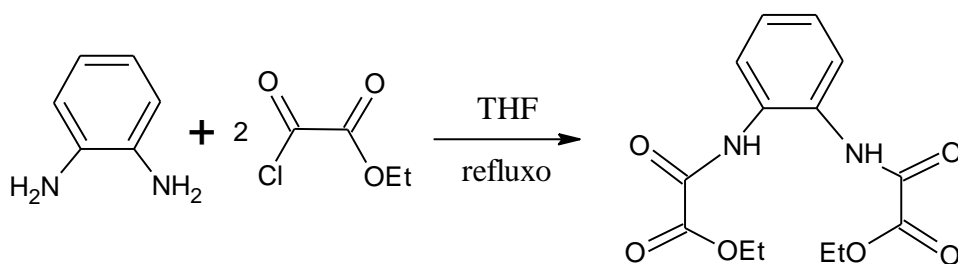
CAPÍTULO V

1. DUNN, P. F. **Fundamentals of Sensors for Engineering and Science**. [S.I.]: CRC PressINC, 2011.
2. YAMASAWA, ; HOUJOU, H. A new thermomagnetic proximity sensop using a temperature-sensitive planar-core. **IEEE Transactions on Magnetic**, MAG-23, n. 5, 1987. 2209-2211.
3. BULAT, L. P.; DEMCHISHIN, E. I. New nonlinear thermomagnetic effects in films, and sensors based on these effects. **International Journal of Electronics**, 76, n. 5, 1994. 805-808.
4. GATTESCHI, D. et al. Low-Temperature Crystal Structure and Electron Spin Resonance Spectra of Bis (isothiocyanato)[N-(2-(diphenylphosphino)ethyl)-N', N'-diethylethylenediamine]cobalt(II), a Five-Coordinate Complex Exhibiting Spin Equilibrium. **Inorganic Chemistry**, 17, n. 11, 1978. 3023-3026.
5. CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. Berlin: Springer, 1986.
6. KAHN, O. **Molecular Magnetism**. Nova Iorque: Verlag Chemie, 1993.
7. LEVER, A. B. P.; WALKER, I. M. Single Crystal Electronic Spectra, Electron Spin Resonance and Magnetic Data for Some High Spin Tetragonal Cobalt(II) Complexes at Cryogenic Temperatures. **Inorganica Chimica Acta**, 39, 1980. 81-90.
8. PINHEIRO, C. B.; GARDON, M.; CHAPIUS, G. Structural changes of hexamethylenetetramine and undecanedioic acid co-crystal (HMT-C11) as a function of the temperature. **Acta Crystallographica Section B**, B59, 2003. 416-427.
9. IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. 2^a. ed. [S.I.]: IUPAC, 1997.
10. EĞE, S. N. **Organic Chemistry: Structure and Reactivity**. 5^a. ed. [S.I.]: Houghton Mifflin Company, 2004.
11. CUNHA, T. T. et al. Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de um polímero de coordenação contendo cobalto(II) e cobre(II). **Química Nova**, 35, n. 9, 2012. 1776-1781.

12. JOURNAUX, Y.; SLETTEN, J.; KAHN, O. Interactions in Cu(II)Cu(II)Cu(II), Cu(II)Zn(II)Cu(II), and Cu(II)Ni(II)Cu(II) Trinuclear Species. Crystal Structure of Bis(N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamido)tricopper(II) Perchlorate. **Inorganic Chemistry**, 25, 1986. 439-447.
13. RUIZ, R. et al. Ferromagnetic Coupling between Copper(II) Centers through the Diamagnetic Zinc(II) Ion: Crystal Structure and Magnetic Properties of [Cu₂Zn(Hdmg)₂(dmg)₂(H₂O)].0.5H₂dmg.H₂O (H₂dmg = Dimethylglyoxime). **Inorganic Chemistry**, 36, 1997. 3434-3439.
14. LLORET, F. et al. Magnetic properties of six-coordinated high-spin cobalt(II) complexes: Theoretical background and its application. **Inorganica Chimica Acta**, 361, 2008. 3432–3445.
15. DELGADO, F. S. et al. Novel Malonate-Containing Coordination Compounds with Ligands Having N- and NO-Donors: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties. **Crystal Growth & Design**, 12, 2012. 599 - 614.
16. DE MUNNO, G. et al. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the cobalt(II) chain and the dinuclear compounds [Co₂(bipym)₃(H₂O)₄](NO₃)₄.2H₂O and [Co₂(bipym)₃(H₂O)₂(SO₄)₂].12H₂O. **New Journal of Chemistry**, 1998. 299-305.

ANEXO I – SÍNTESE DOS PRÓ-LIGANTES opba, mpba E DOS BLOCOS CONSTRUTORES [Cu(bpca)(H₂O)₂]NO₃·2H₂O E [Pd(NH₃)₄]Cl₂·2H₂O

SÍNTESE DO DIETILÉSTER Et₂H₂opba ****



Em 85 mL de tetrahidrofurano são adicionados 1,417 g (0,013 mol) de 1,2-fenilenodiamina. Após a solubilização da amina são adicionados 2,44 mL (0,026 mol) de cloreto de etil-oxalila, gota a gota e sob vigorosa agitação. A solução resultante é deixada sob refluxo por 30 minutos. Decorrido o tempo, a solução é filtrada e seu volume reduzido até a formação de um óleo. Sobre o óleo é adicionada água gelada para a precipitação do produto. Esse produto é lavado com água e seco sob pressão reduzida por 72 horas. Este composto pode ser recristalizado dissolvendo-o em etanol a quente e deixando resfriar lentamente.

Massa molar: 308 g.mol⁻¹

Rendimento: 80% (3,20 g, 10,4 mmol)

Ponto de fusão: 107,5-108,5 °C

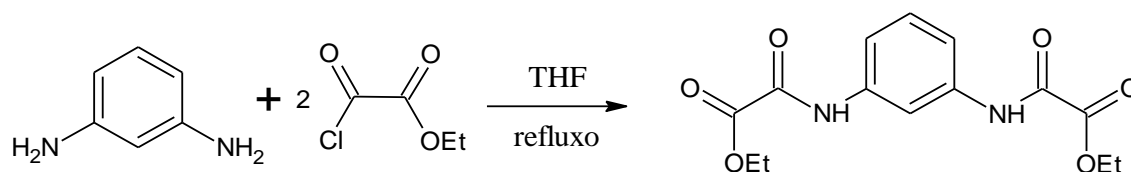
Principais bandas – IV (KBr, cm⁻¹): 3255 (ν N–H), 1758 (ν C=O), 1741 (ν C=O), 1597 (ν C=C), 1222 (ν C–N), 1100 e 1151 (ν C–O), 772 (δ C–H)

RMN ¹H (ppm): 10,45 (s, 2H, N–H), 7,61 (dd, 2H, C–H_{anel}), 7,31 (dd, 2H, C–H_{anel}), 4,32 (q, 4H, CH₂), 1,32 (t, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (ppm): 160,66 (C_{ácido}), 155,89 (C_{amida}), 130,03 (C_{anel}), 126,70 (C_{anel}), 126,02 (C_{anel}), 62,95 (CH₂), 14,12 (CH₃)

**** STUMPF, H. O. et. al. Dimensionality of Mn^{II}Cu^{II} Bimetallic Compounds and Design of Molecular-Based Magnets. *Journal of the American Chemical Society*, 115, 1993. 6738-6745.

SÍNTESE DO DIETILÉSTER Et₂H₂mpba^{††††}



Em 85 mL de tetrahidrofurano são adicionados 1,417 g (0,013 mol) de 1,3-fenilenodiamina. Após a solubilização são adicionados 2,44 mL (0,026 mol) de cloreto de etil-oxalila gota a gota, sob vigorosa agitação. A solução resultante é deixada sob refluxo por 30 minutos. Decorrido o tempo, a solução tem o volume reduzido até a secar. Adiciona-se água para a lavagem do produto, que é então filtrado e seco sob pressão reduzida por 72 horas.

Massa molar: 308 g.mol⁻¹

Rendimento: 95% (3,82 g, 12,4 mmol)

Ponto de fusão: 209-210 °C

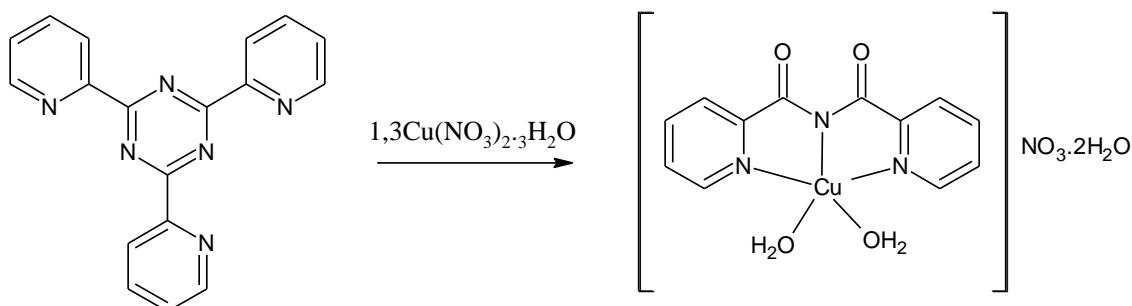
Principais bandas – IV (KBr, cm⁻¹): 3351 (v N–H), 1725 (v C=O), 1700 (v C=O), 1613 (v C=C), 1267 e 1288 (v C–O), 759 e 856 (δ C–H)

RMN ¹H (ppm): 10,81 (s, 2H, N–H), 8,29 (s, 1H, C–H_{anel}), 7,55 (d, 2H, C–H_{anel}), 7,33 (t, 1H, C–H_{anel}), 4,28 (q, 4H, CH₂), 1,28 (t, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (ppm): 160,99 (C_{ácido}), 156,00 (C_{amida}), 138,09 (C_{anel}), 129,27 (C_{anel}), 117,44 (C_{anel}), 113,21 (C_{anel}), 62,74 (CH₂), 14,02 (CH₃)

^{††††} FÉRNANDEZ, I. et. al. Ferromagnetic Coupling through Spin Polarization in a Dinuclear Copper(II) Metallacyclophane. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 16, 2001. 3039–3042.

SÍNTESE DO BLOCO CONSTRUTOR [Cu(bpca)(H₂O)₂]NO₃·2H₂O^{###}



Uma solução contendo 312mg (1,0mmol) de TPTz e 335mg (1,3mmol) de Cu(NO₃)₂·3H₂O em 20,0mL de água é deixada agitando a 70 °C por 30 minutos. A solução inicialmente verde escuro muda para azul escuro decorrido o tempo de reação. Essa solução é deixada para evaporar, tampado com papel filme furado, sob chapa térmica a 40 °C até a formação de cristais azuis em forma de agulha. Cristais cúbicos devem ser desprezados. Os cristais são lavados com acetona e seco ao ar.

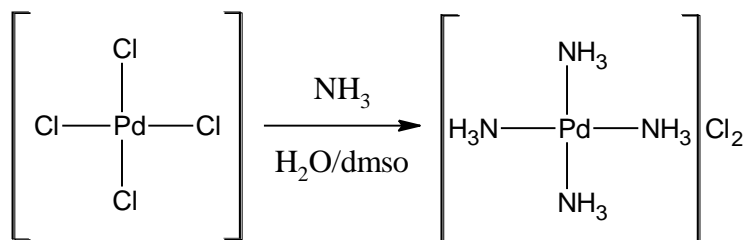
Massa molar de [Cu(bpca)(H₂O)₂]NO₃·2H₂O: 423,82g.mol⁻¹

Rendimento: 98% (0,98mmol, 415mg)

Principais bandas – IV (KBr, cm⁻¹): 3460 (v O–H), 1710 (v C=O), 1390 (v O–N=O_{nitrato}), 490 (v Cu–O)

^{###} CASTRO, I. et. al. Copper(II)-assisted Hydrolysis of 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine. Part 3. Crystal Structures of Diaqua[bis(2-pyridylcarbonyl)amido]copper(II) Nitrate Crystal Structures of Diaqua[bis(2-pyridylcarbonyl)amido]copper(II) Nitrate Dihydrate and Aquabis(pyridine-2-carboxamide)copper(II) Nitrate Monohydrate. **Dalton Transactions**, 1990. 891-897.

SÍNTESE DO BLOCO CONSTRUTOR $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



A uma solução contendo 65,0 mg (0,200 mmol) de K_2PdCl_4 em 10 mL em uma mistura previamente preparada de água e dimetilsulfóxido, 1:1 v/v, previamente degaseificada, são adicionados 95,0 uL de amônia concentrada (0,900 mmol). A solução é mantida sob agitação, à temperatura ambiente, até a mesma ficar incolor. O produto branco é precipitado com acetona, filtrado e deixado para secar ao ar por 48 horas.

Rendimento: 95% (0,190 mmol, 235 mg)

Principais bandas, IV (KBr, cm^{-1}): 3188 (ν N-H), 1617 (δ N-H), 488 (ν Pd-N)

ANEXO II – ESPECTROS DE RMN

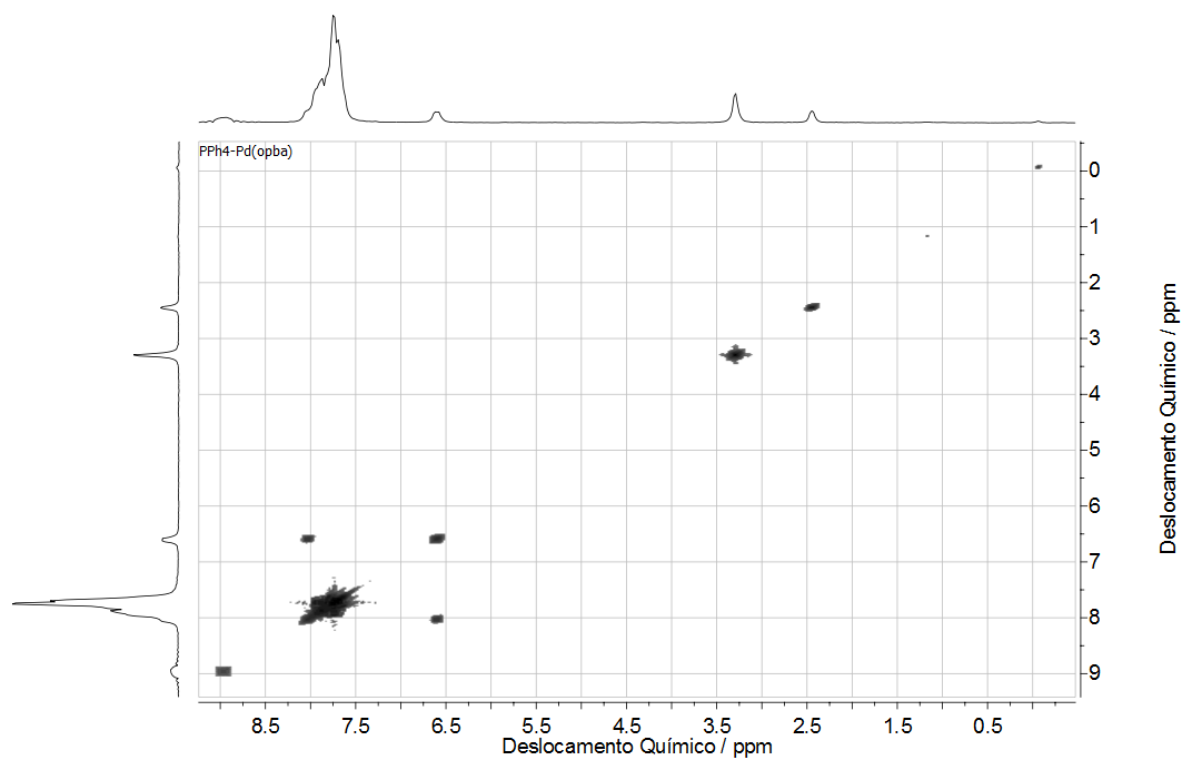


Figura 54 – Espectro COSY para o complexo (PPh₄)₂[Pd(opba)].

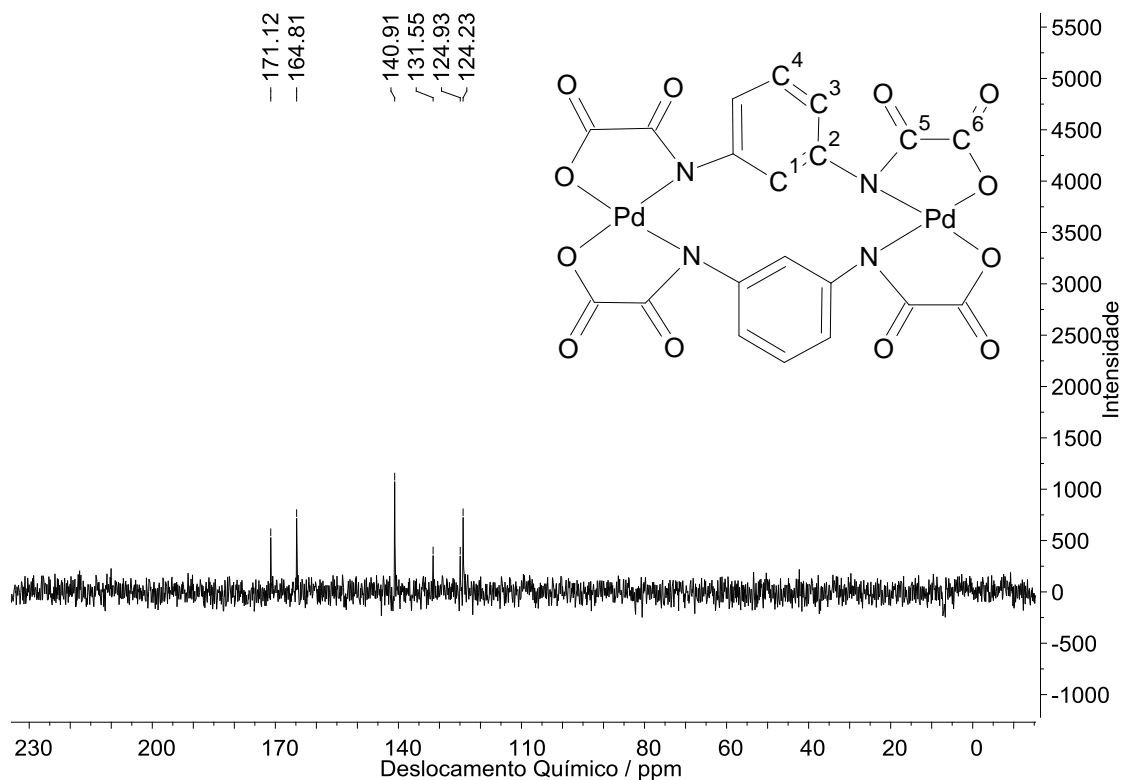


Figura 55 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $\text{K}_2[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em óxido de deutério.

O espectro de RMN de ^{13}C revela um total de seis diferentes tipos de carbonos, em que dois deles estão na região de carbonos de carbonilas e quatro na região de carbonos aromáticos. Entre 120 e 145 ppm são revelados os sinais de deslocamento químico igual a 124,23, 124,93, 131,55 e 140,91 ppm que se referem aos carbonos C³, C¹, C⁴ e C², respectivamente, de acordo com o esquema mostrado na Figura 55. Os carbonos C² são os mais desprotegidos do anel aromático, pois estão ligados diretamente ao nitrogênio que é mais eletronegativo. O carbono C⁴ também é bastante desprotegido, pois a carga positiva gerada pelo nitrogênio é dissipada nas posições *meta* ao carbono C², através da ressonância do anel aromático. Como o carbono C¹ está próximo a dois carbonos ligados a nitrogênio, ele é mais desprotegido que o carbono C³ que é vizinho à apenas um destes carbonos.

Entre 160 e 170 ppm são revelados dois sinais de carbono em 164,81 e 171,12 ppm. Esses sinais se referem aos carbonos C⁵ e C⁶, respectivamente, de acordo com a Figura 55. Ambos os carbonos estão ligados a um oxigênio, porém o carbono C⁵ está ligado a um nitrogênio que é menos eletronegativo que o oxigênio em que o carbono C⁶ está ligado. Dessa forma, o carbono C⁵ é mais protegido que o carbono C⁶, explicando a atribuição dada aos sinais.

ANEXO III – ANÁLISES TÉRMICAS: CURVAS TG E DTA/DTG

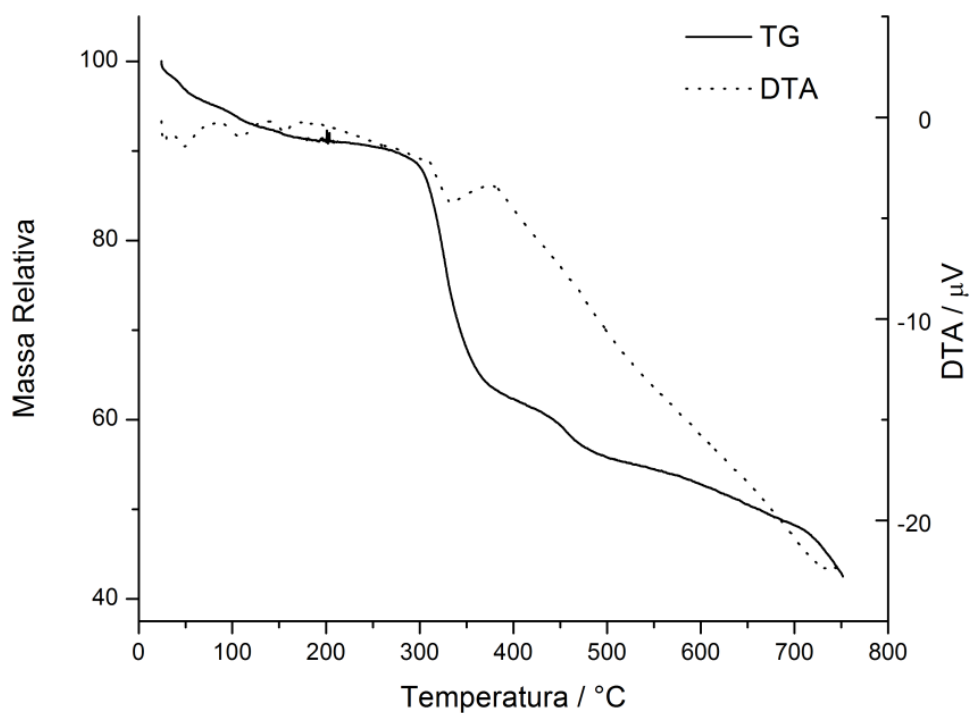


Figura 56 – Curvas TG e DTA do composto $K_2[Pd(opba)].2H_2O$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

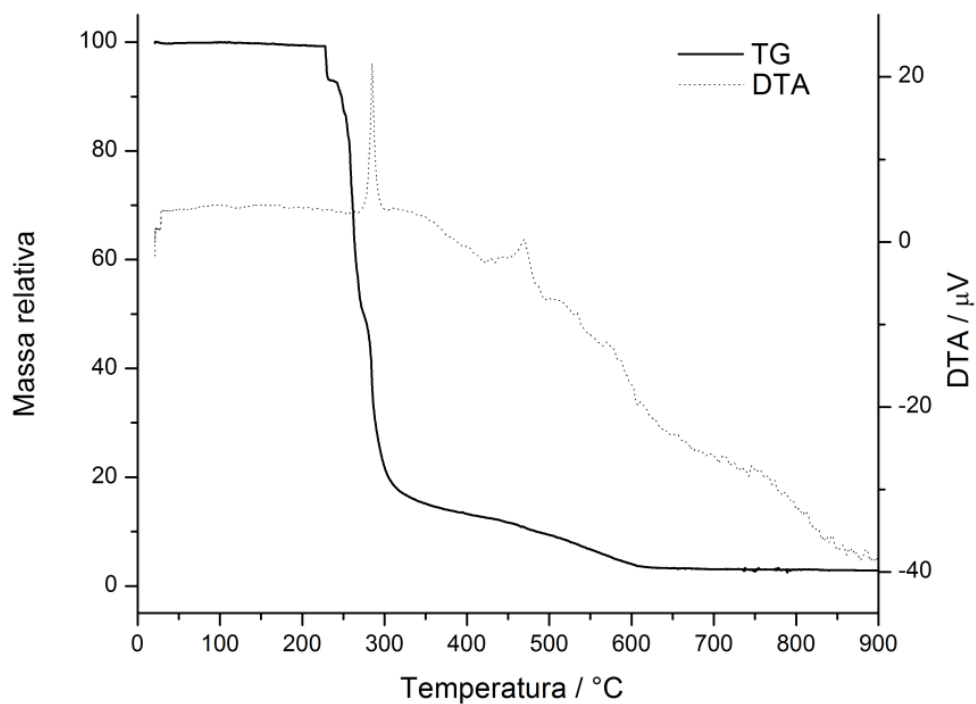


Figura 57 – Curvas TG e DTA para o composto $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

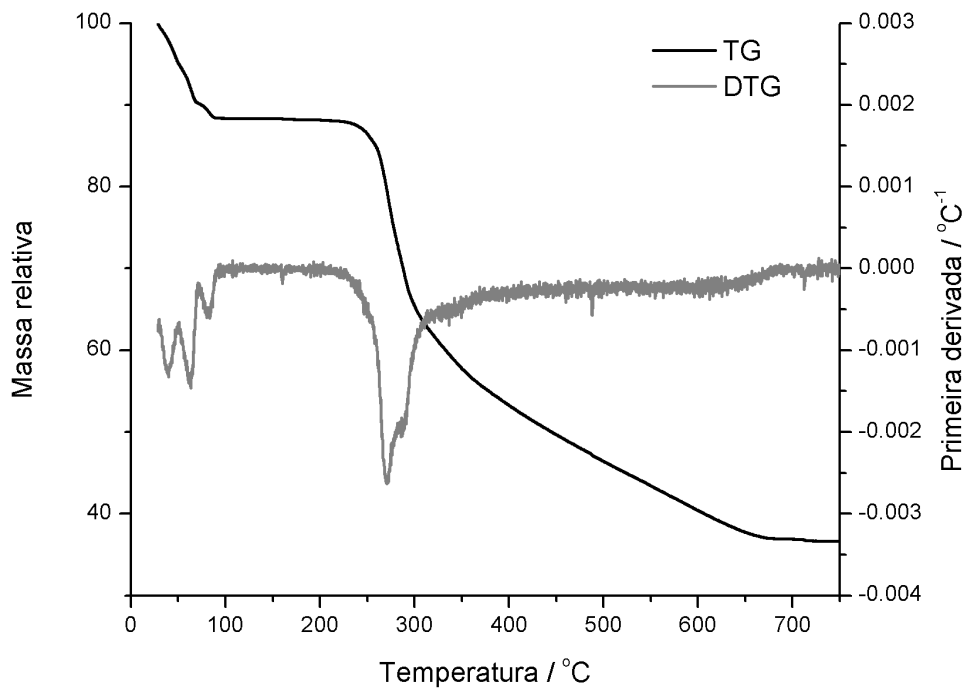


Figura 58 – Curva TG e DTG para o composto $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

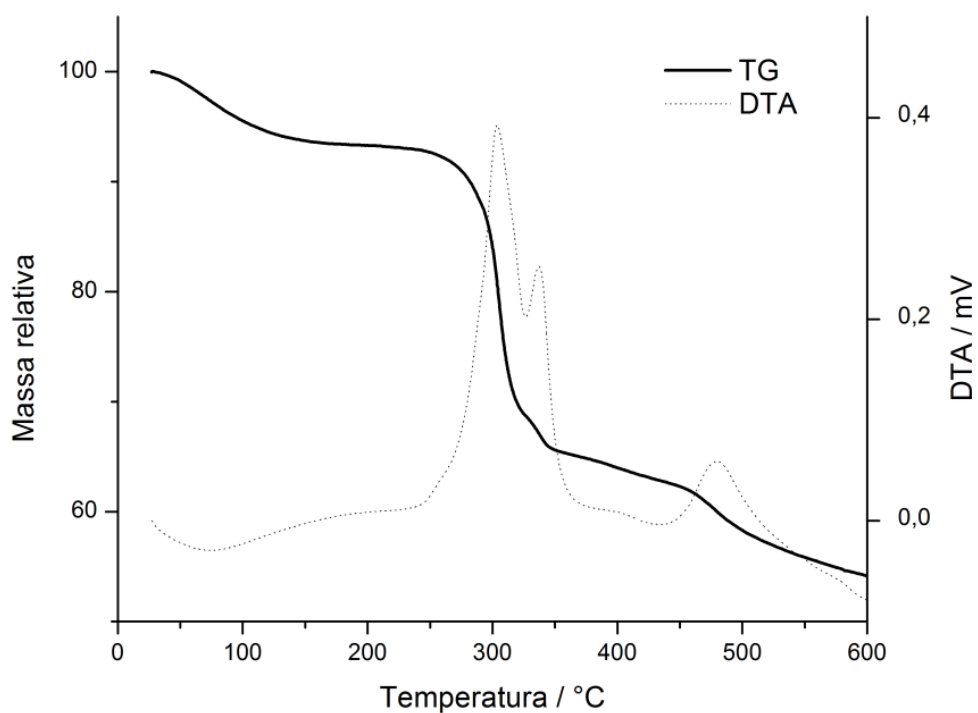


Figura 59 – Curvas TG e DTA o composto $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ atmosfera dinâmica de nitrogênio.

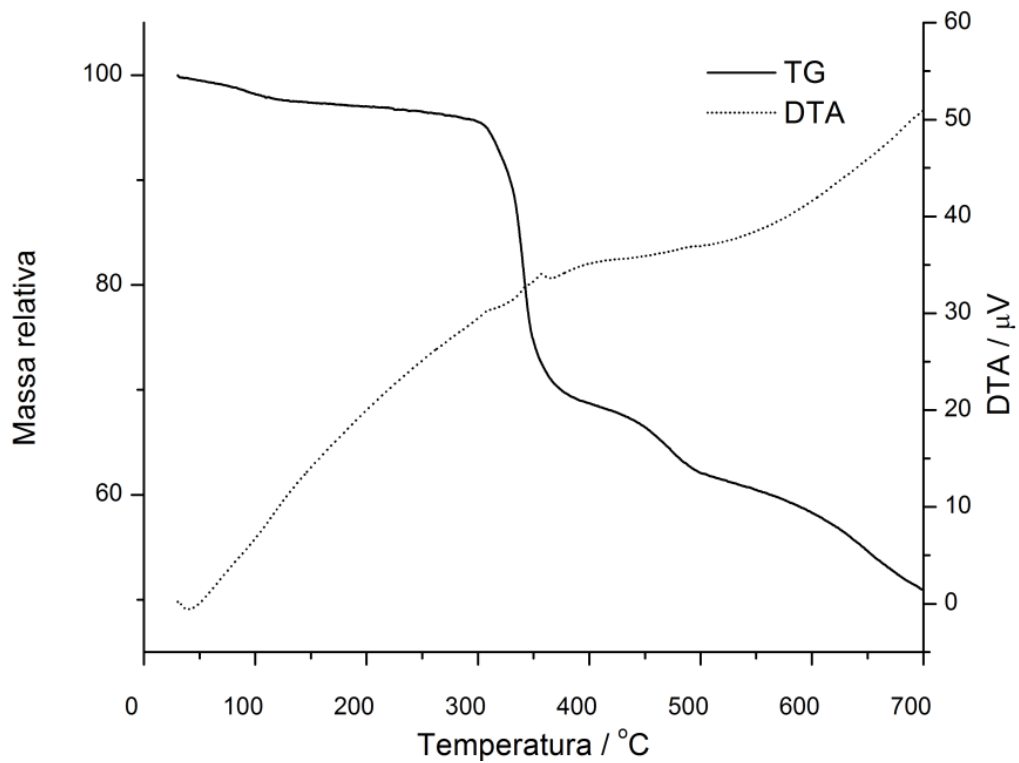


Figura 60 – Curva TG/DTA para o composto $K_4[PD_2(mpba)_2] \cdot H_2O \cdot dmsO$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

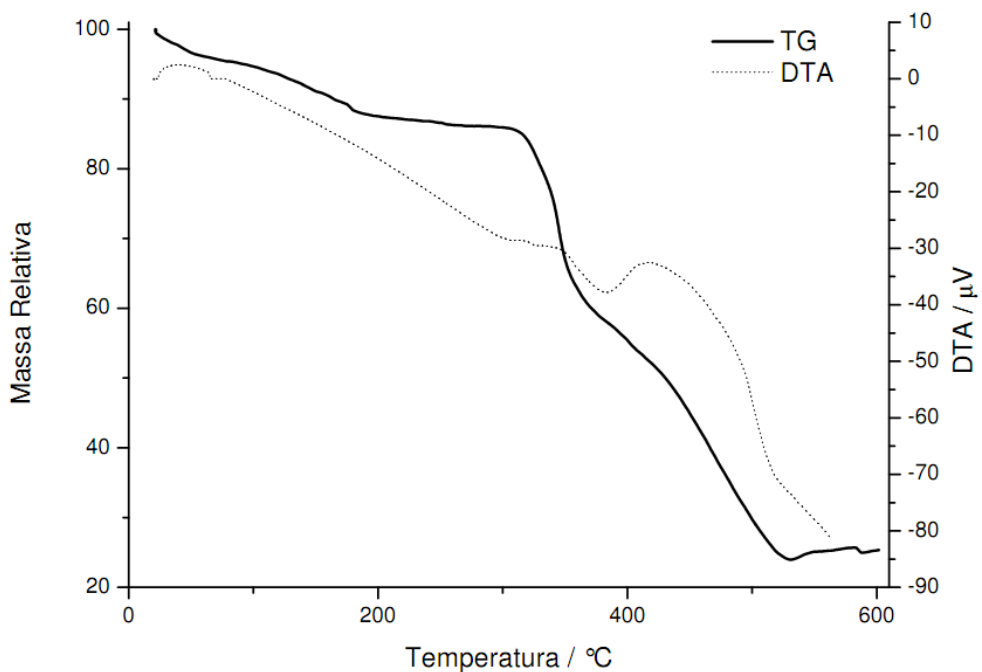


Figura 61 – Curvas TG e DTA para o *cluster* $[Cu(pbca)_2][Pd(opba)] \cdot 2dmsO$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

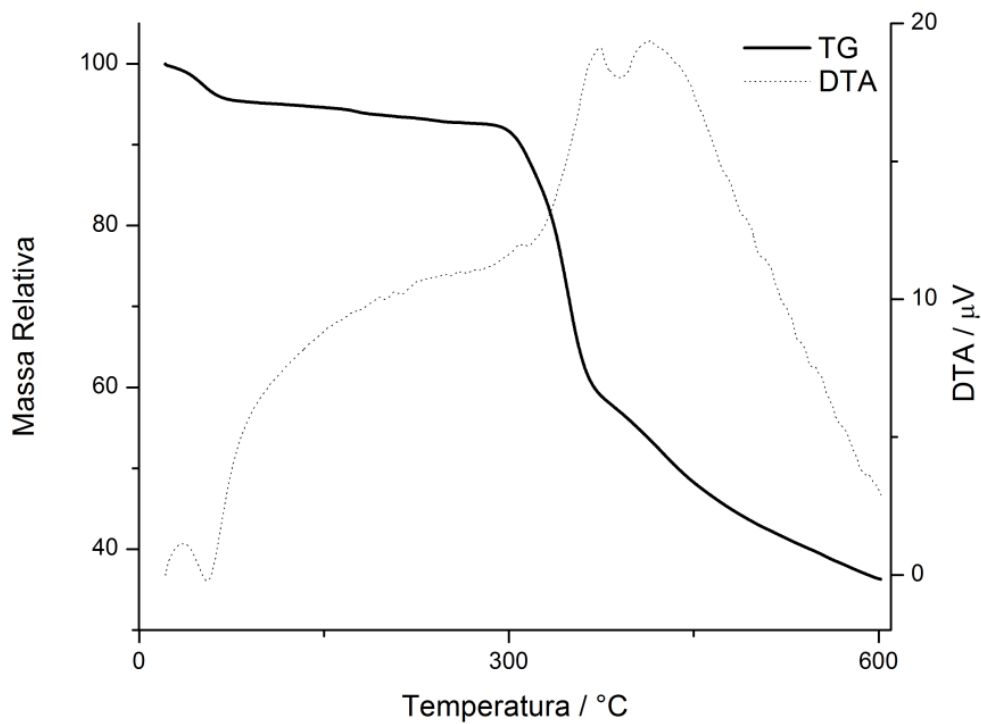


Figura 62 – Curvas TG e DTA para o *cluster* $[\text{Cu}(\text{bpca})_4][\text{Pd}_2(\text{mpba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

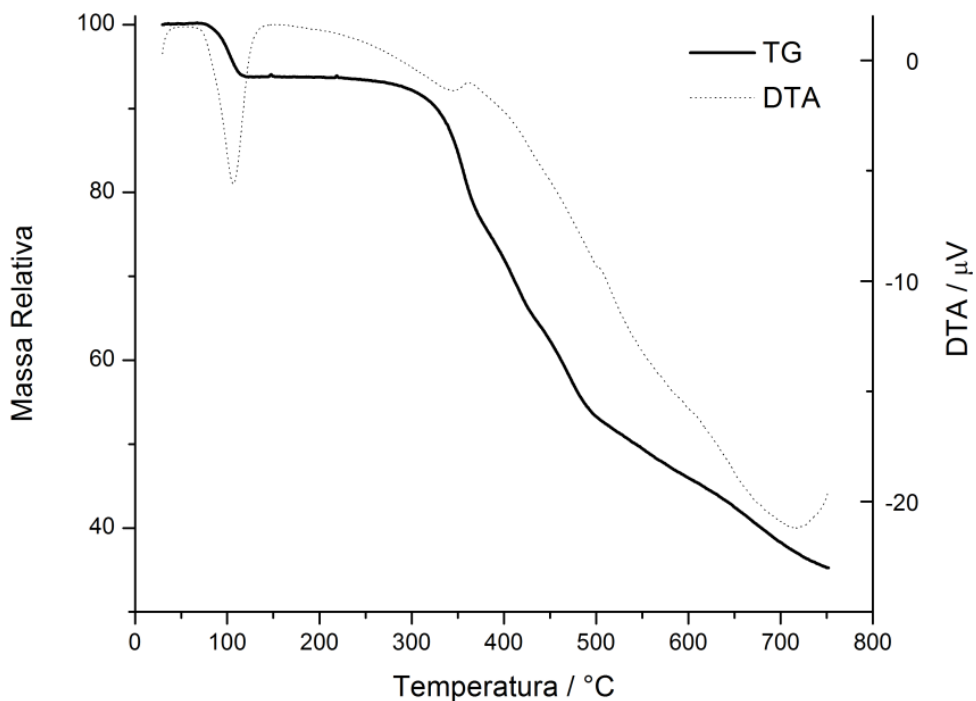


Figura 63 - Curva TG e DTA para o polímero $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n \text{ dmsu}$, em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

ANEXO IV – DADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPOSTOS (PPh₄)₂[Pd(opba)]

Dados Cristalográficos

Fórmula Química: C ₅₈ H ₄₄ N ₂ O ₆ P ₂ Pd	$F(000) = 1060$
$M_r = 1033,29 \text{ g.mol}^{-1}$	$D_x = 1,456 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclínico, $P2_1$	Radiação Mo($K\alpha$), $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
Símbolo Hall: $P 2_1 yb$	Parâmetros de rede a partir de 18604 reflexões
$a = 10,40180 (16) \text{ \AA}$	$\theta = 2,8\text{--}29,5^\circ$
$b = 17,0424 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 0,52 \text{ mm}^{-1}$
$c = 13,4033 (2) \text{ \AA}$	$T = 273 \text{ K}$
$\beta = 96,8942 (15)^\circ$	Cristal prismático, amarelo
$V = 2358,85 (6) \text{ \AA}^3$	Dimensões $0,53 \times 0,29 \times 0,19 \text{ mm}$
$Z = 2,0$	

Aquisição de Dados

Difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini ultra	9606 reflexões independentes
Fonte de radiação: Enhance (Mo) X-ray Source	8840 reflexões onde $I > 2\sigma(I)$
Monocromador: grafite	$R_{\text{int}} = 0,038$
Resolução do detector: $10,4186 \text{ pixels mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 26,4^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2,8^\circ$
Forma de varredura: ω scans	$h = -13 \rightarrow 12$
Correção da absorção: analítica	$k = -21 \rightarrow 21$
$T_{\text{min}} = 0,833$, $T_{\text{max}} = 0,927$	$l = -16 \rightarrow 16$
34285 reflexões medidas	

Refinamento

Refinamento em F^2	Localização secundária da posição dos átomos: diferença dos mapas de Fourier
Mariz de mínimos quadrados: completa	Localização da posição dos hidrogênios: inferida pela vizinhança dos outros átomos
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,044$	Átomos de hidrogênio tratados de com geometria forçada.
$wR(F^2) = 0,114$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0767P)^2 + 0,1701P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1,08$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,002$
9606 reflexões	$\Delta\rho_{\text{max}} = 2,71 \text{ e \AA}^{-3}$
622 parâmetros	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,36 \text{ e \AA}^{-3}$
1 restrições	Estrutura Absoluta: Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881

Localização primária da posição dos átomos: método direto de estrutura invariante	Parâmetro Flack: 0,42 (2)
--	---------------------------

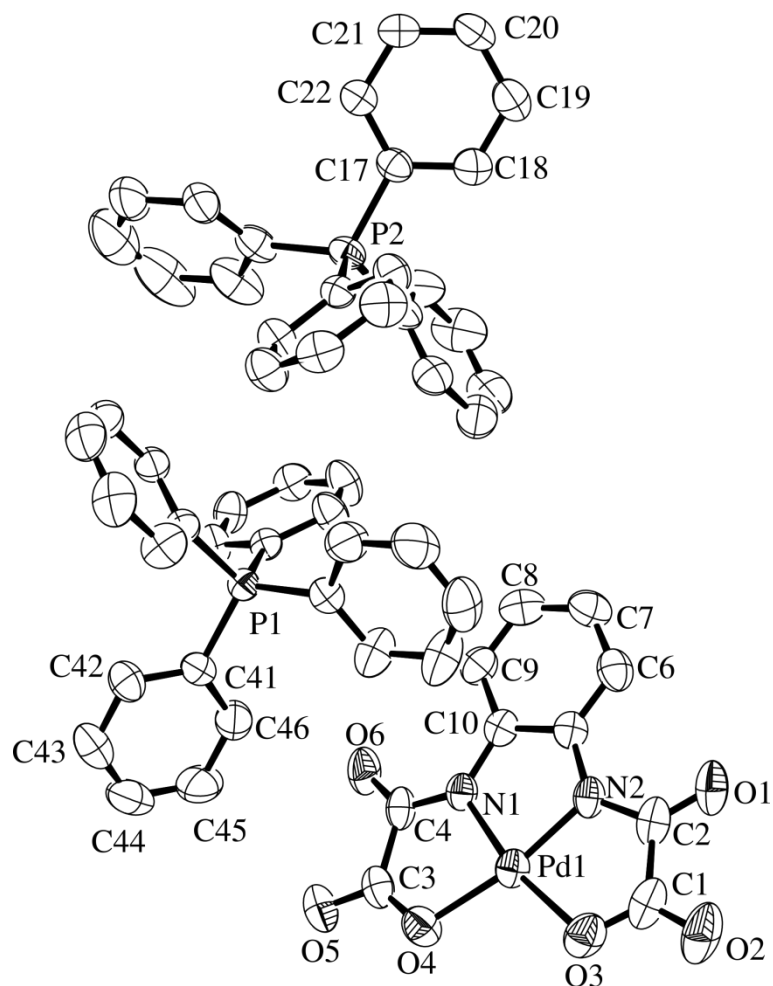


Figura 64 – Representação da estrutura do complexo $(PPh_4)_2[Pd(opba)]$. Elipsoides em 50% de probabilidade de se encontrar os átomos.

Arquivo completo contendo dados cristalográficos pode ser encontrado no banco de dados CCDC (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>), código CCDC-892812.

ANEXO V – SADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPOSTO [Pd(NH₃)₄][Pd(opba)]

Dados Cristalográficos

C ₁₀ H ₄ N ₂ O ₆ Pd·N ₄ H ₁₂ Pd	$F(000) = 1032$
$M_r = 529,09$	$D_x = 2,249 \text{ Mg m}^{-3}$
Ortorrômbico, <i>Cmcm</i>	Radiação Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$
Símbolo Hall: -C 2c 2	Parâmetros de rede a partir de 483 reflexões
$a = 10,904 (2) \text{ \AA}$	$\theta = 4,4\text{--}65,9^\circ$
$b = 20,080 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 18,98 \text{ mm}^{-1}$
$c = 7,1378 (14) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$V = 1562,8 (5) \text{ \AA}^3$	Cristal Agulha, amarelo claro
$Z = 4$	$0,17 \times 0,03 \times 0,02 \text{ mm}$

Aquisição de Dados

Difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini ultra	780 reflexões independentes
Fonte de radiação: Enhance (Mo) X-ray Source	553 reflexões onde $I > 2\sigma(I)$
Monocromador: grafite	$R_{\text{int}} = 0,087$
Resolução do detector: $10,4186 \text{ pixels mm}^{-1}$	$\theta_{\text{max}} = 65,9^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 4,4^\circ$
Forma de varredura: ω scans	$h = -12 \rightarrow 12$
$T_{\text{min}} = 0,303$, $T_{\text{max}} = 0,75$	$k = -22 \rightarrow 23$
2303 reflexões medidas	$l = -8 \rightarrow 5$

Refinamento

Refinamento em F^2	Localização secundária da posição dos átomos: diferença dos mapas de Fourier
Mariz de mínimos quadrados: completa	Localização da posição dos hidrogênios: inferida pela vizinhança dos outros átomos
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,049$	Átomos de hidrogênio tratados de com geometria forçada.
$wR(F^2) = 0,106$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0367P)^2 + 12,8905P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1,04$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$
780 reflexões	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,19 \text{ e \AA}^{-3}$
78 parâmetros	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,79 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restrições	Coefficiente de Extinção: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kFc[1 + 0,001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
Localização primária da posição dos átomos: método direto de estrutura invariante	Coefficiente de Extinção: 0,00105 (18)

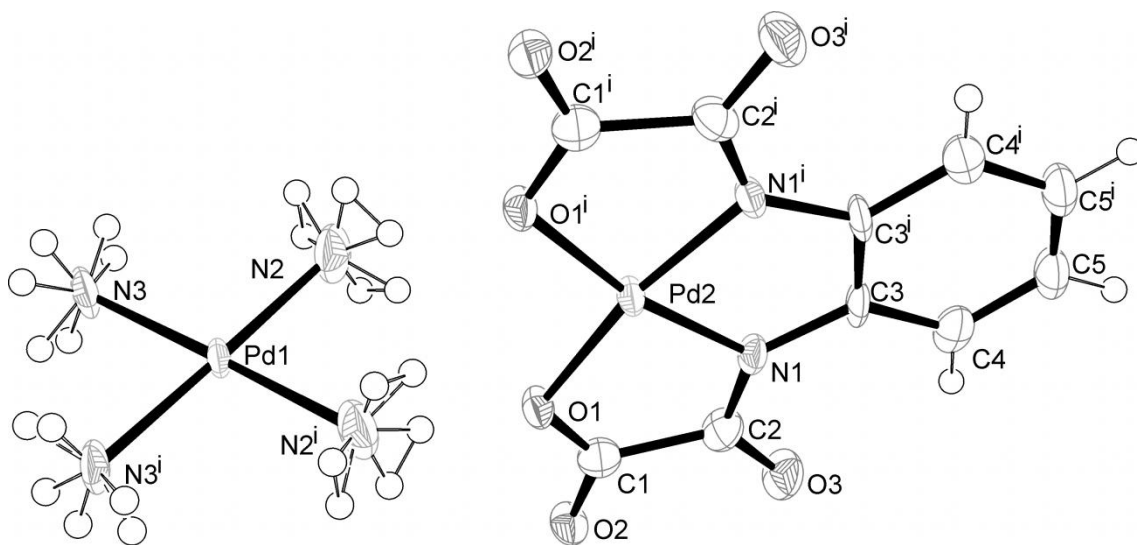


Figura 65 – Estrutura do complexo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{opba})]$. Elipsóides em 50% de probabilidade de se encontrar os átomos. Códigos de simetria: (i) $x, y, -z+1/2$.

ANEXO VI – DADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPOSTO K₄[Pd₂(mpba)₂].H₂O.dmsO

Dados Cristalográficos

C ₂₂ H ₁₆ K ₄ N ₄ O ₁₄ Pd ₂ S	$D_x = 2,142 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 961,65$	Radiação Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$
Ortorrômbico, <i>Pnma</i>	Parâmetros de rede a partir de 10616 reflexões
$a = 22,5630 (4) \text{ \AA}$	$\theta = 3,4\text{--}66,5^\circ$
$b = 12,8816 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 16,09 \text{ mm}^{-1}$
$c = 10,2578 (2) \text{ \AA}$	$T = 150 \text{ K}$
$V = 2981,40 (9) \text{ \AA}^3$	Prismático, amarelo
$Z = 4$	$0,22 \times 0,05 \times 0,04 \text{ mm}$
$F(000) = 1888$	

Aquisição de Dados

Difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini ultra	2759 reflexões independentes
Grafite	2340 reflexões com $I > 2\sigma(I)$
Resolução do detector: $10,4186 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0,058$
ω scans	$\theta_{\text{max}} = 66,5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3,9^\circ$
Correção da absorção: analítica	$h = -26 \rightarrow 26$
$T_{\text{min}} = 0,244$, $T_{\text{max}} = 0,678$	$k = -15 \rightarrow 15$
32918 reflexões medidas	$l = -12 \rightarrow 12$

Refinamento

Refinamento em F^2	Localização primária da posição dos átomos: método direto de estrutura invariante
Mariz de mínimos quadrados: completa	Localização secundária da posição dos átomos: diferença dos mapas de Fourier
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,026$	Localização da posição dos hidrogênios: inferida pela vizinhança dos outros átomos
$wR(F^2) = 0,059$	Átomos de hidrogênio tratados de com geometria forçada.
$S = 1,10$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0221P)^2 + 5,6191P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
2759 reflexões	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$
231 parâmetros	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,99 \text{ e \AA}^{-3}$
3 restrições	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,43 \text{ e \AA}^{-3}$

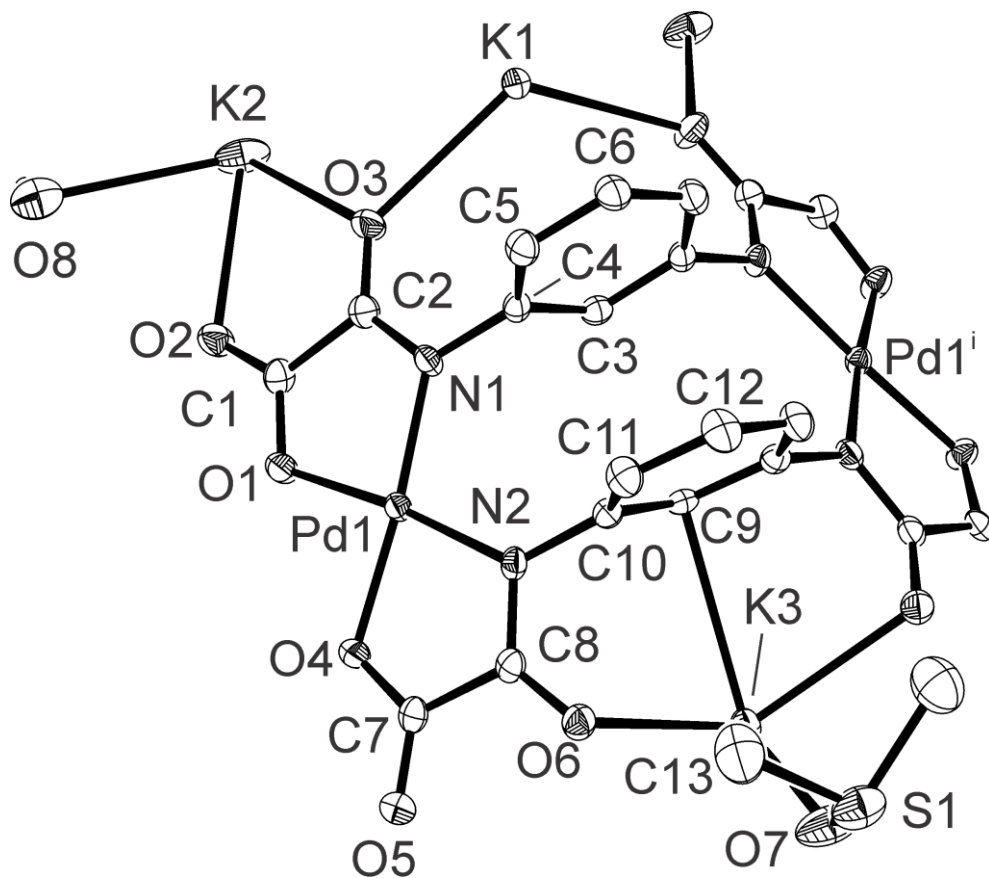


Figura 66 – Estrutura do complexo $K_4[Pd_2(mpba)_2] \cdot H_2O \cdot dmsO$. Elipsoides em 50% de probabilidade de se encontrar os átomos. Código de simetria: (i) $-x+1/2, -y, z+1/2$

ANEXO VII – DADOS CRISTALOGRAFICOS DA CADEIA [Co(H₂O)₂]Pd(opba)]_n.n dmsO

CADEIA [Co(H₂O)₂{Pd(opba)}]_n.n dmsO – FASE α

Dados Cristalográficos

Fórmula Química: C ₁₂ H ₁₄ CoN ₂ O ₉ PdS	Z = 2
$M_r = 527,64 \text{ g, mol}^{-1}$	$F(000) = 522$
Triclínico, <i>P</i> -1	$D_x = 2,039 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 10,718 (2) \text{ \AA}$	Radiação Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$
$b = 12,514 (3) \text{ \AA}$	Parâmetro de rede obtido a partir de 78 reflexões
$c = 7,1932 (14) \text{ \AA}$	$\theta = 3,8\text{--}66,7^\circ$
$\alpha = 86,34 (3)^\circ$	$\mu = 17,62 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 104,29 (3)^\circ$	$T = 150 \text{ K}$
$\gamma = 113,08 (3)^\circ$	Cristal prismático, laranja
$V = 859,5 (3) \text{ \AA}^3$	Dimensões: $0,18 \times 0,08 \times 0,07 \text{ mm}$

Aquisição de Dados

Difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini ultra	5658 reflexões independentes
Monocromador: grafite	4723 reflexões onde $I > 2\sigma(I)$
Resolução do detector: $10,4186 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0,069$
Forma de varredura: ω scans	$\theta_{\text{max}} = 66,7^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3,8^\circ$
Correção de absorção: forma analítica	$h = -12 \rightarrow 12$
$T_{\text{min}} = 0,155$, $T_{\text{max}} = 0,404$	$k = -14 \rightarrow 14$
31351 reflexões medidas	$l = -8 \rightarrow 8$

Refinamento

Refinamento em F^2	Localização primária da posição dos átomos: método direto de estrutura invariante
Mariz de mínimos quadrados: completa	Localização secundária da posição dos átomos: diferença dos mapas de Fourier
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,101$	Localização da posição dos hidrogênios: inferida pela vizinhança dos outros átomos
$wR(F^2) = 0,228$	Átomos de hidrogênio tratados com mistura entre refinamento independentes e forçado,
$S = 1,37$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0766P)^2 + 9,5127P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
5658 reflexões	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$
249 parâmetros	$\Delta\rho_{\text{max}} = 3,40 \text{ e \AA}^{-3}$
10 restrições	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1,41 \text{ e \AA}^{-3}$

CADEIA [Co(H₂O)₂{Pd(opba)}]_n.n dmso – FASE β

Dados Cristalográficos

Fórmula Química: C ₁₂ H ₇ CoN ₂ O ₉ PdS	$F(000) = 952$
$M_r = 527,02 \text{ g, mol}^{-1}$	$D_x = 1,998 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclínico, $C2/c$	Radiação Mo($K\alpha$), $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Símbolo de Hall: $-C 2yc$	Parâmetros de rede a partir de 680 reflexões
$a = 10,720 (2) \text{ \AA}$	$\theta = 1,8\text{--}30,7^\circ$
$b = 23,189 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 2,12 \text{ mm}^{-1}$
$c = 7,2630 (15) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$\beta = 103,74 (3)^\circ$	Cristal prismático, laranja
$V = 1753,8 (6) \text{ \AA}^3$	Dimensões: $0,19 \times 0,09 \times 0,06 \text{ mm}$
$Z = 4$	

Coleta de Dados

Difratômetro Xcalibur, Atlas, Gemini ultra	1790 reflexões independentes
Monocromador: grafite	1535 reflexões onde $I > 2\sigma(I)$
Resolução do detector: $10,4186 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0,1$
Forma de varredura: ω scans	$\theta_{\text{max}} = 26,4^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 1,8^\circ$
Correção de absorção: forma analítica	$h = -13 \rightarrow 13$
$T_{\text{min}} = 0,537$, $T_{\text{max}} = 0,814$	$k = -28 \rightarrow 28$
19078 reflexões medidas	$l = -9 \rightarrow 9$

Refinamento

Refinamento em F^2	Localização secundária da posição dos átomos: diferença dos mapas de Fourier
Matriz de mínimos quadrados: completa	Localização da posição dos hidrogênios: inferida pela vizinhança dos outros átomos
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,047$	Átomos de hidrogênio tratados com mistura entre refinamento independentes e forçado,
$wR(F^2) = 0,135$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0857P)^2]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1,10$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$
1790 reflexões	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,75 \text{ e \AA}^{-3}$
158 parametros	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,92 \text{ e \AA}^{-3}$
23 restrições	Correção da extinção: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kFc[1 + 0,001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
Localização primária da posição dos átomos: método direto de estrutura invariante	Coefficiente de extinção: 0,0025 (4)

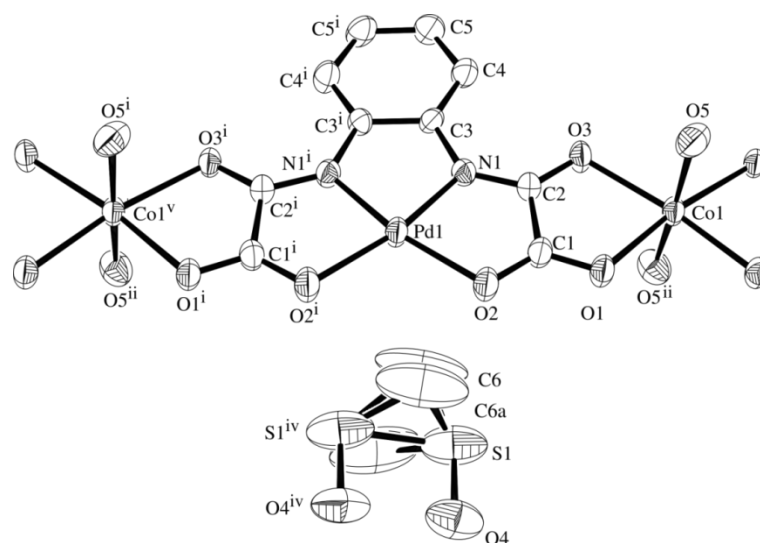


Figura 67 – Estrutura da cadeia $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n$ em dmsu, fase β . Elipsóides em 50% de probabilidade de se encontrar os átomos. Códigos de simetria: (i) $-x+1, y, -z+1/2$, (ii) $-x, -y, -z$, (v) $-x, y, -z+1/2$.

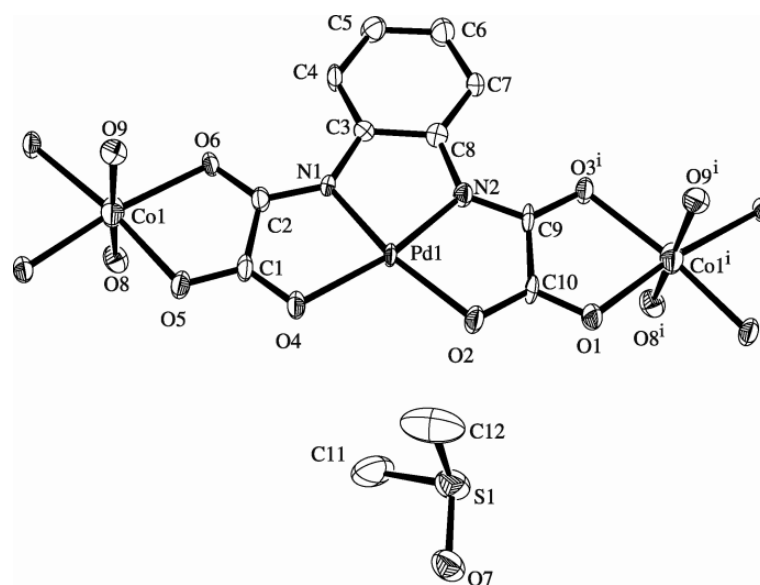


Figura 68 – Estrutura da cadeia $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n$ em dmsu, fase α . Elipsóides em 50% de probabilidade de se encontrar os átomos. Códigos de simetria: (i) $x-1, y, z$.

Arquivo completo contendo dados cristalográficos pode ser encontrado no banco de dados CCDC (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>), códigos CCDC-892813 (fase α) e CCDC-892814 (fase β).

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

- 1- W. X. C. Oliveira, M. A. Ribeiro, H. O. Stumpf, C. B. Pinheiro, W. C. Nunes, M. Julve, F. Lloret, Y. Journaux, C. L. M. Pereira. Magneto-Structural Study of a Pd^{II}Co^{II} Chain Compound. **International Conference on Molecule-based Magnets**, Orlando, EUA. 07-13 Outubro, 2012.
- 2- Willian X. C. Oliveira, Marcos A. Ribeiro, Carlos B. Pinheiro, Wallace C. Nunes, Miguel Julve, Yves Journaux, Humberto O. Stumpf, Cynthia L. M. Pereira. Magneto-Structural Study of an Oxamato-Bridged Pd^{II}Co^{II} Chain: X-ray Crystallographic Evidence of a Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition. **European Journal of Inorganic Chemistry**. 34, 2012. 5685-5693.

Magneto-Structural Study of a Pd^{II}Co^{II} Chain Compound

W. X. C. Oliveira¹, M. A. Ribeiro¹, H. O. Stumpf¹, C. B. Pinheiro², W. C. Nunes³,
M. Julve⁴, Francesc Lloret⁴, Y. Journaux^{5,6} and C. L. M. Pereira¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, 31270-901, BH, MG, Brazil.

²Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, BH, MG, Brazil.

³Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 24210-346 Brazil.

⁴Departament de Química Inorgànica/Institut de Ciència Molecular (ICMol), Universitat de València, C/ Catedrático José Beltrán 2, 46980 Paterna, Valencia, Spain.

⁵Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UPMC Univ Paris 06, Paris, 75005, France.2.

⁶CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 7201, Paris, France.

This work reports on the synthesis, crystalline structures, the mechanism of the thermotropic structural α - β phase transition and magnetic properties of a novel oxamato-bridged heterobimetallic palladium(II)-cobalt(II) chain compound [1]. At 293 K, the α -phase crystallizes in a monoclinic space group $C2/c$ with $a = 10.720(2)$ Å, $b = 23.189(5)$ Å, $c = 7.2630(15)$ Å, $\beta = 103.74(3)^\circ$ and $V = 1753.8(6)$ Å³. At 150 K, β -phase crystallizes in a triclinic space group $P\bar{1}$, with $a = 10.718(2)$ Å, $b = 12.514(3)$ Å, $c = 7.1932(14)$ Å, $\alpha = 86.34(3)^\circ$, $\beta = 104.29(3)^\circ$, $\gamma = 113.08(3)^\circ$ and $V = 859.5(3)$ Å³. The structure of α -phase differs from that of the β one mainly by the ordering of the crystallization dimethyl sulfoxide and consequently reduction of the unit cell volume when the sample was cooled down. Variable-temperature (2.0-300 K) magnetic susceptibility measurements revealed an important spin-orbit coupling (SOC) of the quasi magnetically isolated octahedral high-spin d^7 Co^{II} ions ($^4T_{1g}$) [2] since the square planar low-spin d^8 Pd^{II} ion is diamagnetic. The values of the shortest interchain Co...Co separations are 4.985(2) (α -phase) and 4.967(4) Å (β -phase).

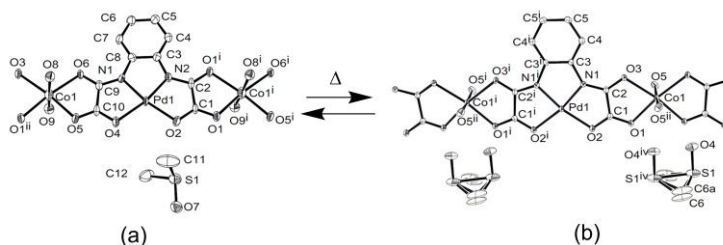


Figure 1. Structure of Pd^{II}Co^{II} at 150 K (a) and 293 K (b).

At 150 K, β -phase crystallizes in a triclinic space group $P\bar{1}$, with $a = 10.718(2)$ Å, $b = 12.514(3)$ Å, $c = 7.1932(14)$ Å, $\alpha = 86.34(3)^\circ$, $\beta = 104.29(3)^\circ$, $\gamma = 113.08(3)^\circ$ and $V = 859.5(3)$ Å³. The structure of α -phase differs from that of the β one mainly by the ordering of the crystallization dimethyl sulfoxide and consequently reduction of the unit cell volume when the sample was cooled down. Variable-temperature (2.0-300 K) magnetic susceptibility measurements revealed an important spin-orbit coupling (SOC) of the quasi magnetically isolated octahedral high-spin d^7 Co^{II} ions ($^4T_{1g}$) [2] since the square planar low-spin d^8 Pd^{II} ion is diamagnetic. The values of the shortest interchain Co...Co separations are 4.985(2) (α -phase) and 4.967(4) Å (β -phase).

This work was supported by agencies CNPq, FAPEMIG, CAPES and the MECYT.

References:

[1] C. L. M. Pereira, A. *et. al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 24, 5018–5025.

[2] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3432–3445.

Magneto-Structural Study of an Oxamato-Bridged Pd^{II}Co^{II} Chain: X-ray Crystallographic Evidence of a Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition

William X. C. Oliveira,^[a] Marcos A. Ribeiro,^[a] Carlos B. Pinheiro,^[b] Wallace C. Nunes,^[c] Miguel Julve,^[d] Yves Journaux,^[e,f] Humberto O. Stumpf,^[a] and Cynthia L. M. Pereira*^[a]

Keywords: Palladium / Cobalt / Magnetic properties / Chain structures / X-ray diffraction

Two new mononuclear oxamato-containing palladium(II) complexes of formula $K_2[Pd(opba)] \cdot 2H_2O$ (**1**) and $(PPh_4)_2[Pd(opba)] \cdot 2H_2O$ (**2**) and the heterodimetallic palladium(II)–cobalt(II) chain $\{[Co(H_2O)_2Pd(opba)] \cdot dms\}_n$ (**3**) [$opba = 1,2$ -phenylenebis(oxamate), $PPh_4^+ =$ tetraphenylphosphonium cation and $dms =$ dimethyl sulfoxide] have been prepared, and the structures of two of them (compounds **2** and **3**) were determined by X-ray diffraction analysis of single crystals. The structure of **2** consists of discrete anions of $[Pd(opba)_2]^{2-}$ and PPh_4^+ cations. Each Pd^{II} ion in **2** is surrounded by two oxamate nitrogen atoms and two carboxylate oxygen atoms in a square-planar surrounding. Compound **3** is a neutral chain with regular alternating Pd^{II} and Co^{II} ions, the $[Pd(opba)]^{2-}$ entity acting as a bis(bidentate) ligand towards $\mu\alpha^1 s$ -diaquacobalt(II) fragments, and dms molecules of

crystallization. Compound **3** exhibits a single-crystal-to-single-crystal phase transition between monoclinic $C2/c$ (α phase) and triclinic $\bar{1}$ (β phase) space groups. Within the α phase the dms molecule of crystallization is disordered, but it becomes ordered below 215 K in the β phase. The ordering process of the dms molecule is followed by a reduction in the unit cell volume. The magnetic properties of **3** are barely affected by the structural phase transition, and they indicate an important spin–orbit coupling of the high-spin octahedral Co^{II} ion [$a = 1.245$, $\lambda = -151$ cm⁻¹, $\Delta = 494$ cm⁻¹, the spin Hamiltonian being defined as $H = -\alpha L S + \Delta(L_z^2 - 2/3) + \beta J$. ($-\alpha L + g_e S$)] with an almost negligible intra- [through the diamagnetic square-planar Pd^{II} centre] and interchain antiferromagnetic interactions ($\theta = -0.32$ K).

Introduction

Molecular crystals can experience structural phase transitions as a result of external stimuli, such as temperature, pressure or radiation, while maintaining their structural stability and integrity during the transition process.^[1] Their physical properties (e.g., optical, magnetic or conducting) can then be modulated in a controlled manner, which suggests challenges and opportunities for the development of a crystal engineering approach, referred to as making-crystals-from-crystals and making-crystals-by-design strategies.^[2,3]

Along this line, we reported some years ago the synthesis, crystal structure and magnetic properties of the one-dimensional (1D) compound of formula $[CoCu(opba)(dms)_3]_n$ [$opba = 1,2$ -phenylenebis(oxamate), $dms =$ dimethyl sulfoxide].^[4] This compound exhibits two crystalline phases characterized by single-crystal X-ray diffraction at two different temperatures, 298 and 100 K. According to birefringence measurements, the structural phase transition takes place at 150 K, and it involves an optical bistability, or optical hysteresis, which suggests a reversible process.^[4] Essentially, the phase transition involves the change from a non-organized to an organized state of the dms molecules when the system is cooled. A study of the magnetic properties of $[CoCu(opba)(dms)_3]_n$ showed that it behaves as an isolated 1D ferrimagnetic system with a relatively strong intrachain antiferromagnetic coupling (a rough estimate for the magnetic interaction is ca. -30 cm⁻¹).

To better understand the supramolecular and crystal-packing features that can influence the magnetic properties, we reported the related chain compound of formula $\{[CoCu(opba)] \cdot 4H_2O\}_n$.^[5] Unfortunately, the crystal structure of this compound is still unknown because of the difficulties of obtaining single crystals suitable for X-ray diffract-

[a] Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil
Fax: +55-31-3409-5700
E-mail: cynthialopes@ufmg.br
Homepage: <http://lattes.cnpq.br/4334534811258685>

[b] Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 1270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

[c] Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 24210-346, Brazil

[d] Departament de Química Inorgànica, Institut de Ciència Molecular (ICMol), Universitat de València, C/ Catedrático José Beltrán 2, 46980 Paterna, Valencia, Spain

[e] Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UPMC Univ. Paris 06, Paris 75005, France

[f] CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 7201, Paris, France

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201200831>.

tion. A study of its magnetic properties revealed the occurrence of a glassy behaviour below 3.5 K. This phenomenon was interpreted as being due to the presence of interchain interactions (most likely dipolar and/or through the solvent water molecules) building domains with diameters determined by the magnetic correlation length, as already observed in granular magnetic systems.^[6] In addition, when $\{[\text{CoCu}(\text{opba})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ was confined in porous Vycor glass, in which the chains exhibited a limited size, a slow magnetic relaxation occurred accompanied by magnetic hysteresis below the blocked regime temperature ($T < 6$ K). These features are characteristics of single-chain magnets (SCMs).^[7]

From the metallosupramolecular point of view, different transition-metal ions, covalent metal–ligand interactions and intermolecular forces allow “supramolecular–structure–function” correlations to be established that will guide the rational design and synthesis of complexes displaying interesting properties.^[8] Among several examples reported in the literature, structural diversity has led to a wealth of potential applications for magnetism,^[9] molecular recognition,^[10] catalysis^[11] and biological activity.^[12] We have directed our efforts towards the understanding and control of the magnetic properties of molecular architectures obtained through the self-assembly of oxamate-containing building blocks.

Herein we report the synthesis, crystal structure and magnetic properties of the new heterodimetallic chain of formula $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pd}(\text{opba})] \cdot \text{dmso}\}_n$ (**3**), prepared by the reaction of $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and cobalt(II) ions in dmso as solvent. The preparation of **1** and its parent $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) derivative (PPh_4^+ = tetraphenylphosphonium cation) as well as the crystal structure of **2** are also reported. Interestingly, **3** exhibits thermal polymorphism, a phenomenon previously observed in $[\text{CoCu}(\text{opba}) \cdot (\text{dmso})_3]_n$. The preparation of single crystals of **3** provides us with the opportunity to observe a structural phase transition [monoclinic (α) \rightarrow triclinic (β)], determine the original crystal structure of the α phase and re-examine that of the β phase by using the single-crystal X-ray diffraction data. Variable-temperature magnetic susceptibility measurements on polycrystalline samples of **3** allowed us to evaluate the magnetic contribution arising from only the anisotropic six-coordinate Co^{II} ions in the chain structure, the square-planar Pd^{II} cation being diamagnetic.

Results and Discussion

Synthesis and General Characterization

The mononuclear palladium(II) complex **1** was prepared by treating the $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ salt with the $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ proligand in basic (KOH) aqueous solutions. The subsequent metathesis with PPh_4Cl afforded the parent tetraphenylphosphonium derivative **2**. The chain compound **3** was obtained by the treatment of **1** with $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ in dmso. The analytical data are consistent with the formation of a heterodimetallic palladium(II)–cobalt(II) compound in a 1:1 $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{II}}$ molar ratio. All products are stable in air at

room temperature. Complex **1** is soluble in polar solvents such as water and dimethyl sulfoxide but is insoluble in diethyl ether, methanol and ethanol. Complex **2** is soluble in water and insoluble in dimethyl sulfoxide, ethanol, methanol and diethyl ether. Finally, compound **3** is insoluble in water, dimethyl sulfoxide, ethanol, methanol and diethyl ether.

The thermogravimetric/differential thermal analysis (TGA/DTA) data for **1–3** are given in the Supporting Information (Figures S1–S3). The TGA curve of **1** under N_2 shows a first mass loss in the temperature range of 24–193 °C, which has been attributed to the departure of two water molecules (found 9.0%; calcd. 7.7%), and it corresponds to the endothermic peaks at 28, 50, 108 and 155 °C in the DTA curve (Figure S1). At least three consecutive mass losses can be observed above 193 °C, which correspond to the exothermic peak at 375 °C, and they have been attributed to the thermal decomposition of the oxamate ligand.^[13] The amount of residue (found 42.49%; calcd. 42.79%) at 750 °C is in agreement with the formation of equimolar amounts of Pd and K_2O as the final products.

The TGA curve of **2** under N_2 shows that the anhydrous compound is stable up to 225 °C (Figure S2). Above this temperature, thermal decomposition occurs in three steps within the temperature ranges of 224–322, 322–610 and 610–750 °C, the losses of mass amounting to 6.4, 76.5 and 13.48%, respectively. The DTA curve shows two exothermic peaks at 285 and 471 °C, which have been attributed to the thermal decomposition and oxidation of organic matter, respectively.^[13]

The simultaneous TGA/DTA curves for compound **3** under N_2 (Figure S3) show the first mass loss in the temperature range 24–122 °C, corresponding to an endothermic peak at 107 °C, which is due to dehydration with the loss of two water molecules (found 6.70%; calcd. 6.83%). The second mass loss occurs in the range 216–370 °C (endothermic shoulder at 342 °C), most likely due to the removal of the free dmso (found 15.82%; calcd. 14.82%). The thermal decomposition of the organic ligand occurs in two consecutive steps in the temperature ranges of 370–505 and 505–750 °C (exothermic peak at 362 °C). At 750 °C, the final residue of 35.24% essentially contains equimolar amounts of Pd and CoO (calcd. 34.42%).

The IR spectra of **1–3** are in agreement with the proposed molecular formulae, confirmed by the crystallographic data. The vibrational spectrum of **1** shows a broad band at 3390 cm^{-1} , which has been attributed to the $\nu(\text{OH})$ stretching mode and indicates the presence of water molecules, in agreement with the TGA curve. The most important aspect in the IR spectrum of this complex is, however, the lack of peaks assigned to $\nu(\text{NH})$ at 3259 cm^{-1} and the shifting of the $\nu(\text{CO})$ vibrations of the free ligand (originally at 1762, 1740 and 1690 cm^{-1}) to lower wavenumbers in **1** (ca. 1659 and 1630 cm^{-1}). This strongly suggests the coordination of the palladium(II) ion to the nitrogen and oxygen atoms of the oxamate ligand in a square-planar geometry. Compound **2** presents a very similar spectrum to **1**, the major differences consisting of the bands assigned to

Magneto-Structural Study of an Oxamato-Bridged Pd^{II}Co^{II} Chain

the phenyl rings from the tetraphenylphosphonium cations at 3064, 1614, 1410 and 724 cm⁻¹ and the strong absorption peak at 1110 cm⁻¹ assigned to the P–C stretching vibration. The weak peaks observed at 541 and 449 cm⁻¹ for **1** and at 526 and 442 cm⁻¹ for **2** have tentatively been assigned to ν(Pd–O) and ν(Pd–N) vibrations, respectively.^[14]

The IR spectrum of **3** shows a broad absorption band at 3396 cm⁻¹ attributed to ν(OH), which confirms the presence of water molecules. In addition, the most important aspects in the spectrum of the chain compound are the shift towards lower wavenumbers of the bands assigned to ν(CO) (originally at 1659 and 1630 cm⁻¹ in the spectrum of **1** to 1606 and 1570 cm⁻¹ in the spectrum of compound **3**) and a medium-intensity band at 1010 cm⁻¹ attributed to the ν(SO) stretching mode of the dmsu molecule. Bands at 584, 550 and 474 cm⁻¹ most likely correspond to the ν(Co–O), ν(Pd–O) and ν(Pd–N) vibrations, respectively. All these facts reinforce the coordination of oxygen atoms to Co^{II} ions, confirmed by the crystallographic data.

X-ray Structures of **2** and **3**

X-ray diffraction experiments were carried out at 273(2) K on **2** and at 293(2) and 150(2) K on **3**. A summary of the crystallographic data and structure refinements are given in Table 1, and selected bond lengths and angles for **2** and **3** are shown in Tables 2 and 3, respectively. The X-ray powder diffraction patterns of **2** and the α phase of **3** are shown in Figures S4 and S5 in the Supporting Information,

respectively. The experimental patterns of the polycrystalline samples agree with the results obtained by single-crystal X-ray measurements, which indicates that they have the same structures.

The crystal structure of **2** consists of discrete palladium(II) complex anions, [Pd(opba)]²⁻, tetraphenylphosphonium cations and water molecules of crystallization. A perspective view of the mononuclear entity with the atom-numbering scheme is depicted in Figure 1. The palladium(II) ion is coordinated to two deprotonated amide nitrogen atoms and two carboxylate oxygen atoms from the opba ligand in a slightly distorted square-planar geometry. The metal atom is located almost in the plane defined by the N₂O₂ set of coordinating atoms. The fully deprotonated opba⁴⁻ ligand adopts a tetradentate coordination mode forming three five-membered chelate rings around the palladium(II) ion. The bite angles subtended at the metal ion by the opba ligand are smaller than the ideal value of 90° [N1–Pd1–N2 84.95(13)°, N1–Pd1–O4 82.75(12)° and N2–Pd1–O3 82.83(13)°], but they are in agreement with those reported for the parent compound Na[Pd(Hpba)]·2H₂O [H₄pba = 1,3-propylenebis(oxamic acid)].^[15] The outer bond angle in **2** [O3–Pd1–O4 109.49(13)°] is, however, larger than that observed in Na[Pd(Hpba)]·2H₂O [99.6(2)°], but similar to that in the analogous copper(II) complex, (PPh₄)₂[Pd(opba)]·2H₂O [106.1(3)°].^[16] all three being larger than the ideal value of 90°. This is a unique feature of planar complexes with a fused 5–5–5 ring chelate system: three of the bond angles at the metal atom are roughly

Table 1. Crystal data and structure refinement for **2** and **3**.^[a,b]

	2	3 (α phase)	3 (β phase)
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₄ N ₂ O ₆ PPd	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₉ SCoPd	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₉ SCoPd
<i>M_r</i> [g mol ⁻¹]	973.24	527.67	527.67
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 1
Temperature [K]	273	293	150
<i>a</i> [Å]	10.3985(2)	10.720(2)	10.718(2)
<i>b</i> [Å]	17.0397(3)	23.189(5)	12.514(3)
<i>c</i> [Å]	13.3902(3)	7.2630(15)	7.1932(14)
<i>α</i> [°]	90	90	86.34 (3)
<i>β</i> [°]	96.837(2)	103.74(3)	104.29(3)
<i>γ</i> [°]	90	90	113.08(3)
<i>V</i> [Å ³]	2357.11(8)	1753.8(6)	859.5(3)
<i>Z</i>	2	4	2
<i>T</i> [K]	293(2)	293(2)	150(2)
<i>λ</i> [Å]	0.71073	0.71073	1.5418
<i>ρ</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.371	1.998	2.038
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.513	2.12	17.62
<i>F</i> (000)	1060	952	522
Crystal size	0.53 × 0.29 × 0.19	0.19 × 0.09 × 0.06	0.18 × 0.08 × 0.07
<i>θ</i> range [°]	2.8–29.5	1.8–26.4	3.8–66.7
<i>h</i>	–13 to 12	–13 to 13	–12 to 12
<i>k</i>	–21 to 21	–28 to 28	–14 to 14
<i>l</i>	–16 to 16	–9 to 9	–8 to 8
Reflections collected	34285	19078	31351
Independent reflections (<i>R</i> _{int})	9606 (0.38)	1790 (0.1)	5658 (0.069)
<i>R</i> ₁ ^[a] [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.043	0.047	0.101
<i>wR</i> ₂ ^[b] [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.099	0.137	0.228
<i>S</i> ^[c]	1.081	1.10	1.37
Residuals [e ⁻³]	2.71, –0.36	1.75, –0.92	3.4, –1.41

[a] *R*₁ = Σ(|*F*_o – |*F*_d||)/Σ|*F*_o|. [b] *wR*₂ = [Σ*w*(|*F*_o – |*F*_d||)²/Σ*w*|*F*_o|²]^{1/2}. [c] *S* = *w* = 1/[σ²*F*_o² + (0.0766*P*)² + 9.5127*P*], in which *P* = (*F*_o² + 2*F*_c²)/3.

FULL PAPER

equal, and the fourth one, being less constrained, is appreciably larger. The Pd–N_{amidate} bonds are significantly shorter than the Pd–O_{carboxylate} bonds (see Table 2). These values are also slightly larger than those observed for (PPh₄)₂[Pd(opba)]·2H₂O [Cu–N 1.89–1.93 and Cu–O 1.93–1.97 Å].^[16] The trapezoidal unit composed of the N₂O₂ donor set around the palladium(II) ion exhibits O3···O4 and N1···N2 distances of 3.355 and 2.604 Å, respectively (to be compared with 3.093 and 2.531 Å in (PPh₄)₂[Pd(opba)]·2H₂O),^[16] the lengthening in the palladium derivative being as expected because of the larger size of Pd^{II} relative to the Cu^{II} ion.

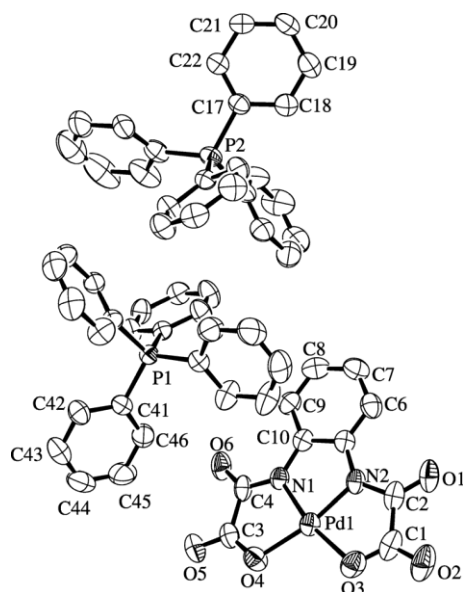


Figure 1. ORTEP[®] drawing of **2** showing the atom-numbering scheme. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

Table 2. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **2**.^[a]

Pd1–N1	1.923(3)	N1–Pd1–N2	84.95(13)
Pd1–N2	1.933(3)	N1–Pd1–O4	82.75(12)
Pd1–O3	2.051(3)	N2–Pd1–O3	82.83(13)
Pd1–O4	2.058(3)	O3–Pd1–O4	109.49(13)

[a] Estimated standard deviations are given in parentheses.

From the supramolecular point of view, the presence of PPh₄⁺ cations was fundamental to obtaining single crystals of compound **2** due to the intermolecular phenyl–phenyl interaction, as has been observed for several systems.^[17] In the crystal of **2**, each pair of PPh₄⁺ cations associate according to the most prevalent supramolecular motif, namely the sextuple phenyl embrace (SPE), which involves three phenyl atoms in each molecule interleaving with three from the other one in the interpenetration domain. This configuration is described as an edge-to-face interaction in which the rings are steeply canted such that two hydrogen atoms on the edge of one ring are directed towards the carbon atoms of the other one, as depicted in Figure 1.^[17a] The fourth phenyl group in each PPh₄⁺ points away from the

interaction domain, and the C–P vectors situated on the two P atoms are close to *trans* colinearity [C41–P1···P2 and C17–P2···P1 are 168.64(13) and 166.55(12)°, respectively]. The distance between P1···P2 is 6.444(12) Å, in agreement with that expected for SPE motifs.^[17a,17b]

The crystal packing of **2** (Figure S6) demonstrates that mutually attractive interactions between the PPh₄⁺ cations occur through a zigzag infinite sextuple phenyl embrace (ZZISPE).^[17b] Each PPh₄⁺ cation presents three phenyl rings interacting with each of its neighbours; as a consequence three are involved in six edge-to-face interactions between each pair of cations related by a centre of inversion.^[17] The zigzag geometry occurs due to the tetrahedral disposition of the phenyl groups at P, and the P···P···P angles are 107.65°, which is approximately the value of the tetrahedral angle. The most important feature of this array is the coplanarity of all the P atoms, following the requirements of the SPE. The predominant crystal packing arrangement consists of stacks of anions [Pd(opba)]²⁻ between and parallel to chains of ZZISPE that are not able to participate in phenyl embraces. The crystal structure of **2** is free of the crystallographic disorder shown by the cations, which indicates the significance of these extended multiple phenyl embraces.^[17c]

The structures of the α and β phases of **3** are shown in Figure 2. At higher temperatures (293 K), compound **3** crystallizes in the monoclinic system, space group *C2/c* (α phase), whereas at lower temperatures (150 K) it crystallizes in the triclinic system, space group *P* $\bar{1}$ (β phase). Therefore, the transformation involves a crystallographic triclinic \rightarrow monoclinic phase transition, which is ultimately related to the disorder–order of the crystallization dmsu molecule.

In both phases, the structure of **3** consists of neutral linear chains running along the crystallographic *c* axis with regular alternating Pd^{II} and Co^{II} ions bridged by oxamate groups. Within each chain, the bis(oxamato)palladate(II) entity acts as a bis(bidentate) ligand through the two *cis*-carbonyl oxygen atoms. The geometry around the palladium(II) ion is approximately square-planar, PdN₂O₂, with two amidate nitrogen atoms and two carboxylate oxygen atoms from the fully deprotonated opba⁴⁻ group in the basal plane. The bond lengths around the Pd^{II} ion and the corresponding bite angles are quite similar in both phases (Table 3). The values of the dihedral angle between the basal plane of palladium(II) and the mean plane of the oxamate group are 1.74 (α) and 2.59° (β). Each cobalt(II) ion in the two structures is six-coordinate with two *trans*-coordinated water molecules and four carbonyl oxygen atoms from the oxamate group building a somewhat distorted octahedral surrounding. The bond lengths around the cobalt atom in both phases are very similar (Table 3), and they are close to those observed for the high-spin Co^{II} ion in the oxamato-bridged heterodimetallic cobalt(II)–copper(II) chains [CoCu(opba)(dmsu)₃]_n and {[CoCu(2,4,6-tmpa)₂(H₂O)₂·4H₂O]_n [2,4,6-tmpa = *N*-(2,4,6-trimethylphenyl)oxamate].^[4,7b] The intrachain Pd1···Co1 separations in the α [5.383(11) Å] and β phases [5.384(2) Å] are practically identical and are in agreement with those previously reported

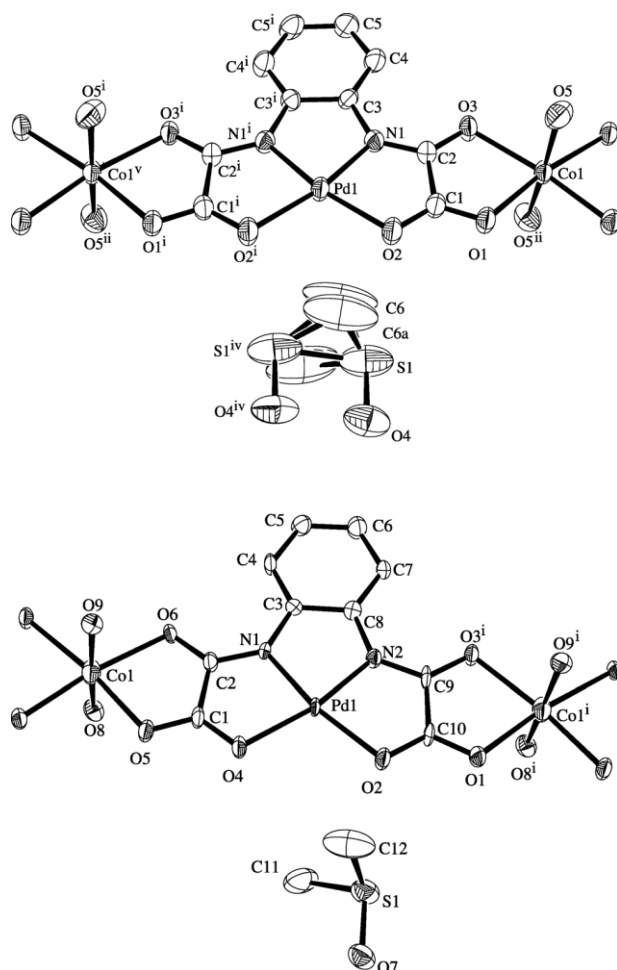
Magneto-Structural Study of an Oxamate-Bridged Pd^{II}Co^{II} Chain

Figure 2. ORTEP[®] drawings of a fragment of the chain of (a) the α phase and (b) the β phase of **3** with the atom-numbering scheme. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

for [CoCu(opba)(dmsO)₃]_n [5.336(1) Å] and {[CoCu(2,4,6-tmpa)₂(H₂O)₂·4H₂O]_n [5.296(1) Å].^[4,7b]

Both phases exhibit a similar crystal packing, with each chain surrounded by another four chains and four dmsO molecules (Figure 3). The free dmsO molecule in the α phase is disordered, but its disorder vanishes at low temperature, and a subsequent phase transition takes place at 215 K giving rise to the β phase. This results in a triclinic unit cell with a volume half that of the monoclinic one. In addition, the dmsO molecules isolate the chains and stabilize the structure through hydrogen bonds along the crystallographic a axis. Water molecules coordinated to the cobalt(II) ions also contribute to the stabilization of the chain packing through hydrogen bonds between oxygen atoms from the oxamate groups and dmsO molecules (see Figure S7 in the Supporting Information).

The shortest interchain metal–metal distances occur between the Pd^{II}–Pd^{IV} and Co^{II}–Co^{IV} atoms in the two phases: Pd^{II}–Pd^{IV} = 5.709(11) Å and Co^{II}–Co^{IV} = 4.985(15) Å in the α phase and Pd^{II}–Pd^{VII} = 5.528(3) Å and Co^I–Co^{VII}

Table 3. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **3**.^[a–c]

α phase		β phase	
Pd1–N1	1.936(4)	Pd1–N1	1.931(8)
Pd1–N1 ⁱ	1.936(4)	Pd1–N2	1.934(8)
Pd1–O2 ⁱ	2.059(4)	Pd1–O2	2.061(7)
Pd1–O2	2.059(4)	Pd1–O4	2.065(7)
Co1–O5	2.064(4)	Co1–O5	2.056(7)
Co1–O5 ⁱⁱ	2.064(4)	Co1–O8	2.047(8)
Co1–O1	2.066(3)	Co1–O1 ⁱ	2.071(7)
Co1–O1 ⁱⁱ	2.066(3)	Co1–O9	2.065(7)
Co1–O3	2.153(3)	Co1–O3	2.141(7)
Co1–O3 ⁱⁱ	2.153(3)	Co1–O6	2.147(6)
		Co1–O9	2.065(7)
N1–Pd1–N1 ⁱ	85.6(2)	N1–Pd1–N2	85.0(3)
N1–Pd1–O2 ⁱ	168.62(15)	N1–Pd1–O2	168.6(3)
N1–Pd1–O2 ⁱ	83.08(15)	N2–Pd1–O2	83.7(3)
N1–Pd1–O2	83.08(15)	N1–Pd1–O4	83.2(3)
N1–Pd1–O2 ⁱ	168.62(15)	N2–Pd1–O4	168.2(3)
O2 ⁱ –Pd1–O2	108.3(2)	O2–Pd1–O4	108.1(3)
O5 ⁱⁱ –Co1–O5	173.3(2)	O5–Co1–O8	93.0(3)
O5 ⁱⁱ –Co1–O1	94.05(16)	O5–Co1–O1 ⁱ	91.9(3)
O5–Co1–O1	90.45(14)	O8–Co1–O1 ⁱ	91.8(3)
O5 ⁱⁱ –Co1–O1 ⁱⁱ	90.45(14)	O5–Co1–O9	89.3(3)
O5–Co1–O1 ⁱⁱ	94.05(16)	O8–Co1–O9	175.0(3)
O1–Co1–O1 ⁱⁱ	92.15(18)	O1 ⁱ –Co1–O9	92.7(3)
O5 ⁱⁱ –Co1–O3	88.63(14)	O5–Co1–O3	171.5(3)
O5–Co1–O3	87.59(15)	O8–Co1–O3	89.8(3)
O1–Co1–O3	79.62(13)	O1 ⁱ –Co1–O3	80.0(3)
O1 ⁱⁱ –Co1–O3	171.63(13)	O9–Co1–O3	88.6(3)
O5 ⁱⁱ –Co1–O3 ⁱⁱ	87.59(15)	O5–Co1–O6	80.3(3)
O5–Co1–O3 ⁱⁱ	88.63(14)	O8–Co1–O6	89.3(3)
O1–Co1–O3 ⁱⁱ	171.64(13)	O1 ⁱ –Co1–O6	172.1(3)
O1 ⁱⁱ –Co1–O3 ⁱⁱ	79.62(13)	O9–Co1–O6	86.7(3)
O3–Co1–O3 ⁱⁱ	108.64(17)	O3–Co1–O6	107.8(2)

[a] Estimated standard deviations are given in parentheses. [b] Symmetry codes in the α phase: (i) $-x + 1, y, -z + 1/2$; (ii) $-x, -y, -z + 1/2$. [c] Symmetry codes in the β phase: (i) $x - 1, y, z$.

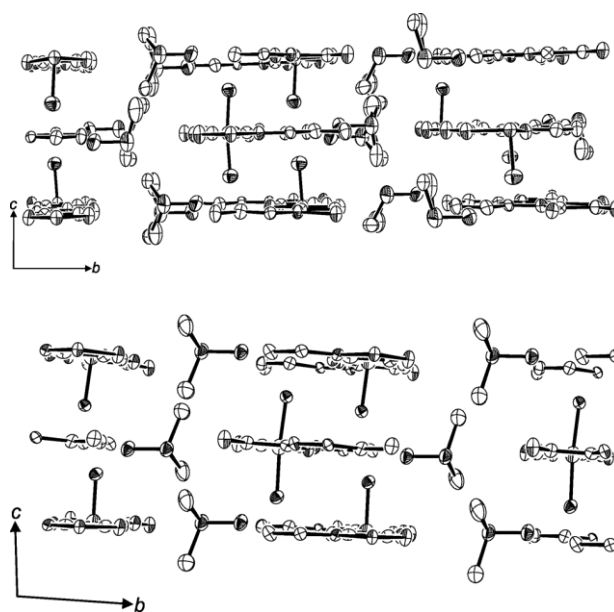


Figure 3. View of the packing in **3** along the a axis for (a) the α phase and (b) the β phase. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

FULL PAPER

= 4.967(4) in the β phase [symmetry codes: (iv) $x, -y, z + 1/2$; (vii) $2 - x, -1 - y, -1 - z$]. These values are smaller than those observed in $\{[\text{CoCu}(2,4,6\text{-tmpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ [$\text{Cu}\cdots\text{Cu} = \text{Co}\cdots\text{Co} = 8.702$] and $[\text{CoCu}(\text{opba})(\text{dmsO})_3]_n$ [$\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 9.614(1)$ and $9.424(1)$]. The shortest interchain $\text{Pd}\cdots\text{Co}$ separations are $\text{Pd}\cdots\text{Co}^{\text{viii}} = 6.925(18)$ in the α phase and $\text{Pd}\cdots\text{Co}^{\text{ix}} = 6.895(2)$ in the β phase [symmetry codes: (viii) $x, -y, z + 1/2$; (ix) $2 - x, -1 - y, -1 - z$], which shows that the chains in both phases have practically the same structure. These values are slightly larger than the corresponding ones observed in the analogous $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}$ chains ($\text{Cu}\cdots\text{Co} = 5.310$ for $\{[\text{CoCu}(2,4,6\text{-tmpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ and $\text{Cu}\cdots\text{Co} = 5.336$ and 5.305 for $[\text{CoCu}(\text{opba})(\text{dmsO})_3]_n$). Finally, it is interesting to note that the Pd^{II} ions from two adjacent chains in compound **3** are situated almost in the middle of the aromatic ring of the opba ligand, the distances between the plane of the aromatic ring and the Pd^{II} ion being $3.478(7)$ in the α phase and $3.405(9)$ in the β phase.

Magnetic Properties of **3**

The temperature dependence of the $\chi_{\text{M}}T$ product for **3** (χ_{M} being the magnetic susceptibility per mol of Co^{II}) is shown in Figure 4. At room temperature, $\chi_{\text{M}}T$ is equal to $3.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, a value that is close to the typical one for an isolated Co^{II} ion. This value was expected, because the Pd^{II} ion in a square-planar geometry is diamagnetic. Then, the magnetic behaviour exhibited by compound **3** is exclusively a result of the Co^{II} ion. Upon cooling, a slight bump appears at 215 K [Figure 4(b)], which is also observed in the warming mode, supporting the reversibility of the phenomenon. This can be related to the occurrence of a reversible structural phase transition that seems to exert a negligible influence on the magnetic behaviour. In this respect, previous reports have indicated that crystallographic phase transitions can result in either significant or slight modifications of the magnetic curves.^[18,19] This is not unexpected, because the coordination sphere of cobalt(II) is only slightly modified by the phase transition. On lowering the temperature, the $\chi_{\text{M}}T$ value steadily decreases to reach a region, between 14 and 12 K, in which the value of $\chi_{\text{M}}T$ does not decrease much. The origin of this "plateau" is unclear and may be related to another structural change at low temperature. Below 10 K, the decrease in $\chi_{\text{M}}T$ is steeper and finally a value of $1.52 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ is attained at 4 K. This value is slightly below that expected for a magnetically isolated Co^{II} ion at low temperature ($1.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) considering an effective spin S_{Co} of $1/2$ and a Landé factor g of around 4.3.^[20,21] No maximum of the magnetic susceptibility was observed in the χ_{M} versus T plot. The decrease in $\chi_{\text{M}}T$ from room temperature to 14 K can be attributed to the depopulation of the higher energy levels as a result of the spin-orbit interaction of the octahedral high-spin Co^{II} ions. Below this temperature there is an unexplained anomaly down to 10 K, and the final decrease in $\chi_{\text{M}}T$ is probably due to the effect of a small antiferromagnetic interaction between Co^{II} ions.

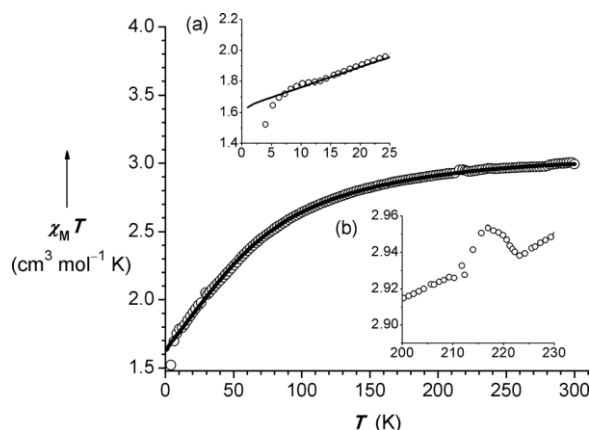


Figure 4. $\chi_{\text{M}}T$ vs. T plot for **3** under an applied d.c. field of 1 kG. The solid line corresponds to the best-fit curve. Inset (a) shows an enlargement of the low-temperature region. Inset (b) details the bump in the $\chi_{\text{M}}T$ vs. T plot showing a structural phase transition at around 215 K.

Bearing in mind that we are dealing with a quasi-magnetically isolated six-coordinate high-spin cobalt(II) ion, we analysed the magnetic susceptibility data of **3** by using the following Hamiltonian [Equation (1)].

$$H = -a\lambda LS + \Delta(L_z^2 - 2/3) + \beta H(-aL + g_s S) \quad (1)$$

The first term in this Hamiltonian corresponds to the spin-orbit coupling effects, with λ being the spin-orbit coupling constant and a defined as $a = A\kappa$, with A being a parameter that depends on the strength of the crystal field and κ being the orbital reduction factor arising from the covalent character of bonds involving metal and ligands. The value of A varies between $3/2$ and 1 for a weak crystal field to a strong crystal field, respectively, and typical values of κ for six-coordinate high-spin cobalt(II) ions are in the range 0.70 – 0.95 .^[22] The second term in this Hamiltonian is the one-centre operator responsible for the axial distortion of the six-coordinate Co^{II} ion, with Δ being the energy gap between the singlet 4A_2 and doublet 4E levels arising from the splitting of the $^4T_{1g}$ ground state under an axial distortion. The last term represents the Zeeman interaction.

Setting the parameter A to $3/2$ and adding a Curie–Weiss law term (θ) to take into account the inter- and intrachain antiferromagnetic interactions at low temperature, the least-squares fit of the experimental data of **3** using a full diagonalization of the Hamiltonian matrix performed in the 300 – 4 K temperature range led to $\lambda = -151 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 494 \text{ cm}^{-1}$, $\kappa = 0.90$ and $\theta = -0.32 \text{ K}$ with $R = 8 \times 10^{-6}$ (R is the agreement factor defined as $R = \sum[(\chi_{\text{M}}T)^{\text{calcd.}} - (\chi_{\text{M}}T)^{\text{obs.}}]^2 / [(\chi_{\text{M}}T)^{\text{obs.}}]^2$). The theoretical curve (solid line in Figure 4) reproduces extremely well the magnetic data in the 300 – 14 K temperature range and the values of a , λ and Δ lie within the range of those reported for other octahedral cobalt(II) complexes.^[22] Below 14 K, the experimental points deviate from the theoretical curve for isolated Co^{II} ions without the Curie–Weiss term [Figure 4(a)] as a result of magnetic interactions between the cobalt(II) ions. The ex-

perimental values are lower than the calculated curve for isolated Co^{II} ions showing that this interaction is antiferromagnetic. It is impossible to know the main interaction responsible for this behaviour, whether it is due to the interaction between the cobalt(II) ions belonging to adjacent chains or between the Co^{II} ions through the [Pd(opba)]²⁻ complex or to the sum of both intra- and intermolecular interactions. Despite the very long distances between the cobalt ions within the chain [10.718(4) and 10.720(3) Å, symmetry code: $x + 1, y, z$ for both phases], probably the right hypothesis is the final one due to the presence of the HOMOs of the [Pd(opba)]²⁻ complex, able to transmit the electronic interaction. Examples of interactions between first-row transition-metal ions through diamagnetic ions are known.^[23]

The field dependence (H) of the magnetization (M) at 2.8 K and the magnetization calculated by using the best-fit parameters from the fit of the $\chi_M T$ versus T plot for a polycrystalline sample of **3** are depicted in Figure 5. The agreement is reasonably good, except in the low-field region in which the experimental points are below the calculated curve. This behaviour confirms the existence of some antiferromagnetic interaction between the cobalt(II) ions. At 2.8 K, the magnetic field has to overcome this interaction in order to recover the behaviour of isolated cobalt ions. The saturation value of the magnetization at 6 T is 2.1 BM per Co^{II} ion. Owing to the fact that only the ground Kramers' doublet is populated at such a low temperature, a value of $g = M_{\text{sat}}/S_{\text{eff}} = 2.1 \times 2 = 4.2$ is then calculated. As $g = (10 + 2a)/3$, the derived value of a is 1.3. This value is in good agreement with that of 1.245 obtained from the fit of the magnetic susceptibility data.

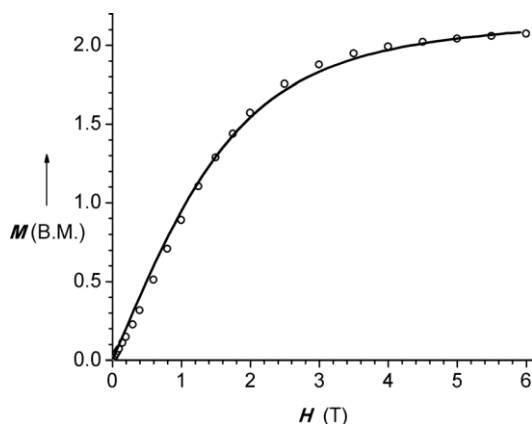


Figure 5. M vs. H plot for **3** at 2.8 K. The solid-line curve was calculated with the best parameters obtained from the best-fit of the $\chi_M T$ vs. T plot.

Conclusions

One of the outcomes of this work is the description for the first time of an oxamate-bridged palladium(II)–cobalt(II) chain compound in which the diamagnetic nature of the square-planar Pd^{II} ion allows evaluation of the indi-

vidual contribution of the Co^{II} ions to the magnetic properties of 1D magnetic systems. According to our results, the system can be considered quasi-magnetically isolated, because the Co^{II} ions are far away from each other in terms of both the intra- and interchain metal–metal separations. More importantly, a structural monoclinic \rightarrow triclinic phase transition was also identified during cooling, as previously reported for the related oxamate-bridged copper(II)–cobalt(II) chain compound [CoCu(opba)(dmsO)₃]_n. The ordering of the dmsO molecule of crystallization is responsible for the transition. The magnetic data in the warming mode also reflect this phase transition, and they support its reversible character.

Finally, the ability of oxamate-based palladium(II) complexes to act as catalysts in processes such as the hydrogenation of organic substrates, envisaging the preparation of various fine chemicals,^[11b] as well as the tuning of niobia catalyst properties to the interests of the petrochemical industry,^[24] are perspectives of this work.

Experimental Section

General: All reactants were of analytical grade and were used without further purification. The Et₂H₂opba proligand was prepared according to the same procedure as described elsewhere.^[25] Elemental analysis (C, H and N) was performed with a Perkin–Elmer 2400 analyser. Atomic absorption spectrophotometry for Co was performed with a Hitachi Z-8200 Polarized Atomic Absorption Spectrophotometer. Infrared spectra were recorded with a Perkin–Elmer 882 spectrophotometer in the range 4000 and 400 cm⁻¹ by using KBr pellets. Thermogravimetric analysis (TG/DTA) data were collected with a Shimadzu TG/DTA 60 instrument by using 2.0 mg of the samples packed into an alumina crucible. Samples were heated at 10 °C min⁻¹ from room temperature to 750 °C in a flow of nitrogen (flow rate 200 cm³ min⁻¹) and oxygen (flow rate 100 cm³ min⁻¹). ¹H NMR spectra were obtained at room temperature with a Bruker DRX-400 Avance (400 MHz) spectrometer using deuterium oxide (D₂O) as the solvent and tetramethylsilane (TMS) as internal reference. X-ray powder diffraction patterns were obtained by using a Rigaku/Geirgflex diffractometer at room temperature. Data were collected in the Bragg/Brentano mode (1 ° s⁻¹) using monochromatic Cu-K α radiation (see Figures S4 and S5 in the Supporting Information). The d.c. magnetic measurements were performed with a magnetometer SQUID Cryogenic S600 instrument. The diamagnetic corrections for the constituent atoms were estimated from Pascal's tables and corrections for the sample holder were also applied.

Preparation of the Compounds

K₂[Pd(opba)]·2H₂O (1): K₂[PdCl₄] (0.327 g, 1.0 mmol) was dissolved in water (10 mL) and slowly added to an aqueous solution (10 mL) of Et₂H₂opba (0.308 g, 1.0 mmol) previously hydrolysed with KOH (0.264 g, 4.0 mmol) at 40 °C. The resulting solution was stirred at 40 °C for 24 h, then filtered, and the volume was reduced to a third under vacuum. The greenish-yellow solid that separated was filtered off, washed with acetone and dried under vacuum. Yield: 450 mg (70%). C₁₀H₈K₂N₂O₈Pd (468.8): calcd. C 25.62, H 1.87, N 5.98; found C 25.44, H 1.95, N 5.88. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3389, 2961, 2921, 1659, 1630, 1575, 1472, 1456, 1420, 1385, 874, 774, 741, 583, 541, 449 cm⁻¹. Main signals in ¹H NMR (D₂O): δ = 6.87 (dd, 1 H, Ph-H₃), 7.96 (dd, 1 H, Ph-H₄) ppm.

FULL PAPER

(PPh_4)₂[Pd(opba)] (**2**): PPh_4Cl (0.820 g, 2.0 mmol) dissolved in water (10 mL) was added to an aqueous solution (40 mL) of $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.820 g, 2.0 mmol) under continuous stirring. The mixture was allowed to concentrate at room temperature, and yellow crystals of **2** suitable for X-ray analysis appeared after 1 month. They were collected by filtration, washed with cold water and dried in air. Yield: 671 mg (65%). $\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}$ (1033.35): calcd. C 67.41, H 4.29, N 2.71; found C 66.89, H 3.95, N 2.74. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450, 3064, 2924, 2854, 1656, 1638, 1614, 1570, 1470, 1438, 1410, 1384, 1280, 1230, 1110, 1038, 996, 870, 752, 538, 526, 442 cm^{-1} .

Synthesis of $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]\cdot \text{dmsO}\}_n$ (**3**): An $\text{H}_2\text{O}/\text{dmsO}$ (1:1, v/v, 20 mL) mixture was poured into a glass test-tube containing $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.030 g, 0.64 mmol). Then an aqueous solution (2 mL) of $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.015 g, 0.064 mmol) was carefully added dropwise, and the contents of the tube was covered with Parafilm®. X-ray quality crystals of **3** were obtained after standing at room temperature for 1 month. They were collected by filtration, washed with minimum amounts of cold water and dried in air. Yield: 26.5 mg (83%). $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CoN}_2\text{O}_9\text{PdS}$ (527.67): calcd. C 27.31, H 2.67, N 5.31, Co 10.59; found C 27.35, H 2.28, N 5.61, Co 11.17. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3396, 1606, 1570, 1468, 1420, 1344, 1276, 1010, 956, 882, 752, 584, 550, 474, 448 cm^{-1} .

Crystal Structure Determinations: Single crystals of compounds **2** and **3** were mounted on polyamide sample holders and used for data collection. X-ray diffraction measurements were performed with an Oxford Diffraction GEMINI-Ultra diffractometer using graphite-monochromated $\text{Mo-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71069$ Å) at 293(2) K (**2** and **3**) and $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418$ Å) at 150(2) K (**3**, β phase). Data integration and scaling of the reflections were performed with the CRYSLIS suite.^[26] Final unit cell parameters were based on the fitting of all reflection positions. The structures were solved by direct methods using the program SUPERFLIP^[27] and refined by full-matrix least-squares techniques against F^2 by using SHELXL-97.^[28] Positional and anisotropic atomic displacement parameters were refined for all non-hydrogen atoms. The dmsO molecules in the structure of **3** were found to be disordered at 293 K and were refined with split atomic positions over the two-fold axis. All hydrogen atoms were located in difference maps and included as fixed contributions riding on the attached atoms. The criteria for a satisfactory complete analysis were the ratios of rms shift to standard deviations less than 0.001 and no significant features in final difference maps. Molecular graphics were produced with the ORTEP programme.^[29] A summary of the crystal data, experimental details and refinement results is given in Table 1. CCDC-892812 (for **2**), -892814 [for **3** (α phase)] and -892813 [for **3** (β phase)] contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): TG/DTA curves and X-ray diffraction patterns for **1**, **2** and **3** (α phase), and also ORTEP® drawings showing the crystal packing of **2** and **3**.

Acknowledgments

The authors thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and the Ministerio Español de Ciencia e Innovación (Project CTQ2010-

15364) for financial support and grants. The authors are also grateful to the graduate student I. F. Teixeira, to Professors M. I. Yoshida and R. M. Lago, both from the Universidade Federal de Minas Gerais (Brazil), for TG/DTA curves and to Professor M. A. Novak (Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil) for allowing us to use the magnetometer. Thanks are also extended to Msc. A. de Melo Moreira (Departamento de Física, Laboratório de Cristalografia, Universidade Federal de Minas Gerais) for X-ray diffraction patterns and Dr. R. Ruiz-García and Prof. Dr. F. Lloret, both from the Universitat de València, for fruitful discussions.

- [1] M. A. García-Garibay, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8945–8947, and references therein.
- [2] D. Braga, F. Grepioni, *Chem. Commun.* **2005**, *29*, 3635–3645.
- [3] D. Braga, *Chem. Commun.* **2003**, *22*, 2751–2754.
- [4] C. L. M. Pereira, A. C. Doriguetto, C. Konzen, L. C. Meira-Belo, U. A. Leitao, N. G. Fernandes, Y. P. Mascarenhas, J. Elena, A. L. Brandl, M. Knobel, H. O. Stumpf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *24*, 5018–5025.
- [5] D. Cangussu, W. C. Nunes, C. L. M. Pereira, E. F. Pedroso, I. O. Mazali, M. Knobel, O. L. Alves, H. O. Stumpf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *24*, 3082–3808.
- [6] W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, J. C. Denardin, F. Cebollada, A. L. Brandl, M. Knobel, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 212413–212413-4.
- [7] a) E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F. S. Delgado, C. Ruiz-Perez, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1597–1600; b) E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, M. A. Novak, F. S. Delgado, C. Ruiz-Perez, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2054–2066; c) E. Pardo, C. Train, R. Lescouzec, Y. Journaux, J. Pasón, C. Ruiz-Perez, F. S. Delgado, R. Ruiz-García, F. Lloret, C. Paulsen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2322–2324; d) J. Ferrando-Soria, E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux, J. Pasón, C. Ruiz-Perez, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2176–2188; e) J. Ferrando-Soria, D. Cangussu, M. Eslava, Y. Journaux, R. Lescouzec, M. Julve, F. Lloret, J. Pasón, C. Ruiz-Perez, E. Lhotel, C. Paulsen, E. Pardo, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12482–12494.
- [8] a) E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, X. Ottenwälder, R. Lescouzec, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.* **2008**, *21*, 2769–2900; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**; c) G. R. Desiraju, *Nature* **2001**, *412*, 397–400.
- [9] a) S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. S. Nrichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445–448; b) O. Kahn in *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices* (Eds.: E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, J. S. Müller), NATO ASI Series E321, Kluwer, Dordrecht, **1996**, pp. 243–288; c) M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 194–197.
- [10] M. T. Albelda, J. C. Frias, E. García-España, H.-J. Schneider, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3859–3877.
- [11] a) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982–986; b) M. G. Speziali, F. C. C. Moura, P. A. Robles-Dutenhefner, M. H. Araujo, E. V. Gusevskaya, E. N. dos Santos, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *239*, 10–14; c) W. Trakarnpruk, W. Kanjina, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 964–968.
- [12] a) P. Starha, Z. Travnicek, I. Popa, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 978–988; b) B. Vernon-Cheney, D. J. Duchamp, R. E. Christoffersent, *J. Med. Chem.* **1982**, *26*, 719–725; c) S. Choi, A. B. Beeler, A. Pradhan, E. B. Watkins, J. M. Rimoldi, B. Tekwani, M. A. Aver, *J. Comb. Chem.* **2007**, *9*, 292–300.
- [13] F. J. Caires, L. S. Lima, C. T. Carvalho, A. B. Siqueira, O. Treu-Filho, M. Ionashiro, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *107*, 335–344.

- [14] K. Nakamoto in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, New York, 2009, pp. 9–12, 79–82; P. X. Armendarez, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* 1966, 5, 796–800.
- [15] R. Kivekas, A. Pajune, A. Navarrete, E. Colacio, *Inorg. Chim. Acta* 1999, 284, 292–295.
- [16] B. Cervera, J. L. Sanza, M. J. Ib ez, G. Vila, F. Lloret, M. Julve, R. Ruiz, X. Ottenwaelder, A. Aukauloo, S. Poussereau, Y. Journaux, M. Carmen-Mu oz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 781–790.
- [17] a) I. Dance, M. Scudder, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 481–486; b) I. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 3755–3769; c) M. Scudder, I. Dance, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 3155–3165.
- [18] a) S. A. O’Kane, R. Clerac, H. Zhao, X. Ouyang, J. R. Gal n-Mascar s, R. Heintz, K. Dunbar, *J. Solid State Chem.* 2000, 152, 159–173; b) J. H. Liao, F. Leroux, C. Payen, D. Guyomard, Y. Piffard, *J. Solid State Chem.* 1996, 121, 214–224; c) Y. Matsunaga, F. Nakamura, H. Takahashi, T. Hashimoto, *Solid State Commun.* 2008, 145, 502–506; d) F. Nakamura, Y. Matsunaga, N. Ohba, K. Arai, H. Matsubara, H. Takahashi, T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* 2005, 435, 222–229; e) K. Oikawa, T. Ota, Y. Sutou, T. Ohmori, R. Kainuma, K. Ishida, *Mater. Trans.* 2002, 43, 2360–2362; f) R. Gheorghe, M. Kalisz, R. Cl rac, C. Mathoni re, P. Herson, Y. Li, M. Seuleiman, R. Lescou zec, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 11045–11056.
- [19] a) J. Sletten, H. Hope, M. Julve, O. Kahn, M. Verdaguer, A. Dworkin, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 542–549; b) D. Armentano, G. De Munno, T. F. Mastropietro, M. Julve, F. Lloret, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 127, 10778–10779; c) D. Armentano, F. Mastropietro, G. De Munno, P. Rossi, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 3772–3786.
- [20] R. L. Carlin in *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, 1986.
- [21] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-Garc a, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta* 2008, 361, 3432–3445.
- [22] a) M. E. Lines, *J. Chem. Phys.* 1971, 55, 2977–2984; b) G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1994, 1175–1183; c) G. De Munno, T. Poverio, M. Julve, F. Lloret, G. Viau, *New J. Chem.* 1998, 22, 299–305; d) S. O. H. Guntschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 2739–2741; e) C. Ruiz-P rez, P. Lorenzo-Luis, M. Hern ndez-Molina, M. Milagros-Laz, F. S. Delgado, P. Gili, M. Julve, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 3873–3879; f) V. Mishra, F. Lloret, R. Mukherjee, *Inorg. Chim. Acta* 2006, 359, 4053–4062; g) O. Fabelo, J. Pas n, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-P rez, *CrystEngComm* 2007, 9, 815–827; h) O. Fabelo, J. Pas n, L. Ca adillas-Delgado, F. S. Delgado, A. Labrador, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-P rez, *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 3984–3992; i) O. Fabelo, J. Pas n, M. Julve, C. Ruiz-P rez, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 3568–3576; j) O. Fabelo, J. Pas n, L. Ca adillas-Delgado, F. S. Delgado, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-P rez, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 8053–8061; k) O. Fabelo, J. Pas n, L. Ca adillas-Delgado, F. S. Delgado, C. Yuste, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-P rez, *CrystEngComm* 2009, 11, 2169–2179; l) O. Fabelo, J. Pas n, L. Ca adillas-Delgado, F. S. Delgado, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-P rez, *Cryst. Growth Des.* 2009, 48, 6086–6095; m) F. S. Delgado, C. A. Jim nez, P. Lorenzo-Luis, J. Pas n, O. Fabelo, L. Ca adillas-Delgado, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-P rez, *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 599–614.
- [23] a) Y. Journaux, J. Sletten, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 439–447; b) R. Ruiz, M. Julve, J. Faus, F. Lloret, M. C. Munoz, Y. Journaux, C. Bois, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 3434–3439; c) E. A. Buvaylo, V. N. Kokozay, O. Y. Vassilyeva, B. W. Skelton, J. Jezierska, L. C. Brunel, A. Ozarowski, *Chem. Commun.* 2005, 4976–4978; d) P. Chaudhuri, M. Winter, B. P. C. D. V dova, E. Bill, A. Trautwein, S. Gehring, P. Fleischhauer, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 2148–2157.
- [24] L. C. A. Oliveira, M. F. Portilho, A. C. Silva, H. A. Taroco, P. P. Souza, *Appl. Catal. B* 2012, 117–118, 29–35.
- [25] H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6738–6745.
- [26] Xcalibur CCD system, *Agilent Technologies: CrysAlisPro Software system*, version 1.171.35.15, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, 2011.
- [27] L. Palatinusz, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* 2007, 40, 786–790.
- [28] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of G ttingen, G ttingen, 1997.
- [29] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 1997, 30, 565–566.

Received: July 24, 2012

Published Online: ■