

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

Willian Xerxes Coelho Oliveira

**Engenharia de Cristais Aplicada na Modulação de
Propriedades de Magnetos Moleculares**

Orientadora: Profa. Dra. Cynthia Lopes Martins Pereira
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro

Belo Horizonte
2016

UFMG/ICEx/DQ. 1157^a
T. 520^a

Willian Xerxes Coelho Oliveira

**Engenharia De Cristais Aplicada Na Modulação De
Propriedades De Magnetos Moleculares**

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

Belo Horizonte
2016

O481e Oliveira, Willian Xerxes Coelho
2016 Engenharia de cristais aplicada na modulação de
T propriedades de magnetos moleculares [manuscrito] /
Willian Xerxes Coelho Oliveira. 2016.
[xix], 173 f. : il.

Orientadora: Cynthia Lopes Martins Pereira.
Coorientador: Carlos Basílio Pinheiro.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Engenharia reversa
- Teses 3. Cristais - Propriedades magnéticas - Teses
4. Magnetismo - Teses 5. Nióbio - Propriedades
magnéticas - Teses I. Pereira, Cynthia Lopes Martins,
Orientadora II. Pinheiro, Carlos Basílio, Coorientador
III. Título.

CDU 043

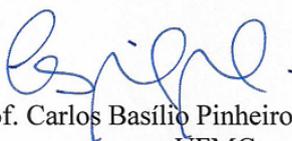
**"Engenharia de Cristais Aplicada na Modulação de Propriedades de Magnetos
Moleculares"**

Willian Xerxes Coelho Oliveira

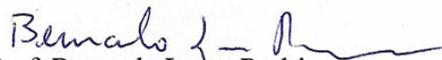
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



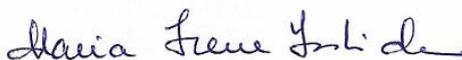
Prof. Cynthia Lopes Martins Pereira - Orientadora
UFMG



Prof. Carlos Basílio Pinheiro - Coorientador
UFMG



Prof. Bernardo Lages Rodrigues
UFMG



Prof. Maria Irene Yoshida
UFMG



Prof. Koiti Araki
USP



Prof. Ítalo Odone Mazali
UNICAMP

Belo Horizonte, 27 de junho de 2016.

Agradecimentos

Esta jornada foi difícil e trabalhosa, muitas vezes nebulosa e parecia sem luz no fim do túnel, mas muitas pessoas a tornaram mais fácil. Do fundo do meu coração agradeço a todos vocês.

Aos meus familiares, mãe, pai e avó pela força e suporte todos estes anos. Também agradeço a minha irmã sobrinha pela companhia ao longo destes anos. E principalmente Lara minha cachorrinha que me fez companhia em momentos de solidão nos fins de semana escrevendo artigos, analisando dados, estudando ou só cansado da semana no laboratório.

Aos meus amigos Tamyris e Wallace, que nem sempre nos entendemos, mas somos família LQMMol, seja nas alegrias ou nas tristezas. Também não vou me esquecer de todos que passaram por mim na UFMG: Ana Lage, Matheus Pão com Bola, Gui Santos, Daphne, Augusto, Dani, Tati, Wdeson, Nathália Vieira, Ingrid, Vanda, Fernanda, Natália Gabriela, Samara e Humberto.

Às pessoas incríveis que encontrei na Espanha, durante meu estágio sanduíche. Thais que me acolheu de braços abertos no ICMol e nos tornamos suporte um do outro. Mari Carmen que me ajudava em tudo que tinha necessidade, conversava e era minha terapeuta neste período. Nico que muito me fez companhia nos últimos meses de estágio e me ajudava em tudo no laboratório. Em especial a Miguel Julve, um excelente pesquisador, mas um dos melhores formadores de pessoas que já conheci. Sempre atencioso aos alunos, acolhedor e defensor dos seus. Nelson e Manoel, também foram peças importantes fora da universidade, muito obrigado.

À Professora Cynthia Lopes, meu muito obrigado. Fui acolhido por ela desde a iniciação científica e formamos uma equipe de sucesso. Me fez crescer muito tanto profissionalmente quanto pessoalmente.

Ao Professor Carlos Basílio, que tem muita fé em mim e sempre me motiva.

A banca por aceitar o convite e pelas observações que só melhoram este trabalho.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG.

E por fim, agradeço aos meus monocristais. São como filhos: uns difíceis de lidar, outros bem comportados e alguns misteriosos, mas todos fascinantes. Eles são a alma deste trabalho.

Obrigado

Resumo

Este trabalho descreve a aplicação da engenharia de cristais e os estudos de magnetoquímica de compostos contendo ligantes oxamato e oxalato. O trabalho está dividido em duas partes. Na primeira são apresentados compostos contendo ligantes oxamato e o bloco construtor $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ ($\text{bpca}^- = \text{bis}(2\text{-piridilcarbonil})\text{amideto}$). Nesta parte é discutida a influência dos solventes de cristalização e do complexo $[\{\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Pd}_2(\text{ppba})_2\}]$ (**1**) na síntese do polímero de coordenação ferromagnético $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2(\text{H}_2\text{ppba})]_n \cdot 1,33n\text{dmf} \cdot 0,66n\text{dmsO}$ (**2**), e nos sistemas magneticamente isolados $[\{\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{H}_2\text{ppba})]$ (**3**), $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2(\text{H}_2\text{ppba})] \cdot 2\text{dmsO}$ (**4**) e $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2(\text{H}_2\text{ppba})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**). Também foi analisada a obtenção por monocristais dependentes do resfriamento das soluções contendo $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ e $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$, originando o sistema discreto $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}] \cdot 1,75\text{dmsO} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (**6**) quando resfriado rapidamente, e o polímero de coordenação $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n\text{dmsO}$ (**7**) quando resfriado lentamente, ambos exibindo átomos de cobre(II) magneticamente isolados. Foram propostos novos ligantes oxâmicos contendo grupos pirazol (EtH_2Pyox) e isoxazol (EtHIsOox), cuja possibilidade de reconhecimento molecular através de ligação de hidrogênio depende do pH. A partir da reação destes com o bloco construtor $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ foram obtidos três isômeros de coordenação $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{Pyox})]_n \cdot n\text{dmsO} \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (**8**) $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{Pyox})]_n \cdot 2n\text{CH}_3\text{OH}$ (**9**) e $[\{\text{Cu}(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{Pyox})\}(\text{H}_2\text{Pyox})]_n \cdot 1/2n\text{eg} \cdot 7/2n\text{H}_2\text{O}$ (**10**), além do sistema homobimetálico $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2(\text{IsOox})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,33\text{eg}$ (**11**), todos apresentando acoplamento antiferromagnético [$\text{Hbpca} = \text{bis}(\text{piridilcarbonyl})\text{amida}$, $\text{H}_4\text{ppba} = \text{ácido } 1,4\text{-fenilenobis}(N\text{-oxâmico})$, $\text{H}_4\text{opba} = \text{ácido } 1,2\text{-fenilenobis}(N\text{-oxâmico})$, $\text{EtH}_2\text{Pyox} = 4\text{-(1-H-pirazol-4-il)fenileno-}N\text{-oxamato de etila}$, $\text{EtHIsOox} = 4\text{-(isoxazol-4-il)fenileno-}N\text{-oxamato de etila}$, $\text{dmf} = \text{dimetilformamida}$, $\text{dmsO} = \text{dimetilsulfóxido}$, $\text{eg} = \text{etilenoglicol}$].

Na segunda parte são apresentados os trabalhos envolvendo o ligante do tipo oxalato coordenados ao íon Nb^V no complexo $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Foi investigado o uso de $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ como bloco construtor, bem como a liberação controlada dos íons oxalato em solução aquosa ou metanólica. Como bloco construtor ele se converte a *cis*- $[\text{Nb}(\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ na presença de perclorato de cromo(III), gerando a molécula na forma de quadrado $[\{\text{Cr}(\text{dmsO})_4\}_2-\mu-\{\text{Nb}(\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2] \cdot 2\text{dmsO}$ (**13**), juntamente com $(\text{NH}_4)(\text{Hneo})_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**14**). A partir do ânion de $(\text{AsPh}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15**) e na presença do cátion $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ produz-se um sistema com *spin crossover* dependente da temperatura, $[\text{Co}(\text{terpy})_2]_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**16**). Como liberador de íons oxalato foram obtidos blocos construtores $[\text{Cu}(\text{neo})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**17**) e $[\text{Cu}_2(\text{neo})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**18**), sendo este último utilizado para sintetizar o sistema heterometálico $[\{\text{Fe}(\text{tpb})(\text{CN})_3\}_2\{\text{Cu}_2(\text{neo})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\}] \cdot x\text{CH}_3\text{OH}$ ($2,0 \leq x \leq 2,4$) (**19**), bem como os sistemas do tipo $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{neo})_4(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{dmsO}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**20**), Co (**21**) e Ni (**22**)). Estudos magnéticos revelaram que em **13** o íon de Nb^V é capaz de transmitir momento magnético entre os íons Cr^{III} , e que em **18**, **20-22** observa-se que o acoplamento antiferromagnético aumenta a intensidade com o aumento do número atômico ($J = -5,4 \text{ cm}^{-1}$ (Fe) a $J = -340 \text{ cm}^{-1}$ (Cu)) [$\text{C}_2\text{O}_4 = \text{oxalato}$, $\text{neo} = 2,9\text{-dimetil-1,10-fenantrolina}$, $\text{tpb}^- = \text{ânion trispirazoilborato}$].

Palavras Chave: Engenharia de Cristais, Magnetismo Molecular, Oxamato, Nióbio(V), Oxalato

Abstract

“Crystal Engineering Applied in the Modulation of Molecular Magnets Properties”

This work features the application of crystal engineering and magnetochemistry studies of compounds containing oxamate and oxalate ligands. This work is divided in two parts. In the first one are presented compounds containing oxamate ligands and the building block $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$. In this part it is described the influence of crystallization solvents and the complex $[\{\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Pd}_2(\text{ppba})_2\}]$ (**1**) on the synthesis of ferromagnetic coordination polymer $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2(\text{H}_2\text{ppba})]_n \cdot 1.33\text{ndmf} \cdot 0.66\text{ndmsso}$ (**2**), and in the magnetically isolated systems $[\{\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{H}_2\text{ppba})]$ (**3**), $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2(\text{H}_2\text{ppba})] \cdot 2\text{dmsso}$ (**4**) and $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2(\text{H}_2\text{ppba})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**). Also, it was analyzed the obtention of single crystals depending on cooling rate of solutions containing $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ and $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$, arising the discrete trinuclear system $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}] \cdot 1.75\text{dmsso} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (**6**) when was fast cooled, and the coordination polymer $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot \text{ndmsso}$ (**7**), when was slow cooled, both exhibiting magnetic isolated copper(II) ions. It was proposed two new oxamic ligands containing pyrazol (EtH₂Pyox) and isoxazol (EtHIsoox) groups, which ability of molecular recognition trough hydrogen bonds depends on pH. Starting from the reaction of these compounds with $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ building block it were obtained three coordination isomers $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{Pyox})]_n \cdot \text{ndmsso} \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (**8**) $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{Pyox})]_n \cdot 2n\text{CH}_3\text{OH}$ (**9**) and $[\{\text{Cu}(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{Pyox})\}(\text{H}_2\text{Pyox})]_n \cdot 1/2\text{neg} \cdot 7/2n\text{H}_2\text{O}$ (**10**), besides the homobimetallic compound $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2(\text{Isoox})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.33\text{eg}$ (**11**), all exhibiting antiferromagnetic coupling [Hbpca = bis(pyridilcarbonyl)amide, H_4ppba = 1,4-phenylenobis(*N*-oxamic acid), H_4opba = 1,2-phenylenobis(*N*-oxamic acid), EtH₂Pyox– = Ethyl 4-(1-*H*-pyrazol-4-il)phenylene-*N*-oxamato, EtHIsoox = Ethyl 4-(isoxazol-4-il)phenylene-*N*-oxamato, dmf = dimethylfomarmide, dmsso = dimethylsulfoxide, eg = ethyleneglicol].

In the second part are presented works involving the oxalate ligand coordinated to Nb^V ion in the complex $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. It was investigated the use of $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ as building block, as well as controllable oxalate-delivery in aqueous or methanolic solution. As a building block it was converted to *cis*- $[\text{Nb}(\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ in the presence of chromium(III) perchlorate leading to the molecular square $[\{\text{Cr}(\text{dmsso})_4\}_2-\mu-\{\text{Nb}(\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2] \cdot 2\text{dmsso}$ (**13**) together with $(\text{NH}_4)(\text{Hneo})_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**14**). Starting from the anion of $(\text{AsPh}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15**) and in the presence of $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ it was produced a spin crossover system dependent on temperature $[\text{Co}(\text{terpy})_2]_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**16**). As oxalate-delivery ions were synthesized building blocks $[\text{Cu}(\text{neo})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**17**) and $[\text{Cu}_2(\text{neo})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**18**), which were used to synthesize the heterometallic complex $[\{\text{Fe}(\text{tpb})(\text{CN})_3\}_2\{\text{Cu}_2(\text{neo})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\}] \cdot x\text{CH}_3\text{OH}$ ($2, 0 \leq x \leq 2, 4$) (**19**), as well as systems such as $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{neo})_4(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{dmsso}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**20**), Co (**21**) and Ni (**22**)). Magnetic studies revealed that in **13** the ion Nb^V is able to transmit magnetic moment between the Cr^{III} ions, and in **18**, **20-22** was observed that intensity of antiferromagnetic coupling increases when atomic number increases ($J = -5.4 \text{ cm}^{-1}$ (Fe) to $J = -340 \text{ cm}^{-1}$ (Cu)) [C_2O_4 = oxalate, neo = 2,9-dimethyl-1,10-phenantroline, tpb⁻ = trispyrazilborate anion].

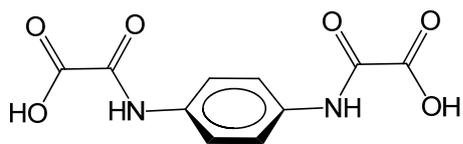
Keywords: Crystal Engineering, Molecular Magnetism, Oxamate, Niobium(V), Oxalate.

Lista de Abreviaturas

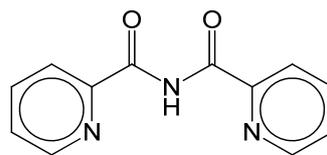
- $\chi_M T$ – produto da suscetibilidade molar (χ_M) pela temperatura (T)
- ADN – ácido desoxirribonucleico
- AsPh₄ – cátion tetrafenilarsônio(V)
- BArF – tetra(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato
- bipy – 1,1'-bipiridina
- bpc_a – ânion bis(2-piridilcarbonil)amideto
- C₂O₄ –ânion oxalato
- C₁₄-terpy – 4'-tetradeciloxi-2,2':6',2''-terpiridina
- C₁₆-terpy – 4'-hexadeciloxi-2,2':6',2''-terpiridina
- cgs – Sistema de unidades a base de centímetro-grama-segundo
- CHN – experimento de dosagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio
- d – duplete
- dd – duplete duplo
- DFT – *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional Densidade)
- dien – dietilenotriamina
- dmf – dimetilformamida
- dms_o – dimetilsulfóxido
- DTA – *Differential Thermal Analysis* (Análise Térmica Diferencial)
- dpz_{ca} – N-(2-pirazilcarbonil)-2-pirazincarboxamideto
- edp_{ba} – ligante tetranicônico 1,2-etilenobis(2'-fenileno-*N*-oxamato)
- eg – etilenoglicol
- EtH₂Pyox – 4-(1H-pirazol-4-il)fenileno-*N*-oxamato de etila
- EtHIs_{oox} – 4-(isoxazol-4-il)fenileno-*N*-oxamato de etila
- Etrad – cátion radicalar 2-(4-*N*-etilpiridínio)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido)
- Hbp_{ca} – bis(2-piridilcarbonil)amida
- H₂edp_{ba} – ligante dianicônico 1,2-etilenobis(2'-fenileno-*N*-oxamato)
- H₂pp_{ba} – ligante dianicônico 1,4-fenilenobis(*N*-oxamato)
- H₂Pyox – ligante anicônico 4-(1H-pirazol-4-il)fenileno-*N*-oxamato
- H₄mp_{ba} – ácido 1,3-fenilenobis(*N*-oxâmico)
- Hneo – cátion 2,9-dimetil-1H-1,10-fenantrolina
- HO-C₆-terpy – 4'-(6-hidroxihexil)-2,2':6',2''-terpiridina
- HO-C₁₂-terpy – 4'-(6-hidroxidodecil)-2,2':6',2''-terpiridina
- Is_{oox} – ligante dianicônico 4-(isoxazol-4-il)fenileno-*N*-oxamato
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- K_{ps} – constante do produto de solubilidade
- Me₄NOH – hidróxido de tetrametilamônio

Medpt – N-metildietilenotriamina
mpba – ligante tetraniónico 1,3-fenilenobis(*N*-oxamato)
n-Bu₄N – cátion tetra(*n*-butil)amônio
n-Bu₄NOH – hidróxido de tetra(*n*-butil)amônio
neo – neocuproína, 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina
NC – número de coordenação
OAc – acetato
opba – ligante tetraniónico 1,2-fenilenobis(*N*-oxamato)
pH – potencial hidrogeniônico, escala de acidez/basicidade
phen – 1,10-fenantrolina
pK_a – -log (K_a) e K_a = constante de acidez
pnten – N, N, N', N'', N'''-pentametildietilenotriamina
ppba – ligante tetraniónico 1,4-fenilenobis(*N*-oxamato)
Pz₂CPh₂ – bis(1-pyrazolil)difenilmetano
qtpy – 4'-quaterfenilterpiridina
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
s – simpleto
salox – íon dianiónico salicilaldoximato
SCSIE – *Servei Central de Suport a la Investigació Experimental*
SEM – *Scanning Electron Microscopy*
SQUID – *Superconducting Quantum Interference Device*
t – tripleto
tcm – ânion tricilanometileno
TCNE – ligante ânion-radical/dianiónico tetracinaoeteno
terpy – 2,2':6',2''-terpiridina
terpyR₄ – 4''-butoxi-2,2':6',2''-terpiridina
terpyR₈ – 4''-octoxi-2,2':6',2''-terpiridina
TG – *Thermogravimetry* (Termogravimetria)
tmen – N, N, N', N'-tetrametiletilenodiamina
tpb – ligante aniônico trispirazoilborato
tppz – 2,3,5,6-tetraquis(2-piridil)pirazina
tptpy – 4'-terfenilterpiridina
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

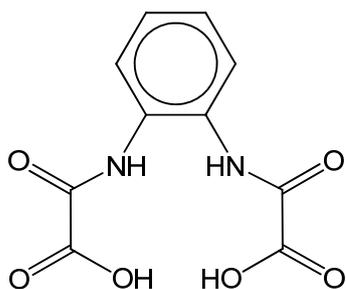
Estrutura dos ligantes orgânicos usados neste trabalho



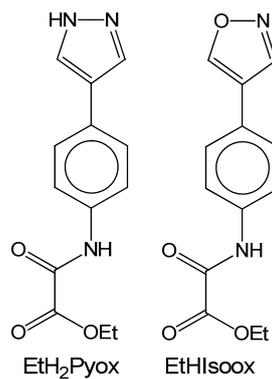
H₄ppba



Hbpca

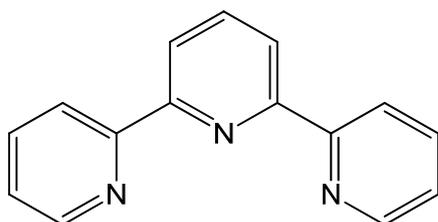


H₄opba

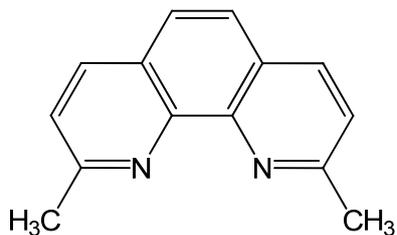


EtH₂Pyox

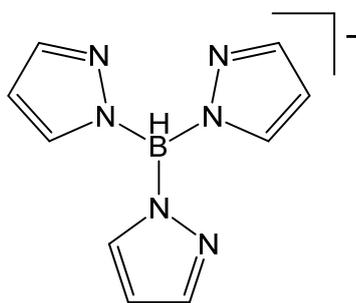
EtHlsoox



terpy



neo



tpb⁻

Sumário

Resumo	ii
Prefácio	xiv
Capítulo 1 – Introdução.....	1
Engenharia de Cristais	3
Magnetismo Molecular.....	4
Sinergismo entre a Engenharia de Cristais e Magnetismo molecular.....	6
Referências	10
Objetivos.....	12
Capítulo 2 – Principais Técnicas Experimentais.....	13
1 – Técnicas de Cristalização ^{1,2}	15
Cristalização em tubos de ensaio	16
Cristalização em tubo em H.....	16
Resfriamento lento.....	16
Evaporação lenta.....	17
2 – Experimentos de difração de Raios X ^{2,4,5}	17
3 – Medidas Magnéticas ^{15,16}	21
Referências	24
PARTE I– Controle da estrutura e propriedades magnéticas dos complexos oxâmicos contendo o íon [Cu(bpca)] ⁺	25
Capítulo 3 – Controle da estrutura e propriedades magnéticas dos complexos contendo o íon [Cu(bpca)] ⁺ e o ligante 1,4-fenilenobis(N-oxamato) através da presença do íon Pd ^{II} e dos solventes de cristalização. [‡]	27
Introdução.....	29
Objetivos.....	29
Parte Experimental.....	29
Resultados e Discussão.....	32
Conclusões.....	38
Referências	39
Capítulo 4 - Controle da dimensionalidade através da temperatura de cristalização de unidades do tipo [{Cu(bpca)} ₂ {Pd(opba)}] [*]	41
Introdução.....	43
Objetivos.....	43
Parte experimental	43
Técnicas de Análise	43
Resultados e discussão.....	44
Estudos magnéticos	47
Conclusão	48
Referências	48
Capítulo 5 – Influência do reconhecimento molecular na dimensionalidade de rede de polímeros supramoleculares de ligantes oxâmicos derivados de pirazol e isoxazol.....	51
Introdução.....	53
Objetivos.....	53

Parte Experimental.....	53
Técnicas de Análise.....	56
Caracterização dos compostos.....	57
Conclusões.....	63
Referências.....	63
Capítulo 6 – Influência da presença de reconhecimento molecular, através de ligações de hidrogênio, na coordenação e propriedades magnéticas dos íons [Cu(bpca)] ⁺ através de ligantes oxâmicos derivados de pirazol e isoxazol.....	65
Introdução.....	67
Objetivos.....	67
Parte Experimental.....	68
Caracterização dos Compostos.....	69
Conclusões e perspectivas.....	74
Referências.....	75
PARTE II – A química envolvendo o bloco construtor oxotrisoxalatonioabato(V).....	79
Capítulo 7 – Estudo das propriedades magnéticas de um sistema do tipo Cr ^{III} ₂ Nb ^V ₂ com a inesperada ponte do tipo <i>cis</i> -O=Nb ^V =O.....	81
Introdução.....	83
Objetivos.....	83
Parte Experimental.....	83
Resultados e Discussão.....	84
Conclusões.....	88
Referências.....	89
Capítulo 8 – [NbO(C ₂ O ₄) ₂] ³⁻ como contra-íon em um complexo de cobalto(II) que apresenta o fenômeno de spin <i>crossover</i> ‡.....	91
Introdução.....	93
Objetivos.....	93
Parte Experimental.....	93
Resultados e Discussão.....	95
Propriedades Magnéticas.....	98
Conclusões.....	99
Referências.....	100
Capítulo 9 – Propriedades magnéticas de blocos construtores contendo cobre(II) e sistema heterometálico do tipo Fe ^{III} -Cu ^{II} , obtidos através da liberação controlada de íons oxalato a partir do ânion complexo oxotrisoxalatonioabato(V).....	101
Introdução.....	103
Objetivos.....	103
Parte Experimental.....	103
Técnicas de Análise.....	104
Resultados e Discussão.....	105
Conclusões.....	111
Referências.....	111
Capítulo 10 – Propriedades magnéticas de complexos homobimetálicos obtidos pela decomposição do ânion oxotrisoxalatonioabato(V).....	113

Introdução.....	115
Objetivos.....	115
Parte Experimental.....	115
Resultados e Discussão.....	116
Conclusões.....	125
Referências	126
Conclusão Geral e Perspectivas	129
Conclusão	131
Perspectivas	134
Anexo 1	137
Anexo 2	143
Anexo 3	145
Anexo 4.....	172
Anexo 5.....	176
Anexo 6.....	177
Anexo 7.....	180
Anexo 8.....	184
Anexo 9 – Artigos publicados.....	190
Artigos publicados provenientes desta tese	190
Artigos submetidos provenientes desta tese	190
Outros artigos correlatos ao tema desta tese.....	190

Prefácio

Esta tese abrange todos os resultados associados ao projeto apresentado no ato de inscrição no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, no período de março de 2013 a junho de 2016, incluindo o período de estágio sanduíche na Universitat de València – Espanha. O foco principal do trabalho é a investigação da forma como a estrutura molecular e seu empacotamento cristalino influenciam nas propriedades magnéticas de compostos moleculares. A exploração das diferentes formas de obtenção dos sólidos foi conseguida aplicando as técnicas básicas da Engenharia de Cristais.

O trabalho está estruturado em dez capítulos, onde os Capítulos 1 e 2 referem-se à uma introdução geral, que abrange as áreas de Engenharia de Cristais e do Magnetismo Molecular, além de mostrar como estas áreas se interceptam. Também são abordados os fundamentos das principais técnicas experimentais utilizadas: as técnicas de cristalização, os fundamentos da cristalografia (coleta de dados, solução de estruturas e refinamento para pequenas moléculas) e magnetoquímica. Na sequência, encontram-se os resultados apresentados em forma similar aos artigos científicos, com os complexos de metais de transição numerados de forma sequencial. Os ligantes orgânicos, bem como seus intermediários, são apresentados na forma de abreviaturas que remetem ao seus nomes de acordo com as regras da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Com intuito de facilitar a leitura, os resultados desta tese foram divididos em duas partes, sendo que a Parte 1 contém os resultados envolvendo os ligantes oxâmicos, e a Parte 2 a química de coordenação do complexo de nióbio(V), oxotrisoxalatonioabato(V) – $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Na Parte 1 foram utilizados ligantes oxâmicos e o complexo $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ [$\text{bpca}^- = \text{bis}(2\text{-piridilcarbonil)amideto}$], onde tem-se o menor valor de spin (Cu, $S=1/2$), sendo um composto modelo para verificar as influências da estrutura cristalina (ou química) em seu comportamento magnético. O Capítulo 3 relata a influência dos solventes de cristalização na coordenação prévia do ligante H_4ppba aos íons Pd^{II} , além das estruturas dos complexos de cobre(II). O Capítulo 4 descreve a dependência da estrutura cristalina com a temperatura nos produtos formados pela coordenação entre os complexos $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ e $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ [$\text{H}_4\text{ppba} = \text{ácido } 1,4\text{-fenilenobis}(N\text{-oxâmico})$ e $\text{H}_4\text{opba} = \text{ácido } 1,2\text{-fenilenobis}(N\text{-oxâmico})$]. Os Capítulos 5 e 6 descrevem a influência da ligação de hidrogênio no reconhecimento molecular. Assim, foram sintetizados ligantes oxâmicos inéditos, derivados do *N*-feniloxamato, sendo substituído na posição 4 do anel aromático por grupos do tipo 1,2-azol. Foi escolhido o azol 1-H-pirazol, devido à sua capacidade de interagir por ligações de hidrogênio. Para contrastar, foi também escolhido o isoxazol, pois é bastante similar ao 1-H-pirazol, porém não é capaz de interagir por ligações de hidrogênio na forma neutra. O Capítulo 5 apresenta as semelhanças e diferenças entre os ligantes (e alguns de seus intermediários), enquanto o Capítulo 6 mostra como os mesmos se comportam na presença do íon $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$.

Na Parte 2, o foco foi explorar as propriedades magnéticas de materiais baseados em diferentes metais de transição com participação direta ou indireta do bloco construtor oxotrisoxalatonioabato(V). No Capítulo 7 foi investigada a capacidade de transmissão do momento magnético entre íons cromo(III) através de uma ponte do tipo *cis*-bis(oxo)niobato(V), preparado a partir do ânion oxotrisoxalatonioabato(V). O Capítulo 8 mostra como o íon $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ pode ser um contra-íon em um sistema que apresenta labilidade de spin a base de cobalto(II). Nos Capítulos 9 e 10 são descritos exemplos onde ocorre a liberação de íons oxalato pelo complexo $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Mais especificamente, no Capítulo 9, é mostrado como é possível obter blocos construtores neutros e catiônicos a base de cobre(II), e um exemplo de crescimento da estrutura com um outro bloco construtor a base do ferro(III) e cianeto ($[\text{Fe}(\text{tpb})(\text{CN})_3]^-$, $\text{tpb}^- = \text{trispirazoilborato}$). No Capítulo 10 são descritas as propriedades magnéticas de sistemas homodinucleares a base de ferro(II), cobalto(II)

e níquel(II), que são obtidos exclusivamente na presença do complexo de nióbio(V), $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Também é apresentado um estudo de cinética de decomposição do complexo $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ em solução, que fornece os íons oxalato para o preparo dos complexos apresentados nos Capítulos 9 e 10.

Capítulo 1 – Introdução

Engenharia de Cristais

A manipulação racional da arquitetura e do arranjo dos átomos e/ou moléculas nos sólidos é um campo de pesquisa atual, pois elas podem se traduzir em propriedades de interesse no preparo de novos materiais.¹ Neste aspecto a engenharia de cristais tem grande contribuição, principalmente no que diz respeito a sólidos metalorgânicos. Este campo da ciência busca manipular as arquiteturas moleculares através de ligações direcionais entre íons metálicos e ligantes e interações supramoleculares, principalmente as ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e interações do tipo π -stacking (empilhamento de anéis aromáticos), etc (Figura 1.1).² Em geral busca-se a manipulação racional das interações direcionais e mais fortes, que, quando presentes, podem ditar a arquitetura molecular básica, enquanto as interações mais fracas auxiliam no melhor encaixe dos constituintes.^{3,4}

Na manipulação das arquiteturas moleculares e estruturas cristalinas dos sólidos existe um limite na previsibilidade das interações durante a cristalização de um material. Neste contexto, pode-se citar a entrada de moléculas do solvente usado na estrutura cristalina, as conformações inesperadas devido à falta de interações fortes e direcionais em partes das moléculas, e a competição por sítios de interação/coordenação.^{2,3} Todas estas características podem alterar tanto a arquitetura final quanto as propriedades exibidas pelo sólido. Este fenômeno é chamado de *self-assembly* ou automontagem, em que os átomos e/ou moléculas se arranjam no espaço para minimizar as forças de repulsão através das interações intermoleculares.¹ Num sistema automontado, dois ou mais elementos podem se associar reversivelmente na direção de obtenção de um agregado que representa a estrutura termodinâmica mais estável sobre condições predominantes. Toda a informação necessária para formar o agregado final está, portanto, contida nos reagentes e nas condições termodinâmicas do meio reacional.⁵

Assim sendo, pode-se definir a engenharia de cristais como a utilização do conhecimento do comportamento das interações intermoleculares e da química de coordenação para manipulação racional da estrutura dos sólidos através da inserção de pontos de ancoragem que direcionam a automontagem dos átomos e/ou moléculas no processo de cristalização. E no que se diz respeito às interações intermoleculares um aliado muito importante é a química supramolecular.

A interseção entre a engenharia de cristais e a química supramolecular

A química supramolecular, ou a química além da molécula, como definida pelo ganhador do prêmio Nobel em Química no ano de 1987 Jean-Marie Lehn, é a subdivisão da química que se ocupa da formação de supramoléculas através das interações mais fracas, mas não menos importantes, enquanto que a química clássica tem foco nas interações mais fortes, como as ligações covalentes.^{6,7}

As supramoléculas são resultado do reconhecimento de duas ou mais unidades, que pode ocorrer através de interações do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, van der Waals e ligações de hidrogênio, exemplificadas na Figura 1.1.

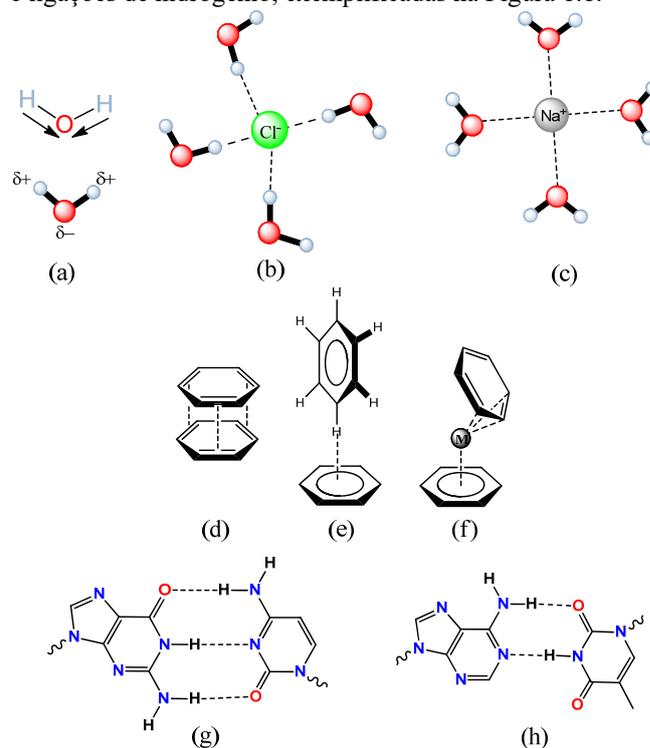


Figura 1.1 – Exemplos de interações supramoleculares. Íon-dipolo entre água (a) (oxigênio em vermelho – polo negativo – e hidrogênio em azul claro – polo positivo da molécula) e os íons Cl^- (b) e Na^+ (c). Interações entre anéis aromáticos denominadas empilhamento ou π -stacking (d), *edge-to-face* (e), íon- π , que pode ocorrer entre todos os átomos do anel e o íon ou apenas parte deles (f). Reconhecimento molecular através de ligações de hidrogênio entre bases nitrogenadas do ADN (ácido desoxirribonucleico): citosina e guanina (g) e adenina e timina (h).

O estudo da formação de supramoléculas não se limita ao estado físico específico e sim aos sistemas gerados por automontagem de subunidades. Entretanto, um monocristal pode ser entendido como uma supramolécula por excelência, pois é formado pela interação de um número muito grande de unidades organizadas formando um sólido. Esta é a interseção entre a química supramolecular e a engenharia de cristais.

Nesta interseção há uma gama de aproximações e técnicas para auxiliar nos processos de automontagem. Um exemplo é a química de coordenação, uma vez que a ligação metal-ligante tem tanto caráter iônico (interação íon-dipolo), quanto covalente. Nela existe uma estratégia denominada *complexos como ligantes*,⁸ onde um complexo metálico “age como um ligante”, pois ainda possui sítios de coordenação livres após a primeira coordenação, e pode se coordenar a um segundo íon metálico, por exemplo. Usualmente as unidades de montagem são chamadas de *blocos construtores*. Outra definição importante é a dos chamados “*ligantes de terminação*”. Neste caso, ligantes

orgânicos ou blocos construtores permitem que ocorra a coordenação em sítios específicos, colaborando para que o sistema forme moléculas discretas, isto é, para que o sistema não se estenda em determinada direção. Alguns exemplos de blocos construtores são mostrados na Figura 1.2.

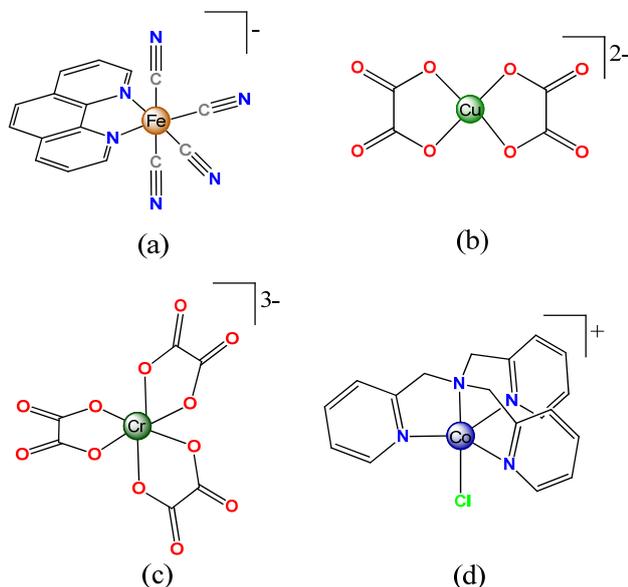


Figura 1.2 – Exemplos de complexos metálicos que podem ser blocos construtores. Os ligantes cianeto (a)⁸ e oxalato (b⁹ e c¹⁰) tornam seus complexos potenciais ligantes diante de outro centro metálico. 1,10-fenantrolina (a) e tris(metil-2-piridil)amina (d)¹¹ são exemplos de ligantes de terminação.

A combinação de diferentes blocos construtores com íons metálicos, que podem estar parcialmente bloqueados ou com ligantes de terminação, podem levar à obtenção de estruturas moleculares de quatro tipos: discretas (ou 0D), uni- (ou 1D), bi- (ou 2D) ou tridimensionais (3D) – ver Figura 1.3. As arquiteturas 1D e 2D são estruturas na forma de cadeia ou fios e folhas ou planos, respectivamente. Os materiais 1D, 2D e 3D, por serem constituídos de unidades de repetição idênticas, são comumente chamados de *polímeros de coordenação*¹² com classificação igual ao número de direções em que se estendem. É comum que a mesma classificação seja aplicada em se tratando de interações intermoleculares, gerando *polímeros supramoleculares*.⁶ Atualmente a estratégia do preparo de materiais a partir da conexão de pequenas unidades, desde o nível atômico/molecular até atingir o macroscópico, é denominada *bottom up*.

O ponto mais interessante da estratégia de complexos como ligantes é que o produto final é um complexo metálico que pode ser homo ou heterometálico. E em se tratando de íons metálicos, pode-se obter complexos com spin eletrônico não nulo, interessantes para o estudo das propriedades magnéticas. A combinação correta dos íons metálicos (iguais ou não) leva a propriedades de interesse, que podem ainda atuar sinergicamente com outras características apresentadas por complexos metálicos, como propriedades ópticas (principalmente metais de

transição), adsorção de gás quando a rede é porosa, transição de fase cristalina acompanhada por liberação/absorção de energia, catálise homogênea ou heterogênea, dentre outras.³⁴

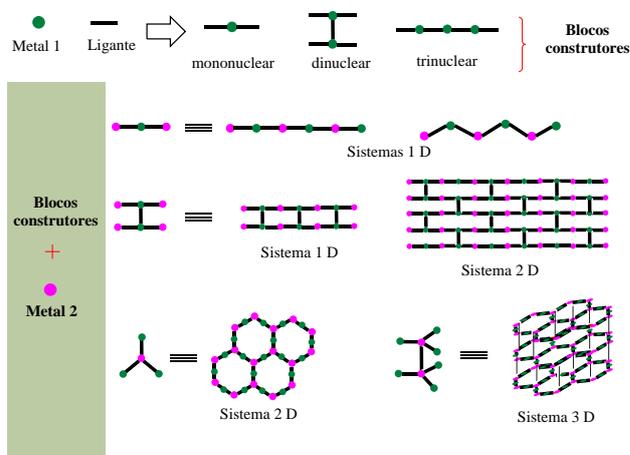


Figura 1.3 – Esquema de formação de algumas redes de diferentes dimensionalidades em função da geometria dos blocos construtores. Os termos mono-, di- e trinuclear se referem ao número de centros metálicos em um mesmo complexo, usualmente denominada de nuclearidade.¹³

Magnetismo Molecular

Um breve histórico – dos primórdios ao século XXI¹⁴⁻¹⁶

Desde os primórdios da civilização, o magnetismo tem fascinado à humanidade. Foi descoberto quando um pastor teve a parte metálica de seu calçado atraído por uma rocha, cerca de 4000 anos antes de Cristo.^{14,15} Esta rocha era composta basicamente de um mineral de ferro, $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$, cuja fase cristalina recebeu o nome de magnetita, em homenagem a região onde foi pela primeira vez relatada – a Magnésia, Grécia.^{14,16}

Inicialmente, apesar de um mistério envolto por misticismo, pouco a pouco suas propriedades foram estudadas e seus usos se tornaram inúmeros. O primeiro deles, e talvez o mais importante até o fim do século XVIII, foi o uso como bússola. Esta foi criada pelos chineses por volta de 2500 a.C. e permitiu a exploração, principalmente marítima. Nos séculos seguintes pouco foi desenvolvido nesta área da ciência, entretanto o advento dos conceitos de polos magnéticos e orientação relativa de ímãs, bem como a utilização prática foram de extrema importância para humanidade neste período.

No século XIX, outra revolução foi observada na história do homem moderno, baseada na utilização do magnetismo. Maxwell observou a relação entre magnetismo e eletricidade, e propôs as então conhecidas Leis de Maxwell para o eletromagnetismo. A principal informação conseguida por ele é a possibilidade de obter energia elétrica através de um condutor movendo-se relativamente a um campo magnético. Isto levou Tesla, em 1895, a construir a primeira usina hidroelétrica do mundo, nas Cataratas do Niágara, Estados Unidos. Iluminar o

mundo foi o segundo mais importante uso do magnetismo na história do homem.¹⁶

Baseado nas Leis de Maxwell, depois que o mundo foi suprido de energia elétrica, iniciou-se o inverso: gerar um campo magnético através da energia elétrica. Nesta direção, o que era um gerador de eletricidade, transformando energia cinética em energia elétrica, começa a gerar energia cinética se fornecido energia elétrica em suas bobinas. Deu-se então início aos motores elétricos, cujos usos são incalculáveis, desde os robustos eletrodomésticos à equipamentos de alta precisão. Outros usos menos impactantes, mas tão importantes quanto envolve os alto-falantes, levitação magnética, TVs e monitores de tubo, e por fim, a gravação magnética de dados.

As barreiras enfrentadas pelos ímãs e potenciais vantagens dos materiais moleculares

Os ímãs permanentes mais utilizados são compostos a base de óxidos, como a magnetita, e ligas metálicas ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, por exemplo).¹⁴⁻¹⁷ Nestes materiais, o que leva aos seus grandes valores de momentos magnéticos é a cooperatividade gerada pela interação de cada unidade portadora de momento magnético. Assim, se o material for diminuído, há um limite onde a intensidade de suas propriedades se torna ineficiente para seus usos, pois não há unidades suficientes para contribuir para o magnetismo da partícula. Este é o limite superparamagnético, baseado na estratégia denominada *top-down*, que consiste em diminuir o tamanho do material até o menor valor possível no qual ele ainda conserve a propriedade desejada.¹⁷ Este limite cria uma barreira para a miniaturização dos dispositivos, se estes continuarem a basear-se neste tipo de tecnologia.

Outras barreiras enfrentadas estão em propriedades ópticas e mecânicas. Um ímã constituído de óxidos ou ligas têm propriedades condutoras que os leva a absorver os fótons com comprimento de onda na região do visível para excitar seus elétrons a um nível de condução.¹⁸ Por isso serão sempre opacos a estes comprimentos de onda, e conseqüentemente, ao ser humano. Logo, as propriedades ópticas não podem ser utilizadas por estes materiais sinergicamente com o magnetismo. De modo parecido estão as propriedades mecânicas dos ímãs, pois estes são altamente rígidos.¹⁹ Para as atuais aplicações ser robusto é conveniente, mas não necessariamente para todas aplicações possíveis. Um dispositivo rígido, que só admite uma forma, deve ser construído especificamente para cada aplicação. Ser moldável à aplicação/usuário também é uma característica desejável. O mesmo ocorre com o fato de serem muito densos, o que leva a dispositivos, mesmo que pequenos, terem massa muito grande.¹⁹

Em contrapartida, os materiais moleculares usualmente apresentam menor intensidade nas propriedades magnéticas se comparados aos ímãs citados anteriormente, porém apresentam as vantagens justamente onde estes falham. Um material molecular é usualmente transparente (em sua forma monocristalina), apresenta densidade muito menor que os óxidos e ligas, possuem menor rigidez,

podem ser maleáveis sem se romper e uma única molécula pode carregar toda a propriedade magnética, além de poderem ser solúveis sem perder suas propriedades magnéticas.²⁰

O histórico do magnetismo molecular

Desde o advento das teorias que explicavam os comportamentos eletrônicos dos complexos metálicos nas primeiras décadas do século XX e da descoberta de radicais orgânicos se iniciou os estudos das propriedades magnéticas dos materiais moleculares.²¹ Inicialmente a interpretação dos fenômenos visava à criação de teorias e a explicação do comportamento observado. Os primeiros materiais sintetizados com este objetivo e cujas propriedades credibilizaram a área datam do início da década de 1990 (ver Painel 1.1).²²⁻²⁴ O primeiro deles é o composto $[\text{V}^{\text{II}}(\text{TCNE})_x]_y\text{sol}$, (TCNE = 1,1,2,2-tetracianoetileno, sol = CH_2Cl_2 , tetraidrofurano ou acetonitrila), que mostra magnetização comparada com a magnetita e efeito de memória magnética com campo coercitivo de 60 G, ambos a temperatura ambiente.²² Outro exemplo é a descoberta do nanomagnetismo denominado Mn12 (manganês doze ou simplesmente acetato de Mn12), $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (OAc = acetato), uma molécula composta por íons Mn^{III} e Mn^{IV} e com spin total igual a 10 ($S_{\text{Mn}} = 2$ e $3/2$, respectivamente).²³ Esta molécula tem dimensões nanométricas, alto spin resultante e a baixas temperaturas observa-se efeito de memória magnética e mais intrigantemente, na forma de degraus. Ou seja, esta única molécula tem potencial aplicação para ser um dispositivo de memória podendo armazenar mais de um bit de informação. Por fim, ganhou destaque o material tridimensional (Etrad) $[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3]_n$,²⁴ que é um polímero de coordenação formado por redes bidimensionais hexagonais entrelaçadas (opba = 1,2-fenilenobis(*N*-oxamato), Etrad = 2-(4-*N*-etilpiridínio)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido). Este material tem temperatura de Curie (T_C) (temperatura de transição de uma fase paramagnética para ferromagnética) igual a 25 K.

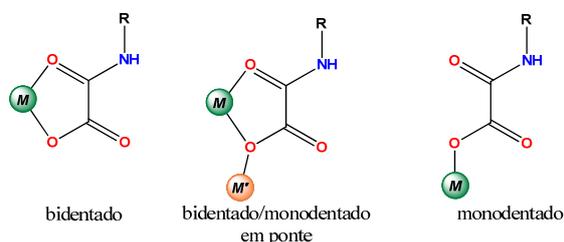
Nas décadas seguintes um crescimento exponencial foi observado no campo do magnetismo molecular. Novos blocos construtores foram obtidos usando ligantes do tipo cianeto ($\text{C}\equiv\text{N}^-$),^{25,26} azida ($\text{N}^-\text{N}^+=\text{N}^-$),²⁷⁻²⁹ tiocianato ($\text{S}=\text{C}=\text{N}^-$),^{30,31} oxalato e seus derivados ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, oxalato; $\text{RHNC}(\text{O})-\text{COO}^-$, oxamato; $\text{RHNC}(\text{O})-\text{CONHR}'$, oxamida e $\text{RHNC}(\text{S})-\text{COO}^-$, tiooxamato),³²⁻³⁵ carboxilatos ($\text{R}-\text{COO}^-$),^{28,29} dentre muitos outros. Neste período também foram exploradas diferentes combinações de metais em suas gamas de estados de oxidação. Assim, uma base sólida foi construída para fundamentar esta área de novos materiais.

Nos últimos anos uma mudança conceitual ocorreu na rota de busca de novos magnetos moleculares. Ao invés de se buscar apenas em aumentar o spin, estão sendo buscadas propriedades geralmente associadas a anisotropia magnética. Neste sentido, íons Cr^{III} ,³⁶ Mn^{III} ,³⁷⁻³⁹ Co^{II} ,⁴⁰ Re^{IV} ^{41,42} e lantanídeos⁴³ vem sendo utilizados, por possuírem acoplamento spin-órbita relevantes e na forma de

complexos discretos (0D), denominados *single-molecule magnets* ou *single-ion magnets*, quando são complexos mononucleares. Atualmente, a busca por estes compostos ainda é muito intensa devido às suas características semelhantes às do Mn12, onde uma única molécula pode ser capaz de atuar como um dispositivo de memória.

Outra vertente moderna é o preparo de materiais que unem sinergicamente diferentes propriedades ao magnetismo. Dentre elas estão as propriedades ópticas, foto-indução,⁴⁴⁻⁴⁵ excitação por temperatura²²⁻⁵⁰ e pressão⁴⁸⁻⁵⁰. Para as propriedades envolvendo luz são utilizados principalmente íons com propriedades fluorescentes, como lantanídeos.⁵¹⁻⁵⁴ As outras propriedades podem ser conseguidas com a utilização de íons, por exemplo, Fe^{II}⁵⁵⁻⁵⁷ e Co^{II}⁵⁸⁻⁶⁴ quando aliados a ligantes orgânicos específicos. Estes ligantes, além de conectarem os centros metálicos e alterar o campo cristalino do metal, também podem ancorar centros cromóforos e criar estruturas supramoleculares necessárias para aliar as propriedades magnéticas às outras descritas. Dentre as classes de ligantes apresentadas, os carboxilatos⁶⁵ e oxamatos (ver Painel 1.2) são exemplos de ligantes que criam blocos construtores que ancoram substituintes orgânicos eficientemente e são versáteis em quantidades de modos de coordenação, agindo tanto como ligantes monodentados como polidentados (ver Figura 1.4).

Modos de coordenação para oxamato monoaniônico - amida/carboxilato



Modos de coordenação para oxamato dianiônico - amideto/carboxilato

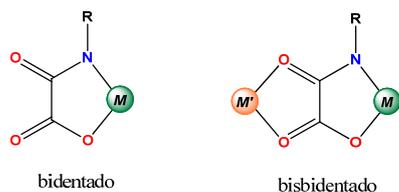


Figura 1.4 – Principais modos de coordenação do oxamato monoaniônico (formado por uma amida e um grupo carboxilato) e dianiônico (amideto e carboxilato). *M* e *M'* representam metais de transição que podem ser iguais (sistema poli-homometálico) ou distintos (sistema heterometálico).

Sinergismo entre a Engenharia de Cristais e Magnetismo molecular

Focando em sistemas polimetálicos, um material com potencial aplicação como um magneto deve conter centros portadores de spin que interagem entre si de modo cooperativo. A estratégia de blocos construtores auxilia neste processo, pois ao se utilizar ligantes conjugados o momento magnético é transmitido entre os centros metálicos. Desta forma há comunicação entre eles e ocorre a cooperatividade.

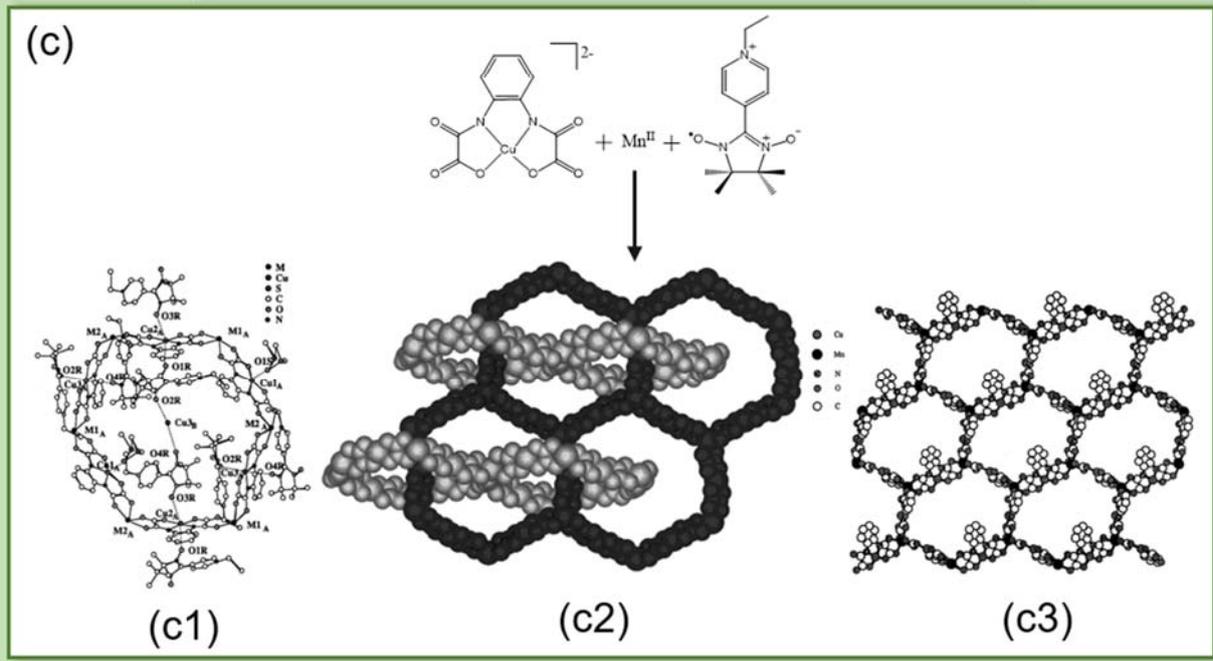
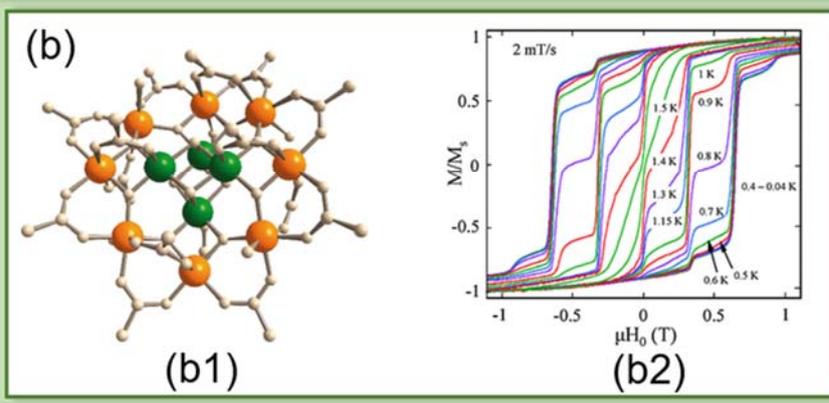
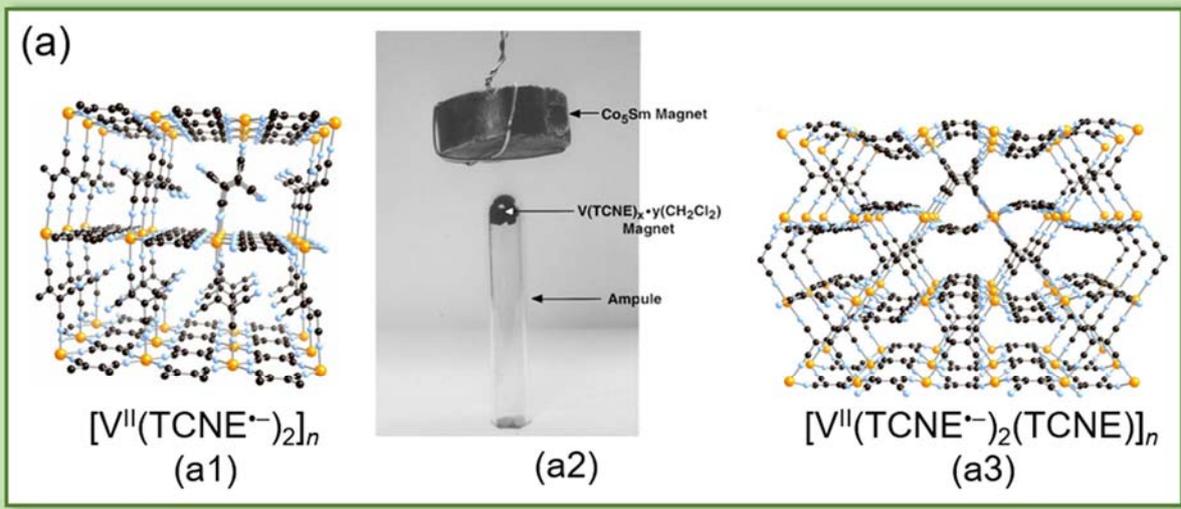
Dentre os ligantes que podem levar seus complexos a serem blocos construtores com grande potencial para transmissão de momento magnético pode-se destacar os cianetos e azidas. Estes ligantes têm grande potencial para o magnetismo molecular pois além de serem altamente conjugados também são pequenos e geram materiais com alta densidade de spin. Já os ligantes oxalatos, por serem bidentados, criam caminhos que levam a diferentes tipos de interações magnéticas dependente da geometria de coordenação (e dos centros metálicos envolvidos).⁶⁴ Seus derivados, além de conseguirem carregar esta propriedade podem ancorar substituintes orgânicos nos grupos amida. Ancorar diferentes grupos orgânicos aos ligantes, diminui a densidade de spin no material, porém permite associar no mesmo material propriedades fornecidas por estes substituintes, para atuar sinergicamente ao magnetismo. Dentre elas se encontram as propriedades ópticas, mecânicas e supramoleculares (ver Painel 1.2).⁶⁶⁻⁷¹

Os íons metálicos também possuem grande importância. Eles geralmente são os nós das redes (ver Figura 1.3), que dependendo do número de sítios de coordenação disponíveis afeta diretamente na geometria e dimensionalidade da rede formada. Normalmente os centros metálicos são os portadores de spin de magnetos moleculares, assim, a combinação da geometria de coordenação e a arquitetura da rede influi como os spins irão interagir no estado sólido.⁶⁵⁻⁷²

Como exemplo pode-se citar o íon Cu^{II}, que é encontrado comumente com número de coordenação (NC) entre 4 e 6,⁷³ que influi diretamente no orbital molecular que permanece parcialmente ocupado (orbital magnético), mas mantendo o spin total $S = 1/2$. Com estes números de coordenação as geometrias encontradas são do tipo tetraédrica (com orbital magnético sendo os de simetria t_2 , $d_{xy}/d_{xz}/d_{yz}$), quadrático planar ($d_{x^2-y^2}$), pirâmide de base quadrada ($d_{x^2-y^2}$), bipirâmide trigonal (d_{z^2}) e octaédrica (orbitais de simetria e_g , $d_{x^2-y^2}/d_{z^2}$).

Já íons de Ni^{II} são basicamente encontrados em geometria quadrática plana (NC = 4) e octaédrica (NC = 6), sendo no primeiro caso diamagnético ($S = 0$) e no segundo paramagnético ($S = 1$) com os orbitais magnéticos do tipo $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} .⁷³ Íons Pd^{II}, Pt^{II} e Au^{III} raramente são encontrados fora da geometria quadrática plana, que lhes confere spin total zero ($S = 0$). Mesmo sendo todos íons diamagnéticos, a princípio a conjugação do orbital 4d e 5d com a parte orgânica pode transmitir o momento magnético entre os outros centros metálicos paramagnéticos de uma molécula/rede heterometálica.⁷³

Painel 1.1 – Os magnetos moleculares de maior reconhecimento. (a) $[V^{II}(TCNE)_x]_y \cdot CH_2Cl_2$, com estruturas propostas em (a1) e (a3). Este é um magneto molecular que tem magnetização comparável à magnetita, à temperatura ambiente, comprovado por ser atraído por um ímã comum em (a2). (b) Mn12, cuja estrutura é mostrada em (b1), onde os íons Mn^{III} estão em laranja e Mn^{IV} em verde. A curva de magnetização (b2) revela que esta molécula tem diversos passos de magnetização e teoricamente poderiam ser usados para guardar vários *bits* de informação. (c) A rede tridimensional entrelaçada do polímero de coordenação $(Etrad)_2\{Mn_2[Cu(opba)]_3\} \cdot 12dmsso$, com foco em um ciclo (c1), a rede tridimensional (c2) e uma camada de suas camadas (c3), ambas simplificadas.



A escolha de se trabalhar com ligantes oxâmicos

Os ligantes oxâmicos são derivados mononitrogenados do oxalato (RNHCOCOO^- , R = substituintes orgânicos). O grupo amida permite a fixação de substituintes orgânicos ao átomo de nitrogênio e devido ao efeito quelato a formação do amideto é favorecida, produzindo um complexo que possui dois grupos carbonila livres para se coordenarem a um segundo centro metálico de forma bis-bidentada. Estas amidas/amidetos são muito mais resistentes à hidrólise em comparação com os ésteres derivados do oxalato. Além disto, o átomo de nitrogênio é menos eletronegativo, tornando a deslocalização eletrônica mais eficiente que no oxalato, aumentando a transmissão do momento magnético entre os íons metálicos coordenados a eles, Figura 1.5.

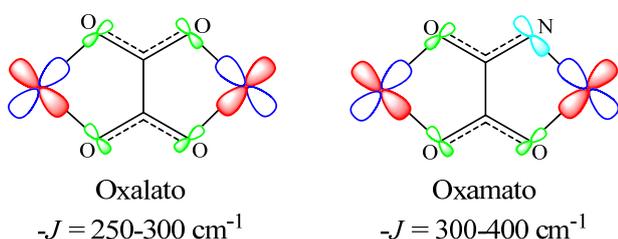


Figura 1.5 – Comparação do poder de transmissão do momento magnético entre dois orbitais do tipo $d_{x^2-y^2}$ (por exemplo entre íons Cu^{II}) maior no oxamato que no oxalato, baseado na eletronegatividade dos átomos ligantes.

Estes ligantes são obtidos pela condensação de aminas e anilinas à ponte oxamato. A combinação entre a geometria da amina escolhida e a esfera de coordenação dos metais coordenados a ela interferem diretamente na forma e dimensionalidade da rede obtida, como mostrada na Figura 1.6.

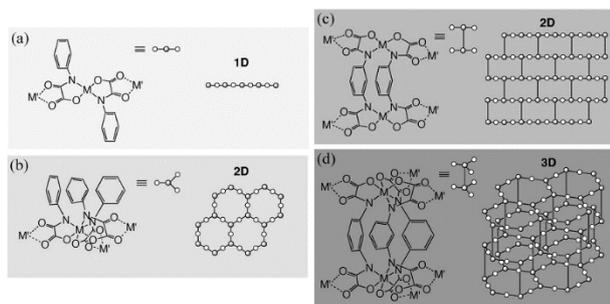


Figura 1.6 – Exemplos de redes formadas pela coordenação de um segundo metal à diferentes blocos construtores a base de ligantes oxâmicos. M e M' são íons metálicos, que podem ser iguais ou não.²⁰

Dentre os relatos, além das arquiteturas distintas, dependendo dos grupos substituintes e da geometria dos ligantes oxâmicos eles apresentam transferência de carga, grupos fotorreceptores, com potencial redox facilmente alcançável, aminoácidos quirais (que levam a complexos também quirais), etc⁶⁶⁻⁷¹ – Ver Paine 1.2. Entretanto, uma gama ainda maior desta classe de ligantes pode ser produzida. Como exemplo pode-se obter ligantes com

possibilidade de ligação de hidrogênio, que costumam ditar, juntamente com a coordenação, a cristalização das moléculas. Também não foi muito explorada a racionalização do processo de cristalização destes compostos, em função de parâmetros como temperatura, pH e bloqueio dos ligantes por outros metais lábeis. Estes são pontos de interesse de investigação com os ligantes oxâmicos deste trabalho.

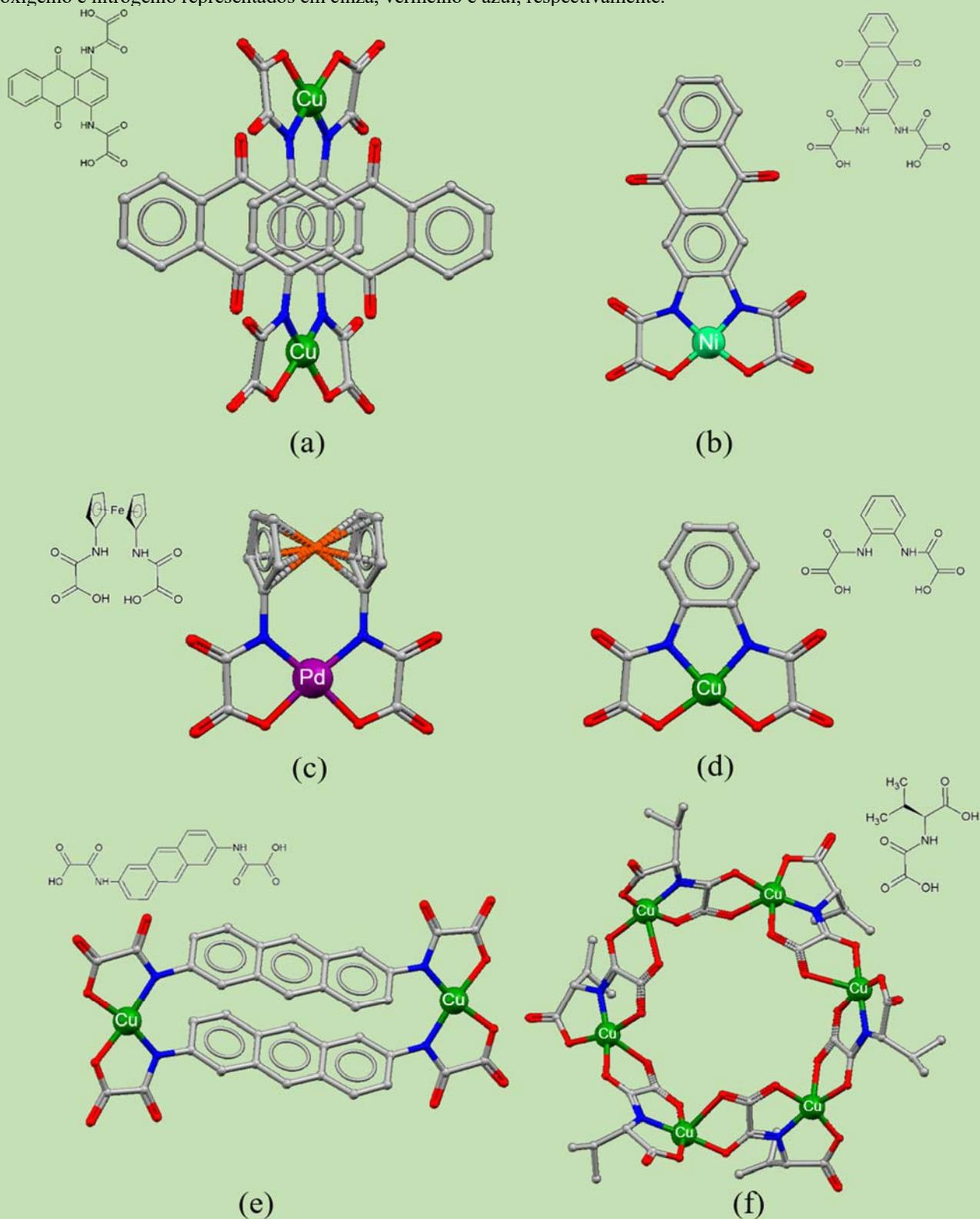
O nióbio

O nióbio é um metal da segunda série de transição, pertencendo a família do vanádio, juntamente com o tântalo. Foi descoberto por Charles Hatchett quando lhe foi pedido para analisar uma amostra anormal de tantalita extraída na Califórnia.⁷⁴ Este minério é um óxido de tântalo de fórmula $(\text{Fe,Mn})[\text{Ta}_2\text{O}_6]$. Em 1801 este pesquisador descobriu que a anormalidade ocorria pela presença de um metal ainda não conhecido. Inicialmente foi chamado de “*columbium*” e se suspeitava que ocupava o mesmo sítio que o ferro ou o manganês na estrutura. Descobertas posteriores revelaram que este ocupava o sítio do tântalo, gerando o mineral columbita, de fórmula $(\text{Fe,Mn})[\text{Nb}_2\text{O}_6]$. O nome nióbio era uma denominação europeia para o mesmo elemento e acabou sendo mais utilizado que a denominação americana, entretanto o mineral segue com o nome dado pelo seu descobridor.⁷⁵

A sua concentração na crosta terrestre é cerca de duas vezes a do chumbo, dez vezes a do estanho e cinquenta vezes a da prata e ouro combinados.⁷⁶ Entretanto, todos estes metais são conhecidos e explorados desde a antiguidade. Já o nióbio, por estar disperso pela crosta terrestre e em baixa concentração, poucos pontos são economicamente viáveis para extração. Até a década de 1950 todo nióbio disponível era obtido como subproduto da produção de tântalo, que por ser de sua família conseguia ser substituído isomorficamente em seus minérios. A partir de 1950 foram descobertos pontos de mineração de minérios de nióbio, predominantemente o pirocloro – $(\text{Ca,Na})_2[\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F,O})]$, no Brasil e no Canadá. Com estas descobertas a produção de nióbio cresceu muito e todo metal proveniente da purificação de tântalo corresponde atualmente a cerca de 2% da produção anual. Dentre o restante, 93% é extraído no Brasil e 5% no Canadá. E do total produzido no Brasil, cerca de 70% provém da mina em Araxá-MG, sob consórcio da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM).^{77,78}

Estes números revelam que o Brasil, em especial o estado do Minas Gerais tem potencial para dominar a tecnologia do nióbio, que é um metal pouco usual. Ele já foi muito estudado entre décadas de 50 e 80 para produção de complexos organometálicos para catálise, sendo levemente explorado no início dos estudos de processos de polimerização,⁷⁹ sendo substituído pelos complexos de alumínio, titânio e zircônio, mais baratos. Outros fatores que dificultam a pesquisa com este metal é sua suscetibilidade a decomposição em presença de água e oxigênio. Alguns complexos são sensíveis inclusive à luz.

Painel 1.2 – Exemplo de alguns ligantes oxâmicos com propriedades dadas pelo substituinte no grupo amida. $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2]^{4-}$ (a),⁶⁶ $[\text{Ni}(\text{L2})]^{2-}$ (b)⁶⁷ e $[\text{Pd}(\text{L3})]^{2-}$ (c)⁶⁸ são exemplos de complexos contendo ligantes com potencial redox facilmente alcançáveis. $\text{L1} = N,N'$ -1,4-bis(oxamato)-9,10-antracenoquinona, $\text{L2} = N,N'$ -2,3-bis(oxamato)-9,10-antracenoquinona e $\text{L3} = 1,1'$ -ferrocenobis(N -oxamato). Já em $[\text{Cu}(\text{L3})]^{2-}$ (d)⁶⁹ é observado processos de transferência de carga, com um complexo de cor muito intensa e roxa. $\text{L4} = 1,2$ -fenilenobis(N -oxamato). Em $[\text{Cu}_2(\text{L5})_2]^{4-}$ (e)⁷⁰ tem-se um ligante fotossensível, cujo complexo sob luz UV sofre ciclização do tipo Diels-Alder. $\text{L5} = 2,6$ -antraceno-bis(N -oxamato). Finalmente em $[\text{Cu}_6(\text{L6})_6]^{6-}$ (f)⁷¹ o ligante é um aminoácido quiral, leucina, que confere quiralidade ao macrociclo e todos materiais preparados a partir dele. $\text{L6} = N$ -2-oxamato-4-metil-pentanoato. Átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio representados em cinza, vermelho e azul, respectivamente.



Um dos produtos da extração do nióbio é o seu óxido, Nb₂O₅,⁷⁷ que sob aquecimento com hidróxidos geram polioxoniobatos,^{80,81} ou com oxalato são produzidos oxo-oxalato complexos.⁸² Estes materiais são solúveis em água, estáveis termicamente e na presença de oxigênio. Dentre eles, os oxalatos são uma perspectiva para seu uso como blocos construtores na produção de materiais poli-heterometálicos de diferentes dimensionalidades, inclusive redes porosas, capazes de adsorver gases, esponjas para captura seletiva e/ou catálise. No que se trata da área de magnetismo molecular, o nióbio(V), assim como paládio(II), possui orbitais 4d em conjugação com os ligantes que podem ser capazes de transmitir momento magnético, apesar de serem diamagnéticos.

Referências

- Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science*, **2002**, *295*, 2418.
- Kumar, G.; Gupta R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9403.
- Desiraju, G. R. *Crystal Engineering: The design of Organic Solids*, Elsevier: Amsterdam, 1989.
- Desiraju, G. R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press: Oxford. 2001.
- Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, Wiley: West Sussex, 2009.
- Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: concepts and Perspectives*, VerlagChemie: Weinheim, 1995.
- Steed, J. W.; Turner, D. R.; Wallace, K. J. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanotechnology*, Jhon Wiley & Sons: West Sussex, 2007.
- Lescouezec, R.; Lloret, F.; Julve, M.; Vaissermann, J.; Verdaguer, M.; Llusar, R.; Uriel, S. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2065.
- Robinson, M. E.; Mizzi, J. E.; Staples, R. J.; LaDuca, R. L. *Cryst. Growth Des.*, **2015**, *5*, 2260.
- Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Gomez-García, C. *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, **1999**, *334*, 679.
- Chan, S. L.-F.; Lam, T. L.; Yang, C.; Yan, S.-C.; Chenga, N. M. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 7799.
- Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. *Pure Appl. Chem.*, **2013**, *85*, 1715–1724.
- Pardo, E.; Ruiz-Garí, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.*, **2008**, 2780.
- Lee, E. W. *Magnetism: An Introduction Survey*, Dover Publications, Inc.: Nova York, 1970.
- Verschuur, G. L. *Hidden Attraction: The Hystory and Mystery of Magnetism*. Oxford University Press: New York, 1993.
- Häteli, U.; Schütt, W.; Teller, J.; Zborowski, M. *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers: The Mystery and History of Magnetism*. Springer Science+Business Media, LLC: New York, 1997, p 1-11.
- Wang, S. X.; Taratorin, A. M. *Magnetic Information Storage Technology: Fundamental Limitations of Magnetic Recording*. Academic Press: San Diego, 1999, p 480-493.
- Ellis, A. B.; Geselbracht, M. J.; Johnson, B. J.; Lisensky, G. C.; Robinson, W. R. *Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion*, American Chemical Society: Washington, 1993.
- Knobel, M. *Ciência Hoje*, **2000**, *27*, 32-38.
- Miller, J. S. *Electrochem. Soc. Interface*, **2002**, *21*.
- Goodenough, J. B. *Magnetism and the Chemical Bond*. Ed. Interscience Publishers: Nova Iorque, 1963.
- Morin, B. G.; Zhou, P.; Hahn, C.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *J. Appl. Phys.*, **1993**, *73*, 5648.
- Lis, T. *Acta Cryst.*, **1980**, *B36*, 2042.
- Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Ouahab, L.; Grandjean, D. *Science*, **1993**, *261*, 447.
- Tanase, S.; Reedijk, Jan. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2501.
- Jeffrey T. Culp, Ju-Hyun Park, Franz Frye, Young-Duk Huh, Mark W. Meisel, Daniel R. Talhama. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2642.
- Phalguni Chaudhuri, Vladislav Kataev, Bernd Büchner, Hans-Henning Klauss, Berthold Kersting, Franc Meyer. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 2261.
- Song-De Han, Jiong-Peng Zhao, Sui-Jun Liu, Xian-He Bu. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *289*, 32.
- Jerzy Mrozinski. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2534.
- Shin, J. W.; Rowthu, S. R.; Hyun, M. Y.; Song, Y. J.; Kim, C.; Kim, B. G.; Min, K. S. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 5762.
- Mousavi, M.; Béreau, V.; Duhayon, C.; Sutter, J.-P. *C. R. Chimie*, **2012**, *15*, 924.
- Bieńko, A.; Kłak, J.; Mroziński, J.; Domagała, S.; Korybut-Daszkiewicz, B.; Wozniak, K. *Polyhedron*, **2007**, *26*, 5030.
- Rabu, P.; Drillon, M. *Adv. Eng. Mater.*, **2003**, *5*, 189.
- Train, C.; Gruselle, M.; Verdaguer, M. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3297.
- Castellano, M.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Fortea-Pérez, F. R.; Stiriba, S.-E.; Barros, W. P.; Stumpf, H. O.; Canadillas-Delgado, L.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; de Munno, G.; Armentano, D.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *303*, 110.
- Deng, Y.-F.; Han, T.; Wang, Z.; Ouyang, Z.; Yin, B.; Zheng, Z.; Krzystek, J.; Zheng, Y.-Z. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 17688.
- Atkinson, J. H.; Inglis, R.; del Barco, E.; Brechin, E. K. *Phys. Rev. Lett.*, **2014**, *113*, 087201.
- Craig, G. A.; Marbey, J. J.; Hill, S.; Roubeau, O.; Parsons, S.; Murre, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 13.
- Pascual-Álvarez, A.; Vallejo, J.; Pardo, E.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Cano, J. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 17299.
- Murre, M. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1986.
- Martínez-Lillo, J.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *289-290*, 215.
- Martínez-Lillo, J.; Cano, J.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 8790.
- Liddle, S. T.; van Slageren, J. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6655.

44. Bertoni, R.; Cammarata, M.; Lorenc, M.; Matar, S. F.; Létard, J.-F.; Lemke, H. T.; Collet, E. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 774.
45. Long, J.; Rouquette, J.; Thibaud, J.-M.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Donnadiu, B.; Vieru, V.; Chibotaru, L. F.; Konczewicz, L.; Haines, J.; Guari, Y.; Larionova, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 2236.
46. Pawlak, N.; Oczko, G. *Polyhedron*, **2014**, *74*, 31.
47. Bonhommeau, S.; Lacroix, P. G.; Talaga, D.; Bousseksou, A.; Sereyuk, M.; Fritsky, I. O.; Rodriguez, V. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 11251.
48. Masárová, P.; Zoufalý, P.; Moncol, J.; Nemeč, I.; Pavlik, J.; Gembický, M.; Trávníček, Z.; Boča, R.; Šalitroš, I. *New J. Chem.*, **2015**, *39*, 508.
49. Tidey, J. P.; Wong, H. L. S.; Schröder, M.; Blake, A. J. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *277–278*, 187.
50. Kaneko, W.; Mito, M.; Kitagawa, S.; Ohba, M. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 3481.
51. Gregson, M.; Chilton, N. F.; Ariciu, A.-M.; Tuna, F.; Crowe, I. F.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Liddle, S. T. *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 155.
52. Das, S.; Bejoymohandas, K. S.; Dey, A.; Biswas, S.; Reddy, M. L. P.; Morales, R.; Ruiz, E.; Titos-Padilla, S.; Colacio, E.; Chandrasekhar, V. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 6449.
53. Long, J.; Rouquette, J.; Thibaud, J.-M.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Donnadiu, B.; Vieru, V.; Chibotaru, L. F.; Konczewicz, Leszek; Haines, J.; Guari, Y.; Larionova, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 2236.
54. Ma, X.; Yang, W.; Chen, L.; Zhao, J. *CrystEngComm*, **2015**, *17*, 8175.
55. Scott, H. S.; Ross, T. M.; Phonsri, W.; Moubaraki, B.; Chastanet, G.; Létard, J.-F.; Batten, S. R.; Murray, K. S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 763.
56. Scott, H. S.; Ross, T. M.; Chilton, N. F.; Gass, I. A.; Moubaraki, B.; Chastanet, G.; Paradis, N.; Létard, J.-F.; Vignesh, K. R.; Rajaraman, G.; Battena, S. R.; Murray, K. S. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 16494.
57. Kaiba, A. H.; Shepherd, J.; Fedou, D.; Rosa, P.; Goeta, A. E.; Rebbani, N.; Létard, J. F.; Guionneau, P. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 2910.
58. Campos-Fernández, C. S.; Smucker, B. W.; Clérac, R.; Dunbar, K. R. *Israel J. Chem.*, **2001**, *41*, 207-218
- 59 - Oshio, H.; Spiering, H.; Ksenofontov, V.; Renz, F.; Gütllich, P. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1143-1150.
60. Kilner, C. A.; Halcrow, M. A. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 9008-9012.
61. Hayami, S.; Shigeyoshi, Y.; Akita, M.; Inoue, K.; Kato, K.; Zsaka, K.; Takata, M.; Kawajiri, R.; Mitani, T.; Maeda, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4899-4903.
62. Hayami, S.; Murata, K.; Urakami, D.; Kojima, Y.; Akita, M.; Inoue, K. *Chem. Commun.*, **2008**, 6510-6512.
63. Nielsen, P.; Toftlund, H.; Bond, A. D.; Boas, J. F.; Pilbrow, J. R.; Hanson, G. R.; Noble, C.; Riley, M. J.; Neville, S. M.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 7033-7047.
64. Lee, Y. H.; Won, M. S.; Harrowfield, J. M.; Kawata, S.; Hayami, S.; Kim, Y. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 11507-11521.
65. Zhenga, Y.-Z.; Zhenga, Z.; Chen, X.-M. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *258-259*, 1-15.
66. Kahn, O. *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH: Weinheim, 1993.
67. Castellano, M.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Journaux, Y.; de Munno, G.; Armentano, D. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 3534-3536.
68. Ruffer, T.; Brauer, B.; Meva, F. E.; Walfort B. *Dalton Trans.*, **2008**, 5089-5098.
69. Abdulmalic, M. A.; Ruffer, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2013**, *86*, 724-728.
70. Pereira, C. L. M.; Doriguetto, A. C.; Konzen, C.; Meira-Belo, L. C.; Leitão, U. A.; Fernandes, N. G.; Mascarenhas, Y. P.; Ellena, J.; Brandl, A. L.; Knobel, M.; Stumpf, H. O. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 5018-5025.
71. Castellano, M.; Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Julve, M.; Lloret, F.; Mathonière, C.; Pasan, J.; Ruiz-Pérez, C.; Canadillas-Delgado, L.; Ruiz-García, R.; Cano, J. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11035-11037.
72. Granca, T.; Ferrando-Soria, J.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; de Munno, G.; Armentano, D.; Pardo, E. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 5942-5944.
73. Bar, A. K.; Pichona, C.; Sutter, J.-P. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *308*, 346-380.
74. Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 3a ed., Harper International SI Edition: New York, 1983.
75. Hatchett, C. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1802, *92*, 49-66.
76. Stwertka, A. *A Guide to the Elements*, Oxford, Universit Press: New York, 2002.
77. Emsley, J. *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford University Press: Oxford, 2001.
78. CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. "Niobium Technical Library Access", disponível em <http://www.cbmmtech.ch/us/p/233/niobium-technical-library-access.aspx>, em 28-03-2016.
79. USGS - Unites States Geological Survey. "Niobium (Columbium) and Tantalum Statistics and Information", disponível em <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/niobium/>, em 28-03-2016.
80. Anderson, T. M.; Rodriguez, M. A.; Bonhomme, F.; Bixler, J. N.; Alam, T. M.; Nyman, M. *Dalton Trans.*, **2007**, 4517-4522.
81. Nyman, M. *Dalton Trans.*, **2011**, 8049-8058.
82. Jurić, M.; Popović, J.; Šantić, A.; Molčanov K.; Brničević, N.; Planinić, P. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1832-1842.

Objetivos

Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivos gerais a aplicação dos fundamentos de engenharia de cristais na síntese de magnetos moleculares e observar a relação entre estrutura e propriedades magnéticas dos mesmos.

Objetivos específicos

O trabalho está dividido em duas partes em função do tipo de material em que foi focada a investigação. A primeira parte está interessada em um estudo do comportamento de ligantes oxâmicos. A segunda parte se baseia na exploração da química do complexo $[\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Parte 1

- Utilizar ligantes oxâmicos com propriedades distintas e que sejam interessantes do ponto de vista da engenharia de cristais
 - Ligante bis(oxâmico) com espaçador entre as pontes oxamato
 - Ligante bis(oxâmico) sem espaçador
 - Ligantes mono(oxâmicos) com substituintes para investigação das propriedades na presença de ligações de hidrogênio
- Síntese e caracterização química e estrutural de blocos construtores contendo Pd^{II} e/ou Cu^{II}
- Investigar as rotas de síntese e avaliar a relevância do ligante, do metal e dos solventes na estrutura cristalina.
- Estudo do tipo e magnitude das interações magnéticas dos produtos paramagnéticos polimetálicos
- Propor relação estrutura molecular-propriedade magnética

Parte 2

- Explorar a química de coordenação do $[\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
- Sintetizar materiais poli-heterometálicos a partir do ânion $[\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
- Investigar as rotas de síntese e avaliar a relevância de um ligante auxiliar, do metal e dos solventes na estrutura dos complexos formados.
- Estudo do tipo e magnitude das interações magnéticas dos produtos paramagnéticos
- Propor relação estrutura molecular-propriedades magnéticas.

Capítulo 2 – Principais Técnicas Experimentais

Neste capítulo são explorados os fundamentos das principais técnicas de preparo e caracterização utilizados neste trabalho. É fundamental no estudo de propriedades magnéticas o conhecimento da estrutura (conectividade dos átomos no estado sólido). Para tal as técnicas de difração de raios X são as mais difundidas e estas necessitam de material na forma monocristalina. Portanto, são de extrema importância as técnicas de cristalização.

Assim sendo, os fundamentos das técnicas de cristalização, do processo de difração e solução de estruturas cristalinas por difração de raios X e magnetoquímica são apresentados.

1 – Técnicas de Cristalização^{1,2}

Os materiais podem ser classificados de acordo com o número de núcleos de agregados e o ordenamento a longa distância. Se crescem desorganizados e com agregação aleatória gera-se um material chamado de *amorfo*. Quando um sistema contém ordenamento interno é chamado de cristalino. Se o cristalito que compõe este material tem tamanho grande o suficiente, dado o referencial do analisador, ele é chamada de um *monocristal*. Caso sejam pequenos é dito que o material é *policristalino*, ou seja, composto por pequenos cristalitos. Um fluxograma que correlaciona materiais amorfos, monocristalino e policristalino é apresentado na Figura 2.1.



Figura 2.1 – Esquema de classificação ilustrado de materiais amorfos, policristalinos e monocristalino.

Para a formação de qualquer precipitado é necessário que inicialmente ocorra agregação dos materiais constituintes do sólido, e para tal existe um tamanho inicial que deve ser alcançado, comumente chamado de *raio crítico*. Um agregado com raio médio menor que o raio crítico tem iguais chances de receber mais partículas ou se dissolver. Ao atingir o raio crítico, a energia de interação dos componentes do agregado é menor do que o composto solvatado, logo o agregado se mantém e há uma tendência de maior agregação na superfície da partícula. Isto pode ser visto em termos da energia livre (ΔG , Figura 2.1 e Eq. 2.1), que é descrita como a somatória da energia de solvatação (σ – interação superfície solução) e a de agregação (ΔG_v – energia de interação no volume da partícula), supondo uma partícula esférica.

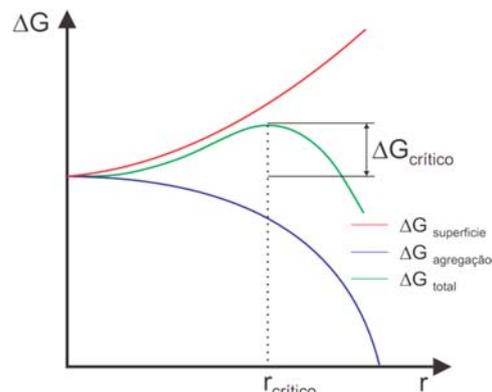


Figura 2.2 – Representação da energia de Gibbs em função do raio da partícula.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad \text{Eq. 2.1}$$

Se o número de agregados com raio crítico é pequeno, a probabilidade deste agregado crescer até atingir o tamanho necessário para que seja considerado um monocristal é elevada. Caso muitos pontos de agregação se formem, a tendência é de que cresçam pouco e se obtenha material policristalino. A velocidade de formação dos agregados iniciais é um dos principais pontos críticos na tentativa de obter monocristais. Acelerar o processo de crescimento dos agregados pode desfavorecer a orientação igual entre todas as partículas, fazendo com que um mesmo ponto de agregação possa gerar vários pequenos monocristais tendo em comum o ponto de crescimento, mas com orientação de crescimento desigual, gerando cristais geminados e um material policristalino.

Um processo ideal de crescimento de cristais consiste em atingir o ponto de precipitação lentamente, de forma a se obter um sistema super saturado, onde a concentração do material desejado seja maior que o seu produto de solubilidade (K_{ps}) nas condições dos ensaios de cristalização (ver Figura 2.3). Aumenta-se gradativa e continuamente a concentração da solução até atingir o limite entre um sistema super saturado, mantendo a concentração da solução no limite fornecido pelo K_{ps} , que leva a agregação de cada vez mais partículas aos pontos onde o raio crítico já foi atingido. Portanto, a cristalização deve ocorrer em um local de baixa perturbação externa, isto é, em locais com pouca agitação ou vibração mecânica, e com o maior controle possível de todas as demais variáveis interferentes (por exemplo, temperatura, pH, luminosidade, etc).

Dentre as diversas técnicas de cristalização, aplicáveis a materiais moleculares, neste trabalho foram utilizadas as que envolvem basicamente^{2,3}

1. Controle da concentração
2. Controle da temperatura
3. Controle da evaporação

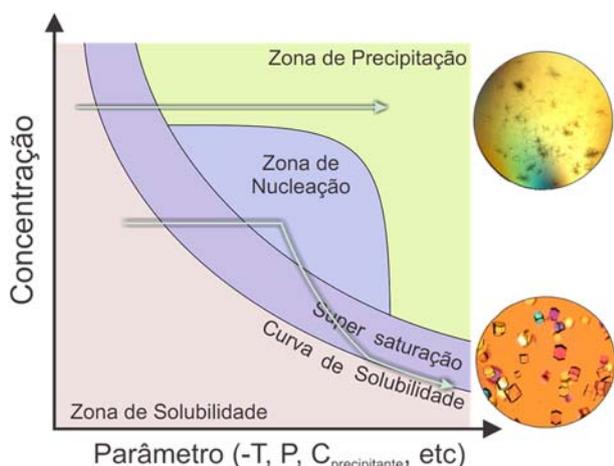


Figura 2.3 – Diagrama de fases de casos hipotéticos de tentativas de cristalização. Na condição superior passou-se diretamente da zona de supersaturação para a de precipitação, formando material policristalino, ou até amorfo. Na situação inferior passou-se pela zona metaestável de super saturação atingindo a zona de precipitação, mas com formação de núcleos organizados, que diminuiu a concentração atingindo novamente a zona metaestável, onde o material agrega-se aos núcleos e abaixo a concentração da solução. Neste caso houve formação de material monocristalino.

Técnicas de controle de concentração

Estas técnicas foram utilizadas na obtenção de materiais monocristalinos cujos blocos construtores são solúveis nos solventes utilizados, mas o produto não. Desta forma é necessário que o produto desejado seja sintetizado concomitantemente com a cristalização, caso contrário formará o material policristalino, que uma vez é pouco solúvel e não pode ser aproveitado para os processos de recristalização.

Cristalização em tubos de ensaio

A técnica consiste na formação de camadas contendo diferentes reagentes e à medida que as soluções se misturam, em suas interfaces ocorre a reação entre os blocos construtores, porém com concentração baixa. Esta etapa é fundamental para que cresçam poucos agregados e que possuam ordenamento adequado. À medida que mais reagentes se encontram, com uma maior homogeneização das soluções, para manter o K_{ps} , o produto se agrega aos núcleos antes formados.

As camadas de soluções necessárias neste tipo de processo são conseguidas associando densidade e viscosidade dos solventes utilizados. É desejável que o solvente mais denso também seja o mais viscoso.

Como mostrado na Figura 2.4, em um teste de cristalização coloca-se no fundo deste tubo o solvente ou mistura de solventes mais densos juntamente com um dos blocos construtores. Em seguida, é desejável que haja uma camada intermediária para que a reação seja ainda mais lenta e com a menor concentração inicial possível, geralmente uma mistura de solventes com densidade

intermediária. Sobre esta fase é colocada a solução do de outro bloco construtor, previamente preparada com o solvente menos denso. É necessário prestar atenção para que esta solução continue menos densa que as fases colocadas abaixo dela.

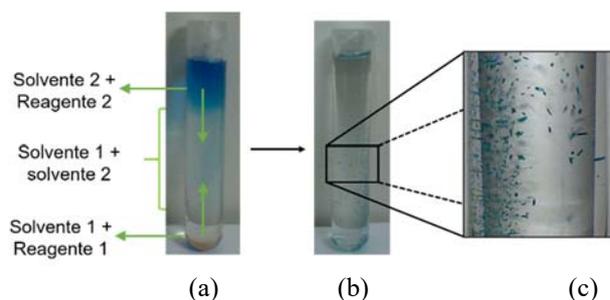


Figura 2.4 – Esquema de cristalização/síntese em tubo de ensaio evidenciando as diferentes fases que após lenta homogeneização observa-se formação do produto na forma de pequenos monocristais. Em (a) mostra-se as camadas iniciais do teste, em (b) o tubo após reação e cristalização, com um enfoque dos monocristais em (c).

Cristalização em tubo em H

Um tubo em H é uma vidraria especial que conecta dois tubos de ensaio lateralmente por um terceiro tubo aberto nas duas extremidades (Figura 2.5). A vantagem deste método é que não é necessário utilizar uma mistura de solventes, uma vez que cada reagente é colocado no fundo de um dos braços da vidraria. Um teste de cristalização neste tipo de sistema ocorre muito lentamente, pois o processo de homogeneização, do ponto de vista dos reagentes, é contra a gravidade. A interface de reação neste tipo de vidraria depende da velocidade de difusão de cada reagente solvatado, podendo ocorrer a formação de cristais em qualquer porção do tubo.

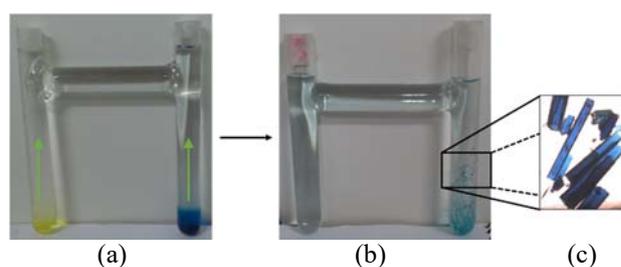


Figura 2.5 – Esquema de cristalização/síntese em tubo em H evidenciando as diferentes fases que após lenta homogeneização observa-se a formação do produto na forma de pequenos monocristais. Em (a) mostra-se as camadas iniciais do teste, em (b) o tubo após reação e cristalização, com um enfoque dos monocristais em (c).

Técnicas de controle de temperatura

Resfriamento lento

O resfriamento lento da solução tem por objetivo supersaturar a solução, desde que a uma temperatura mais

alta seja permitida uma concentração do material alvo maior que a baixa temperatura (Figura 2.6). A medida que se diminui a temperatura, para manter o K_{ps} , ocorre precipitação sobre os núcleos formados. O controle da taxa de resfriamento pode conduzir a uma situação de nucleação efetiva (ou seja, altamente organizada) e consequentemente monocristais podem ser obtidos.

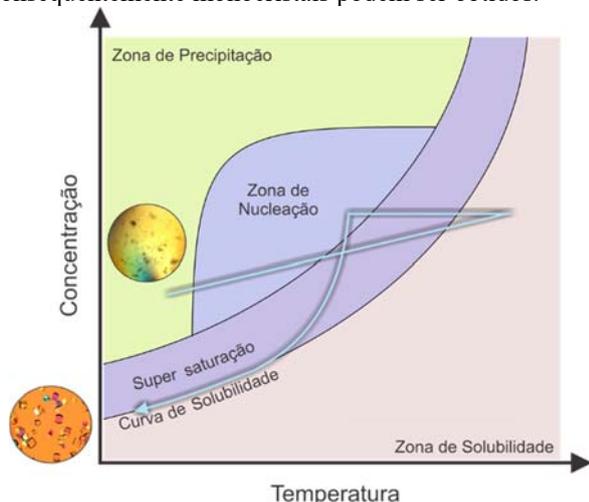


Figura 2.6 – Diagrama de fases hipotético ilustrando como ocorre uma cristalização pelo método do resfriamento lento.

Esta técnica possui restrições, pois só se pode aplicá-la a materiais que são solúveis e termicamente estáveis. É uma técnica que não exige materiais sofisticados, sendo muito utilizada como primeiro teste de cristalização para muitos compostos. Também é muito utilizada para obtenção de cristais de compostos orgânicos, pois ajuda na purificação de misturas, principalmente quando as impurezas são mais solúveis que o composto alvo.

Como a taxa de variação de temperatura de qualquer sistema é proporcional a massa do corpo que perde energia, uma forma simples de diminuir a taxa de resfriamento é aumentar as quantidades. Como nem sempre é possível realizar experimentos com quantidades significativas de reagentes, outra estratégia é utilizar um banho térmico de grandes dimensões e/ou com capacidade calorífica alta. Desta forma, uma maneira simples de garantir um resfriamento lento é simplesmente manter as vidrarias resfriando juntamente com o banho térmico, o que gera pouca perturbação mecânica e térmica.

Técnicas de controle da evaporação

Evaporação lenta

Esta técnica se baseia no aumento da concentração da solução pela evaporação do solvente. É outra técnica muito simples e barata, mas que exige uma fixação de muitos parâmetros, em especial a temperatura do meio. A taxa de evaporação depende diretamente da temperatura do meio, pois em maiores temperaturas a população com energia térmica suficiente para se liberar das interações no estado líquido é maior. Em temperaturas baixas demais observa-se o contrário e a solução não evapora. Além da restrição

da temperatura, a técnica também está restringida pelas mesmas condições de solubilidade dos processos de controle de temperatura.

2 – Experimentos de difração de Raios X^{2.4,5}

A determinação estrutural em fase sólida pode ser realizada através de 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 e das ligações químicas (na ordem de 1 Å) e que ao interagir com os elétrons produzem padrões de difração que contém também informações sobre a posição atômica. O processo de difração obedece a Lei de Bragg, segundo a Eq. 2.2:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq. 2.2}$$

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. O comprimento de onda é fixado de acordo com a fonte utilizada, e a distância interplanar é dada pela distribuição dos átomos no cristal. Desta forma varre-se o espaço observando em quais ângulos ocorre as interferências construtivas (Figura 2.7).

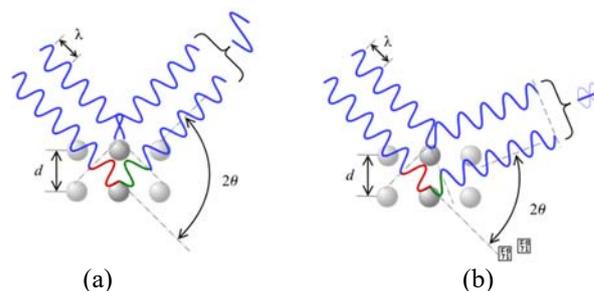


Figura 2.7 – Diagrama esquemático mostrando que, dependendo dos parâmetros d e θ , ao incidir raios X sobre posições equivalentes nos planos cristalinos, a interferência observada pode ser (a) construtiva (quando duas ondas se somam) ou (b) destrutiva (quando duas ondas se anulam).

Os dados gerados pelo processo são posições dos picos de interferência construtiva (reflexões) num espaço de parâmetros diferente do cristal, denominado espaço recíproco. O espaço que contém a posição dos átomos é denominado espaço direto. Estes espaços estão relacionados e algumas relações importantes provêm da análise dos índices de Miller (hkl). No espaço recíproco, um vetor $\mathbf{h}(hkl)$ que leva da origem a uma reflexão observável é o vetor normal ao plano cristalino que originou esta reflexão.

O padrão de difração gerado é então analisado por algoritmos que fazem o processo de indexação (atribuição de índices de Miller) da posição dos máximos de interferência construtiva. Com este processo é possível obter os primeiros dados cristalográficos, tais como as dimensões e ângulos da *célula unitária* - unidade

fundamental que se repete nas três dimensões do espaço - pois cada extremidade dela define um plano cristalino. Para satisfazer a condição de difração construtiva a fase das ondas refletidas e difratadas devem ser iguais. Para tanto, sabendo que o produto escalar dos vetores que definem o espaço direto e o recíproco deve ser nulo, a única solução que satisfaz esta condição é aquela mostrada na Eq 2.3.

$$a^* = \frac{b \times c}{V}; b^* = \frac{c \times a}{V}; c^* = \frac{a \times b}{V} \quad \text{Eq. 2.3}$$

onde a , b e c são as dimensões da rede e V o volume da célula unitária e a^* , b^* e c^* são as dimensões da rede no espaço recíproco.

Todos os materiais cristalinos, à exceção dos quasicristais, podem ser descritos por um dos sete sistemas cristalinos apresentados na Tabela 2.1. Resumidamente, estes sistemas definem a geometria das possíveis células unitárias de todos os cristais.

Tabela 2.1 – Características dos cristais nos sete sistemas cristalinos[†]

Sistema cristalino	Características	
	Tamanho dos Eixos	Ângulos entre os eixos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ;$ $\gamma = 120^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

[†] o símbolo \neq significa não necessariamente igual

Para seguir no processo de solução da estrutura, é necessário definir os elementos de simetria presentes na estrutura cristalina. Existem apenas 230 combinações possíveis de elementos de simetria e esta informação é resumida nos 230 grupos de espaço apresentados na tabela Internacional de Cristalografia.⁶ Algumas combinações de elementos de simetria geram condições para que se observem ou não certas reflexões –*regras de extinção*. A análise sistemática da presença ou ausência das reflexões na grande maioria das vezes é suficiente para determinação do grupo de espaço.

Por fim, após a determinação do grupo de espaço, com as reflexões observadas, em teoria já se possui toda a informação necessária para a determinação da estrutura cristalina. Cada reflexão é a resposta da interação da radiação incidente com todos os átomos do plano definido pelo vetor (hkl) . A intensidade observada de uma reflexão $I(\mathbf{h})$, equação Eq. 2.4, é proporcional à intensidade do feixe de radiação incidente I^0 , ao coeficiente de absorção da radiação pelo cristal (A), ao efeito de Lorentz-

polarização (L_p), a mosaicidade do cristal (m), pelos fatores de estrutura ($F(\mathbf{h})$).

$$I(\mathbf{h}) = I^0 \left(\frac{\lambda^3}{\omega} \right) \frac{V_C A m L_p}{V_{cel}^2} |F(\mathbf{h})|^2 \quad \text{Eq. 2.4}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, ω é a velocidade de rotação do cristal, V_C é o volume do cristal e V_{cel} o volume da célula unitária. É importante enfatizar que o processo de interação do raio X com a matéria ocorre pela interação desta radiação com os elétrons, sendo absorvido ou espalhado, e que, portanto, parte da radiação sofre diferentes tipos de decaimentos, que não contribuem para a difração.

O coeficiente de absorção (A), é estimado pelo poder de absorção de cada átomo constituinte do material e pela geometria do cristal, uma vez que a radiação atravessa o cristal em diferentes direções, com caminhos óticos diferentes.

O termo de mosaicidade (m) é fundamental para os processos de difração, e está esquematizado na Figura 2.8. De modo simplificado, em um cristal totalmente perfeito o poder de refletir e não difratar é igualmente provável em cada plano cristalino. Um processo de reflexão altera a fase da onda em 90° e o de difração a mantém. Assim, em um cristal perfeito há 50% de chance da onda sair do cristal em fase e outros 50% fora de fase, portanto não há interferência construtiva e nenhuma reflexão é observada. Ou seja, são necessárias imperfeições para que se saia desta condição e sejam observadas as interferências construtivas. Entretanto há o preço a se pagar com isso. Um cristal “menos perfeito” tem alguns dos átomos fora de seus planos cristalinos ideais, logo a intensidade da reflexão é resultado da contribuição de menos átomos que o esperado, e isto diminui a intensidade observada. Assim, um cristal com baixa mosaicidade gera um bom padrão de difração, mas uma alta mosaicidade gera reflexões pouco intensas ou nem observáveis. O modelo real que explica o papel da mosaicidade leva em conta o fenômeno de espalhamento múltiplo do raio X e seu formalismo foge ao escopo deste trabalho.⁷

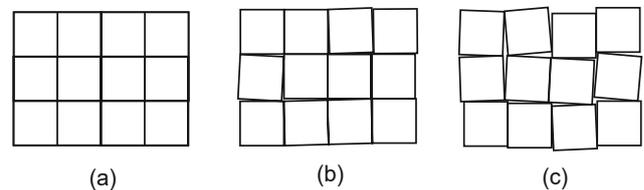


Figura 2.8 – Diagrama esquemático de (a) cristal perfeito, (b) cristal com baixa mosaicidade e (c) cristal com alta mosaicidade.

O termo de Lorentz e polarização (L_p), são correções necessárias devido a dependência da intensidade difratada com a polarização e ao tempo que uma reflexão permanece em condição de difração em um experimento.

Por fim, tem-se o fator de estrutura, que depende da natureza química dos átomos presentes no plano em

questão e de suas posições, conforme mostrado na equação Eq. 2.5.

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{h}) T(\mathbf{h}, \mathbf{r}_j) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad \text{Eq. 2.5}$$

onde $F(\mathbf{h})$ é o fator de estrutura da reflexão com índice (hkl) , $f_j(\mathbf{h})$ é o fator de forma ou poder de espalhamento de cada átomo, $T(\mathbf{h})$ é a correção devido a agitação térmica dos átomos em torno de sua posição de equilíbrio, $\mathbf{h}(hkl)$ é o vetor no espaço recíproco e \mathbf{r} é a posição do átomo no espaço direto.

O fator de forma (f_j) é o coeficiente que leva em conta a intensidade de interação dos átomos com a radiação. Considerando uma distribuição dos elétrons praticamente esférica ao redor do núcleo, f_j , depende do comprimento de onda utilizado e do ângulo necessário para atingir a condição de difração, como mostrado na Figura 2.9.

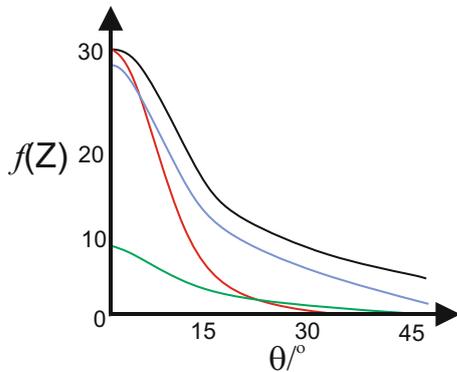


Figura 2.9 – Comparação do fator de forma para zinco(0), zinco(II) e flúor, em preto, azul e verde, respectivamente ($Z = 30, 28$ e 9), e em mesmo comprimento de onda. Em vermelho o fator de estrutura de zinco(0) em menor comprimento de onda.

A temperatura do experimento ($T(\mathbf{h}, \mathbf{r})$) é um fator muito importante, pois afeta diretamente a qualidade dos dados coletados. Quanto maior a temperatura, maior a vibração dos átomos em torno de sua posição de equilíbrio, levando a densidade eletrônica dos átomos ocupar um volume maior que o átomo em si. Com maior dispersão dos elétrons, maior é o efeito sobre a observada, que diminui bastante, podendo em alguns casos não se observar pontos de interferência construtiva em ângulos mais altos. Os efeitos da temperatura podem ser contabilizados considerando que os átomos vibram harmonicamente em torno de suas posições de equilíbrio tendo suas densidades eletrônicas descritas por tensores de deslocamento anisotrópicos (tensores da forma U_{ij}). Assim, na prática, os átomos deixam de ser descritos por esferas (U_{iso}) e passam a ser descritos por elipsóides que descrevem a probabilidade de encontrar cada átomo em uma certa região do espaço ao redor da posição de equilíbrio do átomo. O fator de forma é corrigido pela temperatura (Eq. 2.6) através do *fator atômico de temperatura* (Eq. 2.7), que leva em conta a dispersão da densidade eletrônica em torno da posição de equilíbrio do átomo, como mostrado na Eq.

2.10. Em todas as figuras deste trabalho as estruturas cristalinas foram representadas com elipsóides de deslocamento anisotrópico serão representados com 50% de probabilidade.

$$T(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp(-B\mathbf{r}^2/4) \quad \text{Eq. 2.6}$$

$$B = 8\pi^2 U_{ij} \quad \text{Eq. 2.7}$$

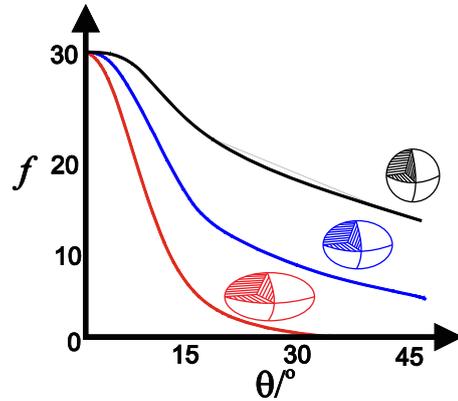


Figura 2.10 – Comparação do fator de forma para zinco(0) (em preto) e levando em conta o deslocamento anisotrópico ($B_{\text{vermelho}} > B_{\text{azul}}$).

Como observado na eq. 2.5 o fator de estrutura carrega a informação desejada para determinação da estrutura, que é a posição atômica (\mathbf{r}). Entretanto, $F(\mathbf{h})$ é uma quantidade imaginária e a intensidade como uma grandeza observável só possui componentes reais, assim sendo, nos dados coletados durante os experimentos perde-se a informação da fase do fator de estrutura, e, conseqüentemente, a posição atômica não pode, a princípio, ser determinada.

Para recuperar a informação das posições atômicas foram propostas técnicas para solucionar o problema da perda da fase. Existem as técnicas que se baseiam na possibilidade de se encontrar a posição de átomos pesados (com muitos elétrons) na estrutura, denominado *método do átomo pesado*. A eficiência deste método é máxima quando a soma dos quadrados do número de elétrons (ou do número atômico, pois são próximos) dos átomos pesados é próxima da soma dos elétrons dos átomos leves (Eq. 2.8).

$$\frac{\sum Z_p^2}{\sum Z_l^2} \approx 1 \quad \text{Eq. 2.8}$$

Z_p é o número atômico dos átomos “pesados” (de alto número de elétrons em relação aos átomos constituintes do cristal) e Z_l o número atômico dos átomos leves (carbono, hidrogênio, flúor, oxigênio e nitrogênio, por exemplo)

A solução de estruturas baseada no método do átomo pesado depende da interpretação da função de Patterson, Eq. 2.9.

$$P(\mathbf{u}) = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{\infty} |F(\mathbf{h})|^2 \cos(2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{h}) \quad \text{Eq. 2.9}$$

onde P é a função de Patterson, V é o volume do cristal, F é o fator de estrutura, \mathbf{u} e \mathbf{h} são os vetores do espaço de Patterson e do espaço recíproco, respectivamente.

A função de Patterson é um função de autocorrelação obtida considerando que em um cristal a mesma unidade mínima (unidade assimétrica) se repete ao longo de todo o material. Correlacionar as posições da unidade assimétrica (somando-as ou subtraindo-as) não permite calcular a posição absoluta de cada átomo, mas permite estabelecer relações entre distâncias interatômicas intra- e intermoleculares. Matematicamente, a função é a transformada de Fourier da convolução da densidade de carga do cristal. Os picos mais importantes do mapa de Patterson, removido o pico relativo à origem, são interpretados como sendo correlações entre os átomos mais pesados presentes na estrutura. Com uma série destas correlações, sabendo o grupo de espaço da estrutura, é possível determinar a posição absoluta do(s) átomo(s) pesado(s) na unidade assimétrica da célula unitária. Assim é feita a primeira aproximação para a fase associada a cada reflexão.

Quando não se tem átomos pesados o processo de solução pela análise dos mapas de Paterson falha. Para estes casos foram propostas as soluções que extraem informação diretamente da posição e intensidade das reflexões, chamados *métodos diretos*. Baseado na propriedade de que um cristal é formado por átomos, ou seja, pontos discretos de densidade eletrônica (atomicidade) e que ela ou é sempre maior ou igual a zero (positividade) foi provado que existem condições em que a fase é invariante com relação a origem fixada, chamados *invariantes de estrutura*. Os invariantes mais simples que carregam as informações de fase relevante são chamados tripletos, pois são obtidos pelo produto de três fatores de estrutura, de acordo com a Eq. 2.10.

$$F(\mathbf{h})F(\mathbf{k})F(\mathbf{h} - \mathbf{k}) \quad \text{Eq. 2.10}$$

Através de uma análise probabilística foi estimado que para estrutura com um número pequeno de átomos a fase da reflexão de índice \mathbf{h} se relaciona com as demais do tripleto de acordo com a Eq. 2.11. Quanto menor o número de átomos mais próximo da realidade está este valor.

$$\varphi_{\mathbf{h}} \approx \varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}} \quad \text{Eq. 2.11}$$

Calculando todas as correlações possíveis para um conjunto de reflexões coletadas é possível achar uma série de relações que colocam a maioria das fases em função de umas poucas. Com o máximo de relações conseguidas é feito uma escolha inicial aleatória para as fases independentes e verifica-se a concordância com os dados experimentais. O processo é repetido uma infinidade de vezes buscando uma boa concordância entre dados experimentais e modelo (respeitando-se a atomicidade e a positividade), até que um conjunto inicial de posições atômicas com algum sentido químico seja verificado.

Atualmente com a criação de computadores mais potentes e algoritmos que permitem cálculo de transformadas de Fourier (que relaciona o espaço direto ao recíproco) mais rapidamente as técnicas chamadas de *Dual Space* vem ganhando espaço, pois são mais simples e têm

mostrado muita eficiência na solução das estruturas. São chamadas assim, pois a análise passa pelo espaço direto e pelo recíproco no processo de solução. Estes verificam a concordância do modelo gerado com os fatores de estrutura obtidos, mudando-o até obter satisfatória concordância.

Os modelos são obtidos determinando a posição atômica, que pode ser interpretada como o centro da nuvem eletrônica de um átomo no espaço. A forma da nuvem eletrônica pode ser conseguida através dos mapas de densidade eletrônica que são construídos pela transformada de Fourier dos fatores de estrutura (Eq. 2.12).

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \mathcal{F}(F(\mathbf{h})) \quad \text{Eq. 2.12}$$

onde ρ_{xyz} é a densidade eletrônica em cada ponto do espaço direto. O módulo de F_{hkl} é obtido da intensidade observada, de acordo equação Eq. 2.4. A fase dos fatores de estrutura é calculada inicialmente pelos métodos de solução e refinados posteriormente. Quanto maior a densidade eletrônica, a princípio, mais pesado é o átomo que ocupa aquela posição (Figura 2.11).

Um software muito importante que é baseado nos métodos de *Dual Space* é o *SUPERFLIP*,⁸⁻¹¹ que se baseia em trocar o sinal da densidade eletrônica de toda posição do espaço com densidade eletrônica com um valor δ (pequeno, originalmente 0.08 e \AA^{-3}) ao redor do zero, dada uma solução inicial com fases escolhidas aleatoriamente. Esta troca de sinal muda ligeiramente a fase e o módulo esperado de cada fator de estrutura, porém rejeita-se o novo módulo e se constrói um modelo que os fatores de estrutura tem o módulo igual ao obtido dos dados coletados, mas com a fase igual à do modelo com troca de sinal. Este processo é repetido até convergir, baseado na concordância do modelo com os dados observados.

Solucionada a estrutura (determinação da posição aproximada do(s) átomo(s) pesados, ou de alguns átomos pelo método direto ou *Dual Space*), obtém-se um modelo inicial, que deve ser completado e incluir parâmetros, como efeito térmico. Este processo é chamado *refinamento*.

Calculando o mapa de diferença eletrônica entre os fatores de estrutura da proposta (F_{hkl}^{Cal}) e os fatores de estrutura obtidos com dados experimentais (F_{hkl}^{Obs} , cuja fase é igual à do modelo calculado), de acordo com a equação Eq. 2.13, obtém-se um mapa de densidade eletrônica mais limpo e com nível de ruído menor, com o qual é possível determinar a posição dos demais átomos da estrutura mais claramente.

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \mathcal{F}(F_{hkl}^{Obs} - F_{hkl}^{Cal}), \quad \text{Eq. 2.13}$$

Colocar estes átomos em posições aproximadas no modelo faz com que as fases dos fatores de estrutura fiquem mais próximas da realidade e uma segunda comparação permite visualizar os átomos mais leves da estrutura. Esta sequência de processos interativos é repetida até (i) não haver mais átomos para serem colocados no modelo e (ii) que seja atingida uma boa concordância numérica entre dados experimentais e modelo. Deve ser ressaltado que mais importante que a

concordância numérica é a qualidade do modelo. Este tem que ser quimicamente correto, apresentar distâncias e ângulos dentro de uma margem aceitável, pouco ou nenhum espaço vazio, densidade eletrônica residual nula, respeitar quiralidade, etc.

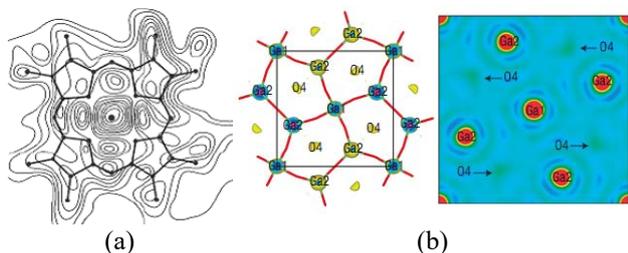


Figura 2.11 — (a) Exemplo de mapa de densidade eletrônica obtida através da análise dos dados obtidos através de difração de raios X por monocristal da mioglobina, com a molécula sobreposta à densidade eletrônica. Detalhe para a densidade de linhas em torno do átomo central, ferro, que possui elevada densidade eletrônica.² (b) Projeção ao longo do eixo cristalográfico *a* do mineral melilite e seu mapa de densidade eletrônica¹² indicando a posição dos átomos de gálio e oxigênio.

Incluir todos os átomos na estrutura melhora como um todo a posição dos máximos densidade. Descobertos a maior quantidade de átomos deve-se incluir parâmetros térmicos, desordens, etc. Atualmente os programas de solução de estrutura já fazem uma interpretação dos dados e fornece uma estrutura resolvida com os átomos nas melhores posições dadas pelo método de solução escolhido. O processo de refinamento costuma ocorrer juntamente com a interpretação dos mapas de diferença de Fourier.

Apesar de desejável incluir todos os átomos da estrutura no modelo proposto, quando há desordem pode ocorrer de não se conseguir uma boa modelagem, principalmente em moléculas de solvente que ocupam cavidades muito grandes, canais, etc., que costumam ser não cristalográficas e se encontram espalhados pelo volume em questão. E uma má modelagem pode ser prejudicial para o refinamento, introduzindo parâmetros que não ajudam na convergência do processo, o que apesar de quimicamente correto, pode desacreditar o modelo. Desta forma, lança-se mão de técnicas como o *SQUEEZE*,^{13,14} que consegue, baseada na posição da densidade eletrônica associada a esta desordem, calcular a contribuição dela nos fatores de estrutura e descontar dos dados experimentais. Isto remove qualquer densidade eletrônica indesejável a uma margem de segurança dos átomos corretamente posicionados. É importante ressaltar que esta técnica pode ser erroneamente utilizada, pois não discrimina entre estrutura principal das moléculas de solvente de cristalização e exige a visão crítica e muitas vezes análises complementares para validar a estrutura cristalina proposta após a aplicação desta técnica.

Neste trabalho as medidas foram feitas em diferentes temperaturas, utilizando radiação tanto $K\alpha$ tanto do molibdênio ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), quanto cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com resolução de $0,80 \text{ \AA}$ ($22,0^\circ$ para Mo e $66,5^\circ$ para Cu).

3 – Medidas Magnéticas^{15,16}

Ao submeter um corpo em uma região atravessada por linhas de indução de um campo magnético, estas linhas tendem a penetrar no material. Como resposta à variação do campo magnético, este corpo pode repelir as linhas de indução, ou seja, do lado de dentro do material haverá menos linhas de indução do que do lado de fora, ou pode atraí-las. Este fenômeno ocorre devido à tentativa de anular a perturbação causada. Como exemplificado na Figura 2.12, os corpos com momento magnético resultante diferente de zero tendem a alinhá-lo em favor do campo, e assim atrair as linhas de indução para si. Já em um material com momento magnético nulo, a variação do campo gera um potencial de criar corrente elétrica e conseqüentemente uma diferença de potencial no material. Esse aumento da energia potencial não é favorável e para minimizá-lo gera-se um potencial de criar uma corrente elétrica no sentido oposto, de forma a neutralizar a variação do campo magnético. Assim, estes materiais irão repelir as linhas de indução. O primeiro corpo, que atrai as linhas de indução, é constituído de um material denominado paramagnético, enquanto o segundo, que as repele, diamagnético. Esta capacidade de atrair ou repelir as linhas de indução é denominada suscetibilidade magnética.

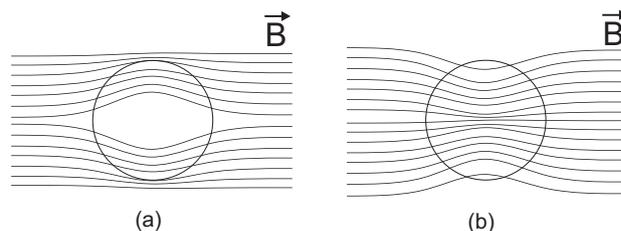


Figura 2.12 – Materiais em um campo magnético: Diamagnético (a) e paramagnético (b).

O momento magnético de um material é majoritariamente proveniente dos elétrons desemparelhados, uma vez que estes têm *spin* intrínseco não nulo. Prótons e nêutrons também possuem *spin* não nulo, entretanto devido à sua massa muito maior e momento magnético muito menor (cerca de mil vezes menor, devido a menor liberdade por estarem confinados no espaço extremamente limitado do núcleo) tornam sua contribuição pouco expressiva perante à dos elétrons.

Entretanto, mesmo os corpos que apresentam comportamento paramagnético possuem constituintes que não contribuem para o aumento momento magnético. Os elétrons que se encontram emparelhados tem o *spin* total do par nulo, de acordo com o Princípio de exclusão mútua de Pauli. De modo similar ocorrem emparelhamento dos *spins* dos prótons e nêutrons no núcleo. Portanto, nem todos os átomos contribuirão de modo positivo para o aumento do momento magnético, e mesmo aqueles que possuem *spin* eletrônico ou nuclear diferente de zero possuem pares de elétrons, prótons e nêutrons anulando seus *spins*. Estes constituintes agem, de maneira subatômica, como pequenas porções diamagnéticas dentro dos átomos. Desta forma pode-se concluir que a número

total de linhas de indução que passam pelo corpo (susceptibilidade total observada - χ_{obs}) é o resultado entre a soma das contribuições das componentes paramagnéticas (χ_{para}) e diamagnéticas (χ_{para}), de acordo com Eq. 2.14.

$$\chi_{obs} = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad \text{Eq. 2.14}$$

Outro fator que influi na quantidade de linhas que passam pelo corpo é a intensidade do campo magnético ao qual ele está submetido, pois quanto maior a intensidade, maior a densidade de linhas de indução. Portanto é possível concluir que a resposta do material perante a um campo magnético externo depende tanto da sua capacidade de atrair ou repelir as linhas de indução (a susceptibilidade), bem como da intensidade do mesmo. Esta resposta é denominada magnetização (M). A magnetização é definida, na Eq. 2.15, como o produto da intensidade do campo (H) e da susceptibilidade do material.

$$M = \chi_{obs} \cdot H \quad \text{Eq. 2.15}$$

A magnetização de um material é facilmente medida, entretanto, ela depende do campo aplicado. Assim, a análise da susceptibilidade oferece um valor, a princípio, constante e de mais fácil padronização para efeitos de comparação. Essa aproximação é válida para campos magnéticos de intensidade pequena (usualmente utiliza-se valores menores que 1,0 T). Além disto, a porção diamagnética do material é descontada, uma vez que é virtualmente constante nas condições mais comuns de análise e, portanto, pode ser consultada nas chamadas tabelas de Pascal.¹⁷

Em 1895, os estudos de Pierre Curie mostraram que muitos dos materiais paramagnéticos, submetidos a um campo magnético constante, apresentam momentos magnéticos inversamente proporcionais à temperatura. Portanto, definiu-se que o produto entre a susceptibilidade (χ - daqui em diante referente apenas à componente paramagnética, exceto se especificado) e a temperatura (T) é igual a uma constante, denominada constante de Curie (C), Eq. 2.16.

$$\chi T = C \quad \text{Eq. 2.16}$$

Ao analisar materiais paramagnéticos em temperaturas muito baixas, Pierre Curie notou que praticamente todos apresentavam uma tendência de desviar-se do valor previsto para χT , conforme mostrado na Figura 2.13. Este desvio é atualmente entendido como sendo proveniente da interação entre os momentos magnéticos. De forma simplificada, a alta temperatura a entropia não permite o ordenamento dos momentos em uma única direção. Nesta situação, o momento magnético total é a soma da contribuição de cada momento magnético que constitui o material. À medida que se diminui a temperatura, a entropia também diminui e os momentos magnéticos começam a interagir entre si. Estes podem interagir de forma positiva, ou seja, a interação leva a uma orientação paralela de todos os momentos, ou de forma negativa, com orientação antiparalela. A interação entre os momentos

magnéticos é chamada de acoplamento magnético, e o primeiro caso denomina-se como ferromagnético e o segundo como antiferromagnético.

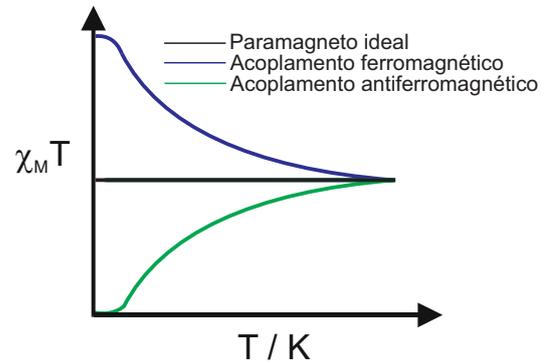


Figura 2.13 – Lei de Curie e seus respectivos desvios, baseados no tipo de acoplamento.

Os materiais que apresentam acoplamento ferromagnético possuem o estado fundamental com os momentos paralelos e é necessário um gasto energético para atingir o estado excitado, com os momentos orientados de forma antiparalela (Figura 2.14a). A medida que os momentos magnéticos atingem menores níveis de entropia e se ordenam mais, mais linhas de indução passam pelo corpo e assim um desvio positivo é observado na Lei de Curie. Já no caso de haver um acoplamento antiferromagnético, o estado fundamental é aquele com todos os spins antiparalelos (Figura 2.14b), ou seja, há uma contribuição negativa para o momento magnético total observado. Assim, num material antiferromagnético, à medida que se diminui a temperatura, menor o número de linhas de indução que é capaz de passar pelo material, portanto observa-se um desvio negativo. A temperatura em que em um paramagneto predomina o comportamento ferromagnético é denominada temperatura de Curie (T_C), e quando passa a predominar o comportamento antiferromagnético denomina-se temperatura de Néel (T_N).

O parâmetro que define a intensidade do acoplamento magnético dos materiais é a energia necessária para sair do estado fundamental para o estado excitado (Figura 2.14). Quanto maior o valor deste acoplamento, J , mais forte é a interação, uma vez que mais energia é necessária para quebrar a interação entre estes momentos. Define-se $J > 0$ para acoplamento ferromagnético e $J < 0$ para acoplamento antiferromagnético.

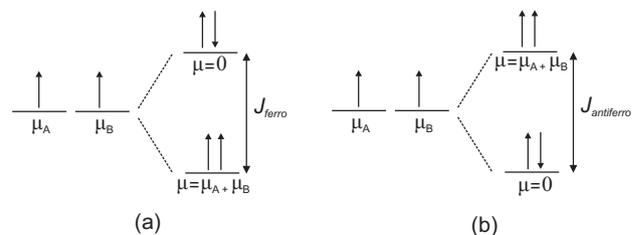


Figura 2.14 – Diagrama energético esquemático da definição de acoplamento magnético para um sistema contendo dois momentos magnéticos isolados com acoplamento ferromagnético (a) e antiferromagnético (b).

Como dito anteriormente, a contribuição dos prótons e nêutrons é desprezível quando o material possui elétrons desemparelhados. Assim, do ponto de vista atômico, o acoplamento magnético (sua natureza e magnitude) está diretamente associado à deslocalização da nuvem eletrônica, em especial dos orbitais que apresentam estes elétrons, denominados orbitais magnéticos. O valor de J depende de dois fatores, da magnitude da interação dos elétrons, termo de *exchange* ou intertroca (K), e da sobreposição orbitalar, termo de *overlap* (βS), como definido na Eq. 2.17.

$$J = 2K + 4\beta S \quad \text{Eq. 2.17}$$

Quando a sobreposição é nula, o acoplamento só depende do termo de intertroca. Como o Hamiltoniano (denominado HDV em homenagem aos pesquisadores Heisenberg, Dirac e van Vleck) é definido como

$$\mathbf{H} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad \text{Eq. 2.18}$$

o abaixamento de energia ocorre se a orientação de \mathbf{S}_1 é a mesma que \mathbf{S}_2 (S é o *spin* dos elétrons, que é diretamente proporcional a seu momento magnético e portanto pode ser facilmente normalizado), levando a um acoplamento ferromagnético.

Se há sobreposição orbitalar entre os orbitais magnéticos, os elétrons passam a ser obrigados a seguir o princípio de exclusão de Pauli e se orientarem antiparalelamente, levando a uma contribuição negativa no valor de J . O termo β na expressão de J se refere justamente ao termo de transferência, ou seja, é o termo que define a orientação relativa dos *spins* dos elétrons. Portanto um elétron (de momento de *spin* S), na situação de *overlap* relevante, observa outro elétron com seu spin orientado de modo antiparalelo, e assim β pode ser interpretado como $-S$ e a expressão passa a ser:

$$J = 2K - 4S^2 \quad \text{Eq. 2.19}$$

Como o princípio de exclusão é uma regra que impede dois elétrons de ocuparem um mesmo orbital com mesmo estado de spin, o termo de *overlap* é quase sempre muito maior que o termo de *exchange*, levando a acoplamentos antiferromagnéticos.

Em se tratando de compostos de coordenação, os elétrons responsáveis pelo momento magnético são os desemparelhados nos orbitais d (metais de transição) e f (lantânídeos e actínídeos). Estes orbitais, em seus complexos de coordenação, geralmente são do tipo não ligante e para ocorrer *overlap* através dos ligantes é necessário que se utilize os orbitais de simetria antiligante (virtualmente vazios e capazes expandir a nuvem eletrônica até o próximo centro metálico). Assim, a existência do termo de *overlap* pode ser verificada pela estrutura do complexo, e a natureza da interação (ferro- ou antiferromagnética) determinada (ou justificada). A intensidade da interação é estimada utilizando expressões derivadas do Hamiltoniano HDV para cada situação específica. Para sistemas envolvendo a interação de dois centros paramagnéticos do mesmo tipo e com *spin*

isotrópico o hamiltoniano é dado pela Eq. 2.20 e a relação da suscetibilidade molar com temperatura tem uma expressão analítica (Eq. 2.21), que foi primeiramente derivada para dois spins de valor 1/2 por Bleaney e Bowers.¹⁸

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B) + \beta H(g_A \mathbf{S}_A + g_B \mathbf{S}_B) \quad \text{Eq. 2.20}$$

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{\sum_{S=S_A-S_B}^{S=S_A+S_B} S(S+1)(2S+1)e^{-\frac{J}{kT}}}{\sum_{S=S_A-S_B}^{S=S_A+S_B} (2S+1)e^{-\frac{J}{kT}}} \quad \text{Eq. 2.21}$$

onde com N , g , β , H e k representando a constante de Avogadro, o fator giromagnético, Magnéton de Bohr, o campo magnético aplicado e constante de Boltzman. S_A e S_B são as funções de onda de spin dos átomos interagentes e S é o spin efetivo.

As medidas magnéticas também podem ser utilizadas para a caracterização química. Analisando o valor da suscetibilidade molar em temperatura na qual o material segue a lei de Curie é possível determinar a quantidade de átomos portadores de *spin* não nulo. Para tal é utilizada a expressão denominada *Spin-Only* (Eq. 2.22). Esta expressão determina o valor da suscetibilidade dos átomos, ou seja, leva em conta apenas a contribuição dos seus *spins* (S) e despreza o possível acoplamento existente entre eles. Nesta situação o valor da suscetibilidade é igual a simples soma da contribuição de cada átomo portador de *spin* presente na molécula.

$$\chi_M T = \frac{g^2 S(S+1)}{8} \quad \text{Eq. 2.22}$$

sendo $\chi_M T$ o produto da suscetibilidade molar pela temperatura observado a altas temperaturas e g o fator giromagnético.

Outra medida muito usual para corroborar a análise magnética, bem como utilizada para determinar o número de centros metálicos, é a curva da magnetização em função do campo à baixas temperaturas. Uma vez que todos os *spins* se acoplam e orientam com o campo, o material é incapaz de deixar mais linhas de indução passarem por ele. Esta é a chamada magnetização de saturação, M_{sat} . Ela pode ser determinada como $M_{sat} = gS$ e assim como a suscetibilidade, é a soma da contribuição de cada átomo presente na molécula.

Com esta medida também é possível justificar se o material, à temperatura utilizada, comporta-se como um paramagneto, ou o acoplamento predominante é antiferromagnético e o momento magnético total é quase nulo, ou ainda se apresenta anisotropia magnética, caso a magnetização de saturação seja de difícil alcance. Caso atinja rapidamente a saturação, pode-se dizer que o acoplamento é predominantemente ferromagnético ou apresenta spin resultante mesmo com acoplamento antiferromagnético (denominado ferrimagnetismo). Neste tipo de curva podem ser observados efeitos de memória nos materiais (a campo zero, após prévia desmagnetização se o material apresenta magnetização residual) ou efeitos de

tunelamento quântico (mudança abrupta do valor total do spin do material/molécula ao mudar os níveis energéticos dos elétrons, e conseqüentemente seus momentos de spin em passos quantizados).

É importante ressaltar que usualmente o estudo fenômenos eletromagnéticos, devido à conveniência, geralmente tem as magnitudes das grandezas físicas expressas em termos do sistema cgs-Gaussian (cgs é sigla

para centímetro-grama-segundo) e não no sistema internacional de medidas.¹⁶ As unidades usuais para as principais grandezas utilizadas neste trabalho, tanto no sistema internacional, como no sistema cgs-Gaussian, e suas relações são mostradas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Comparação entre as unidades no sistema internacional e no sistema cgs-meu para as principais grandezas associadas ao magnetismo, bem como o fator de conversão entre elas

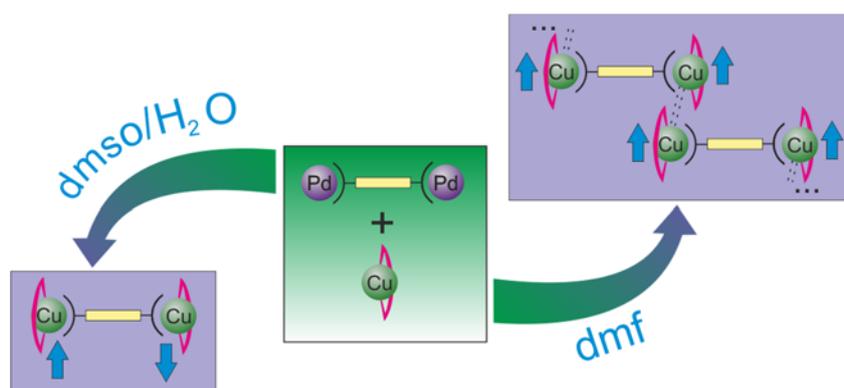
Grandeza	Unidade		
	Sistema Internacional	Sistema cgs-Gaussian	Fator de conversão
Campo magnético (H)	T	Oe [†]	1 T = 1×10^4 Oe
Constante de acoplamento (J) [‡]	J	cm ⁻¹	1 J = 5.034×10^{22} cm ⁻¹
Magnetização molar (M)	T m ³ mol ⁻¹	Oe cm ³ mol ⁻¹	T m ³ mol ⁻¹ = 1×10^{10} Oe cm ³ mol ⁻¹
Suscetibilidade magnética molar (χ_M)	m ³ mol ⁻¹	cm ³ mol ⁻¹	m ³ mol ⁻¹ = 1×10^6 cm ³ mol ⁻¹

[†]O campo magnético no subsistema Gaussian é representado em unidades de Gauss (G), com 1 G = 1 Oe. [‡]Usualmente se denomina a constante de acoplamento como J , que pode se confundir com a unidade no sistema internacional Joule (J).

Referências

- Chayen, N. E.; Helliwell, J. R.; Snell, E. H. *Macromolecular Crystallization and Crystal Perfection*; Oxford University Press: Oxford, 2010.
- Clegg, W.; Blake, A. J.; Cole, J. M.; Evans, J. S. O.; Main, P.; Parson, S.; Watkin, D. J. *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*; Oxford University Press, Oxford, 2009.
- Dhers, S.; Feltham, H. L. C.; Brooker, S. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *296*, 24-44.
- Hammond, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press: Oxford, 2015.
- Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Milanesio, M.; Ferraris, G.; Gilli, G.; Gilli, P.; Zanotti, G.; Catti, M. *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press: Oxford, 2011.
- Hahn, T.; Wondrascheck, H.; Müller, U.; Shmueli, U.; Prince, E.; Authier, A.; Kopský, V.; Litvin, D. B.; Rossmann, M. G.; Arnold, E.; Hall, S. R.; McMahon, B. *International Tables for Crystallography*, 5^a edição. Springer: Dordrecht, 2005.
- Borie, B. *Acta Cryst.*, 1967, *23*, 210-216.
- Oszlányi, G.; Sütő, A. *Acta Cryst.*, **2004**, *A60*, 164-175.
- Oszlányi, G.; Sütő, A. *Acta Cryst.*, **2005**, *A61*, 147-152.
- Coelho, A. A., *Acta Cryst.*, **2007**, *A63*, 400-406.
- Palatinusz, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Cryst.*, **2007**, *40*, 786-790.
- Kuang, X.; Green, M. A.; Niu, H.; Zajdel, P.; Dickinson, C.; Claridge, J. B.; Jantsky, L.; Rosseinsky, M. *J. Nature Mat.*, **2008**, *7*, 498-504.
- Spek, A. L. *Acta Cryst.*, **2009**, *D65*, 148-155
- Spek, A. L. *Acta Cryst.*, **2015**, *C71*, 9-18.
- Carlin, R. L. *Magnetochemistry*, Springer-Verlag: New York, 1986.
- Kahn, O. *Molecular Magnetism*, Verlag Chemie: New York, 1993.
- Bain, G. A.; Berry, J. F. *J. Chem. Edu.*, **2008**, *85*, 532-536.
- Bleaney, B., Bowers, K. D. *Proc. Roy. Soc. A*, **1952**, *214*, 451-465.

PARTE I – Controle da estrutura e propriedades magnéticas dos complexos oxâmicos contendo o íon $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$



Capítulo 3 – Controle da estrutura e propriedades magnéticas dos complexos contendo o íon [Cu(bpca)]⁺ e o ligante 1,4-fenilenobis(N-oxamato) através da presença do íon Pd^{II} e dos solventes de cristalização.[‡]

[‡]Trabalho publicado na revista *Crystal Growth & Design*, 2016.
DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00613

Introdução

Durante a maioria dos processos de cristalização é comum deixar as substâncias em solução durante um período de tempo.^{1,2} Neste período é dada a liberdade às moléculas de organizar as interações intermoleculares e aos blocos construtores a possibilidade de se auto-montarem.³⁻⁵ Entretanto, reações paralelas podem competir e levar à uma conversão dos materiais iniciais em compostos não planejados. O controle racional dos materiais de partida e dos solventes usados na cristalização podem modular (evitando ou favorecendo) as reações paralelas.⁶⁻⁹

Focando nos complexos de coordenação envolvendo ligantes oxâmicos já foram relatados exemplos onde ocorreram mudanças na estrutura dos blocos construtores devido às reações paralelas.^{10,11} Em um deles o complexo $[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]^{4-}$ em presença do íon Mn^{II} se converte na unidade $[\text{Cu}_3(\text{edpba})_5]^{10-}$, observado na estrutura do metalacido $[\text{Mn}_5\text{Cu}_5(\text{edpba})_5(\text{dmsO})_7(\text{H}_2\text{O})_5]$.¹⁰ Em outro exemplo, a permanência do bloco construtor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{4-}$ em mistura dmsO-água também contendo manganês(II) levou à hidrólise da amida do grupo oxamato. Esta leva a produção *in situ* de oxalatos, formando o sistema estendido bidimensional $(n\text{-Bu}_4\text{N})_{2n}[\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$.¹¹ [H_4edpba = ácido 1,2-etilenobis(2'-fenileno-*N*-oxâmico), H_4opba = ácido 1,2-fenilenobis(*N*-oxâmico), dmsO = dimetilsulfóxido, $n\text{-Bu}_4\text{N}$ = tetrabutilamônio e C_2O_4 = oxalato]

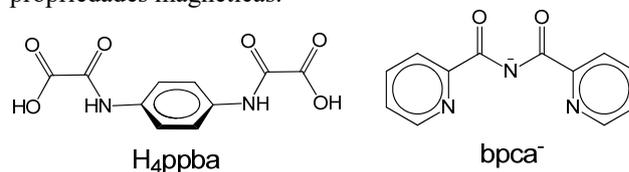
Em outros exemplos relatados,^{12,13} foi feito um controle no ambiente químico da cristalização para se evitar ou analisar estas reações paralelas. Comumente são feitos controles de solvente, pH e temperatura, que são os fatores mais simples de se controlar. No que diz respeito ao solvente, durante a síntese de $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ com o bloco construtor $[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$ foram gerados dois compostos de diferentes dimensionalidades. Em uma mistura água e dmsO gerou-se um polímero de coordenação unidimensional $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{mpba})(\text{bipy})]_n$, enquanto na ausência de dmsO foi produzido o sistema discreto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{mpba})(\text{bipy})_2]_2$.¹² Este sistema é interessante, pois também foi observado que este último complexo ao ser aquecido na presença de dmsO se transforma no polímero descrito e este na presença de água gera o complexo discreto, fechando o ciclo. Um exemplo envolvendo controle em função do pH ocorre entre $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{edpba})_2(\text{sol})_2]$ e $[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]^{4-}$, também de forma cíclica.¹³ Em pH maior que 7 a reação entre cobre(II) e o ligante H_4edpba gera o ânion $[\text{Cu}_2(\text{edpba})_2]^{4-}$ e este, ao ser acidificado têm suas amidas protonadas e obtém-se o composto neutro $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{edpba})_2(\text{sol})_2]$. Este processo pôde ser repetido por mais de 30 ciclos sem observar alterações nos materiais. Os efeitos da temperatura também são importantes, porém serão melhor explorados no capítulo seguinte (Cap. 4) [H_4mpba = ácido 1,3-fenilenobis(*N*-oxâmico), sol = molécula de solvente, que no material monocristalino obtido é etanol].

Vale ressaltar que em todos estes materiais citados também foi notado que as diferenças estruturais foram traduzidas em distintas propriedades magnéticas. Devido à relação entre estrutura e magnetismo¹⁴⁻¹⁷ a investigação dos processos de cristalização é importante para melhor

entender o mecanismo de formação dos materiais e alcançar as arquiteturas moleculares desejadas, afim de conseguir propriedades magnéticas interessantes.

Objetivos

Os objetivos deste capítulo consistem na síntese e caracterização de um complexo de paládio(II) e ligantes 1,4-fenilenobis(oxamato) (ppba), $[\{\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Pd}_2(\text{ppba})_2\}]$ (1) e quatro sistemas discretos ou estendidos envolvendo o ligante oxâmico na forma $\text{H}_2\text{ppba}^{2-}$ e *N,N'*-bis(carbonil-2-piridil)amideto (bpca), $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\text{-}\mu\text{-(H}_2\text{ppba)}]_n \cdot 1,33\text{ndmf} \cdot 0,66\text{ndmsO}$ (2), $[\{\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{-}\mu\text{-(H}_2\text{ppba)}]_n$ (3), $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\text{-}\mu\text{-(H}_2\text{ppba)}] \cdot \text{dmsO}$ (4) e $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\text{-}\mu\text{-(H}_2\text{ppba)}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5) (dmf = dimetilformamida, dmsO = dimetilsulfóxido). Também são mostrados como o controle do solvente e da forma como o ligante $\text{ppba}^{4-}/\text{H}_2\text{ppba}^{2-}$ se encontra antes de reagir com o bloco construtor $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ interferem tanto na dimensionalidade, como nos modos de coordenação dos produtos obtidos e por fim, como se traduzem em propriedades magnéticas.



Esquema 3.1 - Estrutura dos ligantes H_4ppba e bpca^- .

Parte Experimental

À exceção do tetraidrofurano, que foi destilado para obtê-lo anidro¹⁸, todos os materiais foram utilizados como recebidos. O dietil éster $\text{Et}_2\text{H}_2\text{ppba}$ ¹⁹, bem como o sal $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁰ foram obtidos como descrito na literatura (ver Anexo A1).

$\text{K}_2\text{H}_2\text{ppba}$. Em 10,0 mL de água destilada foram adicionados 0,308 g (1,0 mmol) do pró-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{ppba}$ e 0,132 g (2,0 mmol, 85%) de KOH. A solução foi deixada para reagir por uma hora à temperatura ambiente. Decorrido o tempo, precipitou-se o sal $\text{K}_2\text{H}_2\text{ppba}$ com acetona. Este foi lavado com acetona e éter gelados, e então seco sob pressão reduzida por 24 horas. Rendimento: 85% (279 mg, 0,85 mmol). Análise elementar - Exp. (Calc.) para $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{K}_2$ (328,36 g mol⁻¹): %C 35,87 (36,58); %H 2,01 (1,84); %N 8,77 (8,53). IV (KBr): 3354($\nu_{\text{N-H}}$), 1675($\nu_{\text{C=O}}^{\text{éster}}$), 1640($\nu_{\text{C=O}}^{\text{amida}}$), 1543($\nu_{\text{C=C}}$), 1540($\delta_{\text{N-H}}^{\text{amida}}$), 1380($\nu_{\text{COO}^-}^{\text{sim}}$), 830($\delta_{\text{C-H}}^{1,4 \text{ substituído}}$) cm⁻¹.

H_4ppba . 0,328 (1,0 mmol) de $\text{K}_2\text{H}_2\text{ppba}$ foi solubilizado em 20,0 mL de água e foram adicionados 8,50 mL (2,1 mmol) de solução aquosa de HCl 1,2 mol L⁻¹. O pó branco formado foi filtrado, lavado com acetona e éter gelados, e então seco sob pressão reduzida por 24 horas. Rendimento: 91% (229 mg, 0,91 mmol). Análise elementar - Exp. (Calc.) para $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ (252,18 g mol⁻¹): %C 47,01 (47,63), %H 2,94 (3,20), %N 10,87 (11,11). IV (KBr): 3333($\nu_{\text{O-H}}$), 3306($\nu_{\text{N-H}}$), 1716($\nu_{\text{C=O}}^{\text{ácido}}$), 1656($\nu_{\text{C=O}}^{\text{amida}}$), 1571($\nu_{\text{C=C}}$), 1518($\delta_{\text{N-H}}^{\text{amida}}$), 851($\delta_{\text{C-H}}^{1,4 \text{ substituído}}$) cm⁻¹. RMN

de ^1H (200 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6/\text{CDCl}_3$ 4:1): 7,72 (s, 4H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$) and 10,61 (s, 2H, $\text{N}_{\text{amida}}\text{-H}$) ppm. RMN de ^{13}C (50 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6/\text{CDCl}_3$ 4:1): 128,88, 134,41, 156,73 e 162,27 ppm.

[{K₄(H₂O)₂}{Pd₂(ppba)₂}] (1). Uma suspensão contendo 0,308 g (1,0 mmol) do pró-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{ppba}$ em 20,0 mL de água foi colocada sob agitação com 1,44 mL (4,0 mmol, 20% em água) de hidróxido de tetraetilamônio, a uma temperatura de 50 °C, por 30 minutos. Decorrido o tempo, resfriou-se a mistura até a temperatura de 40 °C e então adicionou-se, sob constante agitação, uma solução contendo 0,328 g (1,0 mmol) de K_2PdCl_4 em 4,0 mL de água. Essa solução foi deixada sob agitação por 24h. Decorrido o tempo de reação, obtém-se um precipitado que é centrifugado a 5000 rpm por 10 min e coleta-se a fração amarela, que é então lavada com água gelada, etanol e éter etílico obtendo-se um precipitado. O composto resultante foi deixado para secar ao ar por 24 horas. Rendimento: 75% (0,717g, 0,75mmol). Análise elementar - Exp. (Calc.) para $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{K}_4\text{Pd}_2$ (937,59 g mol⁻¹): %C 26,58 (25,62), %H 1,82 (1,72), %N 5,76 (5,98). RMN ^1H (D_2O , 200 MHz): 6,34 (simpleto, H- Φ) ppm. IV (cm⁻¹, KBr): 3419 ($\nu_{\text{O-H}}$), 1634 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1604($\nu_{\text{C=C}}$), 1380($\nu_{\text{COO}^-}^{\text{sim}}$), 831($\delta_{\text{C-H}}^{1,4}$ substituído), 523($\nu_{\text{Pd-O}}$) cm⁻¹. RMN de ^1H (200 MHz, D_2O): 6.34 ppm (s, 4H).

[{Cu(bpca)}₂- μ -(H₂ppba)]_n·1,33ndmf·0,66ndms (2). No fundo de um tubo de ensaio foram colocados 25,0 mg (27,6 μmol) de **1**. Sobre este foram colocados 1,0 mL de dimetilsulfóxido e então, lentamente, 15,0 mL de uma solução 1:1:1 v/v de dimetilsulfóxido, água e dimetilformamida. Sobre esta solução foi adicionada uma solução aquosa (5,0 mL) contendo 16,0 mg (32,3 μmol) de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os cristais azuis foram filtrados, lavados com a mistura de solventes usada na síntese e seco ao ar, sobre papel filtro, por 48 horas. Rendimento: 19% (6,6 mg; 3,1 μmol). Análise elementar - Exp. (Calc.) para $\text{C}_{39,33}\text{H}_{35,33}\text{N}_{9,33}\text{O}_{12}\text{S}_{0,67}\text{Cu}_2$ (979,24 g mol⁻¹): %C 48,08 (48,24), %H 3,52 (3,64), 13,30 (13,35), %Cu 13,05 (12,98). IV (KBr): 3271($\nu_{\text{N-H}}$), 1717($\nu_{\text{C=O}}^{\text{bpca}}$), 1676($\nu_{\text{C=O}}^{\text{carboxilato}}$), 1651($\nu_{\text{C=O}}^{\text{amida}}$), 1599($\nu_{\text{C=C}}$), 1540($\delta_{\text{N-H}}^{\text{amida}}$), 1353($\nu_{\text{COO}^-}^{\text{sim}}$), 1025($\nu_{\text{S=O}}$), 827($\delta_{\text{C-H}}^{1,4}$ substituído), 768($\delta_{\text{C-H}}^{1,2}$ substituído), 487($\nu_{\text{Cu-O}}$) cm⁻¹.

Testes posteriores mostraram que realizando a síntese utilizando 25,0 mg (99,2 μmol) de H_4ppba no lugar de **1** também se observa produção de **2** com rendimento de 69% (24,8 mg; 11,2 μmol).

[{Cu(bpca)(H₂O)}₂- μ -(H₂ppba)] (3). Em um lado de um tubo em forma H, de capacidade para 4,0 mL, foram colocados 10 mg (10 μmol) de **1** e do outro 10 mg (20,1 μmol) de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ambos sólidos. O tubo foi preenchido com água e deixado para cristalizar a temperatura ambiente por 3 meses. Apenas alguns cristais azuis escuros deste produto foram obtidos, em quantidade suficiente apenas para análise por difração de raios X por monocristal.

[{Cu(bpca)}₂- μ -(H₂ppba)]·dms (4). Em um tubo de ensaio longo, 20,0 mg (79,4 μmol) de H_4ppba foram colocados no fundo juntamente com 1,0 mL de dimetilsulfóxido. Sobre esta mistura foram adicionados cerca de 20 mL de solução 50% v/v de dimetilsulfóxido-água lentamente, e então foi adicionada uma solução

aquosa (2,0 mL) contendo 15,0 mg (30,1 μmol) de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Após dois meses, cristais azuis escuros se formam. Estes cristais são filtrados, lavados com a mistura de dimetilsulfóxido e água (1:1 v/v) e secos ao ar sobre papel absorvente por 72 horas. Rendimento: 65% (9,3 mg; 10,1 μmol). Análise elementar - Exp. (Calc.) para $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{SCu}_2$ (907,81 g mol⁻¹): %C 45,57 (47,63), %H 3,42 (3,11), 11,95 (12,34), %Cu 14,25 (14,00). IV (KBr): 3337($\nu_{\text{N-H}}$), 1717($\nu_{\text{C=O}}^{\text{bpca}}$), 1676($\nu_{\text{C=O}}^{\text{carboxilato}}$), 1645($\nu_{\text{C=O}}^{\text{amida}}$), 1604($\nu_{\text{C=C}}$), 1559($\nu_{\text{COO}^-}^{\text{sim}}$), 1290($\nu_{\text{C-N}}$), 1025($\nu_{\text{S=O}}$), 827($\delta_{\text{C-H}}^{1,4}$ substituído), 768($\delta_{\text{C-H}}^{1,2}$ substituído), 494($\nu_{\text{Cu-O}}$) cm⁻¹.

[{Cu(bpca)}₂- μ -(H₂ppba)]·6H₂O (5). Em um lado de um tubo em H, de capacidade para 50,0 mL, foram colocados 150 mg (0,457 mmol) de $\text{K}_2\text{H}_2\text{ppba}$ e do outro 250 mg (0,515 mmol) de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ambos sólidos. O tubo foi então preenchido lentamente com água e deixado para cristalizar a temperatura ambiente por 2 meses. Cristais azuis escuros se formam após este tempo. Os cristais foram filtrados, lavados com água e secos ao ar por 72 horas, sobre papel absorvente. Rendimento: 91% (220 mg; 0,234 mmol). Análise elementar - Exp. (Calc.) para $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Cu}_2$ (937,77 g mol⁻¹): %C 43,56 (43,55), %H 3,62 (3,65), 11,94 (11,95), %Cu 13,40 (13,55). IV (KBr): 3438($\nu_{\text{O-H}}$), 3327($\nu_{\text{N-H}}$), 1718($\nu_{\text{C=O}}^{\text{bpca}}$), 1676($\nu_{\text{C=O}}^{\text{carboxilato}}$), 1645($\nu_{\text{C=O}}^{\text{amida}}$), 1599($\nu_{\text{C=C}}$), 1540($\delta_{\text{N-H}}^{\text{amida}}$), 1358($\nu_{\text{COO}^-}^{\text{sim}}$), 1285($\nu_{\text{C-N}}$), 827($\delta_{\text{C-H}}^{1,4}$ substituído), 768($\delta_{\text{C-H}}^{1,2}$ substituído), 488($\nu_{\text{Cu-O}}$) cm⁻¹.

Técnicas de Análise

Os materiais foram analisados através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer 882, de 4000 a 400 cm⁻¹ e 4 cm⁻¹ de resolução, com o composto disperso em pastilha de KBr (ver Anexo 1, Figuras A1.1 a A1.3). Os teores de cobre foram obtidos através de espectrofotometria de absorção atômica utilizando um espectrofotômetro Hitachi Z-8200, e experimentos de CHN foram feitos em um analisador Perkin-Elmer 2400. A análise térmica (curvas TG e DTA) foi realizada em uma termobalança Shimadzu DTG 60, entre 25-700 °C e atmosfera dinâmica de nitrogênio a 100 cm³ min⁻¹ com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (ver Anexo 1, Figura A1.4). Espectros de RMN de ^1H foram obtidos em um espectrômetro Bruker-200, utilizando as frequências de 200 MHz e água deuterada como solventes.

Compostos **1-5** foram submetidos a experimentos de difração de raios X por monocristal utilizando um difratômetro Oxford-Diffraction GEMINI-Ultra em diferentes comprimentos de onda e temperaturas (Tabela 3.1). As amostras foram montadas em suporte de poliamida que não apresenta padrão de difração. A integração dos dados, bem como a correção de absorção foram feitas pelo software *CRYCALIS*²¹. Os parâmetros de rede foram obtidos pelo melhor ajuste possível das reflexões. O grupo de espaço foi encontrado utilizado-se o programa *XPREP*²² e as estruturas resolvidas pelo software *SUPERFLIP*.²³ As posições de todos os átomos foram obtidas por análises de mapas de Diferença de Fourier, com refinamento feito através do programa *SHELXL-2014*²² usando rotina de mínimos quadrados. Os átomos de hidrogênio foram

incluídos de forma rígida com distâncias O–H = 0,90 Å e $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}(\text{O})$ e C–H ou N–H = 0,97 Å e $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C/N})$.²⁴ Desordem dos solventes de cristalização em **2** e **4** foram tratadas com diferentes técnicas. Em **2** e **4** foi aplicada a técnica de *squeeze*, uma rotina do pacote *PLATON*,²⁵ uma vez que foi observada densidade eletrônica muito difusa. Para **2** foi considerada uma desordem ocupacional entre moléculas de dmsu e dmf nas cavidades da estrutura, enquanto para **4** ocorre uma desordem posicional/orientacional de uma molécula de dmsu, que possui pelo menos quatro posições possíveis. Neste processo foram suprimidos um total de 78 elétrons em 289 Å³, em **2**, e 37 elétrons em 131 Å³, para **4** (ver Anexo 1, Figura A1.5). Estes solventes foram caracterizados por outras técnicas afim de obter a real fórmula química do composto. Em **5** a complexa rede de ligações de hidrogênio e os elementos de simetria do grupo de espaço tornaram impossível obter uma posição única para os átomos de hidrogênio das moléculas de água de

cristalização, portanto eles não foram incluídos no modelo estrutural final.

Os complexos **1**, **2**, **4** e **5** foram submetidos a experimentos de difração de raios X com material policristalino, em um equipamento Bragg / Brentano mode (1° s⁻¹) usando radiação Cu-K α , para associar à estrutura cristalina obtida através dos experimentos por monocristal e o material como um todo, comparando-se o difratograma obtido com o calculado baseado na estrutura refinada através do software Mercury²⁶ (ver Anexo 1, Figura A1.6). Os experimentos de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado para **2**, **4** e **5** foram realizados em um magnetômetro equipado com sensor SQUID *Quantum Design*, utilizando amostras policristalinas em uma cápsula de gelatina em tubo de plástico. O porta-amostra neste caso é diamagnético e teve sua contribuição descontada através de um branco.

Tabela 3.1 – Principais dados cristalográficos para os compostos **1** a **5**

Composto	1	2	3	4	5
Fórmula	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₁₆ K ₄ Pd ₂	C ₃₄ H ₂₂ N ₈ O ₁₀ Cu ₂	C ₃₄ H ₂₆ N ₈ O ₁₂ Cu ₂	C ₃₄ H ₂₂ N ₈ O ₁₀ Cu ₂	C ₃₄ H ₂₂ Cu ₂ N ₈ O ₁₆
Massa molar / g mol ⁻¹	910,61	829,68	865,71	829,68	925,68
T / K	293(2)	270(2)	293(2)	293(2)	150(2)
λ / Å	0,71073	1,5418	0,71073	1,5418	1,5418
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo de Espaço	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	10,4022 (2)	9,2697 (4)	8,485 (5)	5,2579 (3)	8,895 (5)
<i>b</i> / Å	6,9426 (1)	9,5153 (4)	15,466 (5)	9,1706 (7)	9,145 (5)
<i>c</i> / Å	17,6591 (4)	13,3389 (5)	13,737 (5)	19,3079 (14)	12,690 (5)
α / °	90	78,365 (4)	90,0	89,809 (6)	96,274 (5)
β / °	97,571 (2)	69,696 (4)	101,566 (5)	88,898 (5)	90,087 (5)
γ / °	90	68,846 (4)	90,0	74,173 (6)	115,626 (5)
V / Å ³	1264,19 (4)	1025,14 (7)	1766,1 (13)	895,53 (11)	923,8 (8)
Z	2	1	2	1	1
ρ / Mg m ⁻³	2,368	1,344	1,628	1,538	1,664
μ / mm ⁻¹	2,17	1,80	1,28	2,06	2,19
<i>F</i> (000)	880	420	880	420	468
Tamanho / mm ³	0,19×0,16×0,15	0,22×0,08×0,03	0,42×0,30×0,07	0,41×0,13×0,03	0,40×0,13×0,07
Reflexões coletadas	18133	15007	53193	7903	27251
R ^a , wR ^b [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0,029, 0,075	0,0452, 0,1490	0,0316, 0,0820	0,0453, 0,1136	0,0764, 0,2070
R ^a , wR ^b (todos dados)	0,034, 0,076	0,0572, 0,1563	0,0365, 0,0855	0,0597, 0,1214	0,0857, 0,2163
S ^c	1,20	1,020	1,05	1,04	1,07
Máximo e mínimo residual / e Å ⁻³	0,95, -0,50	0,39, -0,27	0,62, -0,32	0,37, -0,29	1,81, -0,54

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$. ^c $S = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n_o - n_p)]^{1/2}$, onde $w \propto 1/\sigma$, n_o = número de observáveis e n_p = número de parâmetros refinados

Resultados e Discussão

Observa-se pela estrutura cristalina que o complexo **1** (Figura 3.1) é um sistema dimérico envolvendo dois ligantes ppba⁴⁻ coordenados a dois átomos de paládio(II) através dos átomos de nitrogênio da amida desprotonada e um átomo de oxigênio do grupo carboxilato, com esfera de coordenação do tipo N₂O₂ em posição *cis* e em uma geometria quadrática plana. Este complexo possui carga total -4 e seus contra-íons são quatro átomos de potássio(I). Verifica-se que no empacotamento cristalino deste material existem duas moléculas de água coordenadas aos átomos de potássio por unidade do complexo. Neste composto, os átomos de potássio têm número de coordenação sete, sendo todos os átomos oxigênio, tanto das moléculas de água, quanto os átomos de oxigênio das carbonilas dos grupos oxamato não envolvidos na coordenação ao átomo de paládio. A geometria de ambos os átomos de potássio(I) é antiprisma trigonal monoencapuzado distorcido (Figura 3.2).

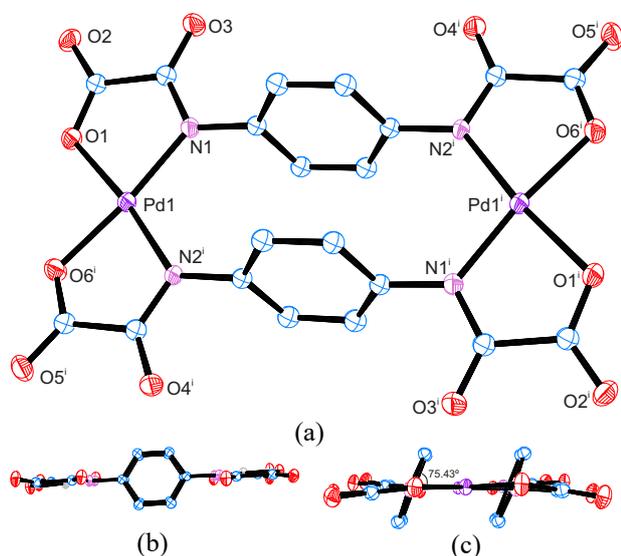


Figura 3.1 – (a) Estrutura do ânion complexo $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]^{2-}$ no composto **1** e (b) suas visualizações ao longo dos anéis aromáticos do ligante ppba e (c) ao longo dos átomos de paládio. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. $i=1-x, 1-y, 1-z$.

Na estrutura do ânion complexo, os anéis aromáticos substituídos nas posições 1 e 4 são perfeitamente paralelos e encontram-se a 3,28(19) Å de distância um do outro, envolvidos em fortes interações do tipo π - π *stacking*. Devido a esta curta distância não há possibilidade de ficarem no mesmo plano do grupo oxamato e manter a coordenação ao paládio de forma dimérica e em geometria *cis*, pois haveria impedimento estérico entre os mesmos. Entretanto, o sistema aromático destes anéis também estão conjugados com os átomos de nitrogênio da amida, ainda que de forma pouco eficiente quando comparado à conjugação com o grupo carbonila. Isto impede que os planos definidos pela amida e o anel aromático sejam ortogonais. Desta forma, o ângulo formado entre os anéis e os grupos oxamato – e consequentemente ao plano de

coordenação ao átomo de paládio – é de 75,43(9)°. A distância entre os metais e os átomos doadores do ligante estão dentro da distância comum de coordenação (em torno de 2,0 Å) e a geometria está um pouco distorcida de um quadrado perfeito, devido principalmente, aos ângulos formados entre os átomos ao redor do átomo de paládio, mostrado na

Tabela 3.2. A distância entre os átomos de paládio ao longo do ligante ppba é de 8,067(2) Å.

Tabela 3.2 – Distâncias e ângulos de coordenação ao redor do átomo de paládio em **1**.

Distâncias Pd–L/ Å		Ângulo L–Pd–L / °	
Pd1–N2 ⁱ	2,010 (3)	N2 ⁱ –Pd1–N1	105,70 (11)
Pd1–O1	2,014 (2)	O1–Pd1–N1	81,63 (11)
Pd1–N1	2,017 (3)	N2 ⁱ –Pd1–O4 ⁱ	81,36 (11)
Pd1–O4 ⁱ	2,040 (2)	O1–Pd1–O4 ⁱ	91,32 (10)

Código de simetria: $i=1-x, 1-y, 1-z$.

As moléculas de água na estrutura agem de forma a conectar os átomos de potássio, atuando como em ponte entre dois íons K⁺. Também atuam mantendo a estrutura tridimensional por ligações de hidrogênio. Seus hidrogênios interagem fortemente com os oxigênios do grupo oxamato não coordenados em ponte aos átomos de potássio.

A coordenação das carbonilas aos átomos de potássio(I) gera um polímero de coordenação tridimensional. É possível perceber, visualizando a estrutura ao longo do eixo cristalográfico *b* (Figura 3.3), que os complexos de paládio(II) estão alinhados ao longo da direção $[\bar{1}01]$, intercalados por camadas de átomos de potássio na direção $[101]$. Nesta estrutura tridimensional, a menor distância entre os ânions complexos é de 11,137(4) Å.

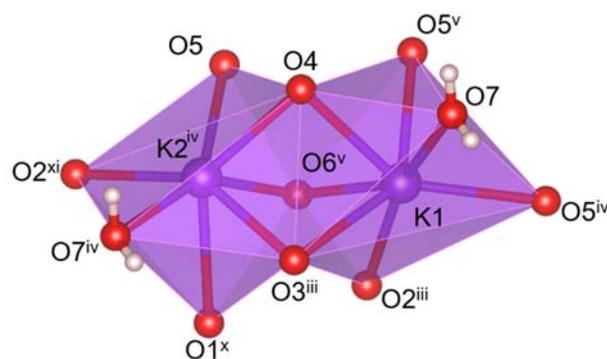


Figura 3.2 – Poliedros de coordenação de K1 e K2 em **1**. Átomos em vermelho são átomos de oxigênio. Códigos de simetria: $iii=3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; $iv=x, -1+y, z$; $x=1+x, 1+y, 1+z$; $xi=3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$.

Dentre as principais bandas na região do infravermelho, que está em de acordo com a estrutura de **1** (ver Anexo 1, Figura A1.2), pode-se nota-se a ausência da banda em torno de 3200 cm⁻¹, referente a ligação N–H do pró-ligante ou seus derivados [3249 cm⁻¹ para Et₂H₂ppba, 3311 cm⁻¹ para H₄ppba ou 3354 cm⁻¹ para K₂H₂ppba, ver Figura A1.1 no Anexo 1], mostrando que a amida foi desprotonada e

corroborar com a estrutura cristalina deste material evidenciando a coordenação do átomo de nitrogênio ao íon Pd^{II}. Além disso, nota-se que as finas bandas de carbonila no éster Et₂H₂ppba foram alteradas de 1733 e 1683 cm⁻¹ para uma única banda mais larga centrada em 1637 cm⁻¹, que indicam a coordenação do grupo oxamato a um átomo pesado, no caso o paládio, tanto à amida quando ao carboxilato do grupo oxamato.

A análise térmica para **1** (ver Anexo 1, Figura A1.4a) mostra que inicialmente, entre 25 e 180 °C, através de dois processos endotérmicos, há a perda combinada de 4,51% da massa inicial do complexo. Estas perdas foram associadas à duas moléculas de água de cristalização (calculado = 3,99 %). De 180 a 750 °C são observadas diversas perdas de massa, também envolvendo processos endotérmicos, que se referem a termodecomposição da parte orgânica do complexo. Em 750 °C não se observa um platô, indicando que a decomposição do complexo ainda é incompleta, com resíduo igual a 54,20% da massa inicial do composto.

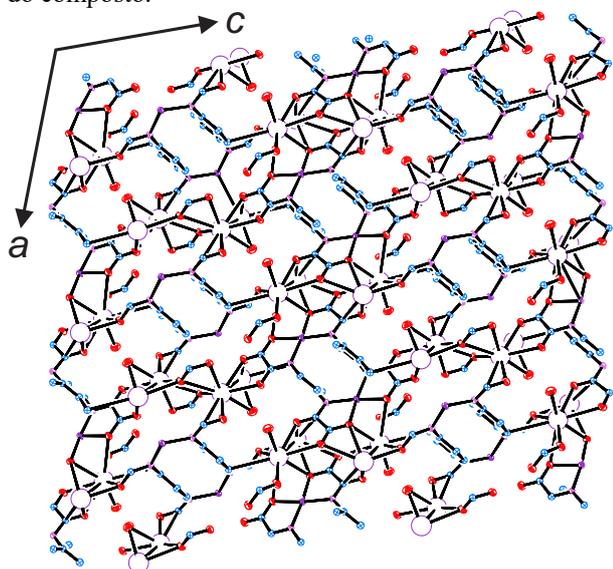


Figura 3.3 – Empacotamento do composto **1**, visto ao longo do eixo cristalográfico *b*. Átomos de potássio foram representados como esferas para melhor compreensão.

Composto **2** é um polímero de coordenação unidimensional homometálico, como mostrado na Figura 3.4a. Ele foi obtido através da decomposição do ânion complexo presente no composto **1**, que perdeu seus átomos de paládio e teve seus átomos de nitrogênio protonados. Esta liberação ocorre seguida de protonação parcial do ligante gerando o ânion H₂ppba²⁻, que livre se coordenou ao cátion [Cu(bpca)(H₂O)₂]⁺ presente no meio, deslocando as moléculas de água coordenadas deste centro metálico. Neste composto, o átomo de cobre(II) está em geometria octaédrica distorcida e coordenado a três átomos de nitrogênio do ligante bpca⁻ e três átomos de oxigênio dos ligantes H₂ppba²⁻, ocupando as posições meridionais do octaedro. Os átomos de oxigênio provêm de dois ligantes H₂ppba²⁻ distintos (Figura 3.4b). Cada ponte oxamato do ligante H₂ppba²⁻ se coordena a dois átomos de cobre(II) e de duas formas distintas. Primeiramente de forma bidentada, em que um par de carbonilas do grupo oxamato se coordena a um átomo de cobre. Na segunda forma de coordenação o átomo de oxigênio do grupo carboxilato

previamente coordenado faz também uma ponte com o átomo metálico vizinho. Esta interação ocorre de forma dupla, gerando um ciclo Cu^IO₂ⁱⁱCu^IO₂ (Figura 3.4b, *ii* = 2-*x*, -*y*, 1-*z*).

Nesta estrutura há ainda moléculas de solvente de cristalização. Estes solventes se encontram em uma desordem entre dimetilsulfóxido e dimetilformamida ocupando os espaços vazios na proporção 0,66 para 1,33. O empacotamento dos polímeros de coordenação é feito basicamente por ligações de hidrogênio entre o hidrogênio ligado ao nitrogênio do grupo oxamato e os diferentes átomos de oxigênio da cadeia vizinha (Figura 3.5). Também observa-se uma grande direcionalidade na interação entre um par de hidrogênios do tipo C-H do anel aromático com o ligante bpca. Esta ligação de hidrogênio é mais fraca que aquela envolvendo o grupo amida (interação do tipo N-H...O), mas importante para permitir a maior proximidade entre as cadeias vizinhas.

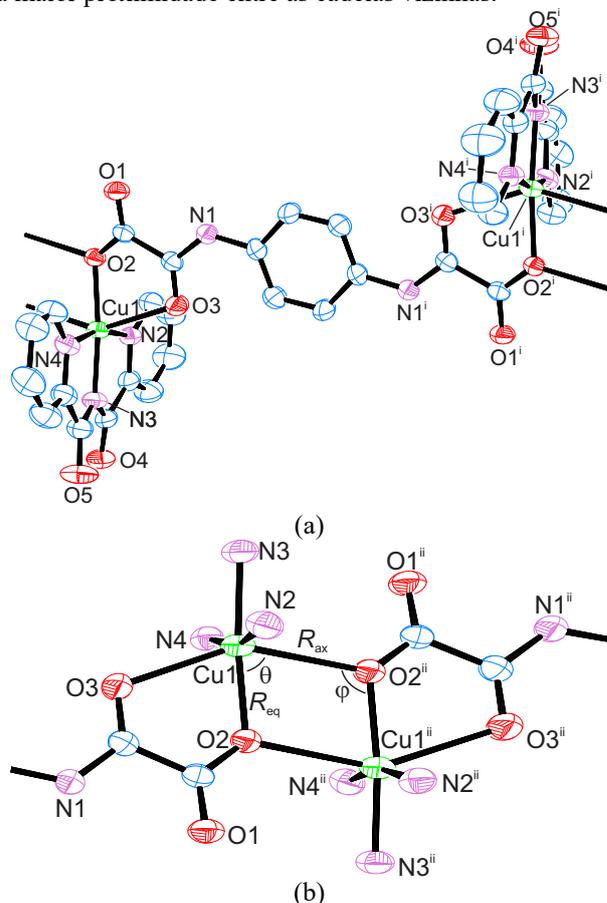
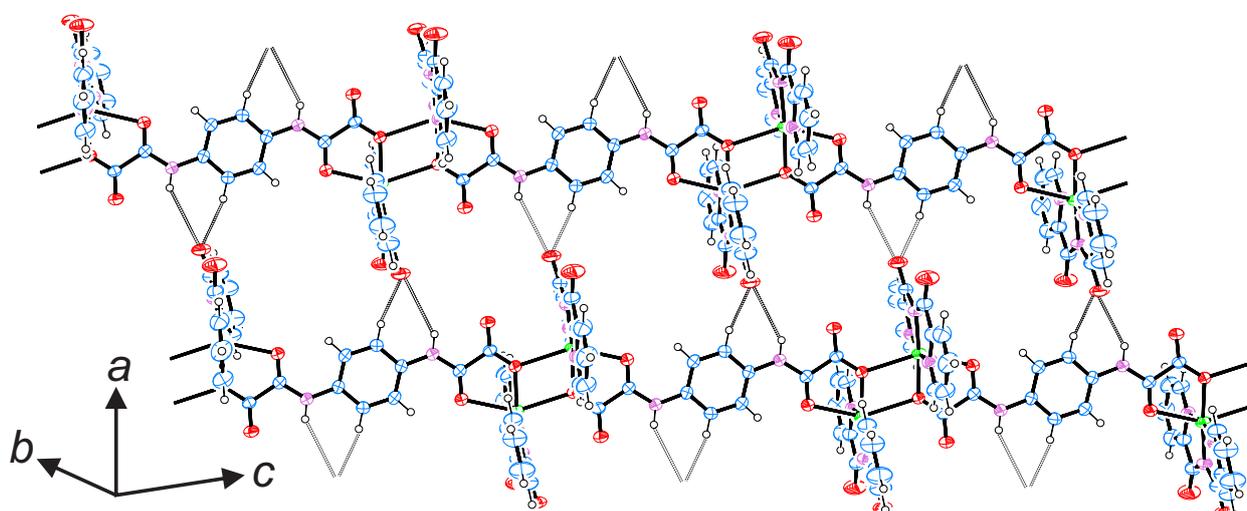


Figura 3.4 – (a) Unidade mínima do polímero de coordenação **2** e (b) geometria do ciclo formado entre os átomos de cobre e o grupo carboxilato em ponte. $R_{ax} = 2,538(3)$ Å e $R_{eq} = 1,964(3)$ Å, $\theta = 72,39(10)^\circ$ e $\varphi = 107,61(10)^\circ$. *i* = -*x*+2, -*y*+1, -*z*; *ii* = 2-*x*, -*y*, 1-*z*.

No espectro na região do infravermelho de **2** (Anexo 1, Figura A1.3) observa-se uma banda fina e intensa em 3273 cm⁻¹, evidenciando que neste complexo a amida está protonada e logo o ligante oxâmico não se coordena pelo átomo de nitrogênio. Em 1716 cm⁻¹ observa-se uma banda fina característica de carbonila livre do ligante bpca. Também observa-se uma banda razoavelmente larga centrada em 1663 cm⁻¹, que indica que ambas as carbonilas do ligante H₂ppba²⁻ estão coordenadas.

Tabela 3.3 – Distâncias e ângulos de coordenação ao átomo de cobre(II) em **2** e **3**

2			3				
Distâncias Cu–L/ Å	Ângulo L–Cu–L / °		Distâncias Cu–L/ Å	Ângulo L–Cu–L / °			
Cu1–N2	2,023 (2)	N2–Cu1–O2 ⁱ	97,26 (7)	Cu1–N2	2,001 (2)	N2–Cu1–O6	94,98 (7)
Cu1–N3	1,939 (2)	N2–Cu1–O3	90,68 (8)	Cu1–N3	1,9320 (18)	N3–Cu1–N2	82,58 (9)
Cu1–N4	2,007 (2)	N3–Cu1–N2	81,71 (9)	Cu1–N4	1,9991 (19)	N3–Cu1–N4	82,03 (8)
Cu1–O2	1,9813 (16)	N3–Cu1–N4	82,17 (9)	Cu1–O1	1,9355 (15)	N3–Cu1–O1	162,77 (7)
Cu1–O2 ⁱ	2,5421 (16)	N3–Cu1–O2	174,66 (8)	Cu1–O6	2,3519 (19)	N3–Cu1–O6	101,20 (7)
		N3–Cu1–O2 ⁱ	102,77 (7)			N4–Cu1–N2	163,82 (8)
		N3–Cu1–O3	110,07 (8)			N4–Cu1–O6	92,90 (7)
		N4–Cu1–N2	163,39 (9)			O1–Cu1–N2	99,51 (8)
		N4–Cu1–O2 ⁱ	90,19 (7)			O1–Cu1–N4	93,74 (7)
		N4–Cu1–O3	91,09 (8)			O1–Cu1–O6	95,67 (7)
		O2–Cu1–N2	96,40 (8)				
		O2–Cu1–N4	100,01 (8)				
		O2–Cu1–O2 ⁱ	72,44 (7)				
		O2–Cu1–O3	74,87 (6)				
		O3–Cu1–O2 ⁱ	147,00 (6)				

Código de simetria: $i = -x+2, -y+1, -z$ **Figura 3.5** – Empacotamento do polímero **2**, mostrando as ligações de hidrogênio do tipo N–H...O e C–H...O entre cadeias poliméricas vizinhas (linhas pontilhadas)

A curva TG (Figura A1.4b, no Anexo 1) revela que entre a temperatura ambiente e 190 °C há uma perda de 15,85% da massa inicial do complexo através de um processo endotérmico, que pode estar relacionado a evaporação de 1,33 moléculas de dimetilformamida e 0,66 moléculas de dimetilsulfóxido (calculado = 15,30%). Entre 190 e 600 °C ocorre a perda de mais 69,96% da massa do complexo através de três eventos endotérmicos, gerando um resíduo de massa igual a 14,74% da massa inicial analisada, que pode ser óxido de cobre(I), o que equivale a 14,60% da massa do complexo

O composto **3** é um sistema dinuclear também homometálico e neutro. Este sistema não se estende infinitamente em nenhuma direção através de ligações covalentes. Ele é formado por dois cátions [Cu(bpca)]⁺ conectados através do ligante H₂ppba²⁻, obtido da decomposição do ânion [Pd₂(ppba)₂]⁴⁻, assim como **2**. Os átomos de cobre(II) estão coordenados em geometria de pirâmide de base quadrada ($\tau = 0,014$; O1–Cu1–N3 = 162,77° e N2–Cu1–N4 = 163,62°; este parâmetro quanto mais próximo de zero mais próximo da geometria pirâmide

de base quadrada e de bipirâmide trigonal se próximo de um, ver Anexo 1.2)²⁷ com esfera de coordenação do tipo N₃O₂, sendo três átomos de nitrogênio do ligante bpca, um átomo de oxigênio do ligante H₂ppba²⁻ e um átomo de oxigênio de uma molécula de água em posição apical (Tabela 3.3). Neste complexo, a distância dos átomos de cobre é de 14,452(4) Å. A representação da estrutura, obtida por experimentos de difração de raios X por monocristal é mostrada na Figura 3.6.

Raramente as pontes do tipo oxamato se coordenam na forma monodentada. O efeito quelato geralmente predomina, uma vez que na maioria das condições empregadas (como pH e solventes coordenantes utilizados) o ligante tem os dois oxigênios com simetria favorável à coordenação na forma bidentada. O que pode explicar a forma de coordenação de **3** é o processo de aproximação dos íons [Cu(bpca)(H₂O)₂]⁺ ao ânion complexo [Pd₂(ppba)₂]⁴⁻. Relatos da literatura mostram que a coordenação às carbonilas de complexos contendo o íon ppba⁴⁻ distorce muito a esfera de coordenação do átomo central, além de haver grande impedimento estérico

quando os grupos volumosos se aproximam.²⁸ Portanto, acredita-se que estes cátions se coordenam primeiramente ao oxigênio mais externo da estrutura, evitando o impedimento estérico. Após a coordenação, a distorção na esfera de coordenação do átomo de paládio e a maior afinidade do cobre aos átomos de oxigênio do ligante faz com que o íon paládio(II), que é um ácido macio, seja liberado. Assim, protege-se contra a coordenação de forma bidentada. Esta justificativa não cabe na formação da estrutura de **2**, pois há moléculas de dimetilsulfóxido no ambiente, que podem interagir com o paládio através do átomo de enxofre. Portanto, é possível imaginar um mecanismo diferente neste caso em que o paládio é lentamente capturado pelo solvente e parte das moléculas que encontram o complexo catiônico já está na forma de H_2ppba^{2-} . Neste composto, a ponte carboxilato provavelmente se forma pela proximidade dos complexos no momento de se empacotarem e formar o estado sólido. Uma justificativa plausível é que um empacotamento mais denso é formado, pois há fortes ligações de hidrogênio nesta estrutura envolvendo os complexos, e não há moléculas de água na estrutura nem de dmsu interagindo com o composto, que poderiam interferir na aproximação dos complexos.

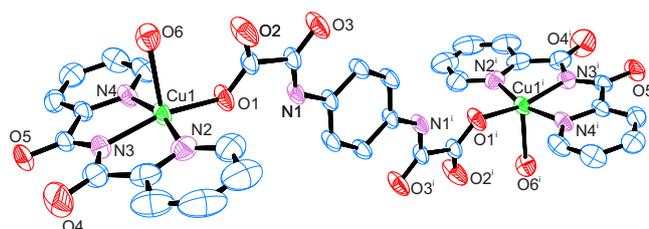


Figura 3.6 – Representação da estrutura do composto **3**. Átomos de hidrogênio e moléculas de cristalização omitidas para melhor visualização. $i = 3-x, -y, 1-z$.

O composto **3** se empacota tanto através de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água coordenadas e os diversos átomos de oxigênio das estruturas vizinhas, quanto por interações do tipo $\pi-\pi$ *stacking* entre os anéis aromáticos dos ligantes $bpcapca^-$ (Figura 3.7). A rede de ligações de hidrogênio (Figura 3.7a) é importante para o empacotamento do complexo, mas ela é muito complexa e não se observa um padrão claro como nas interações do tipo $\pi-\pi$ *stacking* (Figura 3.7b). Nesta última, observa-se que o material forma um sistema unidimensional supramolecular. Neste polímero de coordenação supramolecular, a menor distância entre os átomos de cobre entre duas unidades distintas é de 4,186(5) Å.

Afim de propor uma rota para obtenção dos compostos **2** e **3** de maneira mais direta (e assim não envolvendo o processo de decomposição, perda de paládio, menor tempo de reação e elevado rendimento) foi tentada a síntese através do ligante H_2ppba^{2-} (na forma de H_4ppba ou K_2H_2ppba) e do íon $[Cu(bpcapca)(H_2O)_2]^+$ em meio que mimetizava as condições da obtenção inicial de **2** e **3**. Em

ambos os casos foram obtidos sistemas dinucleares neutros envolvendo dois íons $[Cu(bpcapca)(H_2O)_2]^+$ conectados através do ligante H_2ppba^{2-} coordenados de forma μ -bisbidentada.

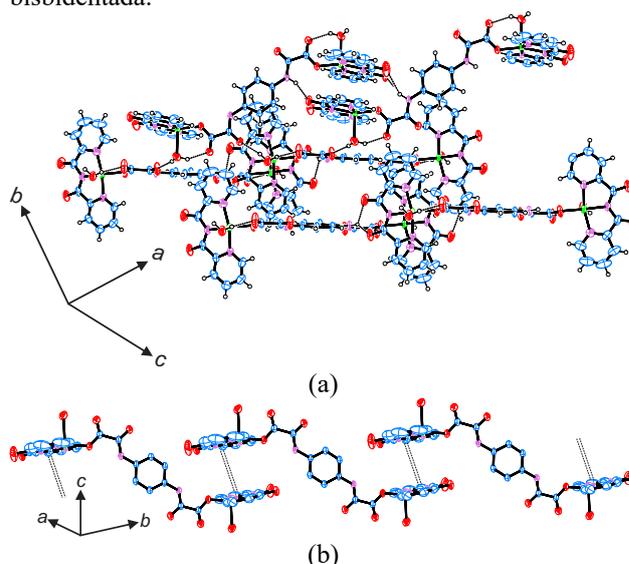


Figura 3.7 – (a) Empacotamento cristalino de **3**, evidenciando a complexa rede de ligações de hidrogênio entre o hidrogênio da amida e o oxigênio das carbonilas do ligante $bpcapca$. (b) Polímero supramolecular no composto **3** formado por interações $\pi-\pi$ *stacking* entre os anéis aromáticos dos ligantes $bpcapca$.

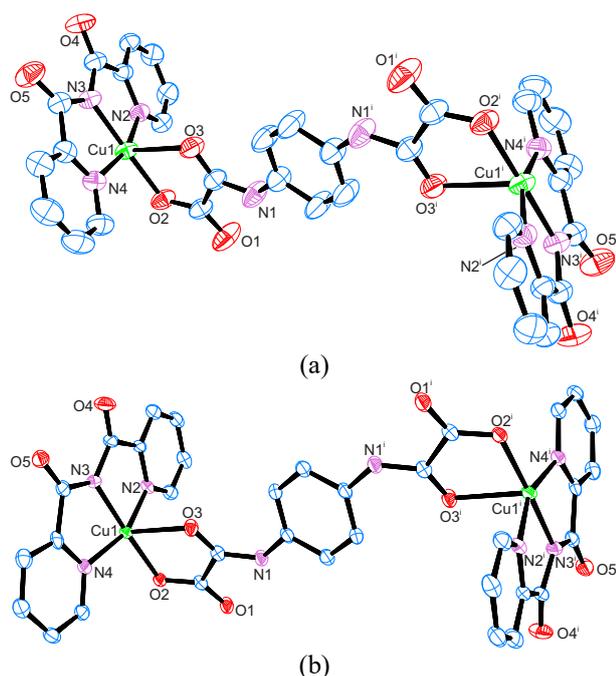
Nos dois produtos obtidos o átomo de cobre está em geometria pirâmide de base quadrada (em **4**, $\tau = 0,252$ e para **5**, $\tau = 0,280$; O1–Cu1–N3 e N2–Cu1–N4 iguais a 178,15 e 163,03° para **4** e 177,45 e 160,67° para **5**, respectivamente;

Tabela 3.4). Porém, em cada um, as moléculas de cristalização e o empacotamento dos complexos muda drasticamente. O composto **4** contém uma molécula de dimetilsulfóxido desordenada nas cavidades deixadas pelo empacotamento do complexo. Já o composto **5** possui um total de seis moléculas de água. As distâncias entre os átomos de cobre ao longo do ligante é de 12,8452(13) Å em **4** e 12,394(4) Å em **5**.

No empacotamento de **4** são observadas apenas interações fracas do tipo C–H...O entre as carbonilas do grupo $[Cu(bpcapca)]^+$ e os anéis aromáticos dos grupos vizinhos. Não existem ligações de hidrogênio relevantes, mesmo havendo grupos do tipo N–H capazes de tal interação. A molécula de solvente age apenas ocupando espaço livre deixado pelo empacotamento do complexo. Portanto, a molécula de dimetilsulfóxido se apresenta de forma desordenada na estrutura, possivelmente por não participar de nenhuma interação forte o suficiente para fixar sua posição no estado sólido. Neste composto, a menor distância dos átomos de cobre é de 5,2579(3) Å

Tabela 3.4 – Distâncias e ângulos de coordenação ao átomo de cobre(II) em **4** e **5**

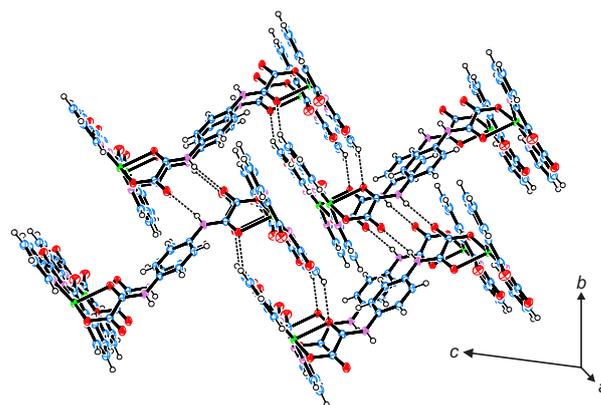
4		5	
Distâncias Cu–L/ Å	Ângulo L–Cu–L / °	Distâncias Cu–L/ Å	Ângulo L–Cu–L / °
Cu1–O1	2,394 (2)	N2–Cu1–O1	83,24 (10)
Cu1–O3	1,952 (2)	N3–Cu1–N4	82,45 (11)
Cu1–N2	2,010 (3)	N3–Cu1–N4	82,45 (11)
Cu1–N3	1,927 (3)	N3–Cu1–O3	178,20 (11)
Cu1–N4	1,989 (3)	N3–Cu1–O1	102,73 (10)
	N4–Cu1–N2	163,05 (12)	
	N4–Cu1–O1	107,78 (10)	
	O3–Cu1–N2	99,24 (11)	
	O3–Cu1–N4	95,80 (11)	
	O3–Cu1–O1	77,41 (9)	
		N2–Cu1–O3	91,30 (15)
		N3–Cu1–N2	82,13 (18)
		N3–Cu1–N4	81,58 (18)
		N3–Cu1–O2	177,72 (15)
		N3–Cu1–O3	98,57 (16)
		N4–Cu1–N2	160,36 (18)
		N4–Cu1–O3	101,90 (16)
		O2–Cu1–N2	96,65 (17)
		O2–Cu1–N4	99,98 (17)
		O2–Cu1–O3	79,51 (14)

**Figura 3.8** – Representação da estrutura dos compostos **4** (a) e **5** (b). Átomos de hidrogênio e moléculas de cristalização omitidas para melhor visualização. Devido à presença de um elemento de simetria do tipo inversão no centro dos anéis aromáticos do ligante H₂ppba, apenas parte dos átomos foi numerada. $i = 1-x, -y, 1-z$.

As estruturas **4** e **5** são de vital importância para se estudar a influência do ambiente químico na formação de **2** e **3**. A formação do sistema dinuclear com coordenação do tipo bisbidentada do ligante H₂ppba²⁻ mostra a importância tanto do paládio quanto do solvente no meio. No caso de **2**, observa-se que moléculas de dmf são essenciais na formação do polímero obtido, uma vez que o composto **4** foi sintetizado de maneira similar ao composto **2**, exceto pela ausência deste solvente e **4** não conseguiu alcançar a mesma estrutura de **2**. Já para **3**, a obtenção de **5** revela que o íon paládio(II) é importante e corrobora com a proposta feita anteriormente.

O espectro na região do infravermelho para **4** e **5** são muito similares ao apresentado para o composto **2** (Figura

A1.3, no Anexo 1). Estiramentos dos grupos carbonila do ligante bpc^{a-} e H₂ppba²⁻ estão presentes em 1716, 1676 e 1645 cm⁻¹ em ambos os compostos. A diferença entre os espectros destes compostos se baseia nos solventes de cristalização. Para **4**, uma banda de estiramento O–H é observada em 3438 cm⁻¹ e para **5** uma banda está presente em 1088 cm⁻¹, provavelmente referente a estiramento S=O de moléculas de dimetilsulfóxido livres, isto é, não coordenadas.

**Figura 3.9** – Empacotamento de **5** evidenciando as ligações de hidrogênio.

Para o composto **4** (Figura A1.4c, no Anexo 1), a análise térmica mostra várias perdas de massa, sendo que entre 25 e 235 °C há perda combinada de 7,89% da massa do complexo através de três eventos endotérmicos. Esta pode ser associada a evaporação de uma molécula de dimetilsulfóxido do complexo (valor calculado igual a 8,51%). O composto resultante é termicamente estável até 250 °C, quando ocorrem as demais perdas até 700 °C através de processos endotérmicos, que estão associados à termodecomposição da parte orgânica. No final da análise chega-se a um resíduo de massa igual a 18,94% da massa inicial do composto, mas não se nota um platô, indicando que a temperatura não foi suficiente para decompor completamente o composto nesta atmosfera.

Tabela 3.5 – Ligações de hidrogênio em **3**

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O6-H6B \cdots O2	0,90 (2)	1,91 (2)	2,709 (3)	148 (2)
O6-H6A \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0,87 (2)	1,94 (2)	2,793 (2)	167 (3)
N1-H1 \cdots O5 ^{iv}	0,86	2,17	2,916 (3)	145

Elementos de simetria: iii = $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; iv = $-x+2, -y, -z$.

Tabela 3.6 – Ligações de hidrogênio em **5**

$D-H\cdots A$	$D-H / \text{Å}$	$H\cdots A / \text{Å}$	$D\cdots A / \text{Å}$	$D-H\cdots A / ^\circ$
N1-H1 \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0,86	2,29	2,926 (6)	131
C16-H16 \cdots O4 ^v	0,93	2,59	3,088 (7)	114
C17-H17 \cdots O4 ^v	0,93	2,35	2,984 (7)	125
C14-H14 \cdots O3 ^{iv}	0,93	2,39	3,158 (7)	140

Elementos de simetria: iii = $2-x, 1-y, -z$, iv = $2-x, 2-y, 1-z$, v = $1+x, y, z$,

A análise térmica do composto **5** (Figura A1.4d, no Anexo 1) mostra uma perda inicial entre 25 e 100 °C de 10,53% da massa do complexo, através de um evento endotérmico. Esta perda pode ser associada a evaporação das seis moléculas de água do complexo (valor calculado igual a 11,56%). O composto resultante é termicamente estável até 285 °C, quando ocorrem novas perdas até 700 °C por processos endotérmicos e exotérmicos, associados à termodecomposição da parte orgânica. Até o final da análise também não se nota um platô, indicando que, sob esta atmosfera, a temperatura não foi suficiente para decompor completamente o composto (resíduo final igual a 25,85% da massa inicial).

Estudos magnéticos

Os compostos **2**, **4** e **5** foram submetidos aos experimentos de magnetização em função da temperatura (expresso na forma da dependência de $\chi_M T$ com a temperatura; Figura 3.10) e em função do campo aplicado (Figura 3.11). Além disto, os valores de diamagnetismo estimados por tabelas de Pascal²⁹ foram, respectivamente, iguais a $-597, -545$ e $-506 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

O composto **2**, à temperatura ambiente apresenta um valor de $0,795 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Tal valor se mantém praticamente constante até cerca de 30 K quando este valor aumenta até atingir $0,863 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2,0 K. Isto mostra que neste material predomina um acoplamento ferromagnético. **4** e **5** apresentam comportamento magnético semelhante. A 300 K observa-se um valor de $\chi_M T$ igual a $0,824$ e $0,761 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para **4** e **5**, respectivamente. Estes valores se mantêm constantes até cerca de 30 K, quando é observado um decréscimo na suscetibilidade até atingir um mínimo de $0,720$ (para **4**) e $0,667 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (para **5**) a 2,0 K. Nestes materiais o tipo de acoplamento que predomina é antiferromagnético.

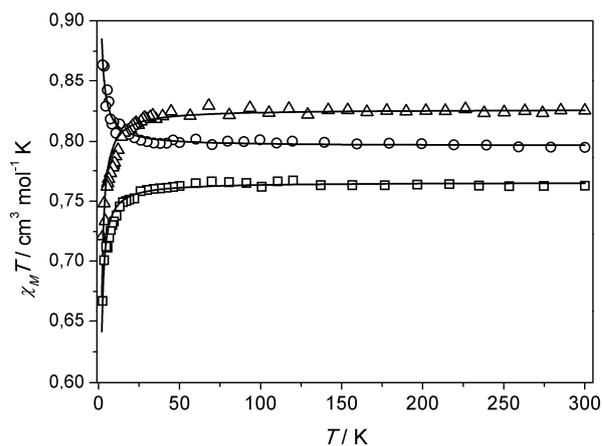


Figura 3.10 – Curvas do produto $\chi_M T$ em função da temperatura para os compostos **2** (○), **4** (□) e **5** (△). $H = 1000 \text{ Oe}$.

A análise de $\chi_M T$ a temperatura ambiente corrobora com as estruturas cristalinas dos compostos contendo dois átomos de cobre(II) por molécula, ou em cada monômero da cadeia metalorgânica. Utilizando a equação de *Spin-Only* para estes tipos de íons é esperado um valor em torno de $0,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($g = 2,0$ e $S = 1/2$). Entretanto, é comum que o valor de g de Cu^{II} varie levemente dependendo do campo dos ligantes. Os valores já descritos na literatura variam entre 1,98 e 2,20.^{10-13,20,28} Neste intervalo, os valores de suscetibilidade podem variar entre $0,735$ e $0,908 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, condizente com os valores encontrados.

A curva de magnetização em função da temperatura é similar para os três compostos, como mostrado na Figura 3.11. A magnetização cresce constantemente com o campo aplicado até atingir um valor máximo de $2,09$ (**2**), $1,92$ (**5**) e $1,86 \text{ N}\beta$ (**4**). Entretanto, não se observa a saturação da magnetização uma vez que não há um platô na faixa de campo analisada, mas observa-se uma tendência de saturação em um valor levemente maior do que os apresentados. Estes valores também concordam com a presença de dois átomos de cobre por molécula ou monômero (aproximadamente $1,0 \text{ N}\beta$ por íon Cu^{II}).

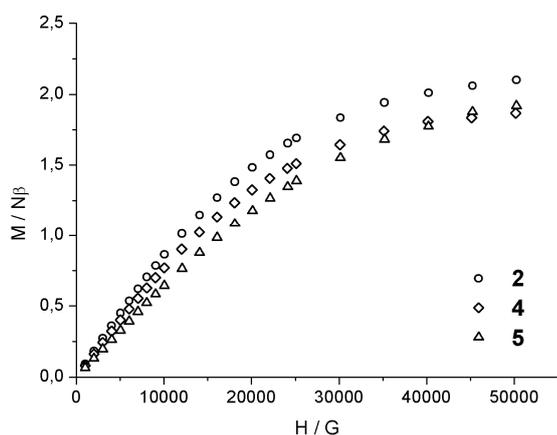


Figura 3.11 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado, a 2,0 K, para os compostos **2** (○), **4** (□) e **5** (△).

Para estimar o valor da constante de acoplamento (J) entre os átomos de cobre(II) nestes materiais, a curva de $\chi_M T$ foi ajustada utilizando a Expressão desenvolvida por Bleaney e Bowers³⁰ (Eq. 3.2) que descreve bem a interação entre dois átomos de cobre(II) utilizando o Hamiltoniano para dois spins interagindo isoladamente¹⁴ (Eq. 3.1).

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$\chi_M T = \frac{2 N g^2 \beta^2}{3k} \left[3 + e^{-\frac{J}{kT}} \right]^{-1} \quad \text{Eq. 3.2}$$

com N , g , β e k representando a constante de Avogadro, o fator giromagnético, Magnéton de Bohr e constante de Boltzman. S_1 e S_2 são as funções de onda de spin dos átomos interagentes.

Utilizando esta o comportamento magnético de todos os compostos pode ser descrito satisfatoriamente, conseguindo valores de g e J iguais a 2,18 e +0,70 cm^{-1} (**2**), 2,06 e -0,90 cm^{-1} (**4**) e 2,02 e -0,79 cm^{-1} (**5**), com qualidade de ajustes iguais a 43×10^{-6} para **2**, $5,4 \times 10^{-6}$ para **4** e 71×10^{-6} para **6** (calculado como $\{\sum[(\chi_M T)_{\text{calcd}} - (\chi_M T)_{\text{obs}}]^2\} / \sum[(\chi_M T)_{\text{obs}}]^2$). O valor positivo de J para **2** confirma a existência do acoplamento ferromagnético, assim como os valores negativos para **4** e **5** confirmam a predominância de acoplamento antiferromagnético nestes compostos. Os valores ajustados de g também levam a uma melhor compreensão dos valores de $\chi_M T$ destes compostos a 300 K (pela equação de *Spin-Only* $\chi_M T = 0,89; 0,80$ e $0,76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para **2**, **4** e **5**, respectivamente).

O composto **2** apresenta acoplamento ferromagnético entre os átomos de cobre, pois a superposição dos orbitais magnéticos dos íons de cobre(II) – o orbital dx^2-y^2 , quando em geometria octaédrica – e os orbitais p do átomo de oxigênio em ponte é pouco eficiente. Esta situação é mostrada na Figura 3.12. Assim sendo, o termo de hipetroca se sobressai, levando ao acoplamento ferromagnético.

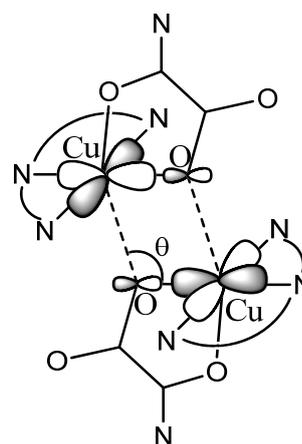


Figura 3.12 – Proposta de interação entre os orbitais magnéticos entre os orbitais dx^2-y^2 do átomo de cobre(II) e σ^* do átomo de oxigênio em uma ponte dupla μ -carboxilato com enfoque no ângulo importante para descrever as interações magnéticas.

A eficiência da sobreposição orbitalar em situação de interação do tipo fora do plano ou *out-of-plane* depende do ângulo θ e da distância de ligação axial (R_{ax}) entre o oxigênio em ponte e o átomo de cobre. Em **2**, o ângulo θ é de $107,81^\circ$ e R_{ax} é igual a $2,538(2) \text{ \AA}$, que leva a uma contribuição orbitalar pequena o suficiente para que a interação seja ferromagnética, mas grande o suficiente para que os termos de hipetroca e de sobreposição sejam próximos conseguindo um valor de J pequeno. Outros fatores que levam a um baixo valor de J é a fraca interação entre átomos de cobre, por possuir apenas um elétron desemparelhado, e anisotropia magnética desprezível. Isto torna os íons cobre(II) um ímã fraco, e portanto a interação fraca entre eles a uma distância considerável ($3,6636(11) \text{ \AA}$) gera uma interação fraca entre os mesmos.

Nos compostos **4** e **5**, a distância intermetálica é sempre muito grande. Dentro de uma mesma molécula de complexo há um ligante $\text{H}_2\text{ppba}^{2-}$ separando os íons cobre(II) com uma distância entre os mesmos muito grande [$12,8452(13) \text{ \AA}$ em **4** e $12,394(4) \text{ \AA}$ em **5**]. Mesmo dentro os íons metálicos mais próximos no empacotamento cristalino a distância é considerável para que a interação seja praticamente nula [$5,2579(3) \text{ \AA}$ em **4** e $6,242(3) \text{ \AA}$ em **5**]. Assim, nestes materiais os centros portadores de spin estão praticamente isolados magneticamente e as fracas interações ocorrem pelo ordenamento dos spins decorrente da diminuição da entropia causada pela diminuição da temperatura. Apesar de não haver sobreposição orbitalar entre os íons, afim de minimizar a energia total do sistema ocorre a orientação dos spins de forma antiparalela.

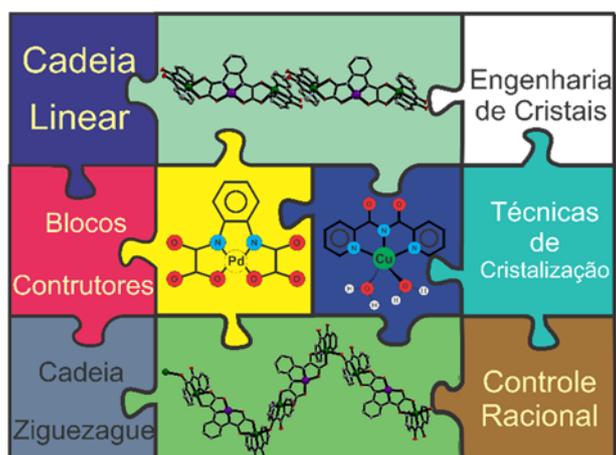
Conclusões

Neste capítulo foram mostradas as sínteses e estruturas cristalinas de cinco complexos de metais de transição homo-polimetálicos inéditos, sendo um deles de Pd^{II} e os demais de Cu^{II} , todos contendo derivados do ânion oxâmico ppba^{4-} . O estudo das rotas de síntese e das estruturas cristalinas destes complexos foi necessário para propor um mecanismo de decomposição do complexo $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]^{4-}$ na presença do complexo catiônico $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$, que revelou grande importância dos solventes

e do paládio(II) no processo. Dentre os complexos de cobre(II), um é um polímero de coordenação unidimensional e os demais são sistemas discretos, todos tem como unidade mínima duas unidades $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ conectadas pelo ligante oxâmico na forma de $\text{H}_2\text{ppba}^{2-}$. Três deles foram estudados magneticamente, e uma relação estrutura cristalina-propriedade magnética foi observada, sendo **2** um sistema ferromagnético devido a polimerização das unidades $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2(\text{H}_2\text{ppba})]$ através das interações *out-of-plane* do tipo Cu_2O_2 , enquanto **4** e **5** (e provavelmente **3**) por possuírem estas unidades isoladas apresentam propriedades de materiais antiferromagnéticos com constante de acoplamento muito pequena devido ao isolamento magnético dos íons de cobre(II) proveniente da estrutura cristalina que apresetam.

Referências

- Chayen, N. E.; Helliwell, J. R.; Snell, E. H. *Macromolecular Crystallization and Crystal Perfection*; Oxford University Press: Oxford, 2010.
- Clegg, W.; Blake, A. J.; Cole, J. M.; Evans, J. S. O.; Main, P.; Parson, S.; Watkin, D. J. *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*; Oxford University Press, Oxford, 2009.
- Tiekink, E. R. T.; Vittal, J. J. *Frontiers in Crystal Engineering*; John Wiley & Sons, Ltd: England, 2006.
- Robson, R.; Abrahams, B. E.; Batten, S. R.; Gable, R. W.; Hoskins, B. F.; Lieu, J. *Supramolecular Architecture*; ACS Publications: Washington, DC, 1992.
- Leong, W. L.; Vittal, J. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 688–764.
- Cheng, P. -C.; Yeh, C.-W.; Hsu, W.; Chen, T.-R.; Wang, H.-W.; Chen, J.-D.; Wang, J.-C. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 943–953.
- J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH: Weinheim, 1995.
- Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; Wiley and Sons: New York, 2000.
- Desiraju, G. R. *Crystal Engineering, the Design of Organic Solids*; Elsevier: Amsterdam, 1989.
- do Pim, W. D. ; de Faria, E. N.; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Nunes, W. C. ; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 10939-10942.
- Simoës, T. R. G.; Mambrini, R. V.; Reis, D. O.; Marinho, M. V.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Ferrando-Soria, J.; Deniz, M.; Ruiz-Perez, C.; Cangussu, D.; Stumpf, H. O.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 5778-579.
- Simoës, T. R. G.; do Pim, W. D.; Silva, I. F.; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Pereira, C. L. M.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O. *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 10165-10170.
- do Pim, W. D.; Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; de Faria, E. N.; Teixeira, I. F.; Stumpf, H. O.; Lago, R. M.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Figueiredo-Junior, J. C. D.; Nunes, W. C.; de Souza, P. P.; Pedroso, E. F.; Castellano, M.; Cano, J.; Julve, M. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 10778-10780.
- Kahn, O. *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.
- Dul, M.-C.; Pardo, E.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Ferrando-Soria, J.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C. *Coord. Chem. Rev.*, 2010, *254*, 2281–2296
- Nowicka, B.; Korzeniak, T.; Stefańczyk, O.; Pinkowicz D.; Choraży, S.; Podgajny, R.; Sieklucka, B. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 1946-1971.
- Janiak, C. *Dalton Trans.*, **2003**, 2781–2804.
- Morita, T.; Assumpção, R. M. V. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*. Ed. Edgar Blücher: São Paulo, 1968.
- Pardo, E., Faus, J., Julve, M., Lloret, F., Munoz, M. C., Cano, J., Ottenwaelder, X., Journaux, Y., Carrasco, R., Blay, G., Fernandez, I. & RuizGarcia, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10770–10771.
- Castro, I.; Faus, J.; Julve, M.; Amigó, J. M.; Sletten, J.; Debaerdemaeker, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 891–897.
- Xcalibur CCD system, Agilent Technologies: *CrysAlisPro Software system*, version 1.171.35.15, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, **2011**.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.
- Palatinusz, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Cryst.*, **2007**, *40*, 786-790.
- Johnson, C. K. *Crystallographic Computing*, Ahmed, F. R., Ed.; S. R. Hall & C. P. Huber. Copenhagen: Munksgaard. **1970**, 207.
- Spek, A. L. *Acta Cryst.*, **2009**, *D65*, 148-155.
- Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.*, **2006**, *39*, 453-457.
- Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349-1356.
- (a) Pardo, E.; Carrasco, R.; Ruiz-García, R.; Julve, M.; Lloret, F.; Muñoz, M. C.; Journaux, Y.; Ruiz, Eliseo; Cano, J. *Inorganic Chemistry.* **2007**, *46*, 4504-4514. (b) Pardo, E.; Cangussu, D.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Pasán, J.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F. *Inorganic Chemistry.* **2009**, *48*, 4661-4673. (c) Ferrando-Soria, J.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Journaux, Y.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Pardo, E. *Inorganic Chemistry.* **2011**, *50*, 8694-8696.
- Bain, G. A.; Berry, John; F. *J. Chem. Educ.*, **2008**, *85*, 532-536.
- Bleaney, B., Bowers, K. D. *Proc. Roy. Soc. A*, **1952**, *214*, 451.



Capítulo 4 - Controle da dimensionalidade através da temperatura de cristalização de unidades do tipo $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]^*$

* Este trabalho é parte integrante do artigo *Crystal Growth & Design*, **2015**, *15*, 1325-1335.

Introdução

A temperatura é um fator que interfere tanto em processos físicos quanto químicos¹. Em especial, durante os processos de cristalização a energia potencial de agregação das moléculas depende intrinsecamente dela.² Geralmente, em altas temperaturas, é energeticamente mais favorável a solvatação do que a nucleação e os precursores do pressuposto sólido efetivamente não se unem. Entretanto, como a distribuição de energia nas moléculas/partículas segue uma distribuição de Boltzman,^{1,2} mesmo em temperaturas maiores do que a de nucleação o processo de precipitação pode ser iniciado, pois sempre existirão partículas com energia menor que a média. Assim, uma forma de cristalização muito utilizada é o resfriamento lento do sistema, pois em alta temperatura uma pequena quantidade de núcleos é formado pela pequena população com energia igual ou menor que a necessária para que ocorra sua precipitação. À medida que o sistema se resfria, mais partículas o atingem nível energético necessário para precipitar se unem a estes poucos núcleos formados inicialmente formando monocristais.

Por outro lado, aumentar a temperatura é fornecer liberdade ao sistema para formar os chamados *produtos termodinâmicos*.³ Ou seja, são formados os produtos que necessitam de alta energia de ativação para se formarem, mas que ao mesmo tempo são mais estáveis que o(s) produto(s) desejado(s). Em sistemas com possibilidade de obtenção de *produtos cinéticos* (aqueles que necessitam de menor energia de ativação para se formarem) e termodinâmicos, o controle da temperatura de cristalização é fundamental para manipular a seletividade dos produtos.

Exemplos de efeito da temperatura na cristalização de compostos baseados nos ligantes oxâmicos já foram relatados. Na reação entre Mn^{II} e o bloco construtor [Cu₂(mpba)₂]⁴⁺ foi notado que o processo de cristalização feito a 16 °C levou a formação de [*trans*-Mn(H₂O)₂]₂{Cu₂(mpba)₂]_n, um polímero de coordenação unidimensional em forma de escada. Já a temperatura ambiente observou-se a produção de um sistema estendido bidimensional composto da conexão entre as escadas.⁴ [H₄mpba = ácido 1,3-fenilenobis(oxâmico)]

Objetivos

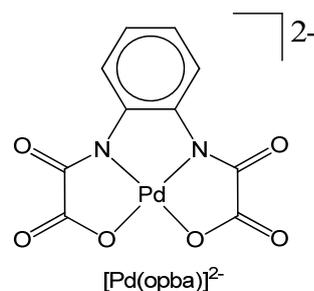
Neste capítulo será mostrada a obtenção de dois novos sistemas magnéticos envolvendo os blocos construtores [Cu(bpca)]⁺ e [Pd(opba)]²⁻, onde opba é o ligante *N,N'*-1,2-fenilenobis(oxamato),

$$[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}] \cdot 1,75\text{dmsso} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O} \quad (6)$$

e

$$[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n\text{dmsso} \quad (7)$$

Também será discutido como a temperatura do processo de cristalização interfere na dimensionalidade dos compostos obtidos.



Esquema 4.1 – Estrutura do ânion complexo [Pd(opba)]²⁻

Parte experimental

À exceção do tetraidrofurano, que foi necessário destilar afim de obtê-lo anidro,⁵ todos os materiais foram utilizados como recebidos. O dietil éster Et₂H₂opba,⁶ bem como os sais K₂[Pd(opba)]·2H₂O⁷ e [Cu(bpca)(H₂O)₂]NO₃·2H₂O⁸ foram obtidos como descrito na literatura (ver Anexo 2).

[{Cu(bpca)}₂{Pd(opba)}]·1,75dmsso·0,25H₂O (6). Em uma solução contendo 53,0 mg (0,12mmol) do precursor K₂[Pd(opba)]·2H₂O previamente dissolvido a 70 °C em 4,0 mL de dimetilsulfóxido é adicionado, sob forte agitação, 2,0 mL de uma solução aquosa contendo 20,0 mg (0,05 mmol) do precursor [Cu(bpca)(H₂O)₂]NO₃·2H₂O preparada à temperatura ambiente. Deixa-se a solução obtida sob agitação a 70 °C por dez minutos. A mistura é filtrada e a solução resultante é deixada para cristalizar à temperatura ambiente em placa de petri aberta. Após três dias, formam-se cristais azuis-esverdeados em forma de bastões, que são lavados com dimetilsulfóxido e água e deixados para secar ao ambiente por 72 horas. Rendimento: 66% (36,0 mg, 0,033 mmol). Faixa de decomposição: 210-212 °C. Análise elementar - Encontrado (Calculado) para C_{37,5}H₃₁N₈O₁₂S_{1,75}Cu₂Pd (1075,31 g mol⁻¹): %C 41,71 (41,86), %H 2,45 (2,96), %N 10,45 (10,28), %Cu 13,55 (11,66). IV (KBr, cm⁻¹): 1716(ν_{C=O}^{bpca}), 1624(ν_{C=O}^{carboxilato + amida}), 1602(ν_{C=C}), 1362(ν_{COO}^{sim}), 1048(ν_{S=O}), 764(δ_{C-H}^{1,2 substituído}), 587(ν_{Cu-N}), 542(ν_{Pd-N + Cu-O}), 419(ν_{Pd-O}).

[{Cu(bpca)}₂{Pd(opba)}]_n·ndmsso (7). A reação é feita de modo similar a do composto 6, porém no processo de cristalização a mistura é mantida juntamente com o banho térmico, sendo resfriada lentamente à temperatura do ambiente e tampada com filme plástico. Após dois dias, formam-se cristais azuis-esverdeados, como em 6, porém se cristalizam em hábito tabular. O produto também é filtrado, lavado com mistura água-dmsso 50% v/v e deixado para secar ao ambiente por 72 horas. Rendimento: 66% (36,0 mg, 0,033 mmol). Faixa de decomposição: 210-212 °C. Análise elementar - Encontrado (Calculado) para C₃₆H₂₆N₈O₁₁SCu₂Pd (1012,29 g mol⁻¹): %C 41,66 (42,72), %H 2,48 (2,59), %N 10,87 (11,07), %Cu 13,01 (12,56). IV (KBr, cm⁻¹): 1715(ν_{C=O}^{bpca}), 1624(ν_{C=O}^{carboxilato + amida}), 1604(ν_{C=C}), 1361(ν_{COO}^{sim}), 1048(ν_{S=O}), 764(δ_{C-H}^{1,2 substituído}), 587(ν_{Cu-N}), 542(ν_{Pd-N + Cu-O}), 419(ν_{Pd-O}).

Técnicas de Análise

Os materiais foram analisados através de espectroscopia na região do infravermelho utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer 882, de 4000 a 400 cm⁻¹ e

4 cm⁻¹ de resolução, em pastilha de KBr (ver Anexo 2, Figuras A2.1). Os teores de cobre foram obtidos através de espectrofotometria de absorção atômica utilizando um espectrofotômetro Hitachi Z-8200. Experimentos de CHN foram feitos em um analisador Perkin-Elmer 2400. A análise térmica (curvas TG e DTA) foi realizada em uma termobalança Shimadzu DTG 60, entre 25-700 °C e atmosfera dinâmica de nitrogênio a 100 cm³ min⁻¹ com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (Figura A2.2, no Anexo 2).

6 e **7** foram submetidos a experimentos de difração de raios X por monocristal utilizando um difratômetro Oxford-Diffraction GEMINI-Ultra em diferentes comprimentos de onda e temperaturas (

Tabela 4.1). As amostras foram montadas em suporte de poliamida que não apresentam padrão de difração. A integração dos dados foi feita pelo software *CRYALIS*⁹, bem como a correção de absorção. Os parâmetros de rede foram obtidos pelo melhor ajuste possível utilizando a posição das reflexões. O grupo de espaço foi encontrado utilizando o programa *XPREP*¹⁰ e as estruturas resolvidas pelo software *SUPERFLIP*.¹¹ As posições de todos os átomos foram obtidas através da análise de mapas de diferença eletrônica, com refinamento feito através do programa *SHELXL-97*¹⁰ em rotina de mínimos quadrados. Os átomos de hidrogênio foram incluídos de forma rígida com parâmetros para os anéis aromáticos C–H(= 0,97 Å e U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C) e para as metilas do dmsó C–H(= 0,97 Å e U_{iso}(H) = 1,5 U_{eq}(C)).¹² Em **6** foi observada a desordem entre uma molécula de dmsó e uma molécula de água. A ocupação de cada uma foi fixada concordando com

as análises químicas realizadas, sendo a proporção dmsó:água neste sítio igual a 4:1.

Os complexos **6** e **7** foram submetidos a experimentos de difração de raios-X com material policristalino, em um equipamento Bragg / Brentano mode (1° s⁻¹) usando radiação Cu-K_α, para associar a estrutura cristalina obtida através dos experimentos por monocristal e o material como um todo, comparando o difratograma obtido com o calculado baseado na estrutura refinada através do software Mercury¹³. Os experimentos de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado também para **6** e **7** foram realizados utilizando-se um magnetômetro equipado com um sensor SQUID, Cryogenics S600, utilizando amostras policristalinas em uma cápsula de gelatina em tubo de plástico. O porta amostras neste caso é diamagnético e teve sua contribuição descontada através de um branco.

Resultados e discussão

O composto **6** é um sistema constituído de um complexo trinuclear do tipo Cu^{II}–Pd^{II}–Cu^{II} neutro, sendo os átomos de cobre coordenados a um ligante bpca, de forma tridentada, e dois oxigênios do ligante opba, de forma bidentada (ver Figura 4.1 e Tabela 4.2). O átomo de paládio neste complexo se encontra coordenado a dois nitrogênios e dois oxigênios do ligante opba, em forma tetradentada. Para completar os espaços vazios deixados no empacotamento cristalino do complexo se encontram duas moléculas de dimetilsulfóxido ou uma molécula de dmsó e uma molécula de água, na razão 4 para 1.

Tabela 4.1 – Principais dados de coleta e refinamento das estruturas de **6** e **7**

Composto	6	7
Fórmula	C ₆₈ H ₅₂ Cu ₄ N ₁₆ O ₂₆ Pd ₂	C _{37,5} H ₃₂ Cu ₂ N ₈ O ₁₂ PdS _{1,75}
Massa molar / g mol ⁻¹	1963,32	1076,30
T /K	120(2)	150(2)
λ / Å	1,5418	1,5418
Sistema Cristalino	Triclinic	Monoclinic
Grupo de Espaço	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	7,632(5)	10,6939(3)
<i>b</i> /Å	17,925(5)	28,5378(9)
<i>c</i> /Å	27,083(5)	13,6808(4)
α /°	80,747(5)	90,0,
β /°	88,580(5)	101,310(3)
γ /°	89,776(5)	90,0
V / Å ³	3656(3)	4094,0(2)
Z	2	4
ρ / Mg m ⁻³	1,784	1,746
μ /mm ⁻¹	5,968	6,181
<i>F</i> (000)	1964	2164
Tamanho / mm ³	0,46 x 0,07 x 0,04	0,38 x 0,15 x 0,07
Reflexões coletadas	15509	50492
R ^a , wR ^b [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,0535, 0,1420	0,0706, 0,1716
R ^a , wR ^b (todos dados)	0,0606, 0,1475	0,0890, 0,1876
S ^c	1,08	1,13
Máximo e mínimo residual / e Å ⁻³	2,055, -0,744	2,45, -1,56

^a R = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|. ^b wR = [Σ w(|F_o|² - |F_c|²)² / Σ w|F_o|²]^{1/2}. ^c S = [Σ w(|F_o|² - |F_c|²)² / (n_o - n_p)]^{1/2}, onde w ∝ 1/σ, n_o=número de observáveis e n_p=número de parâmetros refinados

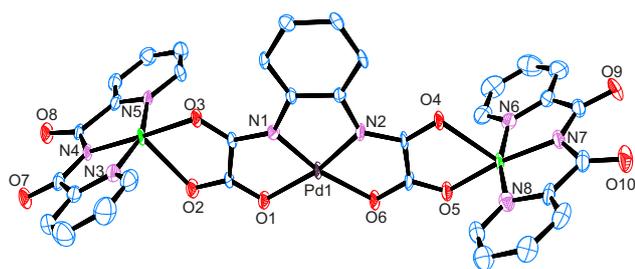


Figura 4.1 – Representação da estrutura cristalina do composto **6**. Átomos de hidrogênio e moléculas de solvente foram omitidas para melhor visualização. Os átomos não marcados são átomos de carbono.

Nesse composto, os átomos de cobre são pentacoordenados com esfera de coordenação do tipo N_3O_2 e em geometria de pirâmide de base quadrada distorcida [$\tau = 0,260$ para Cu1 e $0,082$ para Cu2; $N4-Cu1-O3 = 177,23^\circ$, $N3-Cu1-N5 = 161,65^\circ$, $N8-Cu2-N6 = 165,48^\circ$ e $O5-Cu2-N7 = 170,43^\circ$,¹⁴ ver Tabela 4.2]. O átomo Cu1 também possui um átomo de oxigênio da carbonila do ligante bpcá vizinho interagindo ao longo do eixo axial da pirâmide, porém este átomo se encontra a uma distância igual a $2,860(2)$ Å, não sendo considerada uma ligação química, pois é bem maior que a distância típica cobre-oxigênio.¹⁵ Essa situação gera um sistema auto-organizado através de interações intermoleculares, formando um polímero supramolecular unidimensional linear, de acordo com a Figura 4.2.

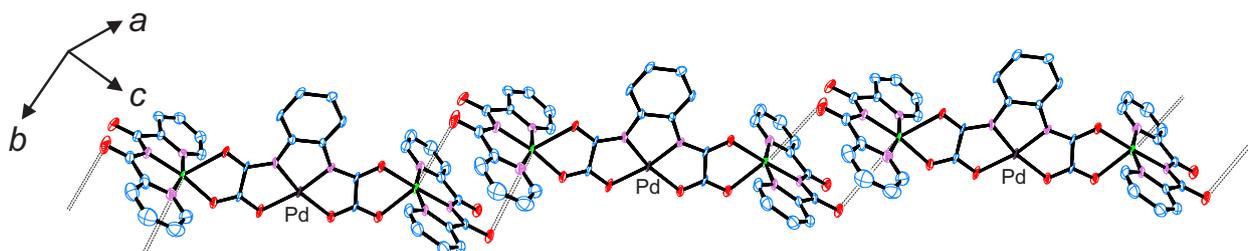


Figura 4.2 – Empacotamento do complexo **6** evidenciando a interação entre o oxigênio carbonílico e o átomo de cobre gerando uma estrutura auto-organizada através de interações intermoleculares.

Tabela 4.2 – Distâncias e ângulos de ligação dos átomos metálicos de **6** e **7***

6				7			
Distância M-L / Å	Ângulo L-M-L / °			Distância M-L / Å	Ângulo L-M-L / °		
Pd1-N1	1,918 (5)	N1-Pd1-N2	83,9 (2)	Pd1-N2	1,931 (3)	N2-Pd1-N1	84,77 (13)
Pd1-N2	1,931 (5)	N1-Pd1-O1	83,2 (2)	Pd1-N1	1,937 (3)	N2-Pd1-O1	167,75 (12)
Pd1-O1	2,061 (4)	N2-Pd1-O1	167,1 (2)	Pd1-O1	2,062 (3)	N1-Pd1-O1	83,03 (12)
Pd1-O6	2,076 (5)	N1-Pd1-O6	166,8 (2)	Pd1-O6	2,075 (3)	N2-Pd1-O6	82,65 (12)
Cu1-N4	1,929 (5)	N2-Pd1-O6	83,0 (2)	Cu1-N4	1,929 (3)	N1-Pd1-O6	167,36 (12)
Cu1-O3	1,947 (4)	O1-Pd1-O6	109,82 (18)	Cu1-O3	1,975 (3)	O1-Pd1-O6	109,51 (11)
Cu1-N5	2,005 (6)	N4-Cu1-O3	177,2 (2)	Cu1-N5	2,003 (4)	N4-Cu1-O3	175,31 (13)
Cu1-N3	2,014 (6)	N4-Cu1-N5	82,0 (2)	Cu1-N3	2,010 (4)	N4-Cu1-N5	82,49 (14)
Cu1-O2	2,342 (5)	O3-Cu1-N5	98,1 (2)	Cu1-O2	2,268 (3)	O3-Cu1-N5	98,60 (13)
Cu2-N7	1,917 (5)	N4-Cu1-N3	82,5 (2)	Cu2-N7	1,928 (3)	N4-Cu1-N3	82,14 (14)
Cu2-O5	1,977 (5)	O3-Cu1-N3	96,9 (2)	Cu2-O5	1,977 (3)	O3-Cu1-N3	96,56 (13)
Cu2-N8	1,978 (6)	N5-Cu1-N3	161,7 (2)	Cu2-N8	1,995 (3)	N5-Cu1-N3	164,49 (14)
Cu2-N6	1,992 (6)	N4-Cu1-O2	104,66 (19)	Cu2-N6	2,015 (3)	N4-Cu1-O2	104,60 (13)
Cu2-O4	2,346 (4)	O3-Cu1-O2	78,10 (18)	Cu2-O4	2,367 (3)	O3-Cu1-O2	79,81 (11)
		N5-Cu1-O2	95,89 (19)	Cu2-O8 ⁱ	2,622 (3)	N5-Cu1-O2	98,10 (14)
		N3-Cu1-O2	97,5 (2)			N3-Cu1-O2	87,77 (13)
		N7-Cu2-O5	170,4 (2)			N7-Cu2-O5	178,46 (13)
		N7-Cu2-N8	83,3 (2)			N7-Cu2-N8	82,60 (13)
		O5-Cu2-N8	96,9 (2)			O5-Cu2-N8	98,69 (12)
		N7-Cu2-N6	82,4 (2)			N7-Cu2-N6	82,01 (13)
		O5-Cu2-N6	96,8 (2)			O5-Cu2-N6	96,76 (12)
		N8-Cu2-N6	165,5 (2)			N8-Cu2-N6	163,99 (13)
		N7-Cu2-O4	112,0 (2)			N7-Cu2-O4	101,11 (12)
		O5-Cu2-O4	77,59 (17)			O5-Cu2-O4	77,91 (10)
		N8-Cu2-O4	92,8 (2)			N8-Cu2-O4	97,32 (12)
		N6-Cu2-O4	94,9 (2)			N6-Cu2-O4	89,97 (12)
						N7-Cu2-O8 ⁱ	98,69 (12)
						O5-Cu2-O8 ⁱ	82,04 (10)
						N8-Cu2-O8 ⁱ	96,01 (12)
						N6-Cu2-O8 ⁱ	81,98 (12)
						O4-Cu2-O8 ⁱ	157,35 (10)

*M = metal, L = átomo ligante; Códigos de simetria: (i) = $x, -y+1/2, z+1/2$

Os planos basais 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(2) Å, porém entre as moléculas adjacentes os átomos de cobre estão mais próximos, sendo essa distância de 5,161(1) Å.

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 $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ no composto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{opba})]^{6-}$ (ver Tabela 4.2). Ao longo da direção do eixo z do átomo de paládio (direção perpendicular ao plano de coordenação e direção do orbital d_{z^2}), 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(1) e 3,976(2) Å do paládio (Figura 4.3).

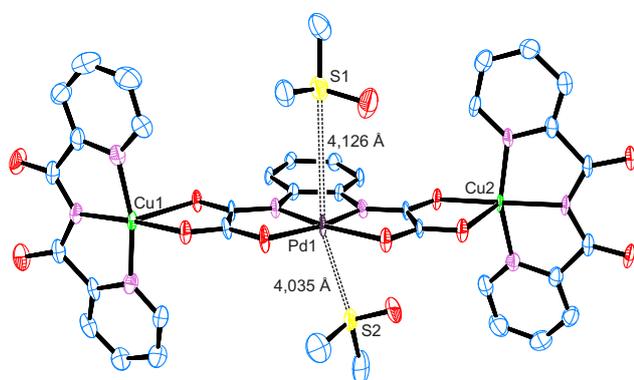


Figura 4.3 – Interação das moléculas de dimetilsulfóxido ao longo do eixo z do átomo de paládio no complexo **6**.

Na estrutura desse complexo estão presentes interações do tipo π -stacking entre os anéis aromáticos do ligante bpca de moléculas adjacentes. Essa interação é direcional e ocorre ao longo do eixo $[1\ 0\ 1]$, mostrada na Figura 4.4. Os anéis aromáticos estão distantes um dos outros de 3,62(2) Å. Outras interações que também ajudam a manter a estrutura auto-organizada são as ligações de hidrogênio não clássicas entre os hidrogênios aromáticos e o oxigênio das moléculas de dimetilsulfóxido.

O composto **7** é obtido pela polimerização de um complexo neutro, similar ao do composto **6** (Figura 4.5), através da coordenação de um dos oxigênios de um dos ligantes bpca ao átomo de cobre vizinho. O átomo de paládio(II) tem geometria quadrática plana, enquanto o átomo de cobre Cu1 tem geometria pirâmide de base quadrada [$\tau = 0,181$ para Cu1; $\text{O}3\text{-Cu}1\text{-N}4 = 175,31^\circ$ e $\text{N}3\text{-Cu}1\text{-N}5 = 164,47^\circ$] e o átomo de cobre Cu2 tem geometria octaédrica.

Ambas as geometrias de coordenação dos átomos de cobre são distorcidas, devido principalmente à coordenação de forma bidentada à ponte oxamato. O ângulo de coordenação do bloco construtor $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ aos átomos de cobre(II) são $79,82^\circ$ para Cu1 e $77,91^\circ$ para Cu2. O átomo de cobre Cu2 tem o oxigênio do ligante bpca coordenado em uma ligação maior que as dos átomos de nitrogênio, devido ao efeito Jahn Teller. Neste caso, a distância $\text{Cu}2\text{-O}8^i$ é de 2,622 Å [$i = x, 1/2-y, -1/2+z$]. Os espaços que seriam vazios da estrutura, deixados pelo

empacotamento das cadeias estão ocupados por uma molécula de dimetilsulfóxido.

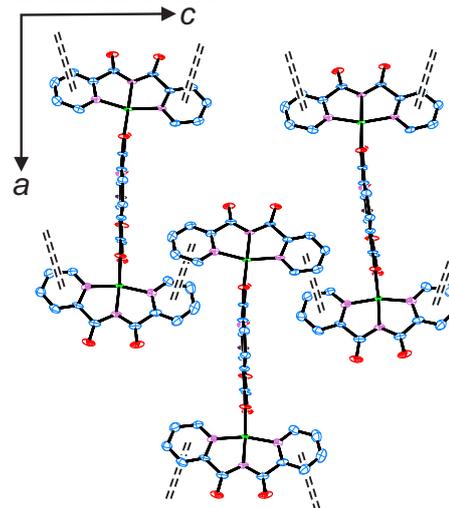


Figura 4.4 – Interações do tipo π -stacking, representadas por linhas pontilhadas, presentes no complexo **6**.

O composto **7** é um polímero de coordenação que cresce em forma ziguezague ao longo do eixo c , como visto ao longo do plano cristalográfico bc , na Figura 4.6. Neste polímero o ângulo do ziguezague é de $93,5^\circ$ e as distâncias entre os centros metálicos são: $\text{Cu}1\text{-Cu}2 = 10,692(2)$ Å ao longo do ligante $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ e 5,968(1) Å ao longo do ligante bpca. $\text{Pd}1\text{-Cu}1 = 5,358(1)$ Å; $\text{Pd}1\text{-Cu}2 = 5,401(1)$ Å; e $\text{Pd}1\text{-Pd}1^i = 12,328(2)$ Å [$i = x, 1/2-y, 1/2+z$].

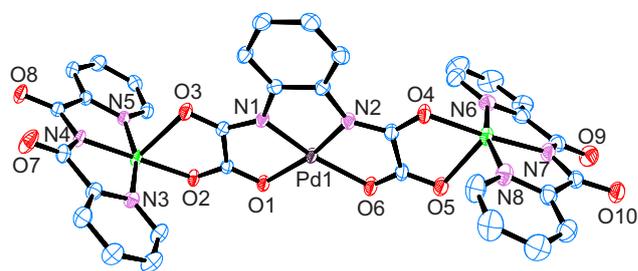


Figura 4.5 – Representação da estrutura da unidade mínima do polímero de coordenação **7**. Átomos de hidrogênio e moléculas de solvente de cristalização foram omitidas para melhor visualização. Os átomos não numerados são átomos de carbono.

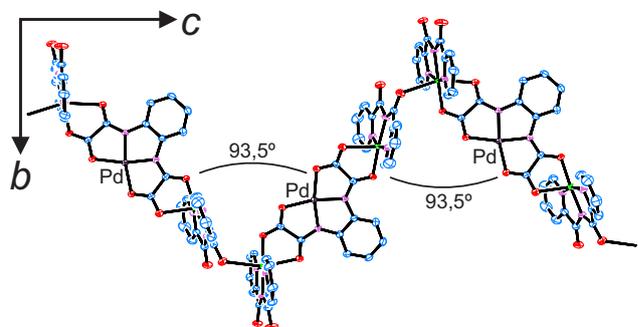


Figura 4.6 – Representação da estrutura do polímero de coordenação **7**. Átomos de hidrogênio e moléculas de cristalização foram omitidas para melhor visualização.

Uma hipótese para formação destes compostos é que o ligante bpca atua principalmente como ligante de terminação, ou seja, não é comum haver coordenação aos

grupos carbonila. Nos poucos exemplos encontrados na literatura se observa atuando como um ligante bidentado, tanto a íons de metais alcalinos¹⁶, da primeira série de transição¹⁷ e lantanídeos¹⁸, ou seja, ácidos mais duros. No caso de **7** os átomos de cobre do trinuclear $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]$ se encontram pentacoordenados, forçando o ligante bpca a agir como ligante monodentado. Este modo de coordenação só foi observado até então com íons Na^+ e K^+ .¹⁶ Portanto, a polimerização no trinuclear em **7** se dá possivelmente se ao fato de que o resfriamento lento, maior tempo em altas temperaturas, há energia suficiente para se ultrapassar a barreira da energia de ativação e haver a segunda coordenação no ligante bpca. No caso de **6** é obtido o produto cinético, ou seja, sem polimerização, pois não é dada energia suficiente para que seja vencido os impedimentos estéricos entre os complexos, mesmo os cristais do composto demorarem algumas horas para se formarem.

A análise da curva TG para **6** (Figura A2a, no Anexo 2) mostra que este material perde um total de 13,10% de sua massa inicial entre a temperatura ambiente e 235 °C. Esta perda está relacionada com a perda das moléculas de cristalização do complexo, 1,75 moléculas de dimetilsulfóxido e 0,25 moléculas de água (calculado = 13,13%). O material se mantém termicamente estável até 250 °C, quando uma sequência de eventos de perda de massa começam a acontecer até 550 °C, através de processos exotérmicos. Estes processos estão relacionados à decomposição térmica da parte orgânica. A partir de 550 °C, o resíduo é termicamente estável, sendo igual a 25,44% da massa do complexo. Este resíduo pode ser relacionado à formação de paládio metálico e óxido de cobre(I), uma vez que a atmosfera de nitrogênio é redutora. Esta proposta de resíduo é equivalente a 24,81% da massa do complexo.

O composto **7** perde um total de 7,65 % de sua massa entre a temperatura ambiente e 300 °C (Figura A2b, no Anexo 2). Este processo está relacionado a perda de uma molécula de dimetilsulfóxido de cristalização, que equivale a 7,71 % da massa do composto. A partir desta temperatura diversos eventos exotérmicos de perda de massa ocorrem até 700 °C. Estes eventos estão relacionados à termodecomposição dos ligantes orgânicos. Nesta temperatura, o resíduo é igual a 31,25 % da massa inicial do complexo e não se observa um platô, indicando que o processo de decomposição térmica ainda é incompleto a esta temperatura.

Estudos magnéticos

Os compostos **6** e **7** tiveram seu comportamento magnético estudado através de experimentos da dependência de $\chi_M T$ com a temperatura (Figura 4.7). Entretanto, como as curvas de ambos os compostos foram praticamente iguais, apenas serão explorados os dados de **6**. As componentes diamagnéticas foram estimadas em tabelas de Pascal¹⁹, e os valores calculados foram iguais a $-359,1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$ para **6** e $-350,1 \times 10^{-6} \text{ emu K mol}^{-1}$ para **7**.

À 300 K, o valor de $\chi_M T$, tanto para **6** como **7**, é $0,75 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$. Este valor é condizente com a contribuição esperada para dois átomos de cobre(II) magneticamente

isolados, uma vez que em geometria quadrática plana o íon paládio(II) tem spin nulo. Sob resfriamento, o produto $\chi_M T$ é constante até 50 K, o que caracteriza um material paramagnético. Este comportamento é esperado para spins magneticamente isolados. Abaixo de 50 K, observa-se uma diminuição do produto da suscetibilidade pela temperatura até 2,0 K atingindo um valor de $\chi_M T$ igual a $0,65 \text{ emu K mol}^{-1}$. Isto revela um fraco acoplamento antiferromagnético provavelmente devido às interações entre as vizinhanças.

Afim de estudar melhor o comportamento magnético dos materiais um ajuste teórico foi feito utilizando-se uma expressão para a suscetibilidade molar baseado no hamiltoniano Heisenberg-Dirac-Van Vleck²⁰ (Eq. 4. 1) para dois átomos de cobre interagindo isoladamente (Eq. 4. 2).

$$H = -J(S_1 \cdot S_2) \quad \text{Eq. 4. 1}$$

$$\chi_M T = \frac{2 N g^2 \beta^2}{3k} \left[3 + e^{-\frac{J}{kT}} \right]^{-1} \quad \text{Eq. 4. 2}$$

com N , g , β e k representando a constante de Avogadro, o fator giromagnético, Magnéton de Bohr e constante de Boltzman, respectivamente. S_1 e S_2 são as funções de onda de spin dos átomos interagentes.

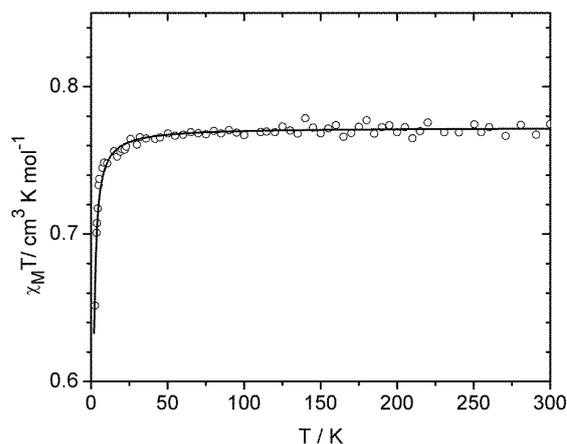


Figura 4.7 – Curvas $\chi_M T$ em função da temperatura para **6**. São mostrados os dados experimentais em pontos abertos e o melhor ajuste teórico encontrado para estes compostos, na forma de linha cheia.

Para **6** a constante de acoplamento encontrada foi de $-0,79(3) \text{ cm}^{-1}$, o que caracteriza um acoplamento antiferromagnético muito fraco. Compostos com constantes desta ordem de grandeza são praticamente paramagnéticos, como observado para este material. O ajuste concorda bem com os dados experimentais, com coeficiente de ajuste na ordem de 10^{-5} , que são valores aceitáveis para simulações deste tipo (Coeficiente calculado como $R = \frac{\sum[(\chi_M T_{\text{obs}})^2 + (\chi_M T_{\text{calc}})^2]}{\sum(\chi_M T_{\text{obs}})^2}$).

Conclusão

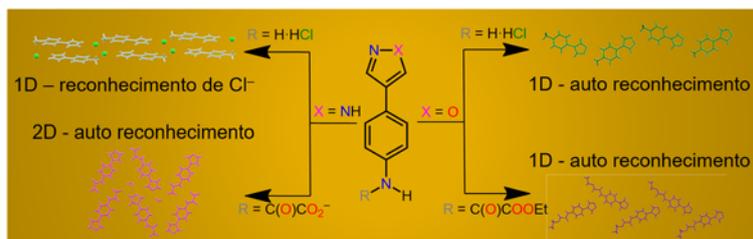
Neste capítulo foi mostrado como é possível alterar o produto obtido entre o cátion $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ e o ânion complexo $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$, manipulando-se apenas a quantidade de energia fornecida ao sistema, na forma da velocidade/tempo de resfriamento do sistema. Ao resfriar rapidamente foi obtido um sistema discreto do tipo Cu-Pd-Cu, com fórmula $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}] \cdot 1,75\text{dmsO} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$. Quando a temperatura diminui mais lentamente, fornece-se mais energia ao sistema e átomos que se ligam com maior dificuldade se tornam disponíveis para coordenação. Assim sendo, observou-se também a formação de um sistema trinuclear como descrito anteriormente, porém ele se polimeriza pela coordenação de um dos átomos de oxigênio do grupo amida do ligante bpca, $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n\text{dmsO}$. Este material é um polímero unidimensional que cresce em ziguezague. Ambos os sistemas são inéditos.

Por fim, foi feita uma análise magneto-estrutural que revelou que apesar dos íons de cobre(II) estarem mais próximos em $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}] \cdot 1,75\text{dmsO} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, o momento magnético é tão fracamente transmitido quanto em $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n\text{dmsO}$, apesar deste último apresentar ligações químicas entre os centros portadores de spin. Estes se comportam praticamente como paramagnetos e abaixo de 50 K um leve acoplamento antiferromagnético foi observado, com constante de acoplamento de $-0,79(3) \text{ cm}^{-1}$.

Referências

- (a) Castellan, G. W. *Fundamentos de Físico-Química*, Editora LTC, 1ª edição. Rio de Janeiro, **1988**. (b) Atkins, P. A.; de Paula, J. *Físico-Química*. Editora LTC, 8ª edição. Rio de Janeiro, **2010**.
- (a) Clegg, W.; Blake, A. J.; Cole, J. M.; Evans, J. S. O.; Main, P.; Parsons, S.; Watkin, D. J. *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press, 2ª edição. Oxford, **2009**. (b) Chayen, J. R.; Helliwell, N. E.; Snell, E. D. *Macromolecular Crystallization and Crystal Perfection*, Oxford University Press, 1ª edição. Oxford, **2010**.
- (a) Clayden, J.; Greevers, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2ª edição. Oxford, **2009**. (b) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Collins, H. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Editora Pearson, 4ª edição. New York, **1993**.
- Ferrando-Soria, J.; Grancha, T.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Cañadillas-Delgado, L.; Journaux, Y.; Julve, M.; Cano, J.; Lloret, F.; Pardo, E. *Inorg. Chem.*, **2012**, *13*, 7019–7021.
- Morita, T.; Assumpção, R. M. V. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*. Ed. Edgar Blücher: São Paulo, 1968
- Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *6738-6745*.
- Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Nunes, W. C.; Julve, M.; Journaux, Y.; Stumpf, Humberto O.; Pereira, C. L. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5685-5693.
- Castro, I.; Faus, J.; Julve, M.; Amigó, J. M.; Sletten, J.; Debaerdemaeker, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 891–897.
- Xcalibur CCD system, Agilent Technologies: *CrysAlisPro Software system*, version 1.171.35.15, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, **2011**.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.
- Palatinusz, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Cryst.*, **2007**, *40*, 786-790.
- Johnson, C. K. *Crystallographic Computing*, Ahmed, F. 4R., Ed.; S. R. Hall & C. P. Huber. Copenhagen: Munksgaard. **1970**, 207.
- Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.*, **2006**, *39*, 453-457
- Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349-1356.
- Hahn, T.; Wondrascheck, H.; Müller, U.; Shmueli, U.; Prince, E.; Authier, A.; Kopský, V.; Litvin, D. B.; Rossmann, M. G.; Arnold, E.; Hall, S. R.; McMahan, B. *International Tables for Crystallography*, 5ª edição. Springer: Dordrecht, 2005.
- (a) Sahu, R.; Manivannan, V. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, 4008-4016, (b) Kajiwara, T.; Ito, T. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 230-233.
- (a) Xu, X.; Gao, X.; Cui, Z.; Liu, X.; Zhang, X. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 13424-13433, (b) Kajiwara, T.; Sensui, R.; Noguchi, T.; Kamiyama, A.; Ito, T. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *337*, 299-307, (c) Campos-Gaxiola, J. J.; Morales-Morales, D.; Hopfl, H.; Parra-Hake, M.; Reyes-Martinez, R. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2012**, *68*, m1280-m1281, (d) Tanaka, H.; Kajiwara, T.; Kaneko, Y.; Takaishi, S.; Yamashita, M. *Polyhedron*, **2007**, *26*, 2105-2109, (e) Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T. *CrystEngComm*, **2003**, *5*, 231-237, (f) Casellas, H.; Costantino, F.; Mandonnet, A.; Caneschi, A.; Gatteschi, D. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 177-185, (g) Cantarero, A.; Amigo, J. M.; Faus, J.; Julve, M.; Debaerdemaeker, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 2033-2039 (h) Kajiwara, T.; Ito, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3351-3352, (i) Kaneko, Y.; Kajiwara, T.; Yamane, H.; Yamashita, M.; *Polyhedron*, **2007**, *26*, 2074-2078, (j) Lu, Z.; Lu, J.; Huang, X.; Liu, C.-M.; Fan, C.; Nie, Y.; Sun, G. *J. Mol. Struct.*, **2014**, *1064*, 76-80. (k) Kajiwara, T.; Nakano, M.; Kaneko, Y.; Takaishi, S.; Ito, T.; Yamashita, M.; Igashira-Kamiyama, A.; Nojiri, H.; Ono, Y.; Kojima, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10150-10151, (l) Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 507-512, (m) Carlucci, L.; Ciani, G.; Maggini, S.; Proserpio, D. M.; Sessoli, R.; Totti, F. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *376*, 538-548, (n) Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T. *CrystEngComm*, **2003**, *5*, 231-237.
- (a) Zhang, W.; Zhao, F.; Liu, T.; Gao, S. *Sci. China, Ser. B: Chem.*, **2007**, *50*, 308-317, (b) Ferbinteanu, M.; Cimpoesu, F.; Girtu, M. A.; Enachescu, C.; Tanase S. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 40-50, (c) Pointillart, F.; Bernot, K.; Sessoli, R.; Gatteschi D. *Chem.-Eur. J.*, **2007**, *13*, 1602-1609, (d) Madalan, A. M.; Bernot, K.; Pointillart, F.; Andruh, M.; Caneschi, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5533-5540, (e) Wang, C.-F.; Liu, W.; Li, Y.-Z.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *24*, 1017, (f)

- Zebret, S.; Torres, E.; Terreno, E.; Guenee, L.; Senatore, C.; Hamacek, J. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 4284-4290, (g)
- Ferbinteanu, M.; Kajiwara, T.; Choi, K.-Y.; Nojiri, H.; Nakamoto, A.; Kojima, N.; Cimpoesu, F.; Fujimura, Y.; Takaishi, S.; Yamashita, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9008-9009, (h) Zebret, S.; Dupont, N.; Besnard, C.; Bernardinelli, G.; Hamacek, J. *Dalton Trans.*, 2012, 41, 4817-4823.
19. Bain, G. A.; Berry, John; *F. J. Chem. Educ.*, **2008**, *85*, 532-536.
20. Kahn, O. *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.



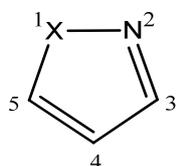
Capítulo 5 – Influência do reconhecimento molecular na dimensionalidade de rede de polímeros supramoleculares de ligantes oxâmicos derivados de pirazol e isoxazol

Introdução

Quando um grupo, um íon ou uma molécula interage de forma específica com uma outra molécula pode-se dizer que houve um reconhecimento molecular.¹ Os exemplos mais relevantes são observados em sistemas biológicos: o reconhecimento de moléculas alvo por enzimas, e a formação da dupla hélice do ADN. No caso das enzimas, o encaixe de moléculas alvo só é alcançado a partir da estrutura terciária das proteínas, o que leva a uma configuração espacial dos resíduos de aminoácidos afim de formar uma região com interações específicas que só permitam a ligação de moléculas alvo das enzimas.² Já no caso do ADN, as ligações de hidrogênio ocorrem de modo específico entre os pares de bases nitrogenadas interligando-as fortemente, de forma que apenas enzimas de duplicação conseguem romper.^{2a}

Em se tratando de engenharia de cristais o reconhecimento molecular permite guiar o processo de auto-organização das unidades básicas, o que leva a um planejamento maior da estrutura supramolecular do material e, conseqüentemente, permite modular as propriedades que dependem da organização específica no estado sólido.³ Todas as interações são relevantes no processo de cristalização, desde as mais fracas, do tipo Van der Waals até as mais fortes como ligações de hidrogênio, íon-dipolo e coordenação a centros metálicos. Porém, geralmente, as interações de longo alcance tem maior importância na cristalização, enquanto as mais fracas atuam para minimizar repulsão criada após o direcionamento inicial criado pelas interações fortes.^{3a,c} Desta forma, o mais comum é se introduzir grupos capazes de realizar ligações de hidrogênio ou ligações coordenadas de modo estratégico e em pontos específicos da molécula.

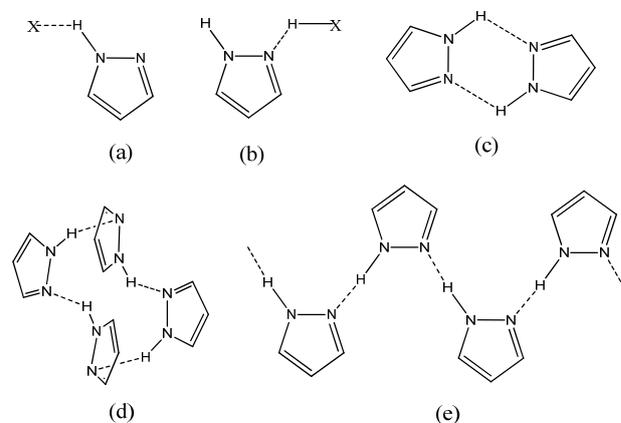
Compostos do tipo 1H-pirazol, constituinte do grupo dos azóis⁴ (ver Esquema 5.1), são conhecidamente capazes de realizar o reconhecimento molecular através de ligações de hidrogênio.⁵ O nitrogênio protonado pode reconhecer grupos eletronegativos, enquanto o contrário é observado com o nitrogênio desprotonado – Esquema 5.2. Essa dualidade do grupo pirazol pode ainda levar a um autorreconhecimento, formando supramoléculas discretas^{5d-j} ou polímeros supramoleculares.^{5k-m}



Esquema 5.1 – Estrutura geral dos 1,2-azóis. X = NH define 1H-pirazol e X = O define o grupo isoxazol.

Em contrapartida, no grupo dos azóis tem-se o isoxazol que é um derivado oxigenado do pirazol, substituído na posição 1 do anel. Eles não podem se autorreconhecerem da mesma forma que o pirazol, devido à falta de um átomo de hidrogênio capaz de realizar ligações de hidrogênio. Isoxazóis, mesmo em presença de moléculas capazes de doar hidrogênio, só utilizam o átomo de nitrogênio para interagir, pois os átomos de oxigênio aromáticos são

extremamente eletronegativos e sua nuvem eletrônica está muito pouco disponível para tal interação.⁶ Assim, este grupo serve de comparação da importância de um grupo protonado na automontagem dos sistemas a base de ligante contendo pirazol.



Esquema 5.2 – Exemplos de modos de reconhecimento molecular do pirazol através de ligações de hidrogênio. Situações como (a) doador de hidrogênio a um grupo eletronegativo; (b) receptor de hidrogênio de um grupo eletronegativo; (c e d) autorreconhecimento de forma discreta (supramolécula); (e) autorreconhecimento de forma estendida (polímero supramolecular).

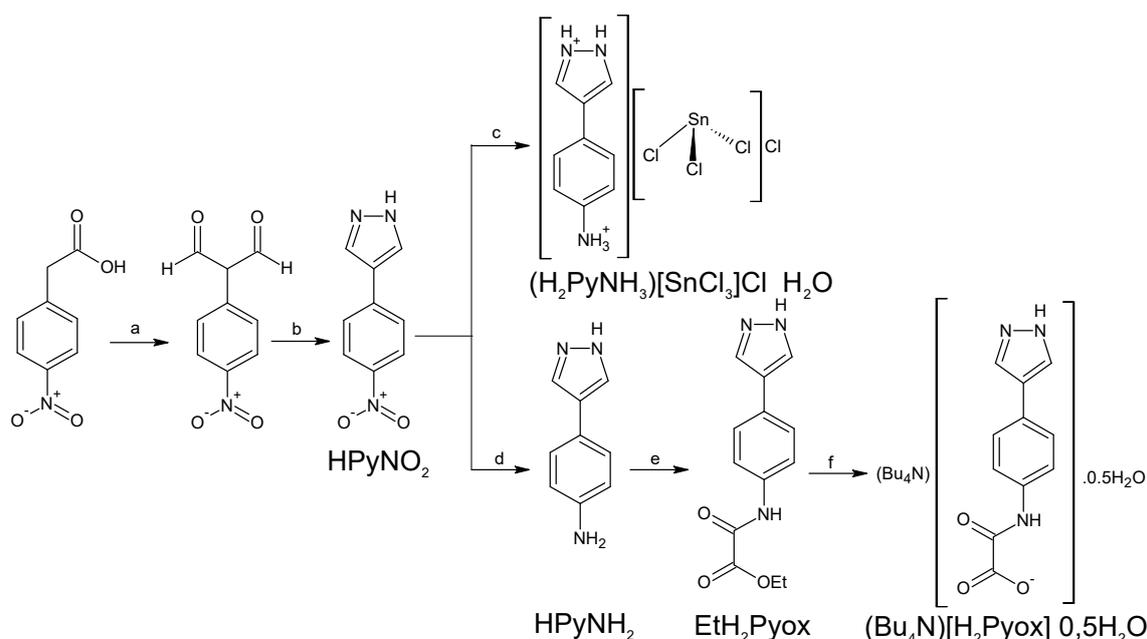
Objetivos

Neste capítulo será mostrada a síntese de dois novos derivados do ligante *N*-feniloxamato contendo substituintes heterocíclicos aromáticos do tipo pirazol e isoxazol – o 4-(1-H-pirazol-4-il)fenileno-*N*-oxamato de etila (**EtH₂Pyox**) e o 4-(isoxazol-4-il)fenileno-*N*-oxamato de etila (**EtHIsoox**). Também serão investigadas as diferenças e semelhanças destes ligantes, bem como alguns de seus intermediários, o cloreto e tricloroestanoato(II) de 4-(1-H-pirazol-4-il)fenilaminafenilamina monohidrato (**(H₂PyoxNH₃)[SnCl₃]Cl·H₂O**), o Hexacloroestanoato(IV) de 4-(isoxazol-4-il)fenilamina (**(IsoNH₃)₂[SnCl₆]**) e 4-(1-H-pirazol-4-il)fenileno-*N*-oxamato de tetrabutilamônio hemi-hidratado (**(*n*-Bu₄N)[HPyox]·0,5H₂O**), no que diz respeito à reconhecimento molecular através de ligações de hidrogênio.

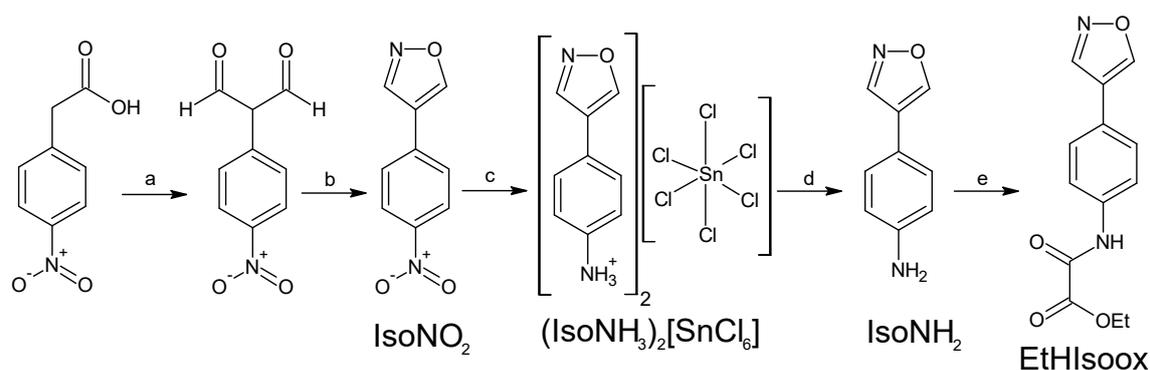
Parte Experimental

Síntese dos ligantes

A obtenção dos ligantes EtHPyox e EtHIsoox são propostas baseando-se na reação entre cloreto de etiloxalila e a amina correspondente.⁷ As aminas de partida para suas obtenções não são comerciais e foram sintetizadas a partir da adaptação das sínteses análogas apresentadas na literatura para obtenção da 4-(1H-pirazol-4-il)-anilina,⁸ mostrado no Esquema 5.3. O ligante EtHIsoox, bem como os seus intermediários produzidos a partir do 2-(4-nitrofenil)-1,3-propanodial são inéditos (Esquema 5.3).



Esquema 5.3 – Rota sintética dos derivados pirazólicos a partir do ácido 4-nitrofenilacético. a) SOCl_2 , dmf, 90°C por 6 h; NaOH (pH 12), 120°C for 3 h; HCl. b) $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, MeOH, 100°C por 3 h. c) Sn, HCl; EtOH e resfriamento lento. d) $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, Pd/C, MeOH. e) $\text{CO}(\text{Cl})\text{CO}(\text{OEt})$, Et_3N , THF; H_2O . f) Bu_4NOH , H_2O , 70°C ; resfriamento lento.



Esquema 5.4 – Rota sintética dos derivados isoxazólicos a partir do ácido 4-nitrofenilacético. a) SOCl_2 , dmf, 90°C por 6 h; NaOH (pH = 12), 120°C for 3 h; HCl. b) NH_3OHCl , MeOH, 100°C for 3 h. c) Sn, HCl; EtOH e resfriamento lento. d) $\text{NaCO}_3(\text{aq})$; extração com CHCl_3 . e) $\text{CO}(\text{Cl})\text{CO}(\text{OEt})$, Et_3N , THF; H_2O .

Todos os compostos foram obtidos em elevado grau de pureza, sendo purificados em processos de cristalização/precipitação controlada acompanhada por cromatografia em camada delgada e dos experimentos de ressonância magnética nuclear.

2-(4-nitrofenil)-1,3-propanodial. Em um balão de 500 mL foram colocados 3,20 mL (60,0 mmol) de cloreto de tionila em banho de gelo ($T \leq 5^\circ\text{C}$). Após atingida a temperatura desejada, foram colocados 7,30 mL (100 mmol) de dimetilformamida anidra, gota a gota. A solução final foi deixada sob agitação por 30 minutos. Decorrido o tempo de agitação, foram adicionados, aos poucos, 3,60 g (20,0 mmol) de ácido 4-nitrofenilacético previamente macerado. A mistura foi agitada por mais 30 minutos em banho de gelo, posteriormente colocada a 90°C por 6 horas para saída de SO_2 e CO_2 . A solução final foi colocada novamente em banho de gelo, em seguida foram adicionados 130 mL de água gelada (a 5°C) e então 30,0 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio 40% m/m. A mistura foi então deixada a temperatura ambiente por mais 18 horas. Após este tempo, o sistema foi aquecido e

deixado sob refluxo (115°C) por 3,5 horas, onde há saída de dimetilamina do sistema. Ao final, a solução foi colocada novamente em banho de gelo e um pó vermelho foi filtrado. Este pó foi lavado com água até que saísse incolor. Ácido clorídrico concentrado foi adicionado ao filtrado até alcançar o valor de pH igual a 1,0 para a formação de um produto amarelo claro. Este pó foi filtrado, lavado com água e secado a 80°C por 12 horas. Rendimento: 65% (2,51 g, 13,0 mmol). Faixa de fusão: $230\text{--}232^\circ\text{C}$ (decomposição seguida de sublimação). Análise Elementar – Exp. (Calc.): %C 55,01 (55,96), %H 3,10 (3,65), %N 7,41 (7,25). RMN ^1H (dmsd- d_6 , 200 MHz): 7,85 (d, 2H, H-Ph), 8,21 (d, 2H, H-Ph), 8,65 (s, 2H, CH-malonaldeído) ppm. RMN ^{13}C (dmsd- d_6 , 200 MHz): 118,69, 123,16, 130,06, 139,29, 145,78, 181,17 ppm. IV (KBr, cm^{-1}): 2930($\nu_{\text{C-H}}$), 2607($\nu_{\text{OH}}^{\text{enol}}$), 1643($\nu_{\text{C=O}}$), 1602($\nu_{\text{C=C}}$), 1515($\nu_{\text{N-O}}^{\text{sim}}$), 1352($\nu_{\text{NO}_2}^{\text{assim}}$), 850 ($\delta_{\text{C-H}}^{\text{aromático}}$).

4-(1-H-pirazol-4-il)nitrobenzeno (HPyNO₂). Em uma solução contendo 1,00 g (5,28 mmol) de 2-(4-nitrofenil)-1,3-propanodial em 50,0 mL de metanol foram adicionados 385 μL (5,28 mmol) de hidrazina hidratada

(80%) e deixada em refluxo por 3 horas. Decorrido o tempo de reação, foram adicionados 25,0 mL de água e deixado sob refluxo até todo precipitado se dissolver. A solução foi deixada resfriar lentamente para cristalização do produto. Os cristais foram filtrados, lavados com mistura fria de água-metanol 50% (5 °C) e deixado secar sob pressão reduzida por 24 horas. Rendimento: 67% (671 mg, 3,54 mmol). Análise Elementar – Exp. (Calc.): %C 56,87 (56,65), %H 3,08 (3,73), %N 22,01 (22,02). Faixa de fusão: 200-202 °C. RMN ¹H (dms_o-d₆, 200 MHz): 7,92 (d, 2H, H-Ph), 8,21 (m, 3H, H-Ph + H-Pirazol), 8,49 (s, 1H, H-Pirazol), 13,28 (s, 1H, NH-Pirazol) ppm. RMN ¹³C (dms_o-d₆, 200 MHz): 119,81, 124,61, 128,88, 137,54, 140,53, 145,36 ppm. IV (KBr, cm⁻¹): 3111(v_{N-H}), 2933(v_{C-H}), 1604(v_{C=C}), 1509(v_{N-O}^{sim}), 1334(v_{NO₂}^{assim}), 1040(v_{N-N}), 841(δ_{C-H}^{aromático}).

4-(1-H-pirazol-4-il)anilina (HPyNH₂). A uma suspensão contendo 500 mg (2,64 mmol) de 4-(1H-pirazol-4-il)-nitrobenzeno em 100 mL de metanol foram adicionados 510 μL (13,0 mmol) de hidrazina hidratada (80 %) e 500 mg de paládio sob carbono (10% m/m). A mistura final foi filtrada em papel, ainda a quente, e em seguida o volume da solução foi reduzido a 1/10 do volume inicial, em evaporador rotativo, obtendo um pó cristalino branco. O produto foi filtrado e lavado com metanol gelado (5°C) e seco sob pressão reduzida, por 24 horas. Rendimento: 75% (315 mg, 1,98 mmol). Faixa de fusão: 232-234 °C. Análise Elementar – Exp. (Calc.): %C 67,92 (67,90), %H 5,66 (5,70), %N 26,42 (26,40). RMN ¹H (dms_o-d₆, 200 MHz): 4,99 (s, 2H, NH₂), 6,57 (d, 2H, H-Ph), 7,26 (d, 2H, H-Ph), 7,83 (s, 2H, H-Pirazol), 12,71 (s, 1H, NH-Pirazol) ppm. RMN ¹³C (dms_o-d₆, 200 MHz): 114,62, 121,06, 122,29, 126,33, 135,38, 147,25 ppm. IV (KBr, cm⁻¹): 3332 e 3111(v_{N-H}), 2933(v_{C-H}), 1608(v_{C=C}), 1580(δ_{NH₂}), 1034(v_{N-N}), 823 (δ_{C-H}^{aromático}).

Cloreto e tricloroestano(II) de 4-(1-H-pirazol-4-ilio)fenilaminafenilamina monohidrato ((H₂PyoxNH₃)[SnCl₃]Cl·H₂O). Em um balão pequeno foram adicionados 100 mg (0,53 mmol) de 4-(1H-pirazol-4-il)-nitrobenzeno, 200 mg (1,68 mmol) de estanho metálico e 4,0 mL de ácido clorídrico concentrado, nesta ordem. A solução foi submetida ao refluxo até o consumo completo de todo o estanho. Neste processo, a solução passou de laranja a levemente amarelo. Em seguida foram adicionados mais 4,0 mL de etanol. O sistema foi mantido sob aquecimento até completa solubilização do material. A solução resultante foi deixada resfriar lentamente. Cristais lamelares incolores foram obtidos, filtrados e secos ao ar por 24 horas. Rendimento: 65% (0,151 mg, 0,34 mmol). Análise elementar – Exp. (Calc): %C 38,33 (38,77), %H 4,08 (3,69), %N 14,79 (15,07), %Sn 19,93 (17,03). RMN ¹H (dms_o-d₆, 200 MHz): 7,42 (d, 2H, H-Ph), 7,76 (d, 2H, H-Ph), 8,24 (s, 2H, H-pirazônio), 10,21 (s, 5H, NH pirazônio + NH fenilamina) ppm. RMN ¹³C (dms_o-d₆, 200 MHz): 122,07; 125,56, 127,97, 131,20, 132,79, 134,22 ppm. IV (KBr, cm⁻¹): 3115(v_{N-H}), 2871(v_{C-H}), 2580(v_{N-H}^{lig.de hidrogênio}), 1615(v_{C=C}), 1580(δ_{NH₃}), 1050(v_{N-N}), 828 (δ_{C-H}^{aromático}).

4-(isoxazol-4-il)nitrobeneno (IsoNO₂). Em um balão foram colocados 500 mg (2,64 mmol) de 2-(4-nitrofenil)-1,3-propanodial juntamente com 200 mg (2,87 mmol) de

cloreto de hidroxilamônio e 50 mL de metanol. A mistura foi mantida em refluxo por três horas e então foram adicionados cerca de 15 mL de água, ainda sob aquecimento, para que o precipitado se dissolva sob ação da alta temperatura. A solução foi então deixada para resfriar lentamente e cristais laranja se formaram. O material foi filtrado e lavado com mistura gelada de água-metanol 50% e seco por 24 horas a pressão reduzida. Rendimento: 75% (317 mg, 1,98 mmol). Faixa de fusão: 166-168 °C. Análise elementar – Exp. (Calc): %C 56,81 (56,85), %H 3,22 (3,18), %N 14,55 (14,73). RMN ¹H (dms_o-d₆, 200 MHz): 7,76 (d, 2H, H-Ph), 8,19 (d, 2H, H-Ph), 8,81 (s, 1H, H-Isoxazol), 9,15 (s, 1H, H-Isoxazol) ppm. RMN ¹³C (dms_o-d₆, 200 MHz): 120,46, 125,24, 128,02, 136,31, 147,85, 148,61, 156,84 ppm. IV (KBr, cm⁻¹): 2917(v_{C-H}), 1614(v_{C=C}), 1510(v_{N-O}^{sim}), 1334(v_{NO₂}^{assim}), 952(v_{N-O}^{isoxazol}), 839 (δ_{C-H}^{aromático}).

Hexacloroestano(IV) de 4-(isoxazol-4-il)fenilamina ((IsoNH₃)₂[SnCl₆]). Em um balão pequeno foram adicionados 100 mg (0,53 mmol) de 4-(isoxazol-4-il)-nitrobenzeno, 200 mg (1,68 mmol) de estanho metálico e 4,0 mL de ácido clorídrico concentrado, nesta ordem. A solução foi mantida sob refluxo até o consumo completo de todo estanho. Neste processo, a solução passou de laranja a amarelo. Foram adicionados mais 4,0 mL de etanol P.A. e o sistema foi mantido sob refluxo até completa solubilização do material. A solução resultante foi deixada resfriar lentamente. Cristais prismáticos laranja claro foram obtidos, filtrados e secos ao ar por 24 horas. Rendimento: 65% (113 mg, 0,17 mmol). Análise elementar – Exp. (Calc): %C 32,28 (32,97), %H 2,87 (3,07), %N 8,12 (8,54). RMN ¹H (dms_o-d₆, 300 MHz): 7,39 (d, 2H, H-Ph), 7,78 (d, 2H, H-Ph), 9,17(s, 1H, H-Isoxazônio), 9,47(s, 1H, H-Isoxazônio) ppm. RMN ¹³C (dms_o-d₆, 300 MHz): 121,55, 124,93, 129,15, 134,15, 149,90, 157,01 ppm. IV (KBr, cm⁻¹): 3373 e 3177 (v_{N-H}), 2945(v_{C-H}), 1611(v_{C=C}), 1580(δ_{NH₃}), 952(v_{N-O}), 872 (δ_{C-H}^{aromático}).

4-(isoxazol-4-il)anilina (IsoNH₂). 1,00 g (1,29 mmol) de (IsoNH₃)₂[SnCl₆] foi colocado em 10 mL de água contendo carbonato de sódio (15% m/v). A suspensão foi deixada sob agitação por 30 minutos e então foram feitas três extrações com 15 mL de clorofórmio. As frações orgânicas são reunidas e secas com sulfato de magnésio anidro, sendo posteriormente filtrada e o solvente evaporado em rotavapor. Rendimento: 95% (394 mg, 2,46 mmol). Análise elementar – Exp. (Calc): %C 67,55 (67,49), %H 5,00 (5,03), %N 17,22 (17,49). RMN ¹H(dms_o-d₆, 300 MHz): 5,26 (s, 2H, NH₂), 6,63 (ddd, 2H, H-Ph), 7,36 (ddd, 2H, H-Ph), 8,97 (s, 1H, H-Isoxazônio), 9,16 (s, 1H, H-Isoxazônio) ppm. RMN ¹³C (dms_o-d₆, 300 MHz): 114,49, 115,89, 121,68, 127,46, 148,35, 148,86, 152,80 ppm. IV (KBr, cm⁻¹): 3452, 3359 e 3227 (v_{N-H}), 2930(v_{C-H}), 1616(v_{C=C}), 1597 (δ_{NH₂}), 1036(v_{N-N}), 950(v_{N-O}), 854 (δ_{C-H}^{aromático}).

4-(1-H-pirazol-4-il)fenileno-N-oxamato de etila (EtH₂Pyox) e 4-(isoxazol-4-il)fenileno-N-oxamato de etila (EtHIsoox). Para produção de EtHPyox em um balão de fundo redondo foram colocados 1,04 g (6,6 mmol) de 4-(1H-pirazol-4-il)-anilina, 0,93 mL (6,7 mmol) de trietilamina e 200 mL de THF anidro sob agitação a temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se gota-a-gota uma solução contendo 0,75 mL (6,6 mmol) de cloreto

de etiloxalila dissolvidos em 10,0 mL de dietiléter anidro. A solução foi submetida a refluxo (75 °C) por uma hora. Decorrido o tempo de reação a solução teve seu volume reduzido a um quinto de seu volume inicial, e adicionou-se 250 mL de água gelada e deixou-se a mistura a 5 °C por uma noite. O pó branco obtido foi filtrado, lavado com água gelada e seco sob pressão reduzida por 48 horas. O mesmo processo foi aplicado para produção de EtHIssoox, utilizando 4-(isoxazol-4-il)-anilina e gerando um pó amarelo. Monocristais deste éster podem ser obtidos pela difusão de vapor d'água em uma solução contendo 20 mg do mesmo em 0,5 mL de dmsO, quando mantida em uma câmara fechada contendo 50 mL de água por 14 dias.

a) Dados para **EtH₂Pyox**:

Rendimento: 86 % (1,47 g, 5,68 mmol). Análise elemental – Exp. (Calc): %C 59,98 (60,22), %H 4,88 (5,05), %N 16,17 (16,21). RMN ¹H (dmsO-d₆, 300 MHz): 1,32 (t, 3H, CH₃), 4,31 (q, 2H, CH₂), 7,59 (d, 2H, H-Ph), 7,73 (d, 2H, H-Ph), 10,78 (s, 2H, NH-oxamato) ppm. RMN ¹³C (dmsO-d₆, 300 MHz): 14,22, 62,72, 121,16, 125,69, 129,87, 135,68, 155,66, 161,06 ppm. IV (KBr, cm⁻¹): 3333 e 3115(ν_{N-H}), 2937(ν_{C-H}), 1731($\nu_{C=O}^{éster}$), 1684($\nu_{C=O}^{amida}$), 1615($\nu_{C=C}$), 1528(δ_{N-H}^{amida}), 1158 e 1175($\nu_{C-O}^{éster}$), 1034(ν_{N-N}), 824 ($\delta_{C-H}^{aromático}$).

b) Dados para **EtHIssoox**:

Rendimento: 88% (1,51 g, 5,81 mmol). Análise elemental – Exp. (Calc): %C 60,02 (60,00), %H 4,88 (4,65), %N 10,58 (10,76). RMN ¹H (dmsO-d₆, 300 MHz): 1,31 (t, 3H, CH₃), 4,33 (q, 2H, CH₂), 7,71 (dd, 2H, H-Ph), 7,83 (dd, 2H, H-Ph), 9,14 (s, 1H, H-Isoxazol), 9,41 (s, 1H, H-Isoxazol), 10,87 (s, 1H, NH) ppm. RMN ¹³C (dmsO-d₆, 300 MHz): 14,20, 62,80, 120,66, 121,24, 125,18, 127,00, 137,37, 148,51, 155,06, 155,86, 160,91 ppm. IV (KBr, cm⁻¹): 3221(ν_{N-H}), 3093(ν_{C-H}), 1739($\nu_{C=O}^{éster}$), 1691($\nu_{C=O}^{amida}$), 1601($\nu_{C=C}$), 1537(δ_{N-H}^{amida}), 1192 e 1176($\nu_{C-O}^{éster}$), 951(ν_{N-O}), 826 ($\delta_{C-H}^{aromático}$).

4-(1-H-pirazol-4-il)fenileno-N-oxamato de tetrabutilamônio hemi-hidratado (n-Bu₄N)[HPyox]·0,5H₂O. Em 10,0 mL de água foram adicionados 260 mg (1,0 mmol) de EtHPyox e 0,650 mL de n-Bu₄NOH (1,0 mmol, 40% em água). O sistema foi aquecido a 80 °C por uma hora e então é deixado resfriar lentamente. Cristais levemente amarelos se formam durante o processo de resfriamento. Estes foram coletados por filtração, lavados com 3,0 mL de água gelada e deixados para secar ao ar por 48 horas. Rendimento: 88% (423 mg, 0,88 mmol). Análise elemental – Exp. (Calc): %C 68,01 (67,33), %H 8,87 (9,42), %N 11,44 (11,63). RMN ¹H (dmsO-d₆, 300 MHz): 0,93 (t, 13H, CH₃), 1,30 (m, 9H, CH₂), 7,71 (m, 9H, H-Ph), 3,16 (t, 9H, H-Ph), 7,48 (d, 2H, H-Ph), 7,70 (d, 2H, H-Ph), 7,79 (s, 2H, H-Pirazol), 10,00 (s, 1H, NH-Pirazol), 12,88 (s, 1H, NH-amida) ppm. RMN ¹³C (dmsO-d₆, 300 MHz): 13,84, 19,56, 23,42, 57,88, 119,40, 121,46, 125,61, 127,73, 137,61, 162,87, 164,93 ppm. IV (KBr, cm⁻¹): (3333 e 3128(ν_{N-H}), 2963(ν_{C-H}), 1674($\nu_{C=O}^{éster}$), 1647($\nu_{C=O}^{amida}$), 1588($\nu_{C=C}$), 1528(δ_{N-H}^{amida}), 1394 ($\nu_{C=O}^{sim}$), 1030(ν_{N-N}), 829 ($\delta_{C-H}^{aromático}$).

Técnicas de Análise

Os materiais foram analisados através de espectroscopia na região do infravermelho utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer 882, de 4000 a 400 cm⁻¹ e 4 cm⁻¹ de resolução, em pastilha de KBr (ver Anexo 3, Figuras A3.1-A3.9). Os experimentos de CHN foram feitos em um analisador Perkin-Elmer 2400. Espectros de RMN de ¹H, ¹³C e DEPT-135 foram obtidos em equipamentos Bruker Advance com frequências de ressonância do próton iguais a 200 e 300 MHz e para carbono 50 e 75 MHz em óxido de deutério, CDCl₃ ou dimetilsulfóxido hexadeuterado (Figuras A3.10-A3.30, Anexo 3).

[H₂PyNH₃][SnCl₃]Cl·H₂O e [IsoNH₃]₂[SnCl₆] foram submetidos a experimentos de difração de raios X por monocristal utilizando um difratômetro Oxford-Diffraction GEMINI-Ultra enquanto EtHIssoox e (n-Bu₄N)[H₂Pyox]·0,5H₂O foram analisados em difratômetro Bruker-Saxi utilizando comprimento de onda de Mo-K α , em diferentes temperaturas (Tabela 5.1). As amostras foram montadas em suporte de poliamida que não apresenta padrão de difração. A integração dos dados bem como a correção de absorção foram feitas pelo software CRYCALIS⁹. Os parâmetros de rede foram obtidos pelo melhor ajuste possível utilizando a posição das reflexões. O grupo de espaço foi encontrado utilizando o programa XPREP¹⁰ e as estruturas resolvidas pelo software SUPERFLIP.¹¹ As posições de todos os átomos foram obtidas através de sucessivas diferenças entre os mapas de Fourier, com refinamento feito através do programa SHELXL-2014¹⁰ em rotina de mínimos quadrados. Os átomos de hidrogênio foram incluídos de forma rígida com O-H = 0,90 Å e U_{iso}(H) = 1,5 U_{eq}(O) para moléculas de água, C-H 0,97 Å e U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C), para grupos CH₂, C-H = 0,96 Å e U_{iso}(H) = 1,5 U_{eq}(C), para grupos metil e finalmente C-H ou N-H = 0,93 Å e U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C/N) para anéis aromáticos e amida.¹² Desordem dos grupos n-butyl de (n-Bu₄N)[H₂Pyox]·0,5H₂O foram tratadas considerando desordem posicional na qual duas posições distintas para os grupos metil foram refinadas livremente.

[H₂PyNH₃][SnCl₃]Cl·H₂O e [IsoNH₃]₂[SnCl₆], EtHIssoox e (n-Bu₄N)[H₂Pyox]·0,5H₂O foram submetidos a experimentos de difração de raios X com material policristalino, em um equipamento Emperian-PANalitical (1° s⁻¹) usando radiação Cu-K α , para associar à estrutura cristalina obtida através dos experimentos por monocristal e o material como um todo, comparando-se o difratograma obtido com o calculado baseado na estrutura refinada através do software Mercury¹³ (ver Anexo 3, Figuras A1.31-A3.35). Para (n-Bu₄N)[H₂Pyox]·0,5H₂O o padrão de difração foi comparado com o parâmetro de rede obtido em experimentos de difração de raios X por monocristal à temperatura ambiente, pois o efeito de contração térmica altera significativamente as dimensões da célula unitária, quando o experimento foi realizado a 120 K. Este procedimento foi realizado utilizando o software JANA2006.¹⁴

Tabela 5.1 – Principais dados cristalográficos para $[\text{H}_2\text{PyNH}_3][\text{SnCl}_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{IsoNH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$, EtHlsoox e $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{H}_2\text{Pyox}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Composto	$[\text{H}_2\text{PyNH}_3][\text{SnCl}_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$[\text{IsoNH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$	EtHlsoox	$(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{H}_2\text{Pyox}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Fórmula Química	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OCl}_4\text{Sn}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_6\text{Sn}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{N}_8\text{O}_7$
M / g mol ⁻¹	439,71	653,75	260,25	963,33
λ / nm	1,5418	1,5418	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Ortorrômbico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo de espaço	$P\bar{1}$	$Aba2$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / Å	7,006(5)	20,2832(7)	8,4720(11)	17,8761(15)
b / Å	9,684(5)	18,2022(6)	20,459(3)	20,1749(11)
c / Å	11,987(5)	7,0873(2)	7,1990(16)	31,536(3)
α / °	69,910(5)	90	90	90
β / °	89,440(5)	90	96,958(16)	104,661(8)
γ / °	84,970(5)	90	90	90
Volume / Å ³	760,7(7)	2616,62(15)	1238,6(4)	11003,0(15)
T / K	296(2)	298(2)	298(2)	120(2)
Z (Z')	2 (2)	2(2)	4 (4)	8 (16)
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1,920	1,660	1,396	1,163
μ / mm ⁻¹	19,772	13,601	0,105	0,077
Reflexões Independentes	2666	1811	2515	22505
Reflexões com $I(\sigma) \geq 2\sigma$ (R_{int})	1890 (0,131)	1379(0,081)	1450 (0,078)	13010 (0,103)
R (R total) ^a	0,076 (0,111)	0,0481(0,0663)	0,052 (0,106)	0,076 (0,136)
wR (wR total) ^b	0,177 (0,214)	0,1162(0,1300)	0,114 (0,141)	0,194 (0,232)
S ^c	1,043	1,055	1,058	1,049
ρ_{max} e ρ_{min} / e Å ⁻³	+1,87 e -1,43	+1,19 e -0,59	+0,22 e -0,21	+1,50 e -0,41

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$. ^c $S = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n_o - n_p)]^{1/2}$, onde $w \propto 1/\sigma$, n_o = número de observáveis e n_p = número de parâmetros refinados

Caracterização dos compostos

Todos os intermediários para a produção dos próligantes EtHPyox e EtHlsoox, bem como os mesmos além do ligante $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{HPyox}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos rendimento razoável (entre 60 e 95%). A análise elementar de CHN, bem como os respectivos espectros de RMN de ¹H, ¹³C e DEPT-135 comprovam as estruturas propostas. O rendimento global da síntese para EtHPyox é de 28% (e 24% para $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{HPyox}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), enquanto para EtHlsoox é de 26%.

A estrutura de $[\text{H}_2\text{PyNH}_3][\text{SnCl}_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ consiste de uma molécula de 4-(1H-pirazol-4-il)-anilina duplamente protonada – uma vez no anel pirazólico e uma vez no nitrogênio da anilina – gerando o cátion 4-(1,2-H-pirazólio-4-il)-fenilamina, e como contra-íons um íon tricloroestanho(II) e um cloreto. Todos os átomos de nitrogênio desta anilina se encontram protonados, pois o pH para a solução usada na síntese (HCl concentrado) é próximo a zero e o pK_a para moléculas similares reforça este fato (pK_a cloreto de fenilamina = 4,6 e cloreto de pirazólio = 2,5).^{6,15} Por fim, o composto cristaliza-se com uma molécula de água de cristalização, conforme Figura 5.1. Nesta molécula observa-se um pequeno impedimento estérico entre os hidrogênios dos carbonos do anel pirazólico e os hidrogênios do anel benzílico. Isto produz uma quebra na planaridade entre os anéis, deixando-os desviados de 2,9(1)°. O átomo de estanho está em geometria piramidal trigonal com distâncias Sn–Cl variando de 2,532(3) a 2,555(4) Å e os ângulos Cl–Sn–Cl

na faixa de 88,05(7) a 91,52(7)°. A estrutura de $[\text{H}_3\text{PyNH}_2][\text{SnCl}_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ é mostrada na Figura 5.1.

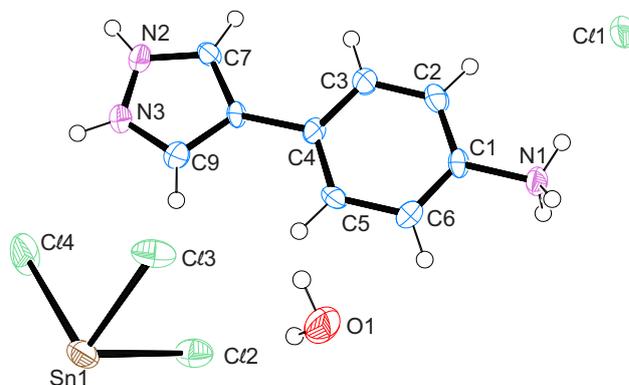


Figura 5.1 – Representação da estrutura de $[\text{H}_2\text{PyNH}_3][\text{SnCl}_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A estrutura tridimensional deste composto é mantida principalmente por ligações de hidrogênio, Figura 5.2. Um único cloreto se conecta a três cátions ao mesmo tempo, através de interações com nitrogênios da anilina protonada [$\text{N1}^{\text{vi}}\text{H1B}\cdots\text{Cl1}^{\text{i}} = \text{N1}^{\text{vi}}\text{H1C}^{\text{vi}}\cdots\text{Cl1}^{\text{i}} = 2,38$ Å; $i = x, y, -1+z$] e do anel pirazólico [$\text{N3}^{\text{v}}\text{H3}\cdots\text{Cl1}^{\text{i}} = 2,51$ Å]. Esta interação intermolecular forma um polímero supramolecular unidimensional ao longo do eixo $[0\ 1\ -1]$.

Analisando o empacotamento ao longo do eixo cristalográfico a nota-se que estes polímeros são separados pelo íon $[\text{SnCl}_3]^-$ e por uma molécula de água, entretanto

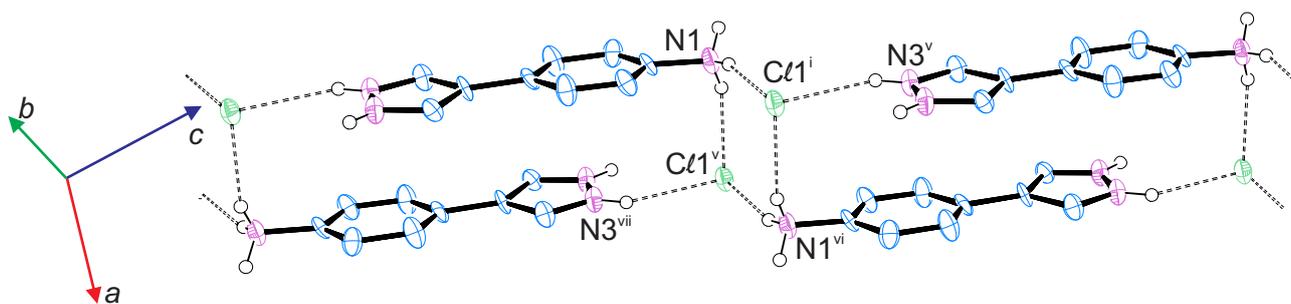


Figura 5.2 – Polímero supramolecular formado por ligações de hidrogênio (linhas tracejadas) entre o cátion $[H_2PyNH_3]^{2+}$ e os íons cloreto na estrutura de $[H_2PyNH_3][SnCl_3]Cl \cdot H_2O$. O complexo $[SnCl_3]^-$, a molécula de água de cristalização e os hidrogênios ligados aos átomos de carbono foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria: $i = x, y, -1+z$; $v = x, -1+y, 1+z$; $vi = 1-x, 1-y, 1-z$, $vii = 1-x, -y, 1-z$.

estes polímeros estão interconectados através de ligações de hidrogênio. O nitrogênio pirazólico que não participa das interações com cloretos se conecta à molécula de água $[N2-H_2 \cdots O1^{iv} = 1,83 \text{ \AA}; iv = x, -1+y, z]$, que por sua vez interage com um dos cloretos coordenados ao estanho $[O1-HW1 \cdots Cl3 = 2,61 \text{ \AA}]$. Um segundo átomo de cloro deste complexo está envolvido com ligações de hidrogênio que interage com um nitrogênio anilínico da cadeia supramolecular oposta à que interage com a molécula de água $[N1-HA \cdots Cl4^{iii} = 2,94 \text{ \AA}; iii = x, 1+y, -1+z]$. O empacotamento cristalino deste composto é mostrado na Figura 5.3.

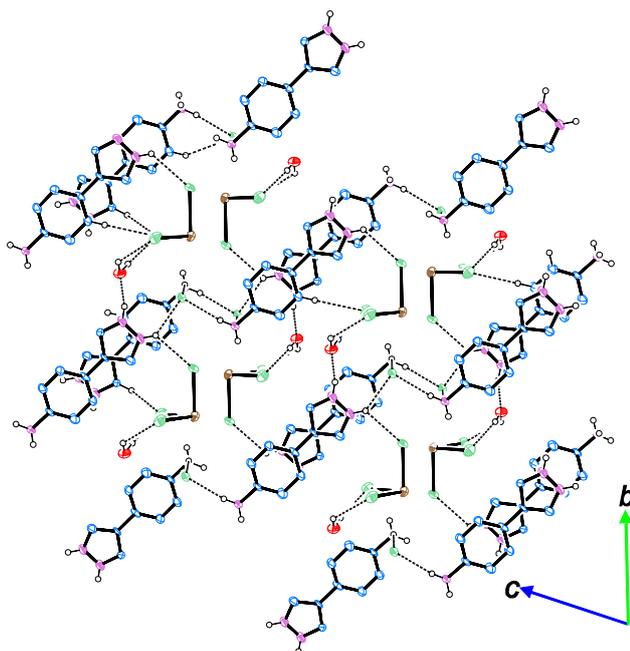


Figura 5.3 – Empacotamento cristalino de $[H_2PyNH_3][SnCl_3]Cl \cdot H_2O$ visto ao longo do eixo cristalográfico a evidenciando a separação das cadeias supramoleculares e as diversas ligações de hidrogênio.

A estrutura de $[IsoNH_3]_2[SnCl_6]$ é formada pela anilina 4-(isoxazol-4-il)-anilina monoprotonada e o complexo hexacloroestanho(IV) na proporção 2 para 1 (Figura 5.4). Ele cristaliza no grupo de espaço não centrossimétrico $Aba2$, com parâmetro $flack^{16}$ igual a 0,06(10) (este parâmetro é usado para determinar a quiralidade. Um valor próximo de zero indica quiralidade correta, enquanto que um valor próximo de um indica quiralidade inversa. Em

caso de valores inconclusivos, isto é, próximos a 0,5 ou com desvio grande, a quiralidade não pode ser determinada a partir dos dados de difração de raios X).

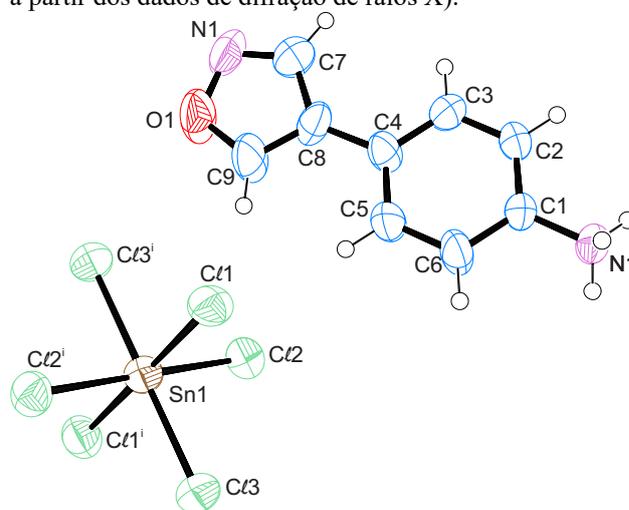


Figura 5.4 – Representação da estrutura da unidade assimétrica de $[IsoNH_3]_2[SnCl_6]$, com aplicação do elemento de inversão sobre o átomo de estanho para melhor compreensão da estrutura do material.

Softwares de validação estrutural indicaram que a simetria do cristal $[IsoNH_3]_2[SnCl_6]$ poderia ser descrita pelo grupo de espaço $Cmca$ (um supergrupo do grupo $Aba2$). Entretanto, a análise da estrutura mostra que esta simetria não leva a resultados quimicamente satisfatórios, principalmente com distâncias intermoleculares fora das margens aceitáveis e cujo refinamento não é satisfatório. Tal efeito não é raro¹⁷ e a análise cuidadosa das reflexões menos intensas e das regras de extinção se faz necessária para verificar a validade do teste realizado. Neste sentido, foi observado no padrão de difração de policristais (Figura 5.5) reflexões de baixa intensidade com índices de Miller (1,2,0), (3,2,0) e (5,2,0) que violam as regras de extinção do grupo de espaço $Cmca$ ¹⁸. Estas reflexões, foram ignoradas nos algoritmos de teste do grupo de espaço devido às suas baixas intensidades. Assim, conclui-se que o grupo correto é o $Aba2$, e não o sugerido pelos algoritmos.¹⁷

Em $[IsoNH_3]_2[SnCl_6]$ não se observa a protonação do nitrogênio ou do oxigênio do anel isoxazol, pois o pK_a estimado para este tipo de grupo é de -3 ,^{3,19} o que não é alcançado em solução aquosa de HCl . De fato, não há relatos de protonação do átomo de oxigênio em isoxazóis

nas faixas de pH estudadas. A carga neste cátion se deve à protonação do átomo de nitrogênio da anilina.

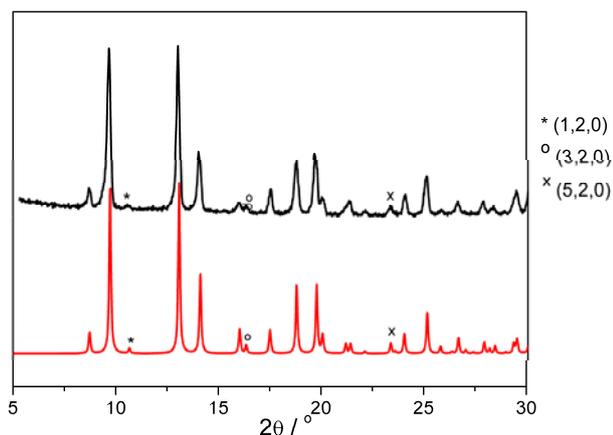


Figura 5.5 – Padrão de difração raios X de policristais experimental (em preto) e calculado baseado na estrutura refinada no grupo de espaço *Aba2* (em vermelho) evidenciando as reflexões de baixa intensidade que violam as regras de extinção do grupo de espaço *Cmca*.

Um leve efeito estérico é observado entre os anéis do cátion levando a um desvio entre os planos de $5,1(3)^\circ$. O átomo de estanho está em geometria octaédrica bem próxima do ideal, uma vez que a configuração eletrônica do íon Sn(IV) , $[\text{Kr}]4d^{10}$, não gera maior estabilização do campo cristalino seja por compressão ou alongamento das ligações ao longo do eixo atômico z . As distâncias $\text{Sn}-\text{Cl}$ estão dentro do limite de $2,421(8)$ e $2,432(2)$ Å e os ângulos $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$ entre $89,1(4)$ e $90,1(3)^\circ$: estes valores são semelhantes aos já relatados para compostos contendo o complexo hexacloroestano(IV).²⁰

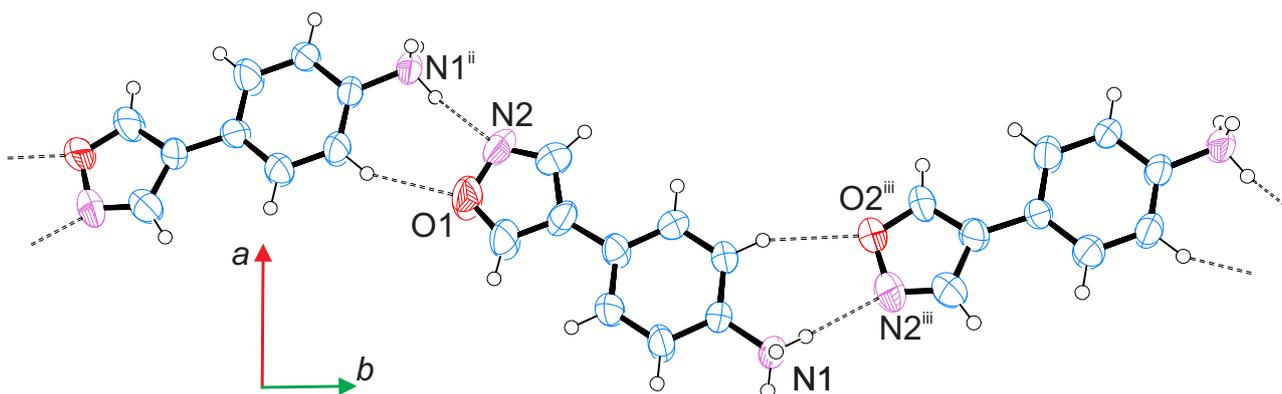


Figura 5.6 – Polímero supramolecular formado por ligações de hidrogênio (linhas tracejadas) entre os cátions $[\text{IsoNH}_3]^+$ no composto $[\text{IsoNH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$.

O empacotamento cristalino de $[\text{IsoNH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$ se dá principalmente por ligações de hidrogênio. Uma importante interação ocorre entre o nitrogênio da anilina e o nitrogênio do isoxazol $[\text{N1}-\text{H1B}\cdots\text{N2}^{\text{ii}} = 2,09$ Å, $\text{ii} = 1/2-x, 1/2+y, z]$. Nesta disposição espacial, garantida pela ligação de hidrogênio, nota-se uma interação entre um dos hidrogênios do anel benzênico e o oxigênio do anel pirazólico. O hidrogênio aponta diretamente para o átomo de oxigênio em uma ligação de hidrogênio não clássica $[\text{C2}-\text{H2}\cdots\text{O1}^{\text{ii}} = 2,45$ Å]. Isto leva a formação de um polímero supramolecular unidimensional em forma de ziguezague ao paralelo ao eixo cristalográfico b (Figura 5.6). Estas cadeias poliméricas estão interconectadas através de ligações de hidrogênio entre os demais átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio anilínico e íons hexacloroestano(IV). $[\text{N1}-\text{H1A}\cdots\text{Cl}^{\text{i}} = 2,65$ Å; $\text{N1}-\text{H1A}\cdots\text{Cl}^{\text{2}} = 2,93$ Å; $\text{N1}-\text{H1A}\cdots\text{Cl}^{\text{i}} = 2,81$ Å; $\text{N1}-\text{H1C}\cdots\text{Cl}^{\text{iii}} = 2,62$ Å; $\text{i} = 1-x, 1-y, z$; $\text{iii} = x, y, -1+z]$ como mostrada na Figura 5.7.

As estruturas de **EtHIssoox** e **(*n*-Bu₄N)[HPyox]·0,5H₂O** servirão para analisar o efeito da protonação e/ou presença de ligação de hidrogênio no grupo 4-(isoxazol-4-il)-anilina e 4-(1H-pirazol-4-il)-anilina, respectivamente. **EtHIssoox** é um éster oxâmico em que a amida foi obtida pela condensação da anilina IsoNH_2 e o cloreto de etiloxalila. Os planos dos anel isoxazol e do anel aromático estão mais desviados que em $[\text{IsoNH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$ com ângulo entre eles de $11,14(8)^\circ$. Também nota-se um desvio entre o plano do anel fenílico e do grupo oxamato, que neste caso é de $10,39(4)^\circ$. A representação da estrutura deste éster é mostrada na Figura 5.8

Tabela 6.2 – Geometria de ligação de hidrogênio em $[\text{H}_2\text{PyNH}_3][\text{SnCl}_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{IsoNH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$, EtHlsoox e $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{H}_2\text{Pyox}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^{\text{e}}$

$[\text{H}_2\text{PyNH}_3][\text{SnCl}_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$				
$D\text{---}H\cdots A$	$D\text{---}H / \text{Å}$	$H\cdots A / \text{Å}$	$D\cdots A / \text{Å}$	$D\text{---}H\cdots A / ^\circ$
$\text{N1-H1B}\cdots\text{Cl1}^{\text{i}}$	0,89	2,37	3,242 (11)	166
$\text{N1-H1C}\cdots\text{Cl1}^{\text{ii}}$	0,89	2,39	3,205 (11)	153
$\text{N1-H1A}\cdots\text{Cl4}^{\text{iii}}$	0,89	2,94	3,221 (10)	100
$\text{O1-HW2}\cdots\text{Cl3}$	0,90 (1)	2,56 (1)	3,221 (6)	131 (1)
$\text{O1-HW1}\cdots\text{Cl2}$	0,90 (1)	2,41 (1)	3,274 (5)	161 (1)
$\text{N2-H2}\cdots\text{O1}^{\text{iv}}$	0,86	1,83	2,671 (12)	164
$\text{N3-H3}\cdots\text{Cl4}$	0,86	2,72	3,310 (12)	127
$\text{N3-H3}\cdots\text{Cl1}^{\text{iv}}$	0,86	2,51	3,185 (10)	136

i = x, y, z-1; ii = -x+1, -y+2, -z; iii = x, y+1, z-1; iv = x, y-1, z.

$[\text{IsoNH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$				
$D\text{---}H\cdots A$	$D\text{---}H / \text{Å}$	$H\cdots A / \text{Å}$	$D\cdots A / \text{Å}$	$D\text{---}H\cdots A / ^\circ$
$\text{N1-H1B}\cdots\text{N2}^{\text{ii}}$	0,89	2,09	2,899 (12)	151
$\text{C2-H2}\cdots\text{O1}^{\text{ii}}$	0,93	2,46	3,306 (11)	152
$\text{N1-H1A}\cdots\text{Cl1}$	0,89	2,65	3,48 (4)	156
$\text{N1-H1A}\cdots\text{Cl2}$	0,89	2,93	3,43 (2)	117
$\text{N1-H1A}\cdots\text{Cl1}$	0,89	2,65	3,48 (4)	156

ii = -x+1/2, y+1/2, z.

EtHlsoox				
$D\text{---}H\cdots A$	$D\text{---}H / \text{Å}$	$H\cdots A / \text{Å}$	$D\cdots A / \text{Å}$	$D\text{---}H\cdots A / ^\circ$
$\text{N1-H1}\cdots\text{N2}^{\text{i}}$	0,86	2,23	3,067 (3)	165
$\text{C2-H2}\cdots\text{O1}^{\text{i}}$	0,93	2,63	3,506 (3)	158
$\text{C7-H7}\cdots\text{O3}^{\text{ii}}$	0,93	2,53	3,085 (3)	119
$\text{C9-H9}\cdots\text{O2}^{\text{iii}}$	0,93	2,39	3,299 (3)	167
$\text{C3-H3}\cdots\text{Cl3}^{\text{iv}}$	0,93	3,04	3,830 (3)	144

i = x-1, -y+1/2, z-1/2; ii = x+1, -y+1/2, z+1/2; iii = -x+3, -y+1, -z+1; iv = -x+2, y-1/2, -z+1/2.

$(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{H}_2\text{Pyox}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$				
$D\text{---}H\cdots A$	$D\text{---}H / \text{Å}$	$H\cdots A / \text{Å}$	$D\cdots A / \text{Å}$	$D\text{---}H\cdots A / ^\circ$
$\text{O14-H14A}\cdots\text{N12}^{\text{i}}$	0,93 (3)	2,01 (3)	2,900 (3)	160 (3)
$\text{O14-H14B}\cdots\text{O8}^{\text{ii}}$	0,92 (3)	2,02 (3)	2,890 (3)	158 (3)
$\text{O13-H13B}\cdots\text{N9}$	1,02 (3)	2,03 (3)	3,028 (3)	164 (3)
$\text{O13-H13A}\cdots\text{O10}^{\text{iii}}$	0,99 (3)	1,96 (4)	2,815 (3)	144 (3)
$\text{N8-H8A}\cdots\text{O10}^{\text{iii}}$	0,88	1,91	2,776 (3)	167
$\text{N8-H8A}\cdots\text{O12}^{\text{iii}}$	0,88	2,48	2,990 (3)	117
$\text{N1-H1}\cdots\text{O5}^{\text{iv}}$	0,88	2,05	2,882 (3)	157
$\text{N2-H2}\cdots\text{O4}^{\text{v}}$	0,88	1,88	2,755 (3)	173
$\text{N4-H4A}\cdots\text{O1}^{\text{vi}}$	0,88	2,11	2,922 (3)	152
$\text{N5-H5A}\cdots\text{O2}^{\text{vii}}$	0,88	1,88	2,745 (3)	166
$\text{N5-H5A}\cdots\text{O3}^{\text{vii}}$	0,88	2,47	2,977 (3)	117
$\text{N7-H7A}\cdots\text{O7}^{\text{ii}}$	0,88	2,27	3,079 (3)	152
$\text{N10-H10}\cdots\text{O11}^{\text{viii}}$	0,88	2,16	2,982 (3)	156
$\text{N11-H11A}\cdots\text{O8}^{\text{viii}}$	0,88	1,89	2,755 (3)	166
$\text{N11-H11A}\cdots\text{O8}^{\text{viii}}$	0,88	1,89	2,755 (3)	166
$\text{C8-H8}\cdots\text{O5}^{\text{iv}}$	0,95	2,678	3,263 (3)	120
$\text{C30-H30}\cdots\text{O7}^{\text{ii}}$	0,95	2,289	3,139 (3)	145
$\text{C38-H38}\cdots\text{O14}^{\text{iii}}$	0,95	2,655	3,572 (4)	162

i = x+1, y-1, z; ii = -x+1, -y, -z; iii = -x+1, -y+1, -z; iv = -x+1, y+1/2, -z+1/2; v = x, y+1, z; vi = -x+1, y-1/2, -z+1/2; vii = x-1, y-1, z; viii = -x, -y+1, -z.

^eD = átomo doador de hidrogênio e A = átomo aceitador de hidrogênio na ligação de hidrogênio

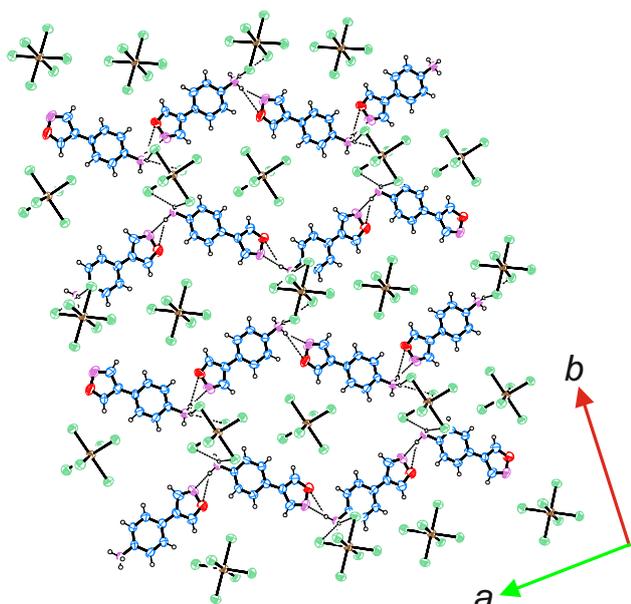


Figura 5.7 – Empacotamento de $[\text{IsoNH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$ ao longo do eixo cristalográfico c . Ligações de hidrogênio evidenciadas como linhas tracejadas.

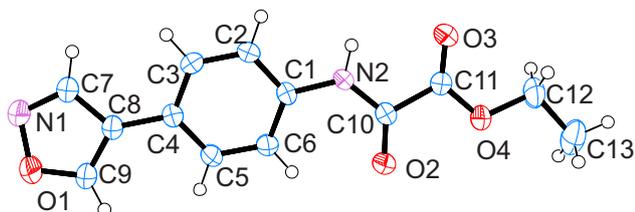
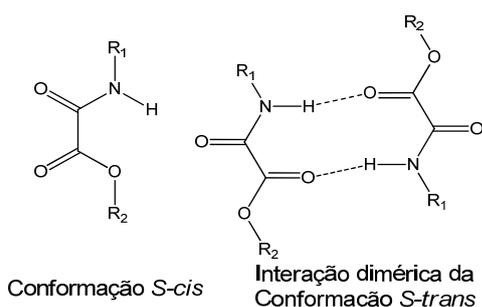


Figura 5.8 – Representação da estrutura de **EtHIssoox**.

Usualmente os ligantes oxâmicos em conformação *S-trans* empacotam-se através da formação de dímeros supramoleculares através de ligações de hidrogênio entre o nitrogênio da amida e a carbonila do grupo éster/carboxilato vizinho (Esquema 5.5).²¹



Esquema 5.5 – Conformações do grupo oxamato, evidenciando a dimerização quando em conformação *S-trans* (ligações tracejadas)

Em **EtHIssoox**, devido à presença de um átomo de nitrogênio desprotonado no grupo isoxazol (que é menos eletronegativo que os demais receptores de ligação de hidrogênio desta molécula) é observada ligação de hidrogênio entre este átomo e o grupo amida, que leva a formação de um polímero supramolecular unidimensional ao longo do eixo $[1\ 0\ 1]$, mostrado na Figura 5.9 $[\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{N2}^i = 2,29\ \text{Å}; i = -1+x, 1/2-y, -1/2+z]$. Ou seja, o grupo isoxazol funciona nesta molécula como

reconhecedor da amida do grupo oxamato, evitando a formação do dímero. As cadeias se conectam por ligações de hidrogênio não clássicas do tipo $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ entre um dos hidrogênios do anel benzílico e o oxigênio do grupo isoxazol $[\text{C2}-\text{H2}\cdots\text{O1}^{ii} = 2,63\ \text{Å}]$. Também observa-se este tipo de interação entre hidrogênios isoxazólicos e a carbonila do éster $[\text{C7}-\text{H7}\cdots\text{O3}^{ii} = 2,52\ \text{Å}, ii = 1+x, 1/2-y, 1/2+z]$ e da amida $[\text{C9}-\text{H9}\cdots\text{O2}^{iii} = 2,38\ \text{Å}, iii = 3-x, 1-y, 1-z]$, bem como um dos hidrogênios do anel benzílico e a carbonila da amida $[\text{C5}-\text{H5}\cdots\text{O2}^{iii} = 2,46\ \text{Å}]$, gerando um sistema supramolecular bidimensional. Observa-se também que um dos hidrogênios do anel benzílico interage com um grupo metil da molécula vizinha por interações de Van der Waals $[\text{C3}-\text{H3}\cdots\text{C13}^{iv} = 3,04\ \text{Å}; iv = 2-x, -1/2+y, 1/2-z]$.

Fora do plano do sistema 2D observa-se interações do tipo $\pi-\pi$ *stacking* entre os anéis do grupo isoxazol $[\text{N2}\cdots(\text{C7C8C9N2O1})^v = 3,347(2)\ \text{Å}; v = x, 1/2-y, 1/2+z]$ e interações do tipo dipolo instantâneo-dipolo instantâneo entre a cadeia carbônica do éster e os anéis aromáticos adjacentes $[\text{C13}-\text{H13}\cdots(\text{C3C4C5C6C7C8})^{ii} = 2,626\ \text{Å}; ii = 2-x, 1-y, 1-z]$ (Figura 5.10).

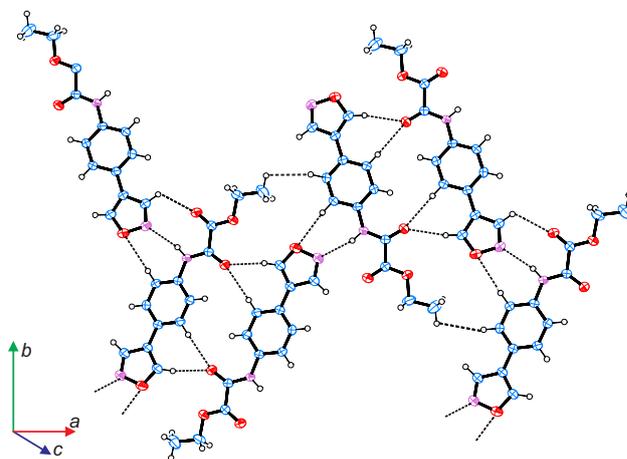


Figura 5.9 – Polímero supramolecular bidimensional formado por ligações de hidrogênio em **EtHIssoox** ao longo do plano das moléculas.

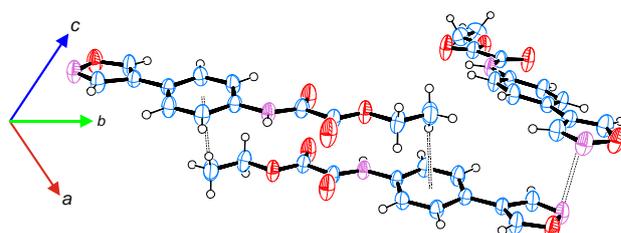


Figura 5.10 – Interações fora do plano das moléculas para **EtHIssoox** representadas por ligações tracejadas.

O ligante hidrolisado $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{H}_2\text{Pyox}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ também cristaliza-se no grupo de espaço $P2_1/c$. A unidade assimétrica é constituída de quatro cátions $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$, quatro ânions H_2Pyox^- e duas moléculas de água de cristalização, todos independentes (Figura 5.11). O grupo de espaço impõe que a célula unitária seja formada por quatro unidades assimétricas para manter a fórmula química com números inteiros. Assim, o número de moléculas determinadas pelos algoritmos por célula unitária é 8 (Z) [na forma de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{H}_2\text{Pyox}]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$], ou 16 unidades (n -

Bu₄N)[H₂Pyox]·0,5H₂O (Z'). Os cátions apresentam-se todos com ligações N–C e C–C dentro do limite normal, em conformação linear para as cadeias carbônicas. Algumas apresentam seus carbonos terminais fora da linearidade, e em duas delas seus carbonos terminais apresentam-se desordenados (ver Figura A3.35, no Anexo 3), uma em desordem estática (em duas posições possíveis para o átomo C55) outra em desordem dinâmica (várias posições possíveis para o átomo de carbono C92). Para ambas o modelo de duas posições foi aplicado com satisfatória descrição destes fenômenos. O ânion é formado por um grupo oxamato tendo a anilina HPyNH₂ condensada a uma das carbonilas. Os planos dos anéis pirazol e o fenílico tampouco são coplanares, sendo o ângulo entre eles iguais a 27,38(12)° (A), 17,52(13)° (B) 16,13(11)° (C) e 24,40(08)° (D) (A, B, C e D se referem aos quatro ânions independentes da unidade assimétrica, de acordo com a Figura 5.11). Já entre o grupo aromático e o oxamato os ângulos são de 27,38(12)° (A), 22,67(10)° (B), 17,94(09)° (C) e 10,36(10)° (D). Conseqüentemente, os ângulo entre os anéis pirazólicos e os grupos oxamatos de uma mesmo ânion são 0° (A), 5,15(23)° (B), 1,81(20)° (C) e 14,04(18)° (D).

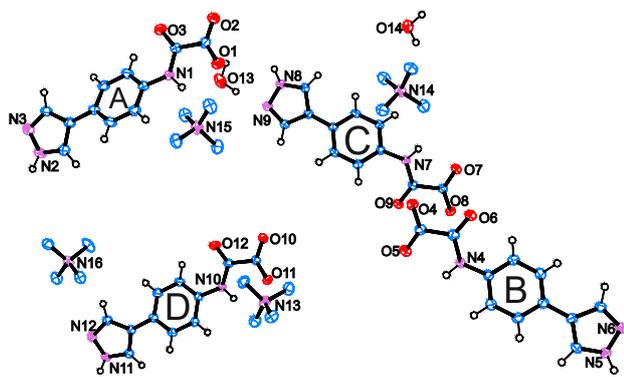


Figura 5.11 – Representação da unidade assimétrica de (*n*-Bu₄N)[H₂Pyox]·0,5H₂O. Os átomos não assinados são átomos de carbono. Somente o primeiro carbono de cada cadeia *n*-butil dos cátions *n*-Bu₄N⁺ são mostrados para melhor visualização da estrutura. Os ânions foram assinalados como A, B, C e D para facilitar discussão.

Neste composto os ânions H₂Pyox⁻ interagem entre si através de ligações de hidrogênio, formando uma rede supramolecular bidimensional (2D). Esta rede de interações pode ser vista na Figura 5.12. Diferentemente de **EtHisoox**, devido a hidrólise do éster, a carga negativa nos oxigênios do íon carboxilato os tornam mais aptos a interagir por ligação de hidrogênio, competindo com o átomo de nitrogênio livre do anel pirazólico. Os nitrogênios hidrogenados dos anéis pirazólicos reconhecem essa carga negativa e interagem apenas com oxigênios dos carboxilatos. Também, de modo oposto ao observado em **EtHisoox**, as amidas podem formar os sistemas diméricos com o oxigênio do carboxilato, que não interage com o anel pirazólico e, portanto, pode-se dizer que tanto a amida quanto o anel pirazol reconhecem o grupo carboxilato.

São observadas ligações de hidrogênio não clássicas do tipo C–H...O entre oxigênio do carboxilato e carbono do anel benzílico [C8–H8...O5ⁱ, C30–H30...O7ⁱ, C38–

H38...O14ⁱ] e do tipo C–H...N entre o nitrogênio desprotonado do pirazol e carbono também de um anel pirazol. As moléculas de água se encontram nas cavidades deixadas pelos ânions, e ao mesmo tempo conectam-se ao oxigênio do carboxilato e ao nitrogênio desprotonado do pirazol através de ligações de hidrogênio. Entre os planos descritos encontram-se os cátions orgânicos que interagem entre si por interações dipolo instantâneo-dipolo induzido através das cadeias *n*-butila. Estas também interagem com os anéis aromáticos dos ânions das camadas adjacentes, interconectando-as. Não se observa interações do tipo π - π *stacking* uma vez que a camada de *n*-Bu₄N⁺ isola as camadas de HPyox⁻ na direção onde espera-se ocorrer tal tipo de interação (Figura A3.36, Anexo 3). Estas interações são mostradas na Figura 5.12.

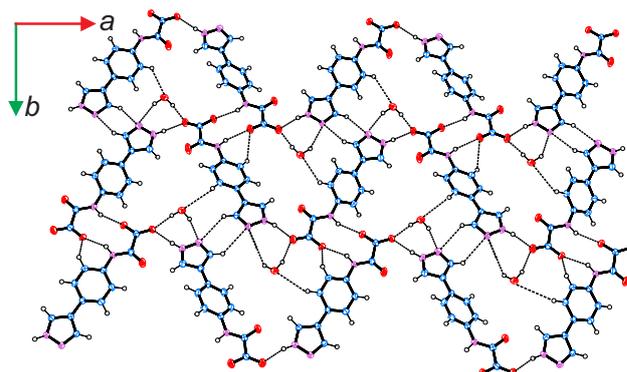


Figura 5.12 – Polímero supramolecular 2D formado por ligações de hidrogênio (linhas tracejadas) em (*n*-Bu₄N)[H₂Pyox]·0,5H₂O paralelo ao plano cristalográfico *ab*. Cátions omitidos para melhor visualização da estrutura.

Pode-se então concluir que para os sais a base do substituinte do tipo pirazol, o reconhecimento molecular depende muito da sua carga, pois limita ou fornece possibilidades de ligação de hidrogênio. Em [H₂PyNH₃][SnC₃]Cl·H₂O o cátion orgânico possui apenas grupos protonados, ou doadores de hidrogênio, não podendo haver autorreconhecimento entre eles através de ligações de hidrogênio. Assim, a única possibilidade de interação é com os ânions inorgânicos e a molécula de água de cristalização. Já em (*n*-Bu₄N)[H₂Pyox]·0,5H₂O a carga negativa concentrada no carboxilato da ponte oxamato atrai os átomos de hidrogênio com déficit de densidade eletrônica. Assim, o pirazol reconhece este grupo, bem como a amida da própria ponte oxamato. O nitrogênio não protonado do anel pirazólico tem grande caráter sp², tornando-o menos rico em elétrons para interagir, sendo então os oxigênios dos grupos carbonila os melhores grupos aceitadores de hidrogênio, pois concentram densidade de carga negativa, apesar de possuírem hibridização do mesmo tipo.

No caso dos compostos à base de isoxazol, o reconhecimento molecular observado é parecido e segue um padrão. Os dois compostos analisados possuem apenas um átomo capaz de doar hidrogênio, no caso um átomo de nitrogênio primário protonado ou de amida, e no anel isoxazol o átomo de oxigênio é muito deficiente de densidade eletrônica, restando ao nitrogênio a capacidade de realizar ligações de hidrogênio. Desta forma, foi observado que o grupo isoxazol reconhece o grupo

fenilamina e a amida em ambos os casos. Importante ressaltar que no caso de **EtHIssoox**, apesar de hibridização sp^2 , diferentemente de **(n-Bu₄N)[H₂Pyox]·0,5H₂O**, as carbonilas são menos atrativas, possivelmente por não concentrarem carga negativa, depreciando o autorreconhecimento do grupo oxâmico.

Conclusões

Foram mostradas as rotas de obtenção de dois ligantes oxâmicos derivados do *N*-feniloxamato com substituição na posição 4 com anéis 1-*H*-pirazol e isoxazol a partir do ácido 4-nitrofenilacético. Também foi mostrada uma adaptação da síntese descrita na literatura do 2-(4-nitrofenil)-1,3-propanodial ao utilizar cloreto de tionila como reagente para produção do complexo de Vilsmeier, com rendimento similar ao relatado anteriormente. O rendimento global da síntese dos ligantes na forma éster oxâmico foi de 28% para EtH₂Pyox e de 26% para EtHIssoox.

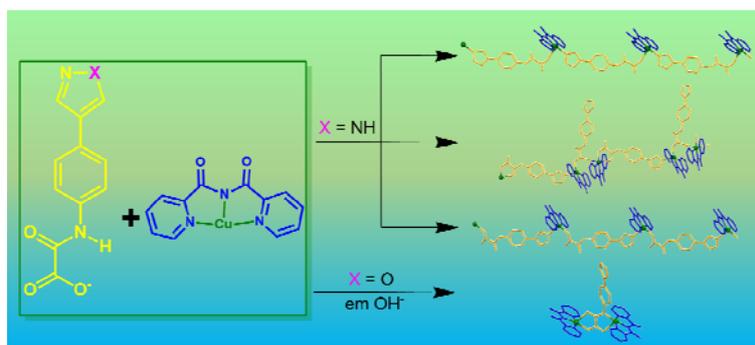
Quatro intermediários e derivados destes ligantes foram estudados por difração de raios X por monocristal e revelaram distintas propriedades em função do pH do meio e em relação à competição por sítios de reconhecimento molecular com o grupo oxamato. Primeiramente, foi notado na estrutura de **[H₂PyNH₃][SnCl₆]·Cl·H₂O**, que tendo o grupo pirazol e a anilina protonados não possui capacidade de autorreconhecimento através de ligação de hidrogênio. Em **[IsoNH₃]₂[SnCl₆]** foi confirmado que o grupo isoxazol é uma base extremamente fraca e mesmo em ácido concentrado não se observa protonação, assim ele não pode se autorreconhecer. Quando se ancora o grupo oxamato ao derivado pirazólico, tanto o grupo amida quando o anel pirazol reconhecem a carga negativa no grupo carboxilato, cada um interagindo com um dos oxigênios desta parte da molécula. No caso do ligante neutro **EtHIssoox**, o único hidrogênio capaz de criar ligações de hidrogênio fortes é da amida e este reconhece, o nitrogênio do isoxazol, ainda que muito eletronegativo (e pouco básico) devido à presença do oxigênio vizinho a ele.

Referências

- (a) Schneider, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3924. (b) Persch, E.; Dumele, O.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3290. (c) Elemans, J. A. A. W.; Lei, S.; de Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7298.
- (a) Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Lehninger Principles Of Biochemistry*, W. H. Freeman, 6a ed. Londres, 2013. (b) Liu, Q.; Wang, J.; Boyd, B. J. *Talanta*, **2013**, *136*, 114. (c) Ball, Z. C.; *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2015**, *25*, 98.
- (a) Lehn, J.-M.; Mascal, M.; DeCian, A.; Fischer, J. J. *Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1992**, 461. (b) Amabilino, D. B.; Williams, D.; Stoddart, J. F. *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1159 (c) Suh, M. P.; Cheon, Y. E.; Lee, E. Y. *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 1007. (d) Frišćić, T. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 3493. (e) Yang, W.; Li, Y.; Liu, H.; Chi, L. *Small*, **2012**, *8*, 504
- Alvarez-Builla, J.; Vaquero, J. J., Barluenga, J. *Modern Heterocyclic Chemistry*, vol 1, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2011**.

- (a) Singh, U. P.; Narang, S. *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 7777 (b) Gallego, M. L.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *Helv. Chim. Acta*, **2005**, *88*, 2433 (c) Moyano, S.; Barberá, J.; Diosdado, B. E.; Serrano, J. L., Elduque, A.; Giménez, R. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 3119 (d) Obuah, C.; Munyaneza, A.; Guzei, I. A.; Darkwa, J. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 8940 (e) Tang, M.; Zhang, W.; Kong, Y. *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 6250 (f) Mboyi, C. D.; Duhayon, C.; Canac, Y.; Chauvin, R. *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 4957 (g) Zhang, F.-G.; Wei, Y.; Yi, Y.-P.; Nie, J.; Ma, J.-A. *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 3122 (h) Kim, D. K.; Shokova, E. A.; Tafenko, V. A.; Kovalev, V. V.; *Zh. Org. Khim.*, **2014**, *50*, 479 (i) Yu, W.-S.; Cheng, C.-C.; Cheng, Y.-M.; Wu, P.-C.; Song, Y.-H.; Chi, Y.; Chou, P.-T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10800 (j) Tang, M.; Zhang, W.; Kong, Y. *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 6250 (l) Frey, G. D.; Schoeller, W. W.; Herdtweck, E.; *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.*, **2014**, *69*, 839 (l) McNab, H.; Clelland, I.; Parsons, S.; Messenger, D.; *Private Communication: CCDC code CARXOJ*, **2005** (m) Crestey, F.; Stiebing, S.; Legay, R.; Collot, V.; Rault, S. *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 419.
- Bansal, R. K. *Heterocyclic Chemistry*, 3^a Ed, New Age International. New Delhi, **1999**.
- (a) Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6738 (b) do Pim, Wallace D.; Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; de Faria, É. N.; Teixeira, I. F.; Stumpf, H. O.; Lago, R. M.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Figueiredo-Júnior, J. C. D.; Nunes, W. C.; de Souza, P. P.; Pedroso, E. F.; Castellano, M.; Cano, J.; Julve, M. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 10778.
- (a) Krishnan, R.; Seshadri, S. *Indian J. of Chem.*, **1987**, *26B*, 616 (b) Maspero, A.; Cernuto, G.; Galli, S.; Palmisano, G.; Stefano, T.; Masciocchi, N. *Solid State Sci.*, **2013**, *22*, 43.
- Xcalibur CCD system, Agilent Technologies: *CrysAlisPro Software system*, version 1.171.35.15, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, **2011**.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.*, **2008**, *A64*, 112-122.
- Palatinusz, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Cryst.*, **2007**, *40*, 786-790.
- Johnson, C. K. *Crystallographic Computing*, Ahmed, F. 4^a. Ed.; S. R. Hall & C. P. Huber. Copenhagen: Munksgaard. **1970**, 207.
- Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.*, **2006**, *39*, 453-457
- Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinusz, L. *Z. Kristallogr.*, **2014**, *229*, 345-352.
- Marín-Luna, M.; Alkorta, I.; Elgueroa, J. *New J. Chem.*, **2015**, *39*, 2861.
- Flack, H. D., Shmueli, U. *Acta Cryst.*, **2007**, *A63*, 257-265.
- (a) Guzei, I. A.; Roberts, J.; Saulys D. A. *Acta Cryst.*, **2002**, *C58*, m141. (b) Zwart, P. H.; Grosse-Kunstleve, R. W.; Lebedev, A. A.; Murshudovc, G. N.; Adams, P. D. *Acta Cryst.*, **2008**, *D64*, 99.
- International Union of Crystallography. *International Tables for Crystallography*, vol. A, Editado por Hahn, T., 5a Ed.; Spinger. Dordrecht: Holanda, **2005**.

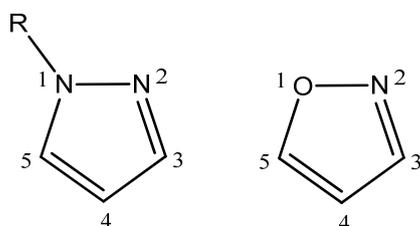
19. (a) Catalán, J.; Elguero, J. *J. Heterocyclic Chem.*, **1984**, *21*, 269 (b) Magill, A. M.; Yates, B. F. *Aust. J. Chem.*, **2004**, *57*, 1205. **1981**, *10*, 699 (c) Rademeyer, M. *Acta Cryst.*, **2004**, *E60*, m345 (d) Ellis, B. D.; Macdonald, C. L. B. *Acta Cryst.*, **2006**, *E60*, m1235.
20. (a) Xue, R.; Kong, L. *Acta Cryst.*, **2014**, *E70*, m269 (b) Sowa, H.; Druck, U.; Kutoglu, A. *Cryst.Struct.Commun.*, **2002**, *E58*, o-913.
21. Martín, S.; Beitia, J.; Ugalde, I.; Vitoria, M. P.; Cortés, R. *Acta Cryst.*, **2002**, *E58*, o-913.



Capítulo 6 – Influência da presença de reconhecimento molecular, através de ligações de hidrogênio, na coordenação e propriedades magnéticas dos íons [Cu(bpca)]⁺ através de ligantes oxâmicos derivados de pirazol e isoxazol

Introdução

Além da importância biológica¹ e dos extensos estudos em síntese orgânica,² os azóis tem se mostrado potenciais ligantes em química de coordenação e engenharia de cristais, devido a versatilidade de coordenação à íons metálicos e também diversas possibilidades de interações intermoleculares. Neste grupo se encontram os pirazóis e isoxazóis, que são anéis aromáticos do tipo 1,2-azóis contendo dois átomos de nitrogênio ou um átomo de nitrogênio e um de oxigênio como heteroátomos, respectivamente (ver Esquema 6.1). Estes integrantes, apesar da estrutura parecida, são muito diferentes do ponto de vista de reatividade e arquiteturas geradas por eles. Dentre estas diferenças pode-se citar a possibilidade do pirazol de formar de pontes μ -pirazolato,³ ancorar substituintes através do heteroátomo⁴ e reconhecimento molecular através de ligações de hidrogênio⁵ (na forma neutra do 1H-pirazol ou protonado na forma de 1R,2H-pirazônio e seus derivados C-substituídos), enquanto o isoxazol não é possível devido a presença do heteroátomo muito eletronegativo.⁴

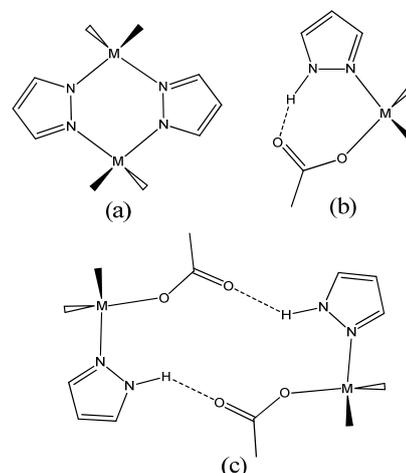


Esquema 6.1 – Estrutura geral do pirazol e do isoxazol. Em 1H-pirazol R = H.

Focando nos ligantes do tipo 1H-pirazol, na química de coordenação é muito comum a formação dos ânions pirazolato e sua coordenação na forma bis-monodentada (Esquema 6.2a),³ pois possui um nitrogênio livre para coordenação e um segundo pode ser criado removendo-se o seu próton com facilidade na presença de íons metálicos ($pK_a = 19,8^{4,6}$). Este ânion permite a formação de sistemas polimetálicos, tanto discretos^{3a-o} quanto sistemas estendidos,^{3p-z} bem como a transmissão do momento magnético entre íons paramagnéticos, como Cu^{II} , Co^{II} e Fe^{II} . Já na forma neutra este grupo se liga aos centros metálicos de forma monodentada e atua como um ligante de terminação,⁷ como ocorre unicamente com o isoxazol.⁸

Do ponto de vista de engenharia de cristais, o 1H-pirazol é interessante devido à possibilidade de reconhecimento molecular através de ligação de hidrogênio,⁹ mesmo coordenando de forma monodentada, ou as unidades podem se auto-reconhecer no caso de estarem livres na estrutura cristalina.^{9d-m} Este tipo de interação é importante, pois direciona o processo de automontagem das unidades, o que permite maior racionalização do processo de cristalização e da arquitetura a ser obtida.¹⁰ Em contrapartida, o isoxazol somente age comoceptor de ligação de hidrogênio através do nitrogênio livre.¹¹ Este grupo não é capaz de ser doador neste tipo de interação, pois não consegue ser protonado na maioria dos solventes ($pK_a = -3$).⁴

Para maximizar o efeito de reconhecimento molecular em compostos de coordenação com grupos 1H-pirazol é importante introduzir outros sítios de coordenação com sítios aceptores de ligação de hidrogênio. Neste sentido o 1H-pirazol pode se coordenar e interagir com este ligante auxiliar de modo intra- ou intermolecular. Cumprindo este requisito encontram-se os carboxilatos (Esquema 6.2b-c), oxalatos e oxamatos.



Esquema 6.2 – Modos de interação do pirazol através em presença de centros metálicos. Situações como (a) ponte pirazolato; (b) ligação de hidrogênio intramolecular; (c) ligação de hidrogênio intermolecular.

Os grupos do tipo oxamato permitem a fixação de substituintes na sua fração amida, o que leva à uma funcionalização do ligante. Dentre eles estão os ligantes que originam complexos fotosensíveis,¹² emulsificantes e chaves de pH,¹³ redes porosas,¹⁴ etc,¹⁵ que atuam sinergicamente com as propriedades magnéticas fornecidas pelo íon paramagnético coordenado a eles. Desta forma, a criação de ligantes oxâmicos derivados do 1H-pirazol pode aliar o reconhecimento molecular ao magnetismo molecular, abrindo perspectivas para formação de estruturas supramoleculares ainda pouco exploradas. O ligante oxâmico derivado do isoxazol é o protótipo perfeito para avaliar a ausência da ligação de hidrogênio na estrutura e se esta se traduz em propriedades magnéticas.

Objetivos

Neste capítulo serão mostradas as rotas de obtenção de sistemas envolvendo complexos que são capazes de reconhecimento molecular via ligação de hidrogênio através do ligante 4-(1H-pirazol-4-il)-N-feniloxamato (H_2Pyox^-) e o bloco construtor $[Cu(bpca)]^+$:
 $[Cu(bpca)(H_2Pyox)]_n \cdot ndmsO \cdot 3nH_2O$ (8),
 $[Cu(bpca)(H_2Pyox)]_n \cdot 2nCH_3OH$ (9) e
 $[Cu(bpca)_2(H_2Pyox)]_n \cdot 1/2neg \cdot 7/2nH_2O$ (10).
Para verificar a influência da ligação de hidrogênio, complexos análogos com o ligante 4-(4-isoxazolil)-N-feniloxamato ($Isoox^{2-}$) também foram preparados: $[Cu(bpca)_2(Isoox)] \cdot 2H_2O \cdot 0,33eg$ (11). A descrição das estruturas cristalinas, bem como a análise das propriedades magnéticas e a relação estrutura-magnetismo são discutidas neste capítulo (eg = etilenoglicol).

Parte Experimental

A exceção do tetraidrofurano, que foi necessário destilar afim de obtê-lo anidro, todos os materiais foram utilizados como recebidos. Os ligantes (**n-Bu4N**)[HPyox]·0,5H₂O e EtHlsoox foram obtidos como descrito no cap. 5. O sal [Cu(bpca)(H₂O)₂]NO₃·2H₂O foi obtido como descrito na literatura.¹⁶

[Cu(bpca)(H₂Pyox)]_n·ndmsO·3nH₂O (**8**). No fundo de um tubo de ensaio são colocados 15,0 mg (31,1 μmol) de (**n-Bu4N**)[HPyox]·0,5H₂O dissolvidos em 0,5 mL de dmsO. Sobre esta solução são adicionados lentamente 2,5 mL de mistura dmsO-H₂O 1:1 v/v. Por fim são adicionados 0,5 mL de água contendo 12,0 mg (28,3 μmol) de [Cu(bpca)(H₂O)₂]NO₃·2H₂O. O sistema é deixado em repouso por 30 dias. Pó e cristais verdes são observados decorrido o tempo. Ambos são filtrados, lavados com mistura dmsO-H₂O 1:1 v/v (0,5 mL) e deixados para secar ao ar sobre papel filtro por 48 horas. Rendimento: 37 % (6,8 mg, 10,5 μmol). Análise elementar (C₂₅H₃₀N₆O₁₀SCu, 670,15 g mol⁻¹) – Exp. (Calc): %C 45,33 (46,04), %H 4,08 (4,33), %N 12,00 (12,89), %Cu 9,88 (9,74). IV (KBr, cm⁻¹): 3333 e 3135(ν_{N-H}), 2917(ν_{C-H}), 1717(ν_{C=O}^{bpca}), 1672(ν_{C=O}^{carboxilato}), 1645(ν_{C=O}^{amida}), 1603(ν_{C=C}), 1528(δ_{N-H}^{amida}), 1365(ν_{COO}^{sim}), 1026(ν_{N-N}), 829 (δ_{C-H}^{aromático}), 760(δ_{C-H}^{bpca}), 499(ν_{Cu-N}), 416(ν_{Cu-O}).

[Cu(bpca)(H₂Pyox)]_n·2nCH₃OH (**9**) e

[{Cu(bpca)₂(H₂Pyox)}_n·1/2neg·7/2nH₂O (**10**). No fundo de um tubo de ensaio são colocados 12,0 mg (28,3 μmol) de [Cu(bpca)(H₂O)₂]NO₃·2H₂O dissolvidos em 0,5 mL de etilenoglicol (eg). Sobre esta solução são adicionados lentamente 2,5 mL de mistura etilenoglicol-CH₃OH 1:4 v/v. Por fim são adicionados 0,5 mL de metanol contendo 15 mg (31,1 μmol) de (**n-Bu4N**)[HPyox]·0,5 H₂O. O sistema é deixado em repouso por 30 dias. Pó verde é observado decorrido o tempo, que é filtrado e a água mãe deixada em sistema aberto por mais 72 horas quando cristais azuis são formados. Foram observados cristais na forma de prismas e alguns na forma de agulhas, que se referem aos compostos **9** e **10**, respectivamente. Estes são separados manualmente, recolhidos por filtração, lavados com metanol (0,5 mL) e deixados para secar ao ar sobre papel filtro por 48 horas. Rendimento: 67 % para **10** (11,5 mg, 18,8 μmol). **9** não se forma em quantidade significativa. Análise elementar para **10** (C₄₇H₄₂N₁₂O_{14,5}Cu₂, 1134,00 g mol⁻¹) – Exp. (Calc): %C 48,33 (48,78), %H 4,08 (3,73), %N 14,79 (14,82), %Cu 11,00 (11,21). IV (KBr, cm⁻¹): 3425(ν_{o-H}), 3267 e 3185(ν_{N-H}), 2930(ν_{C-H}), 1720(ν_{C=O}^{bpca}), 1670(ν_{C=O}^{carboxilato}), 1640(ν_{C=O}^{amida}), 1600(ν_{C=C}), 1528(δ_{N-H}^{amida}), 1360(ν_{COO}^{sim}), 1080(ν_{C-O}^{alcoo}), 1025(ν_{N-N}), 838(δ_{C-H}^{aromático}), 757(δ_{C-H}^{bpca}), 495(ν_{Cu-N}), 415(ν_{Cu-O}).

[{Cu(bpca)}₂(Isoox)]·2H₂O·0,33eg (**11**). No fundo de um tubo de ensaio são colocados 12,0 mg (28,3 μmol) de [Cu(bpca)(H₂O)₂]NO₃·2H₂O dissolvidos em 0,5 mL de etilenoglicol. Sobre esta solução são adicionados lentamente 2,5 mL de mistura etilenoglicol-CH₃OH 1:4 v/v

contendo *n*-Bu₄NOH (75 μL, 37% em metanol). Por fim são adicionados 0,5 mL de metanol contendo 15,0 mg (31,1 μmol) de EtHlsoox. O sistema é deixado em repouso por trinta dias. Cristais azuis-esverdeados são observados após o tempo descrito. Estes são recolhidos por filtração, lavados com metanol (0,5 mL) e deixados para secar ao ar sobre papel filtro por 48 horas. Rendimento: 11 % (2,7 mg, 3,13 μmol). Análise elementar – Exp. (Calc): %C 48,44 (49,44), %H 3,15 (3,26), %N 11,99 (12,93), %Cu 14,98 (14,67). IV (KBr, cm⁻¹): 3425(ν_{o-H}), 3080(ν_{C-H}), 1713(ν_{C=O}^{bpca}), 1625(ν_{C=O}^{carboxilato} + ν_{C=O}^{amida}), 1600(ν_{C=C}), 1360(ν_{COO}^{sim}), 951(ν_{N-O}), 843(δ_{C-H}^{aromático}), 764(δ_{C-H}^{bpca}), 487(ν_{Cu-N}), 416(ν_{Cu-O}).

Técnicas de Análise

Os materiais foram analisados através de espectroscopia na região do infravermelho utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer 882, de 4000 a 400 cm⁻¹ e 4 cm⁻¹ de resolução, em pastilha de KBr (Figuras A4.1 a A4.3, no Anexo 4). Os teores de cobre foram obtidos através de espectrofotometria de absorção atômica utilizando um espectrofotômetro Hitachi Z-8200 e experimentos de CHN foram feitos em um analisador Perkin-Elmer 2400. A análise térmica (curvas TG e DTA) foi realizada em uma termobalança Shimadzu DTG 60, entre 25-700 °C e atmosfera dinâmica de nitrogênio a 100 cm³ min⁻¹ com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (Anexo 4, figuras A4.4-A4.6).

O composto **8** foi submetido a experimentos de difração de raios X por monocristal utilizando um difratômetro Oxford-Diffraction GEMINI-Ultra enquanto **9-11** foram analisados em difratômetro Bruker-Saxi utilizando comprimento de onda de Mo-K_α, em diferentes temperaturas (Tabela 6.3). As amostras foram montadas em suporte de poliamida que não apresenta padrão de difração. A integração dos dados bem como a correção de absorção, foram feitas pelo software CRYCALIS¹⁷. Os parâmetros de rede foram obtidos pelo melhor ajuste das reflexões. Os grupos de espaço foi encontrado utilizando o programa XPREP¹⁸ e as estruturas resolvidas pelo software SUPERFLIP.¹⁹ As posições de todos os átomos foram obtidas através de sucessivas diferenças e da análise de mapas de Fourier, com refinamento feito através do programa SHELXL-2014¹⁸ em rotina de mínimos quadrados. Os átomos de hidrogênio foram incluídos de forma rígida com O-H = 0,90 Å e U_{iso}(H) = 1,5 U_{eq}(O) e C-H ou N-H = 0,97 Å e U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C/N).²⁰ Desordem dos solventes de cristalização em **8**, **10** e **11** foram tratadas com diferentes técnicas. Em **8** uma molécula de dmsO foi fixada em duas posições distintas e refinada de modo rígido e isotrópico, o que levou a restarem posições com densidade de elétrons residual elevada, sugerindo uma quantidade ainda maior de posições possíveis para esta molécula. Em **10** uma região da estrutura é ocupada por moléculas de água que se encontram desordenadas e um grupo carbonil que interage com elas também apresenta-se desordenado.

Tabela 6.3 – Principais dados cristalográficos para **9-11**

Composto	8	9	10	11
Fórmula Química	C ₂₅ H ₂₈ N ₆ O ₉ SCu	C ₂₅ H ₂₄ N ₆ O ₇ Cu	C ₄₇ H ₃₅ N ₁₂ O _{14,48} Cu ₂	C ₃₅ H ₂₂ N ₈ O ₁₃ Cu ₂
M / g mol ⁻¹	652,13	584,04	1126,57	889,68
λ / Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo de espaço	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P2/c	P $\bar{1}$
a / Å	10,196(5)	9,6099(6)	14,3344(8)	9,2304(7)
b / Å	12,292(5)	23,7989(16)	9,9511(4)	10,2003(18)
c / Å	13,672(5)	11,1127(7)	34,0401(15)	19,900(3)
α / °	71,380(5)	90	90	82,533(14)
β / °	73,265(5)	96,200(6)	96,508(5)	87,421(9)
γ / °	66,095(5)	90	90	86,556(10)
Volume / Å ³	1459,4(11)	2526,7(3)	4824,3(4)	1853,1(5)
T / K	150(1)	280(2)	120(2)	150(2)
Z	2	4	4	2
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1,484	1,535	1,551	1,595
μ / mm ⁻¹	0,881	0,923	0,964	1,226
Reflexões	5971	5158	9859	7531
Independentes				
Reflexões com I(σ) ≥ 2σ (R _{int})	5163 (0,039)	3990 (0,089)	8094 (0,074)	5582 (0,060)
R (R total) ^a	0,064 (0,073)	0,047 (0,068)	0,069 (0,084)	0,051 (0,073)
wR (wR total) ^b	0,170 (0,180)	0,104 (0,114)	0,165 (0,175)	0,124 (0,134)
S ^c	1,041	1,041	1,088	1,071
ρ _{max} e ρ _{min} / e Å ⁻³	+3,09 e -1,12	+0,42 e -0,45	+1,30 e -0,61	+0,91 e -1,03

^a R = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b wR = $[\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$, ^c S = $[\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n_o - n_p)]^{1/2}$, onde w ∝ 1/σ, n_o=número de observáveis e n_p=número de parâmetros refinados

Todos estes átomos foram refinados isotropicamente. As moléculas de água tiveram sua ocupação ajustada livremente resultando em um total de 3,72 moléculas de água para cada dois átomos de cobre. O átomo de oxigênio do grupo carbonil da amida foi refinado com desordem posicional entre duas posições distintas. A ocupação de cada posição foi refinada livremente.

Em **11** foi aplicada a técnica de *squeeze*, uma rotina do pacote PLATON,²¹ uma vez que foi observada densidade eletrônica muito espalhada. Neste processo foram suprimidos um total de 116 elétrons em 329 Å³ na célula unitária. Neste espaço possivelmente se encontram moléculas de solvente cocrystalizadas e desordenadas. Estas moléculas de solventes foram caracterizadas indiretamente pela análise térmica visando obter a real fórmula química do composto.

Os experimentos de magnetização em função da temperatura para **8**, **10** e **11** foram realizados foram obtidas em um magnetômetro equipado com sensor SQUID *Quantum Design*, utilizando amostras policristalinas em uma cápsula de gelatina em tubo de plástico. O porta-amostra, neste caso, é diamagnético e teve sua contribuição descontada através de um branco. As constantes diamagnéticas foram estimadas através de tabelas de Pascal,²² sendo iguais a -170,76×10⁻⁶ (**8**), -261,76×10⁻⁶ (**10**) e -423,3×10⁻⁶ (**11**) cm³ mol⁻¹.

Os complexos **8** e **10** foram submetidos a experimentos de difração de raios X com material policristalino para associar a estrutura cristalina obtida através dos experimentos por monocristal e o material como um todo. Para isto foram comparados os difratogramas experimental e o calculado, sendo este último simulado a partir da

estrutura refinada através do software Mercury²³ (Anexo 4, figuras A4.7 e A4.8).

Caracterização dos Compostos

Os complexos **8**, **9** e **10** são todos complexos contendo o ligante Hpyox⁻ e o complexo [Cu(bpca)]⁺. Durante a síntese foi notada a formação de diferentes compostos, com cores e espectros na região do infravermelho distintos. Para melhor separação eles foram sintetizados em diferentes misturas de solventes para que fosse favorecida a cristalização específica de cada um deles.

8 (Figura 6.1) e **9** (Figura 6.2) são polímeros de coordenação unidimensionais em que o ligante H₂Pyox⁻ funciona como um ligante em ponte bidentado conectando os átomos de cobre da unidade catiônica [Cu(bpca)]⁺, resultando em um polímero de coordenação neutro. **8** cristaliza no sistema triclinico, no grupo de espaço P $\bar{1}$ juntamente com três moléculas de água e uma molécula de dmso. Neste complexo o átomo de cobre(II) está em geometria pirâmide de base quadrada (τ = 0,09, para N4-Cu1-N6 = 160,9(1)° e N5-Cu1-O1 = 155,6(1)°)²⁴ sendo coordenado por três nitrogênios do ligante bpca e um oxigênio do ligante HPyox⁻ no plano basal e um nitrogênio deste último na posição apical. **9** cristaliza-se no grupo de espaço P2₁/c com duas moléculas de metanol de cristalização. Novamente o átomo de cobre apresenta-se em geometria pirâmide de base quadrada [τ = 0,13; N4-Cu1-N6 = 162,90(9)°, N2-Cu1-N5 = 170,78(9)°] com os três átomos de nitrogênio do ligante bpca e um nitrogênio do ligante H₂Pyox⁻ na base da pirâmide. Neste polímero o oxigênio do carboxilato encontra-se na posição apical. O

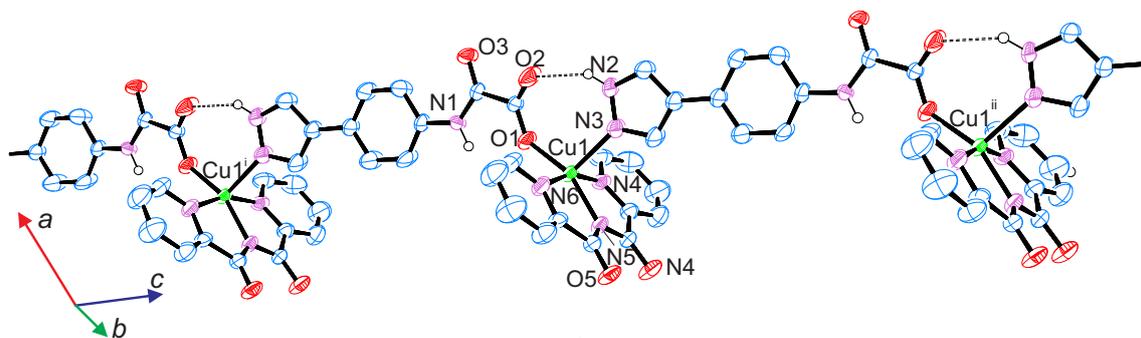


Figura 6.1 – Estrutura do polímero de coordenação **8**. Átomos não assinados são átomos de carbono. Em linhas pontilhadas são mostradas as ligações de hidrogênio intramolecular. Moléculas de solvente e átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono foram omitidos para melhor visualização.

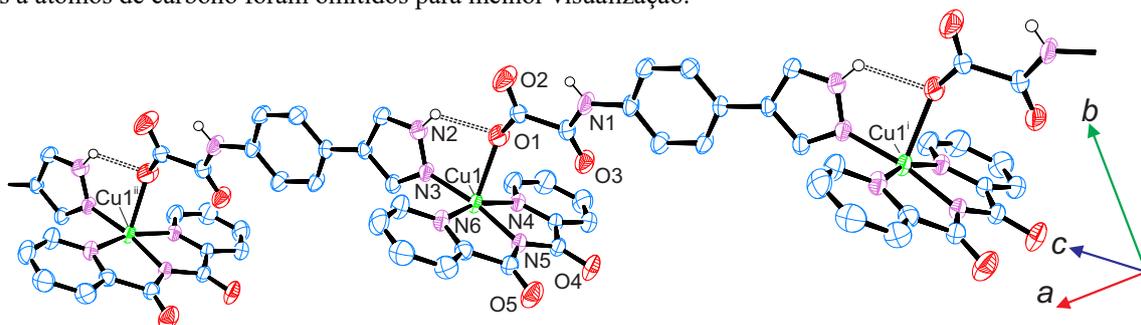


Figura 6.2 – Estrutura do polímero de coordenação **9**. Átomos não assinados são átomos de carbono. Em linhas pontilhadas são mostradas as ligações de hidrogênio intramolecular. Moléculas de solvente e átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono foram omitidos para melhor visualização.

átomo metálico se encontra a 0,299(2) e 0,129(1) Å fora do plano basal da pirâmide, para **8** e **9**, respectivamente. Assim sendo, **8** e **9** são isômeros de coordenação e esta diferença nas posições de coordenação levam a uma diferença macroscópica que é a cor dos materiais: **8** se cristaliza como cristais verdes, enquanto **9** possui cor azul escuro.

Nota-se que em ambos os polímeros possuem uma ligação de hidrogênio intramolecular importante entre o anel pirazólico e o grupo carboxilato coordenados ao mesmo átomo de cobre(II) [N2–H2···O2 = 2,011 Å para **8** e 2,156 Å para **9**]. Essas ligações de hidrogênio curtas podem ser uma justificativa para a não formação de quelatos pelo grupo oxamato como observado nos complexos **2**, **4** e **5**. E, portanto, pode-se dizer que o grupo pirazol mesmo coordenado ainda reconhece o carboxilato e o impede de coordenar-se das formas previamente observadas.

O empacotamento cristalino de **8** se dá por ligações de hidrogênio envolvendo o nitrogênio da amida e ambos os átomos de oxigênio do ligante bpca [N1–H1···O4ⁱⁱⁱ = 2,314 Å e N1–H1···O5ⁱⁱⁱ = 2,440 Å, iii = 2–x, 2–y, 1–z]. Uma das moléculas de água de cristalização também auxiliam no empacotamento interagindo com duas cadeias através de um átomo de oxigênio do ligante bpca e o oxigênio do grupo amida da cadeia vizinha [O6–H6A···O5^{iv} = 1,920 Å e O6–H6B···O3^v = 2,057 Å; iv = x, –1+y, z; v = x, y–1+z]. Em **9** ainda se observa interações do tipo π -stacking entre anéis piridínicos do ligante bpca e este empilhamento dos sistemas aromáticos leva o átomo de nitrogênio central destes ligantes a estarem na direção da posição apical do átomo de cobre desocupada [Cu1–N5^{vi} = 3,548 Å e N2–Cu1–N5^{vi} = 176,73°; vi = 2–x, 2–y, –z]. Nesta interação a distância intermetálica é a menor observada no

empacotamento cristalino e é igual a 4,366(1) Å [Cu1–Cu1^{vi}]. Ao longo da cadeia a separação entre os íons cobre(II) é de 13,672(5) Å em **8** [Cu1–Cu1ⁱ; i = x, y, 1+z].

No polímero **9** a maioria dos possíveis receptores de ligação de hidrogênio estão interagindo com as moléculas de metanol. Assim as interações entre as cadeias são mais longas e conseqüentemente mais fracas que o observado em **8**. No isômero **9** o átomo de nitrogênio da amida apenas interage em ligações de hidrogênio fracas com oxigênio carbonílico coordenado [N1–H1···O1ⁱⁱ = 3,314 Å; ii = x, 1/2–y, –1/2+z]. Interações do tipo N–H··· π e C–H··· π (do anel benzílico do ligante H₂Pyox[–]) com o anel piridínico dos ligantes bpca de cadeias vizinhas também são observadas auxiliando no empacotamento cristalino [N1–H1··· π ⁱⁱ = 3,751 Å, C8–H8··· π ⁱ = 3,334 Å; π = (C19C20C21C22C23N6)]. De modo similar a **8**, em **9** observa-se que a posição apical desocupada do cobre(II) possui um átomo interagindo com ele, porém neste caso é um átomo de oxigênio do ligante bpca a uma distância de 3,158(2) Å [Cu1–O4ⁱⁱⁱ; O1–Cu1–O4ⁱⁱⁱ = 161,20(8)°; iii = 1–x, –y, –z], o que também é responsável pela menor distância intermetálica no empacotamento cristalino [Cu1–Cu1ⁱⁱⁱ = 5,1663(8) Å]. Ao longo do ligante H₂Pyox[–] em ponte os átomos de cobre estão espaçados entre si de 13,884(1) Å [Cu1–Cu1ⁱ; i = –1+x, y, –1+z].

O composto **10** é último isômero de coordenação da família envolvendo o ligante H₂Pyox[–] e o bloco construtor [Cu(bpca)]⁺. Ele também é um polímero de coordenação unidimensional, mas que cristaliza no grupo de espaço monoclinico P2/c, juntamente com meia molécula de etilenoglicol e 7/2 moléculas de água, a cada dois átomos de cobre. Neste polímero se observa duas formas distintas de coordenação do ligante do tipo oxamato, sendo uma como visto em **8** e **9**, um tipo de ponte que liga a um átomo

metálico pelo grupo pirazol e a outro pelo grupo oxamato. Já na segunda forma de coordenação do o ligante H_2Pyox^- , dois átomos de cobre estão conectados pelo grupo carboxilato em ponte do tipo *syn-anti*, deixando o grupo amida e pirazol livres. Outra diferença observada em relação aos demais compostos da família, em **10** o grupo oxamato se liga de forma bidentada sendo um átomo do grupo carboxilato e outro da amida. Desta forma os dois átomos de cobre(II) cristalograficamente independentes possuem geometrias de coordenação distintas, sendo um hexacoordenado, com geometria octaédrica distorcida (Cu1), e o outro em geometria pirâmide de base quadrada [Cu2; $\tau = 0,13$, $\text{N10-Cu2-N12} = 160,4(2)^\circ$ e $\text{N11-Cu2-O5} = 168,4(1)^\circ$].

O átomo de cobre Cu1 possui um ligante bpca coordenando três átomos de nitrogênio em posição meridional do octaedro, e as demais posições são preenchidas com átomos de oxigênio de dois ligantes H_2Pyox^- distintos. O entorno do átomo Cu2 tem um ligante bpca triplamente coordenado pelos átomos de nitrogênio no plano basal da pirâmide, justamente com um átomo de oxigênio do carboxilato em ponte. A posição apical é preenchida pelo átomo de nitrogênio desprotonado do grupo pirazol do ligante H_2Pyox^- . Nesta geometria o átomo de cobre está $0,201(2)$ Å acima do plano médio gerado pelos átomos N10, N11, N12 e O5. Através da ponte

carboxilato os átomos de cobre estão separados $4,264(1)$ Å, já através da ponte H_2Pyox^- a distância é de $13,375(1)$ Å [Cu1-Cu2ⁱ; $i = -1+x, 1+y, z$].

O empacotamento cristalino é regido pelas ligações de hidrogênio. A geometria de coordenação de cada ligante favorece um tipo de grupo preferencial para reconhecimento. O grupo pirazol coordenado interage com os dois grupos carbonila do ligante bpca coordenado ao átomo de Cu2 [N3-H3...O9ⁱⁱ = $2,865$ Å, N3-H3...O10ⁱⁱ = $2,800$ Å; $ii = -x, 2-y, -z$]. Nesta ponte, dada a coordenação ao átomo de cobre em um átomo de oxigênio do grupo carboxilato posto à amida pode-se dizer que a conformação é do tipo *S-trans* e ocorre interações do tipo dimérica [N1-H1...O2ⁱⁱⁱ = $2,075$ Å; $iii = -x, -1+y, 1/2-z$]. Já no ligante que participa da ponte carboxilato o nitrogênio da amida reconhece o átomo de oxigênio do carboxilato do grupo oxamato quelante [N4-H4...O1ⁱ = $2,339$ Å], enquanto novamente o pirazol reconhece as carbonilas do ligante bpca [N6-H6...O7^{iv} = $1,969$ Å; $iv = x, 2-y, 1/2+z$]. Assim, como em **9**, o solvente prótico ocupa as demais posições capazes de receber ligação de hidrogênio, que em **10** o nitrogênio do anel pirazólico do ligante carboxilato em ponte está ligado ao etilenoglicol de cristalização [O11-H11A...N5 = $2,161$ Å] e a carbonila do grupo amida interage com as

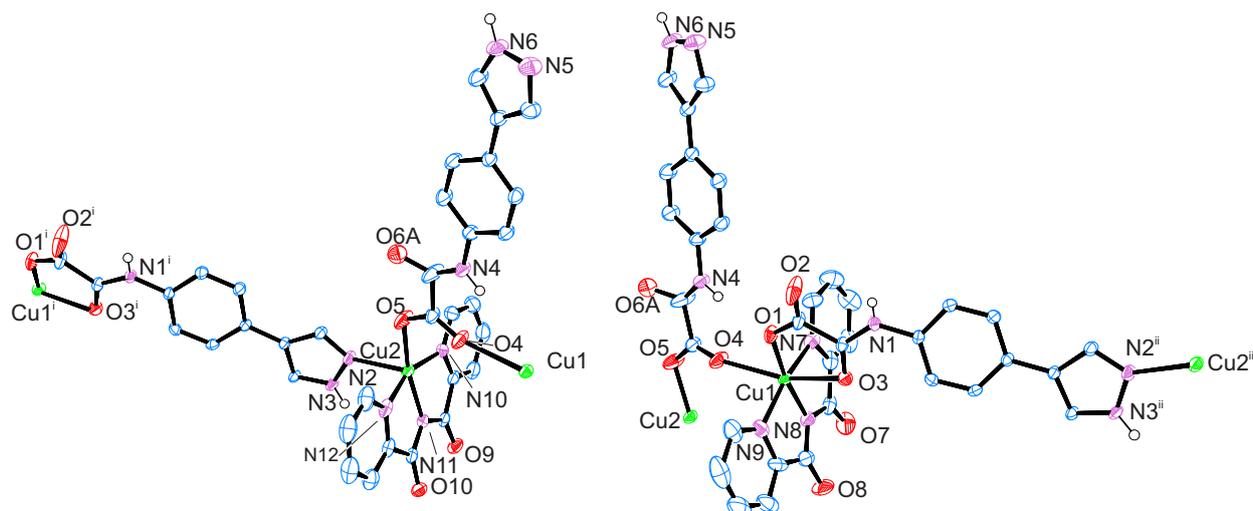


Figura 6.3 – Entornos de coordenação de cada átomo de cobre independente do polímero de coordenação **10**. Átomos não assinados são átomos de carbono. Moléculas de solvente e átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono foram omitidos para melhor visualização.

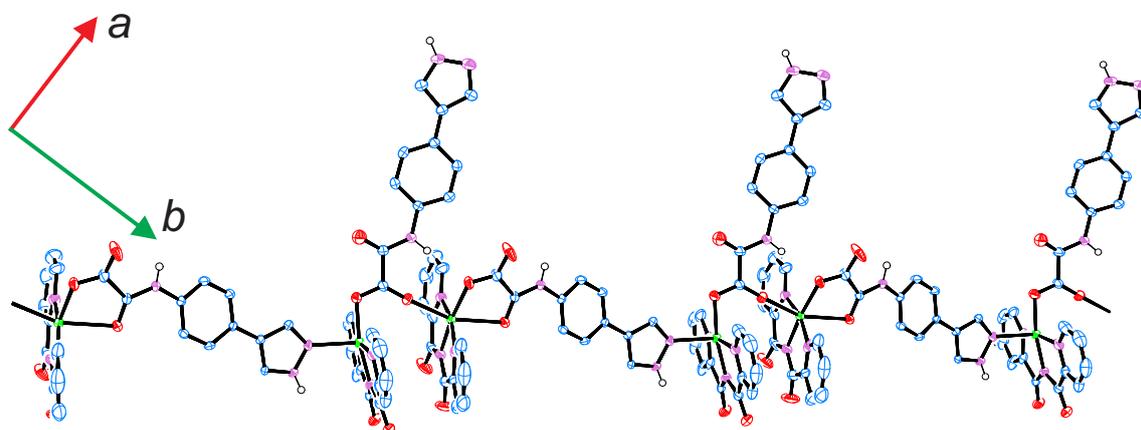


Figura 6.4 – Representação da estrutura do polímero de coordenação **10**. Código de cores segue a Figura 6.3.

moléculas de água de uma cavidade em que elas se encontram desordenadas.

Os espectros na região do infravermelho para **8** e **10** são bastante semelhantes por serem isômeros de coordenação e estão de acordo com as suas estruturas cristalinas. Em ambos se observa vibração de carbonilas em torno 1670 e 1640 cm^{-1} , que corrobora para uma coordenação ao grupo oxamato de forma bidentada ao íon $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$. A ausência das bandas intensas de Bu_4N^+ em torno de 3000 cm^{-1} e do grupo nitrato em 1315 cm^{-1} , também suportam a coordenação e formação de um complexo neutro. As bandas em 3333, 3135, 2917 1603, 1026, 829 e 760 cm^{-1} para **8** e 3267, 3185, 2930, 1600, 1025, 838 e 757 cm^{-1} para **10** são referentes aos ligantes H_2Pyox^- e bpca^- , sendo atribuídas a estiramentos das ligações N-H da amida, N-H do pirazol, C-H, $\text{C}=\text{C}_{\text{aromático}}$, N-N e deformação das ligações C-H de anel 1,4 substituído (H_2Pyox^-) e monosubstituído (bpca^-). As bandas referentes as moléculas de solvente de cristalização são coincidentes com as do ligante e de difícil atribuição, portanto não foram feitas atribuições referentes a estas moléculas.

As curvas TG e DTA para **8** (Figura A4.4) revela uma perda inicial de 8,7% da massa inicial, através de eventos endotérmicos, entre 25 e 100 °C, que são referentes a perda de três moléculas de água de cristalização (calculado = 8,3%). Entre 100 e 250 °C há outra perda de massa de 11,3%, também em processo endotérmico, que está associada a perda de uma molécula de dmso de cristalização (calculado = 12,0%). Entre 250 e 750 °C ocorrem diversas perdas de massa em eventos tanto endoquanto exotérmicos, decorrente da decomposição dos ligantes orgânicos, restando um resíduo de 18,0% da massa inicial.

Para **10** (Figura A4.5), observa-se a perda de 5,3% entre 25 e 200 °C referente a perda de 3,5 moléculas de água de cristalização, através de um evento endotérmico (calculado = 5,5%). Em seguida, observa-se quatro perdas seguidas entre 200 e 900 °C, com uma combinação de eventos endotérmicos e exotérmicos, que está associado à evaporação das moléculas de etilenoglicol da rede cristalina e a termodecomposição da fração orgânica dos ligantes. O resíduo é igual a 25,7% da massa do complexo.

11 (Figura A4.6) é um sistema discreto bi-homometálico em que dois grupos $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ estão coordenados em um ligante Isoox^{2-} , ambos coordenados ao grupo oxamato na forma bisbidentada, Figura 6.5. Ambos os átomos metálicos são pentacoordenados e em geometria pirâmide de base quadrada. Cu1 tem entorno de coordenação do tipo CuN_4O , enquanto para Cu2 é do tipo CuN_3O_2 . Os dois possuem o ligante bpca tridentado ocupando posições basais da pirâmide, porém Cu1 possui o amideto coordenado na posição basal restante enquanto Cu2 possui um oxigênio do carboxilato. A posição apical é preenchida por um oxigênio do carboxilato, em Cu1, e o oxigênio da amida, em Cu2. Para Cu1 $\tau=0,11$ [$\text{N3}-\text{Cu1}-\text{N5} = 164,33^\circ$ e $\text{N3}-\text{Cu1}-\text{N1} = 171,08^\circ$] e para Cu2 $\tau=0,09$ [$\text{N6}-\text{Cu1}-\text{N8} = 164,41^\circ$ e $\text{N7}-\text{Cu1}-\text{O2} = 169,58^\circ$]. Nota-se que as pirâmides neste complexo possuem orientações antiparalelas e a separação entre os átomos metálicos $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ intramolecular é de 5,447(1) Å.

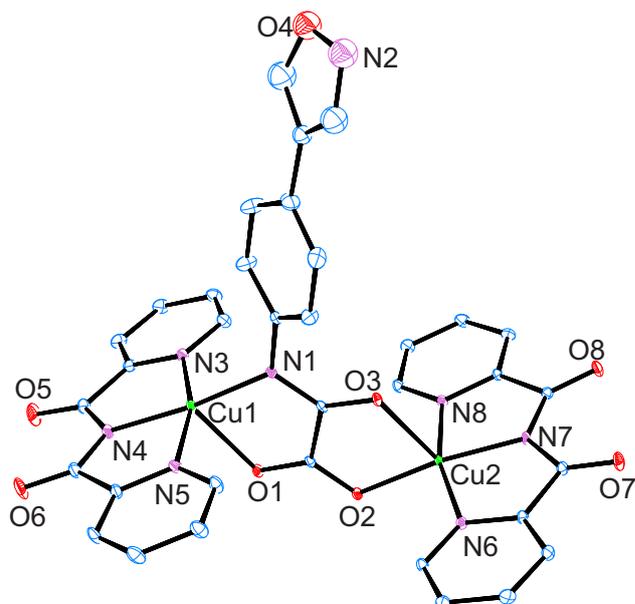


Figura 6.5 – Representação da estrutura de **11**. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Elipsoides em 50% de probabilidade.

Como observado na estrutura de $[\text{IsoNH}_3][\text{SnCl}_6]$ o grupo isoxazol é uma base extremamente fraca e de difícil coordenação, comparado com o oxamato. Assim sendo, não se observou coordenação deste grupo, que atua apenas no empacotamento cristalino. Ele interage por interações do tipo π -stacking com o anel aromático vizinho (Figura 6.6). Estes anéis têm seus centroides separados de 3,78(1) Å. Também são observadas interações deste tipo entre os anéis piridínicos do ligante bpca de complexos vizinhos, porém diferentemente de **8** cada anel interage com um complexo distinto. Os anéis estão separados de 3,74(1) e 3,57(1) Å [interação entre centroides definidos pelos átomos $\text{N5C19}-\text{C22}\cdots\text{N8}^{\text{ii}}\text{C31}^{\text{ii}}-\text{C35}^{\text{ii}}$ e $\text{N3C12}-\text{C16}\cdots\text{N6}^{\text{iii}}\text{C24}^{\text{iii}}-\text{C28}^{\text{iii}}$, respectivamente; $\text{ii} = -1+x, y, z$ e $\text{iii} = x, -1+y, z$].

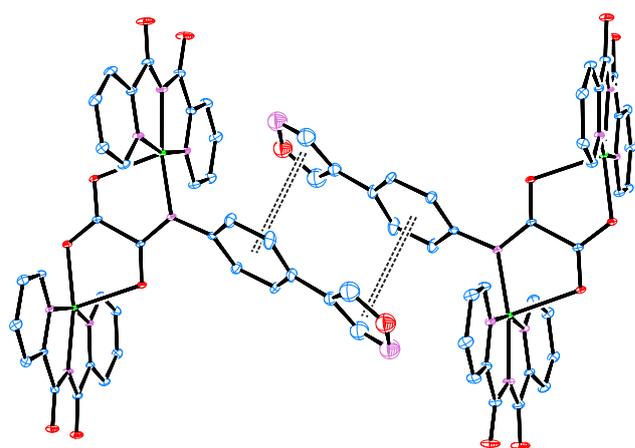


Figura 6.6 – Interação entre os anéis aromáticos do ligante Isoox^{2-} em **11**, formando um sistema supramolecular dimérico.

O espectro na região do infravermelho de **11** está de acordo com a estrutura cristalina, diferenciando-o de **8**, **9** e **10** por possuir o grupo oxamato em coordenação do tipo bisbidentada. Isto é observado pela ausência de bandas na

região de 3100-3300 cm^{-1} , referentes a estiramentos de grupos N-H, confirmando que este ligante se encontra na forma de amideto. Na região de estiramentos de carbonilas, observa-se duas bandas, uma fina em 1713 cm^{-1} , referente aos grupos carbonila livres do ligante bpca⁻, e uma alargada centrada em 1625 cm^{-1} associada aos grupos carbonila tanto do amideto, quanto do carboxilato coordenados a um centro metálico. Também observa-se estiramentos em 1360, 951 e 843 cm^{-1} , associados ao estiramento simétrico do grupo carboxilato, estiramentos da ligação N-O do grupo isoxazol e deformações das ligações C-H de anéis aromáticos substituídos nas posições 1 e 4, pertencentes ao ligante Isoox²⁻. Em 3425 cm^{-1} encontra-se a banda referente às moléculas de cristalização, estiramentos do grupo O-H de água etilenoglicol.

A análise térmica de **11** mostra uma primeira perda entre 25 e 110 °C, com perda de 4,2% de sua massa. Esta perda pode ser associada a evaporação de duas moléculas de água de cristalização (calculado = 4,1%). Em seguida uma segunda perda ocorre entre 110 e 210 °C, associada a perda de moléculas de dimetilsulfóxido, com perda de 2,2% (calculado para 0,33 etilenoglicol = 2,3%). Em temperaturas acima de 210 °C ocorrem outras perdas associadas à termodecomposição da parte orgânica, deixando um resíduo de 26,7% a 900 °C.

Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas de **8**, **10** e **11** foram exploradas através de curvas de dependência do produto $\chi_{\text{M}}T$ em função da temperatura. A 300 K, **8** apresenta o valor de $\chi_{\text{M}}T$ igual a 0,392 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (Figura 6.7). Este valor está condizente para um átomo de cobre magneticamente isolado, utilizando a equação de *Spin-Only*, com $S_{\text{Cu}} = 1/2$ e g_{Cu} igual a 2,04 ($\chi_{\text{M}}T = 0,398 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$). Com a diminuição da temperatura os valores de $\chi_{\text{M}}T$ permanecem praticamente constantes até em torno de 50 K, quando uma queda é observada, devido às interações antiferromagnéticas, atingindo o valor de 0,329 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$.

Os compostos **10** (Figura 6.7) e **11** (Figura 6.8) apresentam $\chi_{\text{M}}T$ a 300 K iguais a 0,782 e 0,768 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, respectivamente. Tais valores estão condizentes com dois átomos de cobre, pela equação de *Spin-Only* ($S_{\text{Cu}} =$

$1/2$, $g_{\text{Cu}} = 2,04$, $\chi_{\text{M}}T = 0,390 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ para **10** e $g_{\text{Cu}} = 2,02$, $\chi_{\text{M}}T = 0,382 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ para **11**). Na curva de **11** o valor de $\chi_{\text{M}}T$ permanece constante até 25 K, quando ocorre uma diminuição até atingir 0,674 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 2,0 K.

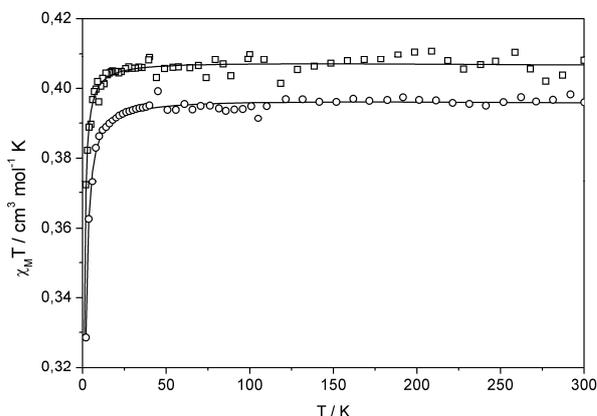


Figura 6.7 – Curva $\chi_{\text{M}}T$ para **8** (o) e **10** (□). Linha cheia representa o melhor ajuste obtido.

Para uma melhor compreensão das interações magnéticas foi feito um ajuste teórico utilizando a equação de Bleaney e Bowers (Eq. 6.2),²⁵ derivada do Hamiltoniano para *spins* isotrópicos (Eq. 6.1).²⁶ O melhor ajuste forneceu $g = 2,06$ e $J = -0,86 \text{ cm}^{-1}$ para **8**, $g = 2,06$ e $J = -0,60 \text{ cm}^{-1}$ para **10** e $g = 2,03$ e $J = -1,25 \text{ cm}^{-1}$ para **11** ($R = 1,8 \times 10^{-6}$, $3,1 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$ e $4,1 \times 10^{-5}$, para **8**, **10** e **11**, respectivamente).

$$H = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \quad \text{Eq. 6.1}$$

$$\chi_{\text{M}}T = \frac{2N g^2 \beta^2}{3k} \left[3 + e^{-\frac{J}{kT}} \right]^{-1} \quad \text{Eq. 6.2}$$

com N , g , β e k representando a constante de Avogadro, o fator giromagnético, Magnéton de Bohr e constante de Boltzman. \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 são as funções de onda de spin dos átomos interagentes.

Tanto **8** quanto **9** apresentam os átomos de cobre(II) bastante isolados, tendo distâncias intermetálicas através dos ligantes iguais a 13,672(5) e 13,884(1) Å. A conexão entre eles é feita pelos ligantes H_2Pyox^- , que não possui

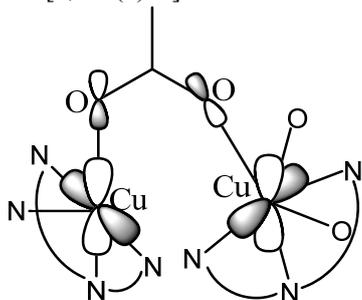
Tabela 6.4 – Parâmetros magneto-estruturais de alguns exemplos de sistemas dinucleares com ponte oxalato/oxamato coordenados de forma axial-equatorial

Composto [#]	τ	$R_{\text{ax}} / \text{Å}^\dagger$	$d_{\text{Cu} \cdots \text{Cu}} / \text{Å}^\ddagger$	J / cm^{-1}	Ref.
11	0,11/0,09	2,244/2,222	5,446	-1,25	
[{Cu(bpca)} ₄ (mpba)]·3H ₂ O	0,18	2,159/2,206	5,518	-0,01	28
[{Cu(pmten)} ₄ (ppba)](ClO ₄) ₄ ·2H ₂ O	0,40/0,29	2,183/2,155	5,504	-4,82	29
[{Cu(L ¹) ₂ (C ₂ O ₄)}]·CH ₃ OH	0,13	2,370	5,615	+2,92	30
[{Cu(bpca)(H ₂ O)} ₂ (C ₂ O ₄)]·2H ₂ O	0 (oct.)	2,407/2,425	5,631	+1,00	31
[{Cu(Medpt)} ₂ (C ₂ O ₄)](NO ₃) ₂ ·2,66H ₂ O	0,08/0,12/0,27	2,25-2,28	5,624/5,587	-2,6	32
[{Cu ₂ (L ²) ₂ (C ₂ O ₄)}]·2H ₂ O	0,27	2,287	5,541	-3,9	33
[{Cu(dien)} ₂ (C ₂ O ₄)](NO ₃) ₂	0,25	2,263/ 2,269	5,489	-6,5	34

[#] pmten = N, N, N', N'', N'''-pentametildietenotriamina, L¹ = 1-(etilamino)-2-(salicilidi(enamino))etano, Medpt = N-metildietenotriamina. L² = 7-amino-4-metil-5-aza-3-hepten-2-onato, dien = dietilenotriamina; [†] distância Cu-O na posição axial; [‡] distância intramolecular através do oxalato.

conjugação ao longo de todo ligante, portanto ineficiente para transmissão de momento magnético entre os centros metálicos. O pequeno valor de acoplamento magnético (J) magnéticas ao longo do espaço, que ocorrem devido ao empacotamento cristalino. Em **8**, a menor distância entre os íons metálicos é de 4,366(1) Å, sendo, portanto, responsável pelo pequeno valor de acoplamento magnético. Devido à grande semelhança na estrutura cristalina do polímero de coordenação **9** com **8** é razoável extrapolar as propriedades deste último para **9**.

Em **10** os átomos de cobre estão conectados por uma ponte do tipo carboxilato e um ligante H_2Pyox^- . Como foi notado em **8** e **9**, o ligante H_2Pyox^- quando se coordena a dois cobs, um pelo anel pirazólico e outro pela ponte oxamato, tem efeito de isolar magneticamente os centros metálicos. Já a ponte carboxilato, quando coordena em modo *syn-anti* não apresenta sobreposição orbitalar eficiente para transmitir o momento magnético, como apresentado no Esquema 6.3. Assim, os átomos de cobre neste composto também estão praticamente isolados magneticamente. O pequeno valor de acoplamento magnético observado também é provavelmente devido às interações através do espaço entre os íons separados pela ponte carboxilato [4,264(1) Å].²⁷



Esquema 6.3 – Proposta de interação entre orbitais magnéticos em um carboxilato em ponte com coordenação do tipo *syn-anti*.

Para **11** ambos os átomos de cobre se apresentam coordenados à ponte oxamato, com esta atuando como um ligante bis-bidentado. Apesar de nesta geometria o ligante ser conjugado ter orbitais capazes de transportar o momento magnético entre os centros metálicos, no íon Cu^{II} em geometria pirâmide de base quadrada prevalece o orbital $d_{x^2-y^2}$ como orbital magnético. Nesta situação, um átomo coordenando-se na posição apical tem seus orbitais interagindo fracamente com o orbital magnético (Esquema 6.4). Assim, a combinação da geometria do metal e a coordenação – as posições apicais das pirâmides sendo um átomo do carboxilato e outro o oxigênio sendo da amida em posição *S-trans* – leva a uma situação de sobreposição orbitalar pouco eficiente.²⁸⁻³⁴ Como resultado desta interação pouco efetiva obteve-se um valor de acoplamento magnético muito baixo (Tabela 6.4). Entretanto, este tipo de ponte, por ser bastante conjugada, transmite melhor as propriedades magnéticas que o ligante H_2Pyox , como em **8** e **9**, e melhor que o carboxilato em conformação *syn-anti*, em **10**, justificando o maior valor, em módulo, da constante de acoplamento para **11**.

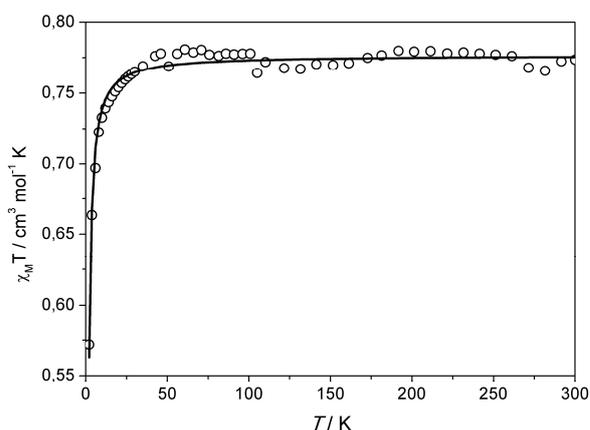
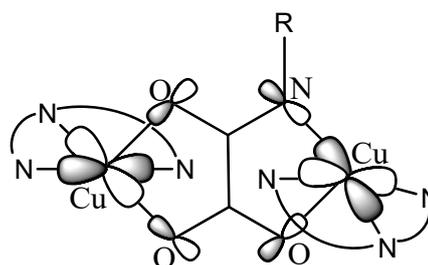


Figura 6.8 – Curva $\chi_M T$ para **11**. Linha cheia representa o melhor ajuste obtido.



Esquema 6.4 – Proposta de interação entre orbitais magnéticos em uma ponte oxamato, com geometria de coordenação apresentada em **11**.

Conclusões e perspectivas

Nesta parte do trabalho foram mostrados três novos complexos, que são isômeros de coordenação, contendo o ligante H_2Pyox^- e o bloco construtor $[Cu(bpca)]^+$ (compostos **8**, **9** e **10**), além de um envolvendo este último e o ligante Isoox na sua forma dianiônica (complexo **11**). **8** e **9** são polímeros de coordenação unidimensionais em que as unidades de $[Cu(bpca)]^+$ estão conectadas por unidades de H_2Pyox^- uma vez por um átomo de oxigênio do grupo carboxilato da ponte oxamato e pelo nitrogênio desprotonado do pirazol. Nestes dois compostos, a parte das moléculas de solvente de cristalização se diferem apenas na ocupação de uma posição basal e a apical da pirâmide de base quadrada entorno do átomo de cobre(II). **8** possui o anel pirazol na posição apical, e seus cristais são verdes, enquanto **9** possui este grupo na posição basal e é azul escuro. **10** também é um polímero de coordenação unidimensional, mas apenas metade dos ligantes H_2Pyox^- se comportam como descrito em **8** e **9**. A outra metade conecta os centros metálicos através de uma ponte carboxilato *syn-anti* e possui seu grupo pirazol livre. O complexo **11** é um sistema discreto homo-bimetálico em que a ponte oxamato se coordena de forma bis-bidentada a dois grupos $[Cu(bpca)]^+$, e como observado anteriormente, devido ao seu caráter extremamente pouco básico, o grupo isoxalante não se coordena na presença de bases mais quelantes como o grupo oxamato.

As propriedades magnéticas de **8**, **10** e **11** foram exploradas e todos se revelaram interação antiferromagnética muito fraca entre os centros metálicos, mesmo em **10** e **11** que possuem átomos com conjugação

que podem transmitir momento magnético. Em **8**, o que leva a um acoplamento magnético tão fraco é a inexistência de um caminho com ligações químicas conjugadas para transmitir o momento magnético. Em **10**, parte das ponte H_2Pyox^- atuam como em **8** isolando os íons cobre(II) e a outra parte, na forma de carboxilato em configuração *syn-anti*, utiliza orbitais que não estão em conjugação, portanto também isola os centros metálicos. Já em **11** os orbitais da ponte oxamato estão em conjugação, mas tanto a amida quanto o grupo carboxilato possuem um átomo no plano basal e outro na posição apical da pirâmide de base quadrada. Neste configuração, o orbital magnético do cobre(II) é o $d_{x^2-y^2}$ e o átomo na posição apical tem sobreposição orbital igual a zero, ou seja, o caminho para transporte do momento magnético é ineficiente devido a esta sobreposição ineficiente.

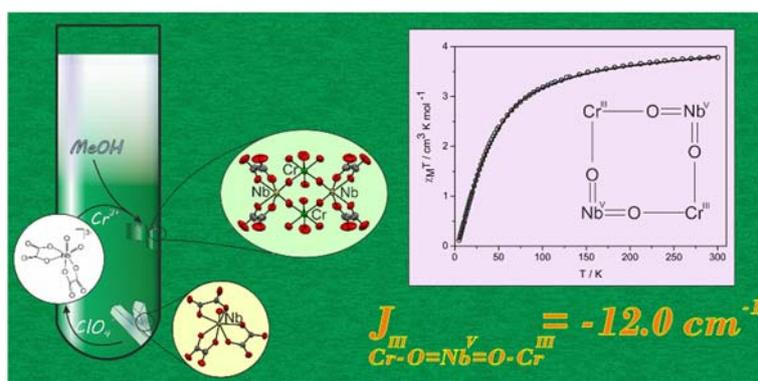
Referências

- (a) Odds, F. C.; Brown, A. J. P.; Gow, N. A. R. *Trends Microbiol.*, **2003**, *11*, 272 (b) Hanif, M.; Babak, M. V.; Hartinger, C. G. *Drug Discov. Today*, **2014**, *19*, 1640 (c) Ruggiero, A.; Arena, R.; Battista, A.; Rizzo, D.; Attinà, G.; Riccardi, R. *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, **2013**, *69*, 1 (d) Mani, S.; Dou, W.; Redinbo, M. R. *Drug Metabol. Rev.*, **2013**, *45*, 60 (e) Musiol, R.; Kowalczyk, W. *Curr. Med. Chem.*, **2012**, *19*, 1378-1388 (f) Pana, Z. D.; Roilides, E. *Pediatr. Blood Cancer*, **2011**, *57*, 30 (g) Cronin, S.; Chandrasekar, P. H. *Antimicrob. Chemother.*, **2010**, *65*, 410 (h) Rostom, S. A. F.; Ashour, H. M. A.; El Razik, H. A. A.; El Fattah, A. H.; El Fattah, A.; El-Din, N. N. *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, *17*, 2410 (i) Krcmery Jr., V. J. *Hosp. Infect.*, **1996**, *33*, 109 (j) Kheder, N. A.; Riyadh, S. M.; Asiry, A. M. *Chem. Pharm. Bull.*, **2013**, *61*, 504 (k) Mann, J.; Baron, A.; Opoku-Boahen, Y.; Johansson, E.; Parkinson, G.; Kelland, L. R.; Neidle, S. *J. Med. Chem.*, **2001**, *44*, 138 (l) Adamsa, J. L.; Boehma, J. C.; Gallaghera, T. F.; Kassis, S.; Webb, E. F.; Hall, R.; Sorenson, M.; Garigipati, R.; Griswold, D. E.; Leeb, J. C. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2001**, *11*, 2867 (m) Ujjinamatada, R. K.; Baier, A.; Borowski, P.; Hosmane, R. S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2007**, *8*, 2285 (n) Ghannoum, M. A.; Rice, L. B. *Clin. Microbiol. Rev.*, **1999**, *12*, 501.
- (a) Iddon, B. *Heterocycles*, **1994**, *2*, 1263 (b) Iddon, B. *Heterocycles*, **1994**, *2*, 1321 (c) Grimmet, M. R.; Iddon, B. *Heterocycles*, **1994**, *3*, 2087. (d) Zifcsak, C. A.; Hlasta, D. J. *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 8991 (e) Bellina, F.; Calandri, C.; Cauteruccio, S.; Rossi, R. *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 1970 (f) Elgazwy, A.-S. S. H. *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 7445 (g) Snegur, L. V.; Simenel, A. A.; Rodionov, A. N.; Boev, V. I. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2014**, *63*, 23 (h) Nishino, M.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 4457 (i) Ostrovskii, V. A.; Trifonov, R. E.; Popova, E. A. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, **2012**, *61*, 768 (j) Buzykin, B. I. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2010**, *46*, 379 (l) Golobokova, T. V.; Proidakov, A. G.; Vereshchagin, L. I.; Kizhnyayev, V. N. *Russ. J. Org. Chem.*, **2015**, *51*, 1309 (m) Jiang, J.; Zou, H.; Dong, Q.; Wang, R.; Lu, L.; Zhu, Y.; He, Weimin. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 51
- (a) Jiang, X.-F.; Deng, W.; Jin, R.; Qin, L.; Yu, S.-Y. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 16015 (b) Yoshida, J.; Sugawara, K.; Yuge, H.; Okabayashi, J. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 16066 (c) Tan, D.-W.; Xie, J.-B.; Li, Q.; Li, H.-X.; Li, J.-C.; Li, H.-Y.; Lang, J.-P. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 14061 (d) Hou, Y. N.; Wang, Z. N.; Bai, F. Y.; Guan, Q. L.; Wang, X.; Zhang, R.; Xing, Y. H. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 21180 (e) Pan, J.; Ju, J.; Wei, Q.; Liu, B.; Jin, S.; Lin, Z.; Wang, D. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **2014**, *640* 1745 (f) Sahoo, D.; Suriyanarayanan, R.; Chandrasekhar V. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 2725 (g) Wockel, S.; Galezowska, J.; Dechert, S.; Meyer-Klaucke, W.; Nordlander, E.; Meyer, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4728 (h) Umakoshi, K.; Kimura, K.; Kim, Y. H.; Tsukimoto, Y.; Arikawa, Y.; Onishi, M.; Ishizaka, S.; Kitamura, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2010**, *83*, 1504 (i) Shi, Y.; Arif, A. M.; Ernst, R. D.; *Polyhedron*, **2011**, *30*, 1899 (j) Machura, B.; Dziegielewski, J. O.; Kruszynski, R.; Bartczak, T. J.; Kusz, J. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 1011 (k) Tiripicchio, A.; Lahoz, F.J.; Oro, L.A.; Pinillos, M. T. *Chem. Commun.*, **1984**, 936 (l) Ardizzoia, G.A.; LaMonica, G.; Maspero, A.; Moret, M.; Masciocchi, N. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 181 (m) Liu, X.; McAllister, J. A.; de Miranda, M. P.; McInnes, E. J. L.; Kilner, C. A.; Halcrow, M. A. *Chem.-Eur. J.*, **2004**, *10*, 1827 (n) Matsushima, H.; Hamada, H.; Watanabe, K.; Koikawa, M.; Tokii, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 971 (o) Ardizzoia, G. A.; Cenini, S.; La Monica, G.; Masciocchi, N.; Maspero, A.; Moret, M. *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4284 (p) Castro, I. Calatayud., M. L.; Barros, W. P.; Carranza, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Marino, N.; de Munno, G. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 5759 (q) Ehlert, M. K.; Rettig, S. J.; Storr, A.; Thompson, R. C.; Trotter, J. *Can. J. Chem.*, **1989**, *67*, 1970 (r) Jin, S.; Wang, D. J. *Coord. Chem.*, **2011**, *64*, 1940 (s) Wang, Y.; Song, Y.; Pan, Z.-R.; Shen, Y.-Z.; Hu, Z.; Guo, Z.-J.; Zheng, H.-G. *Dalton Trans.* **2008**, 5588 (t) Masciocchi, N.; Ardizzoia, G. A.; Maspero, A.; LaMonica, G.; Sironi, A. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3657 (u) Yang, T.-H.; Silva, A. R.; Shi, F.-N. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 13997 (v) Ehlert, M. K.; Rettig, S. J.; Storr, A.; Thompson, R. C.; Trotter, J. *Can. J. Chem.*, **1991**, *69*, 432 (w) Hu, T.-L.; Zou, R.-Q.; Li, J.-R.; Bu, X.-H. *Dalton Trans.*, **2008**, 1302 (x) Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Han, G. D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Long, J. R. *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 1311 (y) Procopio, E.Q.; Fukushima, T.; Barea, E.; Navarro, J. A. R.; Horike, S.; Kitagawa, S. *Chem.-Eur. J.*, **2012**, *18*, 13117 (z) Qi, X.-L.; Zhang, C.; Wang, B.-Y.; Xue, W.; He, C.-T.; Liu, S.-Y.; Zhang, W.-X.; Chen, X.-M. *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 9530
- (a) Alvarez-Builla, J.; Vaquero, J. J.; Barluenga, J. *Modern Heterocyclic Chemistry*, vol 1, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2011**. (b) Bansal, R. K. *Heterocyclic Chemistry*, 3^a Ed, New Age International. Nova Deli, **1999**.
- (a) Singh, U. P.; Narang, S. *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 7777 (b) Gallego, M. L.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *Helv. Chim. Acta*, **2005**, *88*, 2433 (c) Moyano, S.; Barberá, J.; Diosdado, B. E.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 3119 (d) Obuah, C.; Munyaneza, A.; Guzei, I. A.; Darkwa, J. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 8940 (e) Tang, M.; Zhang, W.; Kong, Y.; *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 6250 (f) Mboyi, C. D.; Duhayon, C.; Canac, Y.; Chauvin, R. *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 4957 (g) Zhang, F.-G.; Wei, Y.; Yi, Y.-P.; Nie, J.; Ma, J.-A. *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 3122 (h) Kim, D. K.; Shokova, E. A.; Tafeenko, V. A.; Kovalev, V. V.;

- Zh. Org. Khim.*, **2014**, *50*, 479 (i) Yu, W.-S.; Cheng, C.-C.; Cheng, Y.-M.; Wu, P.-C.; Song, Y.-H.; Chi, Y.; Chou, P.-T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10800 (j) Tang, M.; Zhang, W.; Kong, Y. *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 6250 (l) Frey, G. D.; Schoeller, W. W.; Herdtweck, E.; *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.*, **2014**, *69*, 839 (l) McNab, H.; Clelland, I.; Parsons, S.; Messenger, D.; Private Communication: CCDC code CARXOJ, **2005** (m) Crestey, F.; Stiebing, S.; Legay, R.; Collot, V.; Rault, S. *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 419.
6. Marin-Luna, M.; Alkorta, I.; Elgueroa, J. *New J. Chem.*, **2015**, *39*, 2861.
7. (a) Machura, B.; Dziegielewski, J. O.; Kruszynski, R.; Bartczak, T. J.; Kusz, J. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 1011 (b) Jacimovic, Z. K.; Tomic, Z. D.; Bogdanovic, G. A.; Iveges, E. Z.; Leovac, V. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun*, **1999**, *55*, 1769 (c) A.L.Bandini, G.Banditelli, F.Bonati, G.Minghetti, F.Demartin, M.Manassero *Inorg.Chem.* (1987), *26*, 1351 (d) Rettig, S. J.; Storr, A.; Trotter, J. *Can. J. Chem.*, **1988**, *66*, 97 (e) Hughes, D. L.; Leigh, G. J.; Walker, D. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 1153 (f) Oosterling, A.; de Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Keij, F. S.; Reedijk, J.; Pedersen, E. *Inorg. Chim. Acta.*, **1989**, *163*, 53 (g) Domasevitch, K. V.; Boldog, I.; Rusanov, E.B.; Hunger, J.; Blaurock, S.; Schroder, M.; Sieler, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 1095 (h) Kime-Hunt, E.; Spartalian, K.; DeRusha, M.; Nunn, C. M., Carrano, C. J. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4392 (i) Egan, J. W.; Theopold K.H. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun*, **1990**, *46*, 1013.
8. (a) Burrows, A. D.; Frost, C. G.; Raithby, P. R.; Richardson, C.; Stevenson, A. J. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 5064 (b) Burrows, A. D.; Kelly, D. J.; Mahon, M. F.; Raithby, P. R.; Richardson, C.; Stevenson, A. J. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 5483 (c) Torre, M. H.; Calvo, S.; Pardo, H.; Mombru, A. W. *J. Coord. Chem.*, **2005**, *58*, 513 (d) Hibbs, W.; van Koningsbruggen, P. J.; Arif, A. M.; Shum, W. W.; Miller, J. S. *Inorg.Chem.*, **2003**, *42*, 5645 (e) Chu, J.-H.; Chen, C.-C.; Wu, M.-J. *Organometallics*, **2008**, *27*, 5173 (f) Hoffert, W. A.; Mock, M. T.; Appel, A.; Jenny, M.; Yang, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3846 (g) Li, X.; Incarvito, C. D.; Vogel, T.; Crabtree, R. H.; *Organometallics*, **2005**, *24*, 3066 (h) Wang, C.-F.; Zhu, Z.-Y.; Zhang, Z.-X.; Chen, Z.-X.; Zhou, X.-G. *CrystEngComm*, **2007**, *9*, 35 (i) van der Peet, P. L.; Connell, T. U.; Gunawan, C.; White, J. M.; Donnelly, P. S.; Williams, S. J. *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 7298 (j) Marques, L. L.; de Oliveira, G. M.; Lang, E. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, *632*, 2310 (k) Fokin, S. V.; Tolstikov, S. E.; Tret'yakov, E. V.; Romanenko, G. V.; Bogomyakov, A. S.; Veber, S. L.; Sagdeev, R. Z.; Ovcharenko, V. I. *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *12*, 2423 (l) Tamasi, G.; Serinelli, F.; Consumi, M.; Magnani, A.; Casolaro, M.; Cini, R. *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, *102*, 1862 (m) Cini, R.; Tamasi, G.; Defazio, S.; Hursthouse, M. B. *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, *101*, 1140 (n) Mondelli, M.; Brune, V.; Borthagaray, G.; Ellena, J.; Nascimento, O. R.; Leite, C. Q.; Batista, A. A.; Torre, M. H. *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, *102*, 285 (o) Mondelli, M.; Pavan, F.; de Souza, P. C.; Leite, C. Q.; Ellena, J.; Nascimento, O. R.; Facchin, G.; Torre, M. H. *J. Mol. Struct.*, **2013**, *1036*, 180 (p) Davies, J. A.; Petersohn, C.; Kukushkin, V. Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 3139 (q) Meyer, F.; Pritzkow, H. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 2769 (r) Lang, E. S.; Marques, L. L.; de Oliveira, G. M. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **2005**, *60*, 1264 (s) Potkin, V. I.; Bumagin, N. A.; Petkevich, S. K.; Lyakhov, A. S.; Rudakov, D. A.; Livantsov, M. V.; Golantsov, N. E. *Synthesis*, **2012**, *44*, 151.
9. (a) Singh, U. P.; Narang, S. *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 7777 (b) Gallego, M. L.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *Helv. Chim. Acta*, **2005**, *88*, 2433 (c) Moyano, S.; Barberá, J.; Diosdado, B. E.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 3119 (d) Obuah, C.; Munyaneza, A.; Guzei, I. A.; Darkwa, J. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 8940 (e) Tang, M.; Zhang, W.; Kong, Y.; *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 6250 (f) Mboyi, C. D.; Duhayon, C.; Canac, Y.; Chauvin, R. *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 4957 (g) Zhang, F.-G.; Wei, Y.; Yi, Y.-P.; Nie, J.; Ma, J.-A. *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 3122 (h) Kim, D. K.; Shokova, E. A.; Tafeenko, V. A.; Kovalev, V. V.; *Zh. Org. Khim.*, **2014**, *50*, 479 (i) Yu, W.-S.; Cheng, C.-C.; Cheng, Y.-M.; Wu, P.-C.; Song, Y.-H.; Chi, Y.; Chou, P.-T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10800 (j) Tang, M.; Zhang, W.; Kong, Y. *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 6250 (l) Frey, G. D.; Schoeller, W. W.; Herdtweck, E.; *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.*, **2014**, *69*, 839 (l) McNab, H.; Clelland, I.; Parsons, S.; Messenger, D.; Private Communication: CCDC code CARXOJ, **2005** (m) Crestey, F.; Stiebing, S.; Legay, R.; Collot, V.; Rault, S. *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 419.
10. (a) Lehn, J.-M.; Mascal, M.; DeCian, A.; Fischer, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1992**, 461. (b) Amabilino, D. B.; Williams, D.; Stoddart, J. F. *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1159 (c) Suh, M. P.; Cheon, Y. E.; Lee, E. Y. *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 1007. (d) Friščić, T. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 3493. (e) Yang, W.; Li, Y.; Liu, H.; Chi, L. Li, Y. *Small*, **2012**, *8*, 504
- 11.
12. (a) Castellano, M.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Journaux, Y.; de Munno, G.; Armentano, D. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 3534 (b) Castellano, M.; Barros, W. P.; Acosta, A.; Julve, M.; Lloret, F.; Y. Li, Journaux, Y.; de Munno, G.; Armentano, D.; Ruiz-García, R.; Cano, J. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 13965.
13. do Pim, W. D.; Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; de Faria, E. N.; Teixeira, I. F.; Stumpf, H. O.; Lago, R. M.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Figueiredo-Junior, J. C. D.; Nunes, W. C.; de Souza, P. P.; Pedroso, E. F.; Castellano, M.; Cano, J.; Julve, M. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 10778-10780.
14. (a) Cangussu, D.; Pardo, E.; Dul, M.-C.; Lescouezec, R.; Herson, P.; Journaux, Y.; Pedroso, E. F.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Munoz, M. C.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 3394 (b) Grancha, T.; Acosta, A.; Cano, J.; Ferrando-Soria, J.; Seoane, B.; Gascon, J.; Pasán, J.; Armentano, D.; Pardo, E. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 10834 (c) Lisnard, L.; Chamoreau, L.-M.; Li, Y.; Journaux, Y. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 4955 (d) Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Stumpf, H. O.; Ricard, L.; Riviere, E.; Ruiz-Garcia, R.; Journaux, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 955
15. (a) Dul, M.-C.; Pardo, E.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Ferrando-Soria, J.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.;

- Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 2281 (b) Castellano, M.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Fortea-Pérez, F. R.; Stiriba, S.-E.; Barros, W. P.; Stumpf, H. O.; Canadillas-Delgado, L.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; de Munno, G.; Armentano, D.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *303*, 110.
16. Castro, I.; Faus, J.; Julve, M.; Amigó, J. M.; Sletten, J.; Debaerdemaeker, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 891.
17. Xcalibur CCD system, Agilent Technologies: *CrysAlisPro Software system*, version 1.171.35.15, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, **2011**.
- Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.*, **2006**, *39*, 453-457.
24. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
25. Bleaney, B., Bowers, K. D. *Proc. Roy. Soc. A*, **1952**, *254*, 451.
26. Kahn, O. *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.
27. (a) Pasán, J.; Delgado, F. S.; Rodríguez-Marín, Y.; Hernández-Molina, M.; Ruiz-Pérez, C.; Sanchiz, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Polyhedron*, **2003**, *22*, 2143 (b) Pasán, J.; Sanchiz, J.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4081 (c) Ruiz-Pérez, C.; Sanchiz, J.; Hernández-Molina, M.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1363 (d) Arora, H.; Lloret, F.; Mukherjee, R. *Dalton Trans.*, **2009**, 9759
28. Deng, X.-J.; Gu, W.; Sun, X.-P.; Wang, L.; Zeng, L.-F.; Liu, M.-L.; Gao, Y.-Q.; Liu, X. *Transition Met. Chem.*, **2009**, *34*, 663
18. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.
19. Palatinusz, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Cryst.*, **2007**, *40*, 786-790.
20. Johnson, C. K. *Crystallographic Computing*, Ahmed, F. R., Ed.; S. R. Hall & C. P. Huber. Copenhagen: Munksgaard. **1970**, 207.
21. Spek, A. L. *Acta Cryst.*, **2009**, *D65*, 148-155.
22. Bain, G. A.; Berry, John; F. *J. Chem. Educ.*, **2008**, *85*, 532-536.
23. Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.;
29. Pardo, E.; Cangussu, D.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Pasán, J.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 4661
30. Bian, H.-D.; Tian, J.-L.; Liu, Z.-Q.; Gu, W.; Xu, J.-Y.; Yana, S.-P.; Liao, D.-Z.; Jiang, Z.-H.; Cheng, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 327330
31. Calatayud, M. L.; Castro, I.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chimica Acta*, **2000**, *300-302*, 846
32. Smekal, Z.; Travnicek, Z.; Lloret, F.; Marek, J. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 2787
33. Mota, A. J.; Colacio, E.; Costes, J.-P.; Dahan, F. *Polyhedron*, **2013**, *63*, 127
34. Castillo, O.; Muga, I.; Luque, A.; Gutierrez-Zorrilla, J. M.; Sertucha, J.; Vitoria, P.; Roman, P. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1235

PARTE II – A química envolvendo o bloco construtor
oxotrisoxalatonio(IV)



Capítulo 7 – Estudo das propriedades magnéticas de um sistema do tipo $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Nb}^{\text{V}}_2$ com a inesperada ponte do tipo *cis*- $\text{O}=\text{Nb}^{\text{V}}=\text{O}$.

Este trabalho foi publicado na revista *Chemical Communications*, **2015**, *51*, 11806-11809.

Introdução

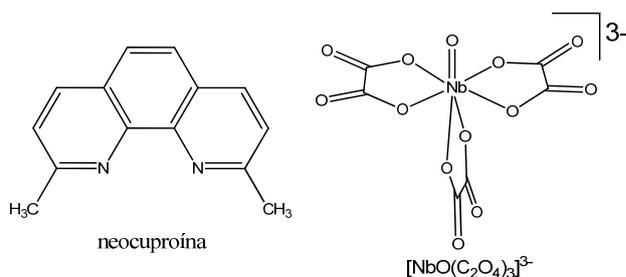
O nióbio é um metal que pertence a segunda série dos metais de transição na tabela periódica, pertencendo a família do vanádio, juntamente com o tântalo. Os átomos desta família possuem cinco elétrons na camada de valência, o que lhes confere possibilidade de serem encontrados variando seu estado de oxidação entre -1 até $+5$. Os usos do nióbio se concentram na produção de aços e ligas metálicas usadas em equipamentos eletrônicos,¹ cascos de naves espaciais² e carros,³ em amálgamas dentárias⁴ – substituindo as antigas à base de mercúrio, implantes ósseos e mais recentemente em catálise⁵ e estocagem de gás em MOFs porosas.⁶

No campo do magnetismo molecular os recentes avanços relatados são baseados no ânion $[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{4-}$, uma vez que nióbio(IV) é um íon de configuração $[\text{Kr}]4d^1$ e, portanto, paramagnético. Este ânion complexo pode ser usado como um ligante, uma vez que os átomos de nitrogênio, que não se coordenam ao nióbio podem se ligar à íons metálicos com esfera de coordenação livre, com possibilidade de formação de compostos magnéticos heterometálicos⁷. Os relatos mostram que sistemas a base deste ânion complexo apresentam propriedades magnéticas interessantes como elevada temperatura de ordenamento magnético (na faixa de 210 K)⁸, comportamento de esponjas magnéticas,⁹ podem exibir magnetização induzida de segunda geração,¹⁰ interessante coexistência de quiralidade e organização magnética¹¹ e inclusive cruzamento de estados de spin (*spin cross-over*) induzido por luz.¹² Entretanto, os obstáculos do uso deste ânion estão em sua preparação que envolve pelo menos uma etapa de redução em atmosfera inerte e após seu preparo a manipulação deve ser na ausência de luz,¹³ que dificulta muito sua utilização.

Complexos análogos – com possibilidade de servirem como ligantes e com íon central Nb^{IV} – foram isolados contendo oxalato com fórmula $[\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$.¹⁴ Porém estas espécies são susceptíveis tanto à hidrólise, quanto à oxidação quando exposto ao ar e umidade. Os correspondentes complexos contendo nióbio(V) são diamagnéticos e possuem um grupo oxo, heptacoordenados e de fórmula geral $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{(2x-3)-}$ ($x = y = 2$ ou $x = 3$ e $y = 0$).¹⁵ O uso desta classe de complexos abre a perspectiva para a química do nióbio e oxalato, na obtenção de novas arquiteturas moleculares com potencial aplicação em materiais multifuncionais.¹⁶

Objetivos

Os objetivos desta etapa do trabalho são a obtenção de um sistema heterometálico do tipo Cr-Nb, $[\{\text{Cr}(\text{dmsO})_4\}_2-\mu-\{\text{NbO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2]\cdot 2\text{dmsO}$ (**13**) e do sal $(\text{NH}_4)(\text{Hneo})_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**14**) (neo = , 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina), partindo do complexo de nióbio e oxalato de fórmula $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bem como sua estrutura cristalina e propriedades magnéticas.



Esquema 7.1 – Estrutura da neocuproína e do ânion complexo $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Parte Experimental

Síntese dos compostos

Todos os solventes, $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (neocuproína, abreviada como neo) e $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram usados sem prévios tratamentos. O sal de nióbio foi obtido como cortesia da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

$[\{\text{Cr}(\text{dmsO})_4\}_2-\mu-\{\text{NbO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2]\cdot 2\text{dmsO}$ (**13**) e $(\text{NH}_4)(\text{Hneo})_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**14**). No fundo de um tubo de ensaio de 4,0 mL de capacidade foram colocados 10,0 mg (21,8 μmol) de $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 0,50 mL de dmsO. Sobre esta solução foram colocados 2,5 mL de uma mistura entre metanol e dmsO (4:1 v/v) contendo neocuproína (25 mg, 120 μmol). Por cima desta mistura foram colocados 0,50 mL de metanol contendo 10,0 mg (18,3 μmol) de $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após dez dias, cristais verdes (**13**) e incolores (**14**) são observados. Estes são coletados e separados manualmente, lavados com mistura metanol-dmsO (4:1 v/v) e deixados secar ao ar por 48 horas. Rendimento: 30% (0,4 mg; 2,74 μmol) para **13** e 8,6 mg (10,6 μmol , 58%) para **14**. Microanálise por absorção de raios X para **13**: razão molar entre Cr:Nb:S = 1:1:5. IR (KBr, cm^{-1}): Para **13** 3015 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1710 and 1689 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1380 ($\nu_{\text{CO}_2^-}$), 995 ($\nu_{\text{S=O}}$), 930 e 857 ($\nu_{\text{Nb=O}}$), 507 ($\nu_{\text{Cr-O}}$) e para **14** 3222 ($\nu_{\text{N-H}}$), 3037 e 2933 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1708 e 1679 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1376 ($\nu_{\text{CO}_2^-}$), 801 ($\nu_{\text{Nb=O}}$). Análise elementar para **14** Experimental (Calculado): %C, 49,87(50,44); H 2,57 (3,74); %N 8,55(8,61)%.

Técnicas de Análise

Os materiais foram analisados através de espectroscopia na região do infravermelho utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer 882, de 4000 a 400 cm^{-1} e 4 cm^{-1} de resolução, em pastilha de KBr (espectros podem ser encontrados no Anexo 5); a razão entre os teores dos metais e enxofre foi obtido em um microanalisador por absorção de raios X Philips XL-30 SEM (*Scanning Electron Microscope*) e experimentos de CHN foram feitos em um analisador Perkin-Elmer 2400.

13 e **14** foram submetidos a experimentos de difração de raios X por monocristal utilizando um difratômetro Bruker-Saxi utilizando a radiação K_α do molibdênio (Mo-K_α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) à temperatura ambiente (ver Tabela 7.1). As amostras foram montadas em suporte de poliamida que não apresenta padrão de difração. A integração dos dados, bem como a correção de absorção foi feita pelo software *CRYSTALIS*.¹⁷ Os parâmetros de rede foram

obtidos pelo melhor ajuste possível utilizando a posição das reflexões. O grupo de espaço foi encontrado utilizando-se o programa *XPREP*¹⁸ e as estruturas resolvidas pelo software *SUPERFLIP*.¹⁹ As posições de todos os átomos foram obtidas através da análise de mapas de Fourier, com refinamento feito através do programa *SHELXL-2014*¹⁸ em rotina de mínimos quadrados. Os átomos de hidrogênio foram incluídos de forma rígida²⁰ com N–H = 0.90 Å e $U_{iso}(H) = 1.5 U_{eq}(N)$ para os grupos amônio, C–H ou N–H = 0.97 Å e $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C \text{ ou } N)$ para os átomos em anéis aromáticos e por fim, C–H = 0.97 Å e $U_{iso}(H) = 1.5 U_{eq}(C)$ para os grupos metil. Em **13** uma molécula de dmsco coordenada ao átomo de cromo apresenta uma desordem posicional na qual o enxofre e os átomos de carbono podem ocupar três posições distintas. Portanto, cada posição do enxofre teve sua ocupação fixada em um valor igual a 1/3, enquanto que os átomos de carbono tiveram a ocupação de cada posição fixada em 2/3. Nesta mesma estrutura a molécula de dmsco livre também se encontra desordenada, porém, nessa, apenas o átomo de enxofre foi refinado em duas posições distintas sendo a ocupação de cada uma delas ajustada de acordo com a densidade eletrônica com somatória final igual a 1.

As propriedades magnéticas de **13** foram obtidas em um magnetômetro equipado com sensor SQUID *Quantum Design* utilizando-se amostras policristalinas em uma capsula de gelatina em tubo de plástico.

O cálculo de densidade eletrônica para **13** foi feito utilizando a metodologia de quebra espontânea de simetria em cálculos do tipo DFT, usando o funcional B3LYP implementado no software Gaussian 09.²¹ Os cálculos foram feitos utilizando a estrutura molecular obtida pelos experimentos de difração de raios X por monocristal. Potenciais do tipo Double- ζ e núcleo efetivo de Los Alamos, propostos por Hay e Wadt foram implementados para o átomo de nióbio.²² Para os demais átomos foram utilizados potenciais do tipo Aldrichs triplo- e duplo- ζ .²³ Efeitos eletrônicos causados pelas moléculas vizinhas foram simuladas através de um modelo de contínuo polarizável com parâmetros correspondentes ao da acetonitrila.²⁴

Resultados e Discussão

Durante a síntese foi observada a formação de dois tipos de cristais, um incolor e outro verde escuro. O cristal verde escuro é de um composto heterobimetálico do tipo cromo(III)-nióbio(V) (**13**) e o cristal incolor um produto da metátese incompleta do sal de nióbio de partida (**14**).

Em **13** observa-se que houve conversão do ânion $[NbO(C_2O_4)_4]^{3-}$ na unidade $[NbO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$, que até então não havia sido relatada. O átomo de nióbio(V) neste produto possui geometria octaédrica, sendo coordenado por dois grupos oxo e dois ânions oxalato em geometria *cis*. O átomo de cromo(III) também possui geometria octaédrica coordenado a quatro moléculas de dimetilsulfóxido, através do átomo de oxigênio, e dois átomos de oxigênio de grupos oxo de duas unidades $[NbO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ distintas, também em geometria *cis*. Cada molécula possui duas unidades de $[Cr(dmsco)_4]^{3+}$ e $[NbO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ que ocupam de modo alternado um vértice de um quadrado, como apresentado na Figura 7.1.

Juntamente com esta molécula cristalizam-se duas moléculas de dmsco.

Tabela 7.1 – Principais dados cristalográficos de **13** e **14**

Composto	13	14
Fórmula Química	C ₂₈ H ₆₀ O ₃₀ S ₁₀ Cr ₂ Nb ₂	C ₃₄ H ₃₀ N ₅ O ₁₃ Nb
M / g mol ⁻¹	1487,18	809,54
λ / nm	0,16×0,15×0,08	0,22×0,16×0,12
Sistema	Triclínico	Triclínico
Cristalino		
Grupo de espaço	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> / Å	11,4285(7)	8,9340(12)
<i>b</i> / Å	12,1741(9)	11,3774(10)
<i>c</i> / Å	12,1850(10)	17,883(2)
α / °	98,122(6)	78,587(9)
β / °	116,838(7)	78,363(11)
γ / °	94,962(5)	70,115(10)
Volume / Å ³	1475,7(2)	1657,6(4)
T / K	293(2)	293(2)
Z	1	2
Tamanho do cristal (mm ³)	0,16×0,15×0,08	0,22×0,16×0,12
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1,673	1,622
μ / mm ⁻¹	1,171	0,442
F(000)	754	828
Reflexões coletadas	9435	6757
Reflexões com $I(\sigma) \geq 2\sigma$ (R _{int})	5834	5150
R (R total) ^a	0,05 (0,08)	0,045 (0,071)
wR (wR total) ^b	0,14 (0,15)	0,109 (0,098)
S ^c	1,04	1,05
ρ_{max} e ρ_{min} / e Å ⁻³	0,98 e -0,74	1,00 e -0,67

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$. ^c $S = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n_o - n_p)]^{1/2}$, onde $w \propto 1/\sigma$, n_o =número de observáveis e n_p =número de parâmetros refinados.

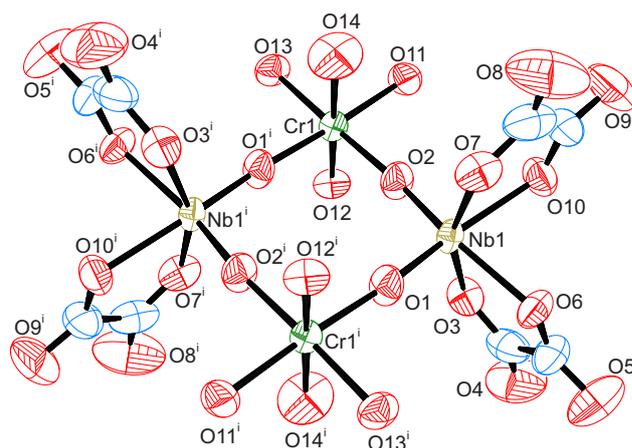


Figura 7.1 – Representação da estrutura de **13**. Átomos de enxofre, carbono e hidrogênio das moléculas de dmsco coordenadas, bem como as moléculas de solvente livres foram omitidas para melhor visualização.

No íon $[NbO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ as distâncias Nb–O_{oxo} são de 1,786(3) e 1,783(3) Å [Nb1–O1 e Nb1–O2, respectivamente], valores estes coerentes com as distâncias típicas de dupla ligação entre nióbio e oxigênio no grupo niobato (Nb=O). Estas distâncias são mais curtas que a

distância entre nióbio e oxalato, que estão na faixa entre 2,047(4) e 2,184(3) Å, gerando uma distorção na geometria ao redor do átomo metálico. O ângulo de “mordida” do grupo oxalato é de 73,82(14)° para O3–Nb1–O6 e 73,92(14)° para O7–Nb1–O10. As distâncias Cr–O_{oxo} são iguais a 1,912(3), 1,909(3) Å [Cr1–O1 e Cr1–O2ⁱ, respectivamente] e são levemente mais curtas que os comprimentos de ligação típicos entre cromo e dmsO, que varia entre 1,960(4)–2,002(3) Å, provavelmente graças à retrodoação nos orbitais anti-ligantes do grupo niobato. Apesar de serem ligações mais curtas, o comprimento das ligações Cr–O_{oxo} está coerente com ligações simples entre o grupo oxo e o átomo de cromo.²⁵

As arestas do metalaciclo (ligações Nb^V=O–Cr^{III}) são praticamente lineares, com ângulos iguais a 173,0(2) e 170,9(2)°, para Nb1–O1–Cr1 e Cr1–O2ⁱ–Nb1ⁱ, respectivamente [*i* = 1–*x*, –*y*, 1–*z*], enquanto as extremidades tem ângulos iguais a 92,0(2) e 102,7(2)°, para O1–Cr1–O2ⁱ e O1–Nb1–O2, respectivamente. Neste ciclo a distância Nb1...Cr1 é de 3,6851(9) Å enquanto para Nb1...Cr1ⁱ é 3,6873(9) Å. A distância entre átomos metálicos iguais é de 5,439(1) Å cromo e 4,9452(6) Å para nióbio, muito menor que a distância entre os ciclos que estão separados por camadas de dmsO de cristalização, cuja menor distância é de 11,432(5) Å entre Cr1...Cr1ⁱⁱ, como mostrado na Figura 7.2 [ii = 1 + *x*, *y*, *z*]. Um resumo dos principais parâmetros geométricos de **13** é apresentado na Tabela 7.2. **Fonte de referência não encontrada.**

Na estrutura de **14** observa-se um ânion [NbO(C₂O₄)₃]³⁻, um cátion NH₄⁺ e dois outros cátions gerados pela protonação da neocuproína (Hneo⁺), conforme mostrado na Figura 7.3. Este composto é formado devido à maior basicidade da neocuproína, por ser uma “esponja de prótons”, ou seja, possui átomos vizinhos em uma posição fixa que estabiliza a protonação da molécula por ligação de hidrogênio intramolecular. Apesar

da maior basicidade, a metátese é incompleta possivelmente devido à alta polaridade do ânion que é estabilizado por ligações de hidrogênio. Ela é pouco eficaz na neocuproína protonada, uma vez que os grupos metila na posição 2 e 9 da fenantrolina geram impedimento estérico para interações com a região protonada.

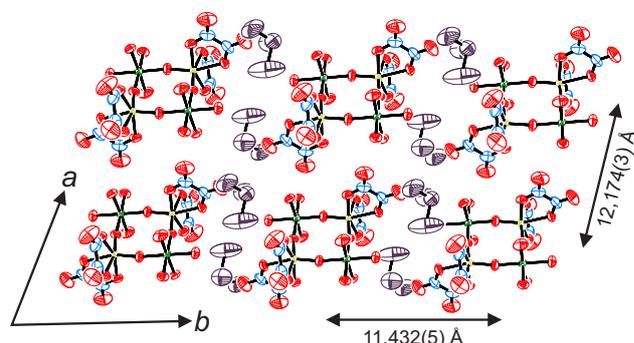


Figura 7.2 – Empacotamento cristalino de **13** evidenciando as distâncias entre os “quadrados” no plano cristalino *ab*. Esquema de cores segue o apresentado na Figura 7.1, exceto as moléculas de dmsO livres que foram coloridas de roxo para melhor visualização do padrão.

Em **14**, o ânion complexo possui geometria bastante similar aos sais relacionados (NH₄)₃[NbO(C₂O₄)₃]·H₂O,^{15c} Cs₃[NbO(C₂O₄)₃]·2H₂O,^{15d} [M(bpy)₃][NbO(C₂O₄)₃]Cl·*n*H₂O (M = Fe, Co, Ni, Cu ou Zn).^{15e} Nestes, o átomo de nióbio(V) é heptacoordenado, em geometria bipirâmide pentagonal distorcida, pois o grupo oxo em uma das posições apicais da bipirâmide é muito mais curta que a outra, ocupada por um oxigênio do grupo oxalato. Em **14**, estas distâncias são de 1,713(2) e 2,239(2) Å, para Nb1–O1 e Nb1–O13, que representam o grupo oxo e o oxalato, respectivamente. As distâncias Nb–O no plano basal são

Tabela 7.2 – Principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para **13**

Nióbio		Cromo	
Nb1–O2	1,783 (3) Å	Cr1–O2	1,909 (3) Å
Nb1–O1	1,786 (3) Å	Cr1–O1 ⁱ	1,912 (3) Å
Nb1–O7	2,047 (3) Å	Cr1–O14	1,960 (4) Å
Nb1–O3	2,051 (4) Å	Cr1–O12	1,978 (3) Å
Nb1–O10	2,167 (3) Å	Cr1–O13	1,992 (3) Å
Nb1–O6	2,180 (3) Å	Cr1–O11	2,002 (3) Å
Nb1–Nb1 ⁱ	4,957 (6) Å	Cr1–Cr1 ⁱ	5,439 (1) Å
O2–Nb1–O1	102,77 (13)	O2–Cr–O1 ⁱ	91,99 (13)
O3–Nb1–O6	73,82 (14)	Distância intramolecular	
O7–Nb1–O10	73,92 (14)	Quadrado–Quadrado ^{ii (a)}	
11,43 (5)			
Parâmetros para os íons oxalato			
Oxalato 1 ^(b)		Oxalato 2 ^(b)	
O3–C1	1,287 (7) Å	O7–C3	1,317 (6) Å
O4–C1	1,212 (7) Å	O8–C3	1,209 (7) Å
O5–C2	1,208 (6) Å	O9–C4	1,217 (7) Å
O6–C2	1,272 (6) Å	O10–C4	1,278 (6) Å
Ângulo diedro Ox1–Ox2 ^(b)		87,42(3)	

Códigos de simetria: (i) = 1–*x*, –*y*, 1–*z*; (ii) = –1+*x*, *y*, *z*. (a): Distância entre o centroide formado pelos átomos Cr1, Nb1, Cr1ⁱ e Nb1ⁱ, (b): Oxalato 1/Ox1 = O3, C1, O4, O5, C2, O6 e Oxalato 2/Ox2 = O7, C3, O8, O9, C4, O10,

iguais a 71,90(9); 72,15(9) e 74,35(9)°, para O2–Nb1–O5, O10–Nb1–O13 e O6–Nb1–O9, respectivamente. Outros parâmetros geométricos de **14** podem ser vistos na Tabela 7.3.

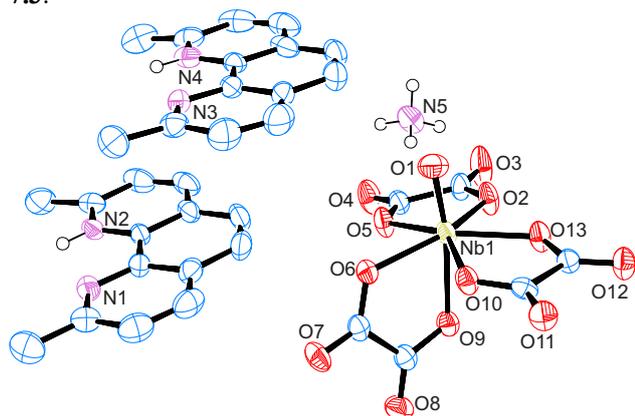


Figura 7.3 – Representação da estrutura de **14**. Átomos não assignados são átomos de carbono. Átomos de hidrogênio ligados à átomos de carbono foram omitidos para melhor visualização.

O empacotamento cristalino de **14** é garantido por interações do tipo π stacking entre os cátions Hneo^+ e através de ligações de hidrogênio entre os cátions NH_4^+ e o ânion $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (Tabela 7.3). Esta última ocorre ao longo do eixo $[1\bar{1}0]$, formando uma estrutura supramolecular unidimensional que conecta os íons amônio aos diversos átomos de oxigênio ao seu redor, com separação entre os ânions de 11,837(2) Å conforme mostrado na Figura 7.4. Os átomos de oxigênio que não se conectam a este íon interagem com o cátion Hneo^+ , também por ligações de hidrogênio.

O empilhamento dos cátions Hneo^+ ocorrem na direção $[\bar{1}\bar{1}1]$ entre o anel central da fenantroline com o anel lateral do cátion acima a uma distância de 3,368(3) Å $[\{\text{C}22\text{C}23\text{C}24\text{C}25\text{C}34\text{N}3\} \cdots \{\text{C}11\text{C}12\text{C}13\text{C}14\text{C}19\text{C}20\}]$, bem como uma interação do tipo $\text{CH}_3 \cdots \pi$ entre o grupo metil com um dos anéis laterais do cátion vizinho [2,851 Å; $\text{C}21\text{--H}21\text{C} \cdots \{\text{N}1\text{C}8\text{C}9\text{C}10\text{C}11\text{C}20\}$], conforme mostrada na Figura 7.5.

Tabela 7.3 – Principais parâmetros para **14**

Nióbio-Oxigênio / Å		Nióbio-Oxigênio / °			
Nb1—O1	1,713 (2)	O1—Nb1—O2	96,31 (10)		
Nb1—O6	2,087 (2)	O1—Nb1—O5	96,53 (10)		
Nb1—O13	2,1098 (19)	O1—Nb1—O6	94,42 (10)		
Nb1—O2	2,118 (2)	O1—Nb1—O9	168,59 (9)		
Nb1—O5	2,143 (2)	O1—Nb1—O10	93,99 (10)		
Nb1—O10	2,156 (2)	O1—Nb1—O13	99,35 (10)		
Nb1—O9	2,239 (2)	O2—Nb1—O5	71,90 (8)		
Distância intermolecular / Å		O6—Nb1—O9	74,35 (8)		
Nb1—Nb1 ^{iv}	8,403 (5)	O10—Nb1—O13	72,14 (7)		
Parâmetros para os íons oxalato					
Oxalato 1 ^(a) / Å		Oxalato 2 ^(a) / Å		Oxalato 3 ^(a) / Å	
O2—C1	1,294 (4)	O6—C3	1,284 (4)	O10—C5	1,296 (3)
O3—C1	1,211 (4)	O7—C3	1,217 (3)	O11—C5	1,220 (3)
O4—C2	1,214 (4)	O8—C4	1,225 (4)	O12—C6	1,210 (3)
O5—C2	1,283 (4)	O9—C4	1,295 (3)	O13—C6	1,289 (3)
Ângulo diedro Ox1—Ox2 ^(a)	87,25(3)°				
Ângulo diedro Ox1—Ox3 ^(a)	13,51(2)°				
Ângulo diedro Ox2—Ox3 ^(a)	79,83(3)°				
Ligações de Hidrogênio					
<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H / Å	H \cdots <i>A</i> / Å	<i>D</i> \cdots <i>A</i> / Å	<i>D</i> —H \cdots <i>A</i> / °	
N5—H5C \cdots O3	0,91	2,16	2,795 (3)	127	
N5—H5C \cdots O4	0,91	2,09	2,912 (3)	151	
N2—H2 \cdots O7 ⁱ	0,86	2,56	2,826 (3)	99	
N1—H1 \cdots O8 ⁱ	0,86	2,40	3,256 (3)	173	
N2—H2 \cdots O8 ⁱ	0,86	2,16	2,990 (3)	163	
N3—H3 \cdots O9 ⁱⁱ	0,86	2,64	3,418 (3)	151	
N4—H4 \cdots O9 ⁱⁱ	0,86	2,18	2,898 (3)	141	
N5—H5D \cdots O11 ⁱⁱⁱ	0,91	2,12	2,954 (3)	152	
N5—H5D \cdots O12 ⁱⁱⁱ	0,91	2,17	2,770 (3)	123	
N5—H5C \cdots O3	0,91	2,16	2,795 (3)	127	
N5—H5C \cdots O4	0,91	2,09	2,912 (3)	151	
N5—H5B \cdots O1 ^{iv}	0,91	2,64	3,221 (3)	122	
N5—H5A \cdots O2 ^{iv}	0,91	2,30	3,093 (3)	145	
N5—H5A \cdots O13 ^{iv}	0,91	2,48	3,246 (3)	143	

Códigos de simetria: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $x, 1+y, z$; (iii) $1-x, 1+y, z$; (iv) $1-x, 1-y, -z$. (a): Oxalato 1/Ox1 O2, C1, O3, O4, C2, O5, Oxalato 2/Ox2 = O6, C3, O7, O8, C4, O9 e Oxalato 2/Ox2 = O10, C5, O11, O12, C6, O13,

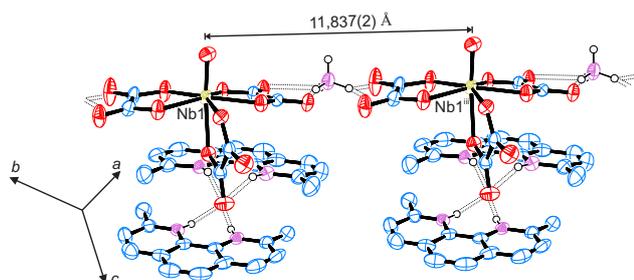


Figura 7.4 – Representação da estrutura supramolecular unidimensional entre o íon amônio e o ânion [NbO(C₂O₄)₃]³⁻ evidenciando ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas).

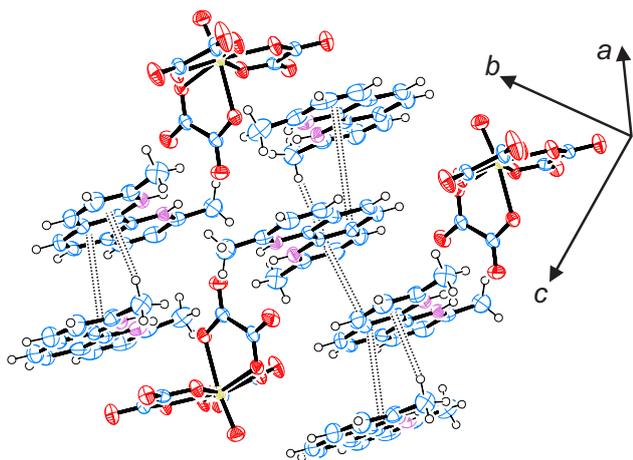


Figura 7.5 – Empacotamento cristalino de **14** mostrando interações do tipo π stacking e CH₃...π entre os cátions Hneo⁺ (linhas pontilhadas).

A síntese de **13** sempre ocorreu com a presença de **14**. Foi observado que na presença de outras esponjas de prótons, como 2,2':6',2''-terpiridina, 2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina foi alcançado o produto desejado (sendo esta a ordem do rendimento das respectivas sínteses), pois ocorre a formação de espécies insolúveis em metanol e solúveis em dmsu com fórmula genérica (NH₄)_x(Hep)_y[NbO(C₂O₄)₃] (0 ≤ x ≤ 2, 1 ≤ y ≤ 3, ep = esponja de prótons). Testes realizados com outro sal contendo o ânion [NbO(C₂O₄)₃]³⁻, (AsPh₄)₃[NbO(C₂O₄)₃]·9H₂O, não alcançou o composto desejado. O mesmo ocorreu na ausência das esponjas de prótons. De fato, as reações para formação de **13** e **14** só ocorrem quando o sal (NH₄)_x(Hep)_y[NbO(C₂O₄)₃] precipita na região rica em metanol (menos polar) e no fundo do tubo de ensaio na região rica em dmsu (mais polar) ele pode se dissolver para reagir com o perclorato de cromo(III). Também foi observado que na ausência de perclorato (usando-se Cr(NO₃)₃) ou com adição de percloratos de outros metais (associação de Cr(NO₃)₃ com NaClO₄ ou NH₄ClO₄) há uma diminuição drástica no rendimento da reação. Na presença dos íons perclorato de alguma forma o ânion complexo [NbO(C₂O₄)₃]³⁻ sofre a perda de um oxalato, gerando espécies do tipo [NbO(C₂O₄)₂(sol)₂]⁻ (sol = solvente coordenante) que pode reagir e formar o segundo grupo oxo, fornecendo o ânion [NbO₂(C₂O₄)₂]³⁻. Este processo que foi proposto para síntese de **13**, é ilustrado na Figura 7.6.

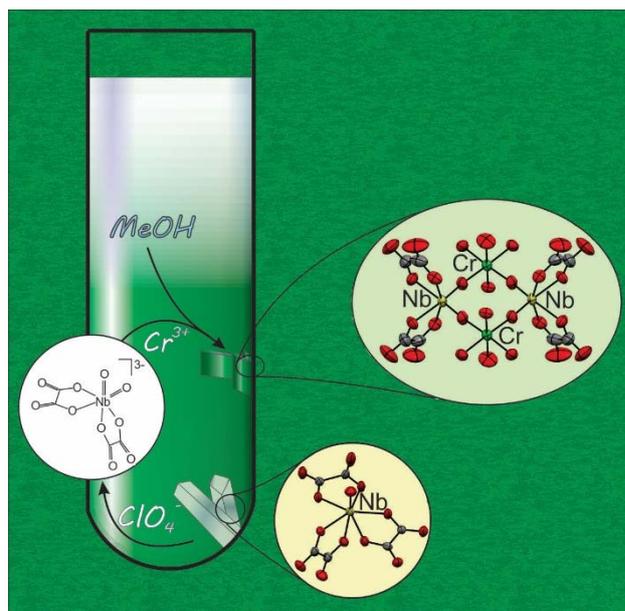


Figura 7.6 – Esquema de conversão do íon [NbO(C₂O₄)₃]³⁻ em [NbO₂(C₂O₄)₂]³⁻ durante a síntese do composto **13**.

Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas de **14** na forma de χ_M e χ_{MT} em função da temperatura são apresentadas na Figura 7.7. A 300 K o produto χ_{MT} é igual a 3,65 cm³ mol⁻¹ K, que é exatamente o valor esperado para dois átomos de cromo(III) magneticamente isolados (S = 3/2; g = 2,0) por molécula. Com a diminuição da temperatura o valor decai continuamente e de modo suave tendendo a se extinguir a baixas temperaturas. A suscetibilidade molar por outro lado apresenta um máximo a 28 K, que indica a predominância de um acoplamento antiferromagnético significativo entre os átomos de cromo(III). Imaginando que os centros paramagnéticos estão bastante isolados pelos átomos de Nb^V, que são diamagnéticos, e as moléculas estão bem espaçadas no empacotamento cristalino, o Hamiltoniano aplicado na investigação das propriedades magnéticas de **14** é o de dois centros portadores de spin interagindo isoladamente, de acordo com a Eq 7.1.²⁶

$$H = -J\mathbf{S}_{Cr1} \cdot \mathbf{S}_{Cr1^i} + \beta H(g_{Cr1}\mathbf{S}_{Cr1} + g_{Cr1^i}\mathbf{S}_{Cr1^i}) \quad \text{Eq 7.1}$$

onde J é a constante de acoplamento entre os íons cromo(III) de um metalacido isolado magneticamente, \mathbf{S} é a função de onda de spin para os átomos de cromo, β é o magnéton de Bohr, H é o campo magnético aplicado e g é o fator de Landè, que foi considerado igual para ambos átomos de cromo(III). O ajuste forneceu $J = -12,0$ cm⁻¹ e $g = 2,0$, com coeficiente de ajuste $R = 1,1 \times 10^{-5}$ ($R = \{\sum[(\chi_{MT})_{\text{calcd}} - (\chi_{MT})_{\text{obs}}]^2\} / \sum[(\chi_{MT})_{\text{obs}}]^2$). Comparando os dados com os da literatura, o composto (NBu₄)₄[Cr₂(C₂O₄)₅]·2CHCl₃ apresentou $J = -6,3$ cm⁻¹ com átomos metálicos separados de 5,313(4) Å e com ponte do tipo oxalato que pode transmitir momento magnético.²⁷ Assim, pode-se concluir que uma constante de acoplamento igual a -12,0 cm⁻¹ observado em **13**

provavelmente se deve a interações magnéticas entre os íons Cr^{III} através da ponte *cis*-O=Nb^V=O. Este é um resultado interessante e que ainda não havia sido relatado na literatura.

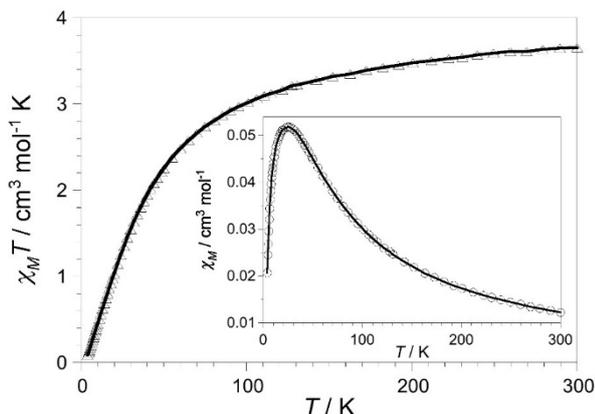


Figura 7.7 – $\chi_M T$ (Δ) and χ_M (\circ) vs. T para **13**. Linha cheia representa o ajuste teórico realizado.

Para confirmar a possibilidade de interação através do nióbio(V) e sustentar a constante de acoplamento encontrada, cálculos computacionais foram realizados sobre a estrutura cristalina da molécula afim de determinar a deslocalização da densidade eletrônica do íon cromo(III) ao longo da molécula. Observando as superfícies de isodensidade na Figura 7.8 nota-se que a densidade de spin está concentrada sobre os átomos de cromo, mas com valores opostos, corroborando a natureza do acoplamento antiferromagnético. Apesar da densidade de spin estar bastante concentrada, há uma pequena deslocalização sobre os grupos oxo e conseqüentemente ocorre sua polarização, que corrobora para teoria de que este seja como caminho responsável pela transmissão de momento magnético.

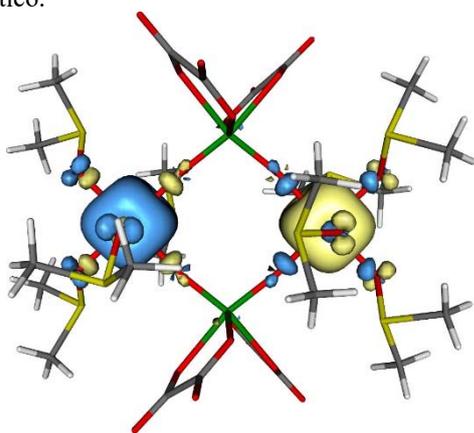


Figura 7.8 – Distribuição da densidade de spin em **13**. Azul e amarelo representam valores positivos e negativos da densidade eletrônica representada na forma de superfícies de isodensidade, com corte em 0,003 e Bohr⁻³.

A distribuição energética dos orbitais moleculares parcialmente preenchidos é representada na Figura 7.9 e revela que entre orbitais de simetria $d(xz)$ e $d(yz)$ a diferença (Δ) é bastante pequena, enquanto para os orbitais de simetria $d(x^2-y^2)$ a separação é relevante devido a uma

melhor sobreposição orbitalar. Como a contribuição para o acoplamento antiferromagnético é proporcional ao quadrado da diferença (Δ^2),²⁸ conclui-se que este último par é responsável pela magnitude de J , cujo valor calculado é de $-12,9$ cm⁻¹. A semelhança entre os valores experimentais e teórico sugere a existência de transmissão de momento magnético entre os íons cromo(III) através da ponte *cis*-O=Nb^V=O.

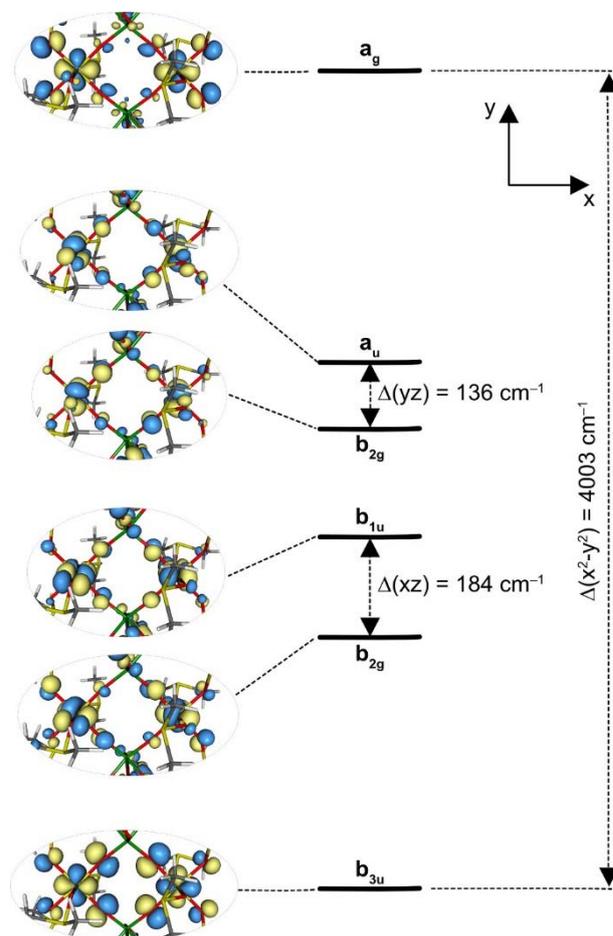


Figura 7.9 – Distribuição dos orbitais moleculares parcialmente preenchidos em **13** e a separação energética entre os pares interagentes.

Conclusões

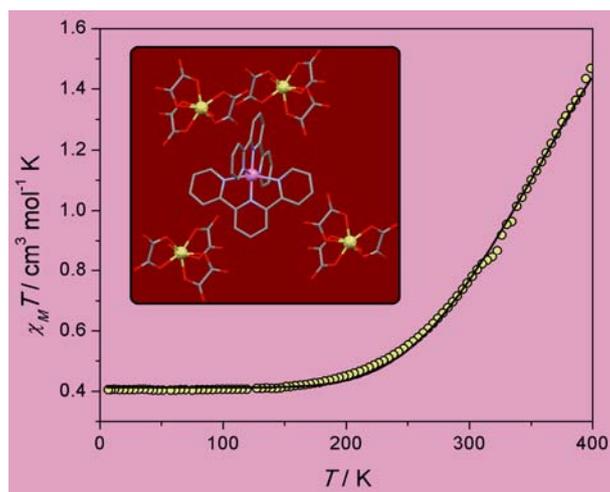
Foram relatados a síntese, estrutura cristalina e propriedades magnéticas de um sistema heterometálico do tipo Cr-Nb que é sintetizado juntamente com o sal (NH₄)(Hneo)₂[NbO(C₂O₄)₃]. Este último é produto da metátese incompleta do sal de partida (NH₄)₃[NbO(C₂O₄)₃]·6H₂O na presença de neocuproína em solução metanólica. Já o sistema heterometálico é uma molécula no formato de um quadrado em que unidades [Cr(dmsO)₄]³⁺ e *cis*-[Nb^VO₂(C₂O₄)₂]³⁻ ocupam os vértices de modo alternado, com o átomo de cromo ligados pelos grupos oxo. Notou-se que para a conversão entre [NbO(C₂O₄)₃]³⁻ em *cis*-[Nb^VO₂(C₂O₄)₂]³⁻ há a necessidade de levar o sal de nióbio à região rica em perclorato de cromo(III), conseguida na formação de sais do tipo (NH₄)_x(Hep)_y[NbO(C₂O₄)₃], insolúveis em metanol, mas

solúveis em dmso. Por fim, as propriedades magnéticas da molécula a base de cromo e nióbio foram investigadas revelando um acoplamento antiferromagnético relevante entre os íons cromo(III) ($J = -12,0 \text{ cm}^{-1}$) que foi atribuído à transmissão do momento magnético através da ponte $\text{cis-O=Nb}^{\text{V}}=\text{O}$ que conecta estes íons. Esta proposta é corroborada por cálculos de densidade de spin sobre a estrutura cristalina, que forneceu uma constante de acoplamento calculada de $-12, \text{ cm}^{-1}$, e portanto, semelhante ao valor obtido experimentalmente.

Referências

- (a) Park, S. K.; Han, Y. S. *Sol. Energy*, **2014**, *110*, 260; (b) Granata, C.; Vettoliere, A.; Fretto, M.; de Leo, N.; Lacquaniti, V. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2015**, *384*, 117.
- (a) Zheng, X.; Bai, R.; Wang, D.; Cai, X.; Wang, F.; Xia, M.; Yu, J. *Rare Met. Mater. Eng.*, **2011**, *40*, 1871; (b) Kharchenko, V. K.; Bukhanovskii, V. V. *Strength Mater.*, **2012**, *44*, 617.
- Mohrbacher, H. em *International Symposium on Niobium Microalloyed Sheet Steel for Automotive Application*, ed. Hashimoto, S.; Jansto, S.; Mohrbacher, H.; Siciliano, F. The Minerals, Metals & Materials Society, 2006.
- Mantripagada, V. P.; Lecka-Czernik, B.; Ebraheim, N. A.; Jayasuriya, A. C. *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, **2013**, *11*, 3349.
- (a) Gianetti, T. L.; Bergman, R. G.; Arnold, J. *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 2517; (b) Murayama, T.; Chen, J.; Hirata, J.; Matsumoto, K.; Ueda, W. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, 4250.
- (a) Carniato, F.; Bisio, C.; Psaro, R.; Marchese, L.; Guidotti, M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*, 10095. (b) Song, C.; Ling, Y.; Feng, Y.; Zhou, W.; Yildirim, T.; He, Y. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 8508.
- (a) Nowicka, B.; Korzeniak, T.; Stefanczyk, O.; Pinkowicz, D.; Chorazy, S.; Podgajny, R.; Sieklucka, B. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 1946; (b) Pinkowicz, D.; Podgajny, R.; Nowicka, B.; Chorazy, S.; Reczynsky, M.; Sieklucka, B. *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 10. (c) Pradhan, R.; Desplanches, C.; Guionneau, P.; Sutter, J.-P. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6607; (d) Herrera, J. M.; Franz, P.; Podgajny, R.; Pilkington, M.; Biner, M.; Decurtins, S.; Stoeckli-Evans, H.; Neels, A.; Garde, R.; Dromzée, Y.; Julve, M.; Sieklucka, B.; Hashimoto, K.; Ohkoshi, S.-I.; Verdaguer, M. *C. R. Chim.*, **2008**, *11*, 1192.
- Imoto, K.; Takemura, M.; Tokoro, H.; Ohkoshi, S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2649.
- (a) Imoto, K.; Takahashi, D.; Tsunobuchi, Y.; Kosaka, W.; Arai, M.; Tokoro, H.; Ohkoshi, S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 4079; (b) Pinkowicz, D.; Podgajny, R.; Gawel, B.; Nitek, W.; Lasocha, W.; Oszejka, M.; Czaplá, M.; Makarewicz, M.; Balanda, M.; Sieklucka, B. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3973.
- Pinkowicz, D.; Podgajny, R.; Nitek, W.; Rams, M.; Majcher, A. M.; Nuida, T.; Ohkoshi, S.-I.; Sieklucka, B. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 21.
- Chorazy, S.; Podgajny, R.; Nitek, W.; Fic, T.; Görlich, E.; Rams, M.; Sieklucka, B. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 6731.
- Ohkoshi, S.; Imoto, K.; Tsunobuchi, Y.; Takano S.; Tokoro, H. *Nat. Chem.*, **2011**, *3*, 564.
- Kiernan, P. M.; Griffith, W. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 2489.
- (a) Cotton, F. A.; Diebold, M. P.; Roth, W. J. *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2889; (b) Ooi, B.-L.; Shihabara, T.; Sakane, G.; Mok, K.-F. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *266*, 103.
- (a) Kojic-Prodic, B.; Liminga, R.; Dcavnica, S. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1973**, *29*, 864; (b) N. Galesic, N. Brnicevic, M. Herceg, B. Zelenko, M. Sljukic, B. Prelesnik and R. Herak, *J. Less-Common Met.*, **1977**, *51*, 259; (c) L. Eriksson, G. Svensson and V. Tabachenko, *Acta Chem. Scand.*, **1993**, *47*, 1038. (d) G. Mathern and R. Weiss, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1971**, *27*, 1610; (e) Sestan, M.; Peric, B.; Giester, G.; Planinic, P.; Brnicevic, N. *Struct. Chem.*, **2005**, *16*, 409; (f) Juric, M.; Peric, B.; Brnicevic, N.; Planinic, P.; Pajic, D.; Zadro, K.; Giester, G.; Kaitner, B. *Dalton Trans.*, **2008**, 742.
- Juric, M.; Planinic, P.; Brnicevic, N. in *Niobium: Properties, Productions and Applications*, ed. Wong, T. M.; Nova Science Publisher, Inc., 2011, ch. 8, p. 1.
- Xcalibur CCD system, CrysAlisPro Software system, version 1.171.35.15 (Agilent Technologies UK Ltd, Oxford 2011).
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.*, **2008**, *A64*, 112.
- Palatinusz, L.; Chapuis, G. SUPERFLIP - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *J. Appl. Cryst.*, **2007**, *40*, 786.
- Johnson, C. K. ORTEP, Crystallographic Computing, edited by F. R. Ahmed, pp 217-219, Copenhagen, Denmark.
- (a) Frisch, M. J. et al., Gaussian 09, (Rev. D01); Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (c) Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297. (d) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P., *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 1391. (e) Ruiz, E.; Rodríguez-Forteza, A.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P., *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 982. (f) Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cano, J.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164110.
- (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270. (b) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- (a) Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571. (b) Schafer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- Hahn, T.; Wondrascheck, H.; Müller, U.; Shmueli, U.; Prince, E.; Authier, A.; Kopský, V.; Litvin, D. B.; Rossmann, M. G.; Arnold, E.; Hall, S. R.; McMahon, B. *International Tables for Crystallography*, 5ª edição. Springer: Dordrecht, 2005.

26. Kahn, O. *Molecular Magnetism*, Verlag Chemie: New York, 1993.
27. Masters, V. M.; Sharrad, C. A.; Bernhardt, P. V.; Gahan, L. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 413.
28. Hay, P. J.; Thibeault, J.; Hoffmann, C. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 4884



Capítulo 8 – $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ como contra-íon em um complexo de cobalto(II) que apresenta o fenômeno de spin *crossover* ‡

‡Trabalho submetido à revista *Polyhedron*, 2016. Em fase de revisão.

Introdução

Os processos de transição eletrônica, como *spin crossover*,¹ valência mista² e tautomerismo de valência,³ nunca saíram da vista dos pesquisadores. Os compostos que apresentam tal labilidade eletrônica, devido à natureza do processo que envolve principalmente os elétrons de orbitais *d*, são candidatos a sensores induzidos por luz, pressão ou temperatura,⁴ moléculas chaveadoras⁵ e magnetos moleculares.^{4,5}

A maioria dos exemplos de compostos que apresentam transição eletrônica induzida por estímulos externos se baseia em complexos de metais de transição da primeira série de transição.⁶ Isto se deve ao fato de que o campo cristalino nos metais de estado de oxidação mais baixos é de força intermediária, que permite maior mobilidade dos elétrons entre diferentes estados eletrônicos.

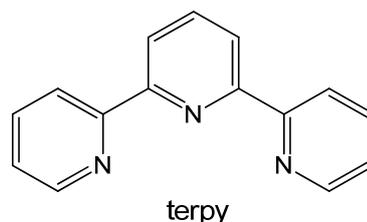
Outra característica recorrente é que as unidades responsáveis pela labilidade eletrônica são complexos ou moléculas discretas, ou seja, não são redes que se estendem infinitamente através de ligações covalentes.¹⁻⁶ Esta característica é essencial para os fenômenos eletrônicos desta natureza, pois a mudança dos estados eletrônicos são acompanhados de alteração no comprimento de ligações metal-ligante e numa molécula/rede demasiadamente rígida o fenômeno é impossibilitado por restrições geométricas.

Uma terceira característica essencial é o isolamento magnético dos centros metálicos, para que não haja restrições devido a violação de regras de seleção. Neste ponto, o isolamento espacial é importante e alguns trabalhos reportam diferenças nos processos de transição eletrônica pela simples alteração dos espaçadores⁷ e interações intermoleculares, pois estas podem transmitir momento magnético.

Neste aspecto os íons a base de nióbio(V) e oxalato, $[\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{3-}$ ($x = 2$ e $y = 2$ ou $x = 3$ e $y = 0$), oferecem suporte para formação de compostos eletronicamente lábeis. Estes ânions complexos são volumosos e espaçam bem a unidades, podendo ainda conectar em seus grupos oxalato unidades que estão isoladas magneticamente através da ponte $-\text{ox}-\text{Nb}^{\text{V}}-\text{ox}-$ ($\text{ox} = \text{oxalato}$), que contém o metal diamagnético em seu centro.

Objetivos

O objetivo desta parte do trabalho é produzir complexos de nióbio(V) apresentando labilidade eletrônica. Para tanto foram sintetizados e caracterizados dois compostos a base do complexo $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $(\text{AsPh}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15**) e $[\text{Co}(\text{terpy})_2]_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**16**). O composto **16** teve suas propriedades magnéticas investigadas e foi observado que trata-se de um sistema que apresenta o fenômeno de *spin crossover* devido à presença da unidade $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$, separados pelo ânion oxotris(oxalato)niobato(V) [terpy = 2,2':6',2''-terpyridina].



Esquema 8.1 – Estrutura do ligante 2,2':6',2''-terpyridina (terpy).

Parte Experimental

Síntese dos compostos

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, 2,2':6',2''-terpyridina, $\text{AsPh}_4\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e todos os solventes foram usados sem prévio tratamento, bem como $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que foi recebido da empresa CBMM.

(AsPh₄)₃[NbO(C₂O₄)₃] · 9H₂O (15). 2,50 g (0,60 mmol) de $\text{AsPh}_4\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado a uma solução aquosa (10 mL) contendo 1,00 g (0,20 mmol) de $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A solução resultante foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, por 30 minutos. O sólido branco precipitado durante este tempo foi filtrado, lavado com água gelada e deixado secar sob pressão reduzida e temperatura ambiente por 24 horas. Este sólido foi solubilizado em 100 mL de mistura acetonitrila-água (15:1 v/v) e deixado evaporar a temperatura ambiente por cinco dias. Os cristais em forma de agulhas incolores foram filtrados e lavados com 2,0 mL de acetonitrila fria e 2,0 mL de éter dietílico. Os cristais foram deixados secar ao ar por 24 horas. Rendimento: 67% (2,10 g; 0,12 mmol). Microanálise por absorção de raios X: 3:1 razão molar As/Nb. Análise elementar para $\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{O}_{22}\text{As}_3\text{Nb}$ (1685,11 g mol⁻¹) – Experimental (Calculado): %C 55,57 (55,59), %H 4,49 (4,67). ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): 7,69, 7,67 e 7,63 (m, 72H, H-Ph) ppm. ¹³C (dmso-d₆, 200 MHz): 121,43, 131,36, 133,58, 134,75 (AsPh₄⁺) e 166,71 (C₂O₄ de $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$) ppm. IR (KBr/cm⁻¹): 3481 (νO-H), 3089, 3052 (νC-H), 1710 and 1687 (ν_{as}C=O), 1483 (νC=C), 1380 (ν_sCO₂⁻), 905 (νNb=O), 683 (As-C).

[Co(terpy)₂]₃[NbO(C₂O₄)₃]₂ · 3CH₃OH · 3H₂O (16). Em um tubo de ensaio de 4,0 mL de capacidade foram colocados no fundo 10,0 mg (21,8 μmol) de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ sólido juntamente com 0,50 mL de dmso. O tubo foi então preenchido com 2,50 mL de mistura dmso-CH₃OH (20% v/v) contendo o ligante terpy (15,0 mg; 64,4 μmol). Por fim, foram adicionados lentamente uma solução metanólica de **15** (0,50 mL; 15,0 mg; 9,01 μmol) e o tubo foi coberto com Parafilm[®]. Cristais com qualidade apropriada para serem submetidos aos experimentos de difração de raios X foram observados após 25 dias de cristalização à temperatura do ambiente, após difusão das soluções. Rendimento: 29% (3,20 mg; 1,30 μmol). Microanálise por absorção de raios X: 3:2 razão molar Co/Nb. IR (KBr/cm⁻¹): 3475 (νO-H), 3062, 2930 (νC-H), 1715 and 1687 (ν_{as}C=O), 1641 (νC=N), 1470, 1448 (νC=C), 1401 (ν_sCO₂⁻), 905 (νNb=O), 421 (Co-N).

Técnicas de Análise

Os materiais foram analisados através de espectroscopia na região do infravermelho utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer 882, de 4000 a 400 cm^{-1} e 4 cm^{-1} de resolução, em pastilha de KBr (Anexo 6, Figuras A6.1 e A6.2); a razão entre os teores dos metais e enxofre foi obtido em um microanalisador por absorção de raios X Philips XL-30 SEM (*Scanning Electron Microscope*) e experimentos de CHN foram feitos em um analisador Perkin-Elmer 2400. As análises térmicas (curvas TG e DTA) foram obtidas em uma termobalança Shimadzu TA/DTA 60, entre 25-700 $^{\circ}\text{C}$ e atmosfera dinâmica de nitrogênio a 200 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ (Figura A6.2, no Anexo 6).

15 e **16** foram submetidos a experimentos de difração de raios X por monocristal utilizando radiação K_{α} do molibdênio (Mo- K_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) em um difratômetro Bruker-Saxi (**15**) – SCSIE, Universitat de Valencia; e Oxford Gemini Ultra diffractometer (**16**) – LabCri, Universidade Federal de Minas Gerais; em diferentes temperaturas, de acordo com a Tabela 8.1. As amostras foram montadas em suporte de poliamida que não apresenta padrão de difração. A integração dos dados bem como a correção de absorção foram feitas pelo software *CRYSTALIS*.⁸ Os parâmetros de rede foram obtidos pelo melhor ajuste possível utilizando a posição das reflexões. O grupo de espaço foi encontrado utilizando o programa *XPREP*⁹ e as estruturas resolvidas pelo software *SUPERFLIP*.¹⁰ As posições de todos os átomos foram obtidas através da análise de mapas de Fourier, com refinamento feito através do programa *SHELXL-2014*⁹ em rotina de mínimos quadrados. Os átomos de hidrogênio

foram incluídos de forma rígida¹¹ com $\text{C-H} = 0,97 \text{ \AA}$ e $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ para os átomos em anéis aromáticos e $\text{C-H} = 0,97 \text{ \AA}$ e $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ para os grupos metila. Em **15**, um cátion AsPh_4^+ apresenta três dos quatro anéis aromáticos desordenados. O anel desordenado foi ajustadas em duas posições distintas: a probabilidade de ocupação de cada uma delas foi refinada de maneira independente. Além disto, um grupo oxalato e um grupo oxo estão envolvidos em desordem substitucional, e para seu tratamento apenas os grupos carbonila foram divididos em duas posições. Neste composto a técnica SQUEEZE¹² foi aplicada para eliminar as moléculas de solvente desordenadas (ver Figura A6.4 no Anexo 6). Entretanto, três moléculas de água permaneceram no refinamento. Em **16**, as moléculas de água de cristalização estavam desordenadas e foram ajustadas em duas posições distintas: a probabilidade de ocupação de cada uma delas foi refinada de maneira independente. Tanto em **15** quanto em **16** os átomos de hidrogênio de moléculas de água não foram incluídos no modelo. A Tabela 8.1 mostra um resumo das características das amostras e dos refinamentos dos dados de difração de raios X.

Os complexos **15** e **16** foram submetidos aos experimentos de difração de raios-X num equipamento Epyrean-PANanalytical, utilizando-se a radiação Cu- K_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), à temperatura ambiente, com material policristalino para associar a estrutura cristalina obtida através dos experimentos por monocristal e o material como um todo, comparando o difratograma obtido com o calculado baseado na estrutura refinada através do software Mercury¹³ (Figuras A6.5 e A6.6, no Anexo 6).

Tabela 8.1 – Principais dados de coleta e refinamento das estruturas de **15** e **16**

Composto	15	16
Fórmula	$\text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{O}_{14,72}\text{As}_3\text{Nb}$	$\text{C}_{105}\text{H}_{78}\text{N}_{18}\text{O}_{33}\text{Co}_3\text{Nb}_2$
Massa molar / g mol^{-1}	1550,51	2482,46
T / K	120(2)	218(2)
λ / \AA	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo de Espaço	$P\bar{1}$	$P1$
a / \AA	13,1324(5)	12,6164(4)
b / \AA	13,8387(6)	14,5974(4)
c / \AA	22,2474(8)	15,7892(5)
α / $^{\circ}$	79,468(3)	97,959(2)
β / $^{\circ}$	73,939(3)	99,271(3)
γ / $^{\circ}$	79,462(3)	107,584(3)
V / \AA^3	3782,2(3)	2681,10(15)
Z	2	1
ρ / Mg m^{-3}	1,361	0,752
μ / mm^{-1}	1,523	1,538
F(000)	1572	1261
Tamanho / mm^3	0,36 \times 0,11 \times 0,07	0,37 \times 0,36 \times 0,34
Reflexões coletadas	15461	21589
R^a , wR^b [$I > 2\sigma(I)$]	0,0506	0,0481, 0,1344
R^a , wR^b (todos dados)	0,1277	0,0548, 0,1396
S^c	1,084	1,054
Maximo e mínimo residual / e \AA^{-3}	1,67; -2,55	1,33; -0,56

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$. ^c $S = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n_o - n_p)]^{1/2}$, onde $w \propto 1/\sigma$, n_o = número de observáveis e n_p = número de parâmetros refinados.

As propriedades magnéticas de **16** foram obtidas em um magnetômetro equipado com sensor SQUID *Quantum Design* utilizando amostras policristalinas em uma cápsula de gelatina inserida num tubo de plástico na faixa de 2,0-400 K. Para evitar a perda de solvente durante a evacuação do equipamento, monocristais de **16** foram submetidos à baixa pressão à 200 K imediatamente após serem extraídos do recipiente de síntese e foram cobertos com icosano. A sequência de análise foi primeiro diminuir a temperatura de 200 a 2,0 K e em seguida aumentou-se até 400 K. Medidas de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) foram realizadas em um espectrômetro na banda X, operando a 9,38 GHz a 500 mW da marca Klystron (Varian). Foi utilizada uma cavidade ressonante cilíndrica da marca Bruker. O campo magnético foi produzido por um eletroímã (Varian) com uma fonte de corrente totalmente automatizada (Heizinger). Detector do tipo *lock-in* (EG&G) e modulação do campo a 100 KHz também foram utilizados. A frequência na região do micro-ondas foi estabilizada através de um controlador de precisão com um frequencímetro (PTS). Temperatura da amostra foi assegurada através de um sistema criostato a base de fluxo de hélio da marca Oxford.

Resultados e Discussão

Os cristais de **16** só foram obtidos quando o sal de partida contendo o ânion $[\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ não possuía como cátion um ácido de Brønsted, como o derivado comercial contendo o íon amônio. Este é o ponto chave, pois o ligante terpy é uma esponja de prótons e na presença dos íons NH_4^+ a coordenação ao cobalto(II) é prejudicada e não ocorre a formação do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$. Neste contexto, **15** foi utilizado por não possuir espécies doadoras de prótons compatível com a basicidade da terpiridina.

A estrutura cristalina de **15**, Figura 8.1, revela uma completa metátese do íon amônio pelo cátion tetrafenilarsônio(V). Este composto cristaliza no sistema cristalino $P\bar{1}$, com a unidade assimétrica contendo três cátions AsPh_4^+ , um ânion $[\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ e moléculas de água de cristalização (um total de nove moléculas, determinado por análise térmica). Estas moléculas estão desordenadas e ocupam um volume de 260 \AA^3 . A unidade assimétrica está representada na Figura 8.2.

No complexo metálico de nióbio(V) observa-se que o átomo central é heptacoordenado e se liga a átomos de oxigênio. O entorno do átomo de nióbio, NbO_7 , adota geometria bipirâmide pentagonal distorcida devido às ligações nas posições apicais terem comprimento distinto das posições no plano basal. Neste plano, os comprimentos de ligação variam entre $2,082(2)$ e $2,145(2) \text{ \AA}$. Já no eixo apical da bipirâmide uma das ligações é mais curta [$\text{Nb1}-\text{O1} = 1,854(4) \text{ \AA}$] que a outra [$\text{Nb1}-\text{O13} = 2,028(3) \text{ \AA}$], sendo caracterizadas como o grupo oxo, que forma dupla ligação com o átomo metálico, e um átomo de oxigênio de um grupo oxalato, respectivamente. Entretanto, o comprimento de ligação para o grupo niobato ($\text{Nb}=\text{O}$) varia entre $1,70$ a $1,72 \text{ \AA}$, enquanto oxalato se coordena entre $2,10$ e $2,25 \text{ \AA}$ fora do plano basal.¹⁴ Este efeito pode ser explicado pelo eixo binário local que passa ao longo da ligação $\text{Nb1}-\text{O10}$, que leva a uma desordem entre o grupo

oxo e o oxalato, com ocupância aproximadamente igual entre as diferentes posições possíveis. Assim, a combinação das duas possibilidades leva o máximo de densidade eletrônica estar mais afastado do centro metálico para o grupo oxo, e mais próximo para o átomo de oxigênio do oxalato.

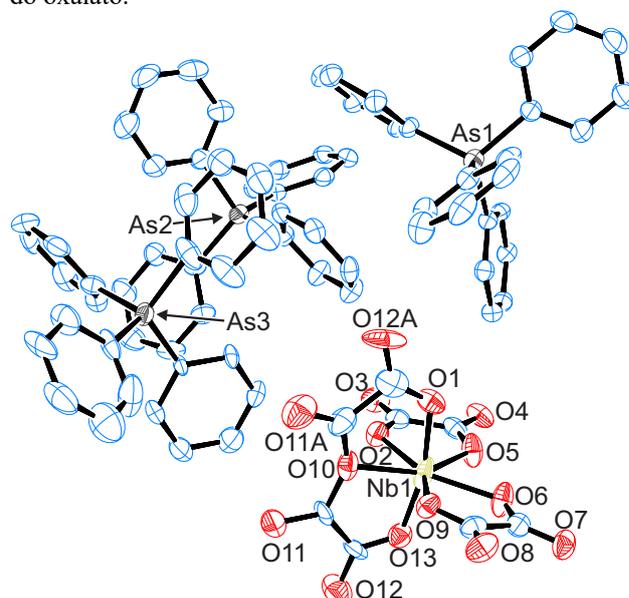


Figura 8.1 – Representação da estrutura de **15**. Átomos não numerados são átomos de carbono.

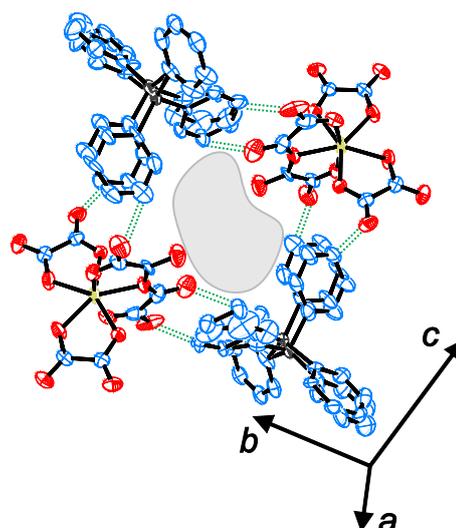


Figura 8.2 – Visualização dos grupos ao redor da cavidade (em cinza) que contém as moléculas de solvente, agora vazia após aplicar a técnica *Squeeze*, dando enfoque à desordem neles devido a interações fracas (em verde). Código de cores segue a apresentada na Figura 8.1.

Os átomos de arsênio(V) estão em geometria tetraédrica, ligado a quatro anéis aromáticos. As ligações $\text{As}-\text{C}$ possuem valores de aproximadamente $1,91(5) \text{ \AA}$. Em torno do átomo As3 as ligações estão levemente fora desta faixa, devido a desordem observada neste cátion.

O empacotamento cristalino de **15** se baseia em interações de van der Waals entre os grupos fenil dos cátions AsPh_4^+ , do tipo $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ “*edge-to-face*”. De modo inusitado nenhum dos anéis aromáticos se empilham como observado na estrutura dos complexos trianônicos contendo cátions relacionados

(PPh₄)₃[Ru(CN)₆] \cdot 2CH₂Cl₂ \cdot 3CHCl₃¹⁵ e (AsPh₄)₃[Mn₃O(salox){Zn(N₃)₃Cl}]¹⁶ [PPh₄⁺ = tetrafenilfosfônio(V) e salox = íon dianiônico salicilaldoximato]. As interações entre cátions e ânions são estritamente eletrostáticas, uma vez que o cátion tem camada externa apolar enquanto o ânion é altamente polar e possui a camada externa contendo átomos de oxigênio, - a polaridade do ânion é comprovada ao se observar grupos fenila interagindo com a região polar da estrutura. Estes são justamente os únicos grupos desordenados entre todos os cátions. Devido à falta de interações direcionais, tanto as moléculas de água quanto os ânions complexos, se apresentam desordenados cavidade existente na estrutura, como mostrado na Figura 8.2.

O espectro na região do infravermelho de **15**, concorda com a estrutura cristalina apresentada. Nele há ausência de bandas na região de 3300-3100 cm⁻¹, que mostra que não há ligações do tipo N-H, e consequentemente íons NH₄⁺. Esta ausência, juntamente com as bandas associadas a ligações do tipo C-H na região de 3052 a 3089 cm⁻¹, C=C em 1483 cm⁻¹ e As-C em 683 cm⁻¹ suportam a hipótese de metátese completa dos íons NH₄⁺ por AsPh₄⁺. Durante este processo não se observa a degradação do íon [Nb^VO(C₂O₄)₃]³⁻, pois mantém-se as duas bandas de estiramento C=O em 1710 e 1687 cm⁻¹ decorrente dos dois modos de coordenação dos íons oxalato (coordenação na posição equatorial e axial). Também se observa o estiramento do grupo niobato em 905 cm⁻¹. Em 3481 cm⁻¹ se observa uma banda intensa e larga associada aos estiramentos O-H das moléculas de água de cristalização.

A análise térmica de **15** revela uma perda entre a temperatura ambiente e 100 °C igual a 9,65% da massa inicial, através de um evento endotérmico. Esta perda está associada à desidratação completa do composto, liberando 9 moléculas de água (calculado = 9,62%). Entre 100 e 650 °C observa-se a perda de 84,1% que pode ser associada a decomposição da parte orgânica do material. O resíduo é termicamente estável a 700 °C e corresponde a 6,91% da massa do complexo, que pode ser óxido de nióbio(V) (1/2 mol Nb₂O₅ = 6,95%)

A estrutura de **16** cristaliza-se no grupo de espaço não centrossimétrico *P1*. A unidade assimétrica é composta por três unidades cristalograficamente independentes de [Co(terpy)₂]²⁺, dois complexos [Nb^VO(C₂O₄)₃]³⁻, quatro moléculas de metanol e três de água de cristalização. A quiralidade desta molécula provém do empacotamento cristalino das moléculas de solvente. Para simplificar a descrição da estrutura esta será discutida em termos das unidades contendo os átomos metálicos Co1 e Nb1, uma vez que as outras unidades cristalograficamente independentes são muito semelhantes. A unidade assimétrica de **16** é mostrada na Figura 8.3a e um enfoque nos entornos envolvendo Co1 e Nb1 na Figura 8.3b.

Como mostrado na Figura 8.3, os átomos de cobalto(II) são hexacoordenados em unidades do tipo CoN₆, por dois ligantes terpy ocupando posições meridionais de um octaedro distorcido com compressão ao longo do eixo atômico *z* do centro metálico. O plano médio dos ligantes está próximo da ortogonalidade, sendo o ângulo diedro entre eles iguais a 87,6; 89,6 e 88,5° para Co1, Co2 e Co3, respectivamente. O efeito Jahn Teller de compressão é bastante acentuada neste composto, sendo as distâncias

para Co1 iguais a 1,873(6) e 1,930(6) Å [Co1-N2 e Co1-N5, respectivamente]. Este efeito é causado por efeitos de restrição geométrica do ligante terpy que é tridentado e que após a complexação forma anéis quelatos de cinco membros fundidos, forçando o nitrogênio central do ligante a aproximar-se do átomo metálico.

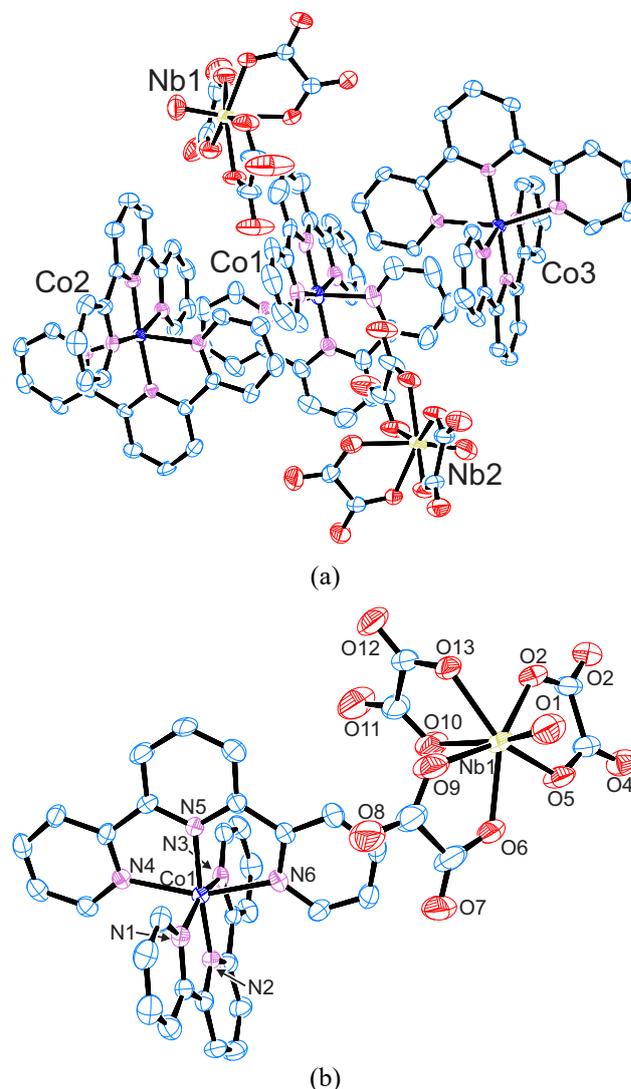


Figura 8.3 – (a) Representação da estrutura cristalina de **16**, mostrando toda unidade assimétrica, indicando o átomo metálico central de cada unidade. (b) Enfoque nas unidades [Co1(terpy)₂]²⁺ e [Nb1O(C₂O₄)₃]³⁻. Os átomos não nomeados são átomos de carbono. Átomos de hidrogênio e moléculas de água de cristalização foram omitidas para melhor visualização.

Tendo em mente este efeito de compressão, nota-se que os grupos periféricos estão afastados do átomo central com distâncias iguais a 2,008(5) [Co1-N1]; 2,011(6) [Co1-N3]; 2,050(7) [Co1-N6] e 2,61(6) Å [Co1-N4]. O parâmetro de distorção do octaedro (Σ), definido como a soma do desvio de 90° dos doze ângulos dos átomos ligantes em posição *cis*, é de 87,50° para Co1. A combinação do feito de compressão e de Σ é esperado para um íon Co^{II} hexacoordenado em baixo spin, alcançado apenas quando há apenas um elétron desemparelhado nos orbitais e_g.³⁰ O mesmo ocorre com Co2 e Co3, sugerindo que, abaixo de 218 K, praticamente toda população se

Tabela 8.2 –Dados magneto-estruturais para complexos de cobalto(II) com ligantes terpy e seus derivados

Composto	Estado de spin	T _{X-ray} / K	Co-N (central) / Å (valor médio)	Co-N(distal) / Å (valor médio)	Σ / °	θ / °	φ / °	Ref
[Co(terpy) ₂] ₃ [NbO(C ₂ O ₄) ₃]·3CH ₃ OH·4H ₂ O [#]	AS/BS	218	1,90	2,08	87,27	88,52	176,64	Este trabalho
[Co(tppz) ₂](tcm) ₂	AS/BS	293	1,90	2,07	81,70	86,35	179,60	17
[Co(tppz) ₂](PF ₆)·CH ₃ CN	BS	110	1,88	2,05	85,70	79,84	180,00	18
[Co(tppz) ₂][BArF] ₂ ·CH ₂ Cl ₂	BS	110	1,96	2,07	87,00	90,00	180,00	18
[Co(terpy) ₂](ClO ₄) ₂ ·0,5H ₂ O	AS/BS	243	2,02	2,14	109,58	90,00	180,00	19
[Co(terpy) ₂](BF ₄) ₂	AS	270	2,04	2,15	119,99	89,55	178,22	20
	BS	30	1,92	2,09	89,02	88,68	178,37	
[Co(C ₁₆ -terpy) ₂](BF ₄) ₂	AS/BS	130	1,99	2,13	111,92	86,04	174,01	21
[Co(C ₁₄ -terpy) ₂](BF ₄) ₂ ·MeOH	AS	190	2,03	2,15	119,31	84,89	173,68	22
	BS	10	1,88	2,05	91,63	85,83	175,76	
[Co(terpyR ₄) ₂](PF ₆) ₂ ·3H ₂ O	BS	123	1,86	1,94	75,71	89,16	178,99	23
[Co(terpyR ₈) ₂](BF ₄) ₂ ·3H ₂ O	BS	123	1,87	1,95	65,64	88,87	179,52	23
[Co(tptpy) ₂](BF ₄) ₂ ·CH ₃ OH	AS/BS _(75%)	293	1,87	2,00	93,83	83,18	178,53	24
[Co(qtpty) ₂](BPh ₄) ₂ ·3,5dmf·2H ₂ O	AS/BS _(75%)	296	1,92	2,14	88,86	86,86	178,12	24
[Co(4-terpiridona) ₂]X ₂ ·nS								
X = [BF ₄] ⁻ S = H ₂ O	AS/BS	293	1,90	2,02	83,40	87,14	178,32	
X = [BF ₄] ⁻ e [SiF ₆] ⁻ S = CH ₃ OH	AS/BS	293	1,92	2,09	94,51	89,37	175,73	
	BS	105	1,91	2,08	90,11	89,58	176,25	25
X = [Co(NCS) ₄] ²⁻ S = 0,5CH ₃ OH	BS	293	1,86	1,95	65,28	88,02	179,54	
X = I ⁻ S = 5H ₂ O	BS	293	1,86	1,95	68,73	88,95	179,23	
X = [PF ₆] ⁻	AS	293	2,03	2,16	122,93	88,60	173,17	
[Co(HO-C ₆ -terpy) ₂](BF ₄) ₂ ·H ₂ O	BS	200	1,91	2,08	91,17	89,75	175,93	26
[Co(HO-C ₁₂ -terpy) ₂](BF ₄) ₂	BS	279	1,89	2,07	87,87	85,71	177,45	
[Co(dpzca) ₂]	AS	298	2,05	2,15	110,04	89,63	180,00	27
	BS	90	1,92	2,20	76,08	88,81	178,11	

Σ - é a soma do desvio de 90° dos doze ângulos em *cis* do octaedro CoN₆, θ - ângulo diedro entre o plano médio dos dois ligantes em posição meridional, φ - ângulo N_{central}-Co-N_{central}, AS - alto spin, BS - baixo spin, AS/BS - mistura entre os dois estados de spin, T_{X-ray} - temperatura de medida para resolução da estrutura, (terpy = 2,2':6',2''-terpiridina, C₁₆-terpy = 4'-hexadeciloxi-2,2':6',2''-terpiridina, C₁₄-terpy = 40-tetradeciloxi-2,2':6',2''-terpiridina, terpyR₈ - 4''-octoxi-2,2':6',2''-terpiridina, terpyR₄ - 4''-butoxi-2,2':6',2''-terpiridina tptpy = 4'-terfenilterpiridina, qtpty = 4'-quaterfenilterpiridina, tcm = tricianometanato, BArF = tetra(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, dmf = N,N-dimetilformamida, HO-C₆-terpy = 4'-(6-hidroxi-hexil)-2,2':6',2''-terpiridina, HO-C₁₂-terpy = 4'-(6-hidroxidodecil)-2,2':6',2''-terpiridina, Hdpzca = N-(2-pirazilcarbonil)-2-pirazincarboxamida). # Para este composto o valor médio é a média entre todos os átomos de cobalto cristalograficamente independentes.

encontra no estado de baixo spin. Para efeito de comparação, na Tabela 8.2 há um quadro comparativo entre outros compostos a base de cobalto(II) que exibem processos de spin *cross-over* correlacionando parâmetros eletrônicos e estruturais. Nele é possível notar que **16** em 218 K é um sistema com transição de spin e os parâmetros estruturais sugerem que está em transição, ou seja, a esta temperatura a população de Co^{II} não está totalmente em alto ou baixo spin.

Os átomos de nióbio(V) em **16**, assim como em **15**, são heptacoordenados, em entorno do tipo NbO_7 , com geometria bipirâmide pentagonal distorcida, porém não se observa desordem nestes complexos. Assim, a estrutura deste ânion é bem próxima das encontradas em $[\text{Ba}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}]$,^{10a} $\text{NH}_4(\text{Hneo})_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$,^{10b} $[\text{M}_2(\text{bipy})_3][\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ^{10c} e $(\text{Cat})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^{10d-f} ($\text{bipy} = 1,1'$ -bipiridina e $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ ou Ni^{II} ; $\text{Cat}^+/x = \text{Rb}^+/2, \text{NH}_4^+/1$). Na posição axial de Nb1 encontram-se o grupo oxo e um átomo de oxigênio do oxalato a 1,719(7) e 2,246(6) Å, respectivamente. As ligações no plano basal, formado pelos átomos O2, O5, O6, O9 e O13, tem comprimentos de ligação bem próximos à 2,13(2) Å. Os ângulos de “mordida” do oxalato, coordenados tanto em Nb1, quanto em Nb2, estão entre 70,66–73,37°.

O empacotamento cristalino de **16** é governado por interações do tipo π - π *stacking* entre os anéis piridínicos mais externos do ligante terpy – Tabela 8.2. O empilhamento ocorre com distância variando entre 3,69(1) e 3,86(2) Å. Neste empacotamento observa-se a formação de uma rede bidimensional ao longo do eixo $[0\ 1\ \bar{1}]$, apesar do “salto” observado periodicamente ao longo do eixo $[0\ 1\ 1]$ entre as unidades adjacentes contendo os átomos Co2 e Co3. Nesta falha na malha os anéis estão distantes de 5,24(2) Å. Os espaços vazios gerados pela rede bidimensional abrigam os ânions $[\text{Nb}^{\text{VO}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ e as moléculas de solvente de cristalização. O exterior polar deste ânion complexo é circundado pelas moléculas de água e metanol, devido à possibilidade de ligação de hidrogênio. As moléculas de metanol fazem a ponte entre a região polar e a apolar da molécula interagindo por interações de van der Waals através dos grupo metil com os anéis centrais dos ligantes terpy das unidades $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$.

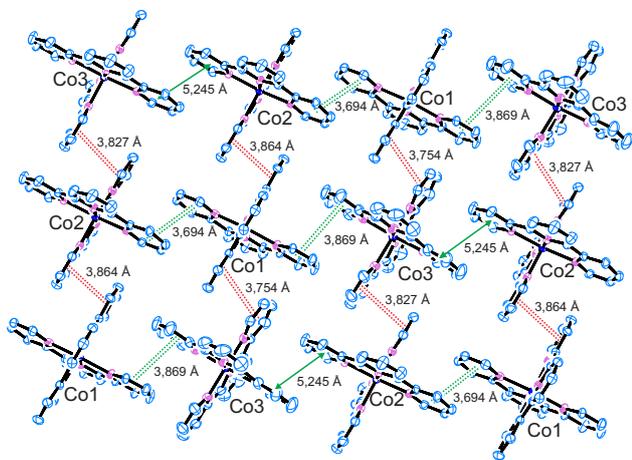


Figura 8.4 – Representação da rede supramolecular bidimensional em **16**, com respectivas distâncias entre os

centros geométricos dos anéis aromáticos. Pontilhados em verde e vermelho representam as interações ao longo dos eixos $[0\ 1\ 1]$ e $[0\ 1\ -1]$, respectivamente.

O espectro vibracional de **16** revela bandas em 1715, 1687 e 1641 cm^{-1} associadas aos estiramentos de ligações C=O do íon $[\text{Nb}^{\text{VO}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ e C=N do ligante terpy. Também se observam bandas em 905 e 401 cm^{-1} que podem ser associadas a vibração de ligações metal-ligante Nb=O e Co–N, respectivamente. A ausência de bandas de ligação As–C corrobora para a completa metátese do cátion AsPh_4^+ pelos íons $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$. Bandas a 3475 e 2930 cm^{-1} podem ser associadas ao estiramento O–H, de ambos os tipos de moléculas de solvente de cristalização, e C–H do grupo metil das moléculas de metanol, respectivamente.

A análise térmica de **16** foi inconclusiva, pois este material revelou-se ser termicamente instável a temperatura ambiente perdendo parcialmente suas moléculas de solvente de cristalização, como comprovado pelo padrão de difração de raios X de policristais (ver Figura A6.6, no anexo 6).

Propriedades Magnéticas

O espectro de ressonância paramagnética (EPR) de **16**, na banda X, em solução congelada de dmsa a 10,0 K revela a presença da estrutura hiperfina com $A = 80$ G, na forma de oito linhas, devido ao acoplamento do único spin eletrônico acoplado com o spin nuclear de $I = 7/2$ (Figura 8.5). A constante giromagnética extraída do espectro é igual a 2,11(1). O espectro em material policristalino apresenta espectro praticamente isotrópico centrado em 3170 G (Anexo 6, Figura A6.7).

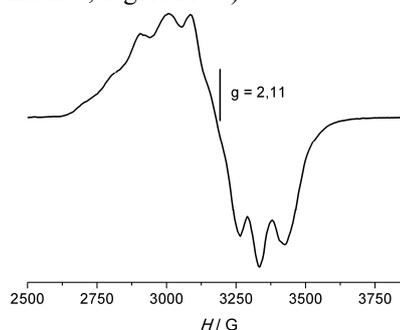


Figura 8.5 – Espectro de EPR de **16**, na banda X em solução congelada de dmsa à 10 K.

Na Figura 8.6 estão representadas as curvas de $\chi_{\text{M}}T$ e no detalhe a curva de M versus H de **16**, normalizada por mol de átomos de cobalto. A curva de dependência $\chi_{\text{M}}T$ com a temperatura obedece a lei de Curie entre 2,0 e aproximadamente 165 K, com valor igual 0,41 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. Este valor está de acordo com o esperado de acordo com a equação de *Spin-Only* para o estado fundamental dos átomos de cobalto(II) em baixo spin (BS, com $S = 1/2$) e $g = 2,11$ (0,42 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$). Sob aquecimento, o valor de $\chi_{\text{M}}T$ aumenta continuamente até atingir 1,46 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 400 K. Este comportamento indica a ocorrência de um processo incompleto de interconversão entre estados de spin $1/2$ (BS) \leftrightarrow $3/2$ (AS). A curva de magnetização em função do campo, a 2,0 K (inserte na Figura 8.6) suporta o estado de baixo spin a baixas temperaturas, com valores de

magnetização tendendo a saturação levemente acima de $1,0 N\beta$, para campos superiores a 50 KOe (5,0 T) (esperado = $1,06 N\beta$).

O melhor entendimento do processo de transição de spin em **16** pode ser alcançado pela análise da quebra da degenerescência dos estados de energia para o íon cobalto(II), que consiste em um duplete 2E e um tripleto 4T_1 , devido à combinação do acoplamento spin-órbita e os efeitos Zeeman de primeira e segunda ordem, de acordo com o Esquema 8.2.

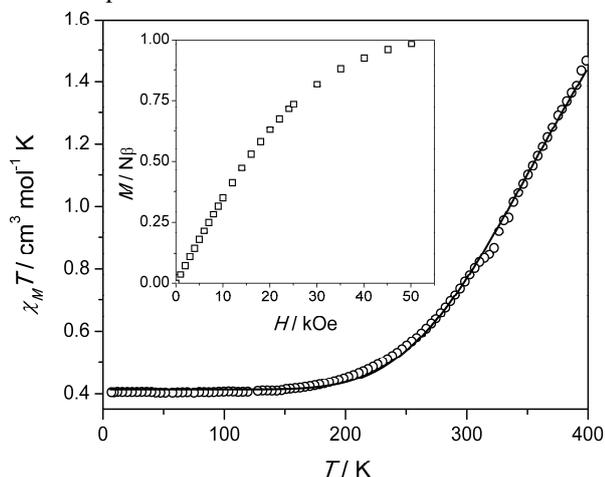
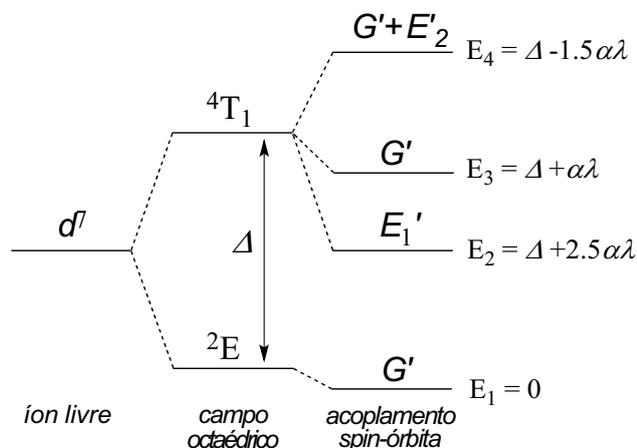


Figura 8.6 – $\chi_M T$ versus T para **16**, por mol de cobalto(II): (o) experimental e (–) ajuste teórico através da Eq 8.1. O gráfico inserido mostra a curva de magnetização em função do campo aplicado, a 2,0 K.



Esquema 8.2– Diagrama de níveis de energia para um íon cobalto(II) em região de spin crossover.

A análise teórica usada para o tratamento dos dados de suscetibilidade magnética foi baseada no modelo proposto por Harris *et al.*³¹ Tendo em conta os níveis de energia de um átomo de configuração d^7 , na região de favorecimento do processo de spin crossover, para um octaedro idealizado – Esquema 8.2 – e seguindo a metodologia proposta por Figgis³² para estimar a eficiência do momento magnético associado ao termo $^4T_{1g}$, juntamente com a equação de Van Vleck para os termos 2E_g e $^4T_{1g}$, obtém-se a equação Eq 8.1.

$$\mu_{eff}^2 = \frac{2\mu_E^2 C_{vib} + T_1 \exp(y + 2.5\alpha x) + T_2 \exp(y + \alpha x) + T_3 \exp(y - 1.5\alpha x)}{2C_{vib} + \exp(y + 2.5\alpha x) + 2 \exp(y + \alpha x) + 3 \exp(y - 1.5\alpha x)} \quad \text{Eq 8.1}$$

sendo

$$T_1 = \frac{(5 + \alpha)^2}{3} - \frac{20(2 + \alpha)^2}{9\alpha x} \quad \text{Eq 8.1a}$$

$$T_2 = \frac{2(11 - 2\alpha)^2}{15} + \frac{176(2 + \alpha)^2}{225\alpha x}$$

$$T_3 = \frac{21(3 - \alpha)^2}{5} + \frac{36(2 + \alpha)^2}{25\alpha x}$$

$$x = -\frac{E}{kT}; \quad y = -\frac{\lambda}{kT} \quad \text{e} \quad \alpha = \kappa A \quad \text{Eq 8.1b}$$

$$\mu_E^2 = 8\chi_E T = \frac{3g^2}{4} \quad \text{Eq 8.1c}$$

$$\mu_{eff}^2 = 8\chi_M T \quad \text{Eq 8.1d}$$

onde μ_E é o momento magnético efetivo para o estado 2E_g , assumindo ser constante com a temperatura. C_{vib} é a razão entre a razão entre as funções de partição vibracionais nos estados de alto e baixo spin. Uma vez que as distâncias metal-ligante são diferentes em cada estado de spin, gerando diferentes frequências vibracionais, foi necessário incluir a função de partição na Eq 8.1 para estimar a população relativa entre os estados. Neste sentido, $C_{vib} = Q_E/Q_T$, sendo E e T relativos aos estados 2E_g e $^4T_{1g}$ definidos por Golding *et al.*³³ Os demais parâmetros são α , que varia entre $-1,5$ (campo fraco) e $-1,0$ (campo forte); λ que é o acoplamento spin-órbita (aproximadamente -180 cm^{-1} para o íon livre); Δ é a diferença de energia entre os estados 2E_g (baixo spin) e $^4T_{1g}$ (alto spin); κ é o parâmetro orbital que leva em conta covalência da ligação metal-ligante; A é outro parâmetro orbital e está associado a mistura entre o estado tripleto fundamental que vem do termo 4F e o excitado que vem do termo 4P . O valor de A é $3/2$ para campo fraco e 1 para campo forte.

Usando o modelo proposto, os parâmetros do melhor ajuste, com o valor de g fixo em $2,11$ são: $C_{vib} = 0,0249$, $\lambda = -163 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 1,06$, $\Delta = 1532 \text{ cm}^{-1}$. Este ajuste se encaixa bem aos dados experimentais em toda faixa de temperatura apresentada e os parâmetros obtidos estão de acordo com o reportado para outros sistemas de *spin crossover* com complexos do tipo Co^{II}N_6 , como mostrado na Tabela 8.2.

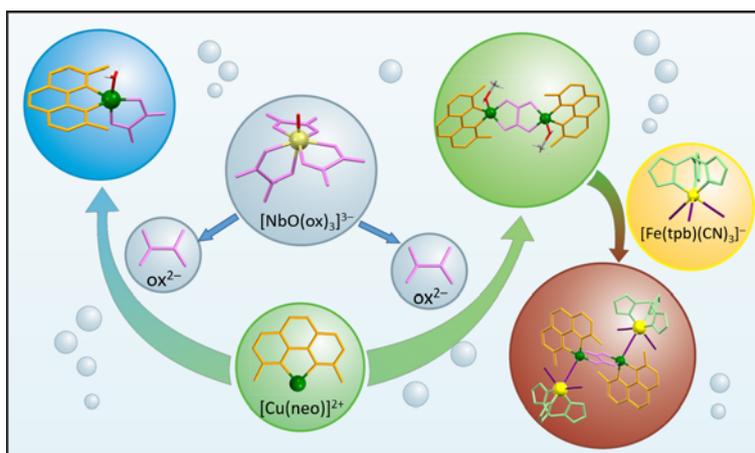
Conclusões

Foi mostrado que para se alcançar a síntese de $[\text{Co}(\text{terpy})_2]_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**16**) é necessário preparar um sal que não contenha ácidos de Brønsted a partir do sal comercial $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para evitar competição na coordenação do ligante terpy ao íon Co^{II} . Neste sentido foi preparado o composto $(\text{AsPh}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15**). Ambos os compostos preparados neste trabalho tiveram suas estruturas elucidadas por difração de raios X por monocristal. Tanto as medidas de suscetibilidade dependentes da temperatura quanto as medidas de EPR (sobre o material policristalino, em solução de dmsO) revelaram que **16** é um sistema que apresenta comportamento de *spin crossover* (SCO) induzido pela temperatura. Neste composto, o estado de baixo spin (BS) é alcançado em temperaturas abaixo de 200 K e até 400 K

não se observa completa população em alto spin (AS). O complexo $[\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ se mostrou um contra íon que permite o cátion $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ apresentar comportamento de SCO na faixa de temperatura analisada, e seu uso sistemático atuando como ligante ou contraíon em outros sistemas SCO é uma perspectiva deste trabalho.

Referências

- Hayami, S.; Murata, K.; Urakami, D.; Kojima, Y.; Akita, M.; Inoue, K. *Chem. Commun.*, **2008**, 6510-6512.
- Nielsen, P.; Toftlund, H.; Bond, A. D.; Boas, J. F.; Pilbrow, J. R.; Hanson, G. R.; Noble, C.; Riley, M. J.; Neville, S. M.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7033-7047.
- Lee, Y. H.; Won, M. S.; Harrowfield, J. M.; Kawata, S.; Hayami, S.; Kim, Y. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 11507-11521.
- (a) Galet, A.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4413-4422. (b) Komatsu, Y.; Kato, K.; Yamamoto, Y.; Kamihata, H.; Lee, Y. H.; Fuyuhiko, A.; Kawata, S.; Hayami, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2769-2775. (c) Cowan, M. G.; Olguín, J.; Narayanaswamy, S.; Tallon, J. L.; Brooker, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 2892-2894. (d) Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Muñoz, M. C. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2013-2017. (e) Backes, G.; Reinen, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *418*, 217-228. (f) Reinen, D.; Ozarowski, A.; Jakob, B.; Pebler, J.; Stratemeier, H.; Wieghardt, K.; Tolksdorf, I. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4010-4017.
- Figgis, B. N. *Nature*, **1958**, *182*, 1568-1570
- Golding, R. M.; Tennat, W. C.; Bailey, J. P.; Hudson, M. A. *J. Chem. Phys.*, **1968**, *48*, 764-771.
- Harris, C. M.; T. N. Lockier; Martin, R. L.; Patil H. R. H.; Sinn, E.; Steward, I. M.; *Aust. J. Chem.*, **1966**, *22*, 2105-2116.
- Xcalibur CCD system, CrysAlisPro Software system, version 1.171.35.15 (Agilent Technologies UK Ltd, Oxford 2011).
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.*, **2008**, *A64*, 112.
- Palatinusz, L.; Chapuis, G. SUPERFLIP - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *J. Appl. Cryst.*, **2007**, *40*, 786.
- Johnson, C. K. ORTEP, Crystallographic Computing, edited by F. R. Ahmed, pp 217-219, Copenhagen, Denmark.
- Spek, A. L. *Acta Cryst.*, **2009**, *D65*, 148.
- Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.*, **2006**, *39*, 453.
- (a) Juric, M.; Popovic, J.; Santic, A.; Molkanov, K.; Brnicevic, N.; Planinic, P. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 1832. (b) Oliveira, W. X. C.; Pereira, C. L. M.; C. Pinheiro, B.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 11806. (c) Juric, M.; Peric, B.; Brnicevic, N.; Planinic, P.; Pajic, D.; Zadro, K.; Giester, G.; Kaitner, B. *Dalton Trans.*, **2008**, 742. (d) Sestan, M.; Peric, B.; Giester, G.; Planinic, P.; Brnicevic, N. *Struct. Chem.*, **2005**, *16*, 409. (e) Juric, M.; Peric, B.; Brnicevic, N.; Planinic, P.; Pajic, D.; Zadro, K.; Giester, G. *Polyhedron*, **2007**, *26*, 659. (f) Mathern, G.; Weiss, R. *Acta Crystallogr.*, **1971**, *B27*, 1610.
- Graham, M. J.; Zadrozny, J. M.; Shiddiq, M.; Anderson, J. S.; Fataftah, M. S.; Hill, S.; Freedman, D. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 7626.
- Feng, P. L.; Koo, C.; Henderson, J. J.; Nakano, M.; Hill, S.; del Barco, E.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 8610.
- Campos-Fernández, C. S.; Smucker, B. W.; Clérac, R.; Dunbar, K. R. *Israel J. Chem.* **2001**, *41*, 207-218
- Oshio, H.; Spiering, H.; Ksenofontov, V.; Renz, F.; Gütlich, P. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1143-1150.
- Kilner, C. A.; Halcrow, M. A. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9008-9012.
- Hayami, S.; Shigeyoshi, Y.; Akita, M.; Inoue, K.; Kato, K.; Zsaka, K.; Takata, M.; Kawajiri, R.; Mitani, T.; Maeda, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4899-4903.
- Hayami, S.; Murata, K.; Urakami, D.; Kojima, Y.; Akita, M.; Inoue, K. *Chem. Commun.*, **2008**, 6510-6512.
- Nielsen, P.; Toftlund, H.; Bond, A. D.; Boas, J. F.; Pilbrow, J. R.; Hanson, G. R.; Noble, C.; Riley, M. J.; Neville, S. M.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7033-7047.
- Lee, Y. H.; Won, M. S.; Harrowfield, J. M.; Kawata, S.; Hayami, S.; Kim, Y. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 11507-11521.
- Galet, A.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4413-4422.
- Komatsu, Y.; Kato, K.; Yamamoto, Y.; Kamihata, H.; Lee, Y. H.; Fuyuhiko, A.; Kawata, S.; Hayami, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2769-2775.
- Cowan, M. G.; Olguín, J.; Narayanaswamy, S.; Tallon, J. L.; Brooker, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 2892-2894.
- (a) Goodwin, H.; Top, A. *Curr. Chem.*, **2004**, *234*, 23; (b) Wu, S.-Q.; Wang, Y.-T.; Cui, A.-L.; Kou, H.-Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2613; (c) Gass, I. A.; Tewary, S.; Rajaraman, G.; Asadi, M.; Lupton, D.; Moubaraki, B.; Chastanet, G.; Létard, J.-F.; Murray, K. S. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 5055.
- Hayami, S.; Kato, K.; Komatsu, Y.; Fuyuhiko, A.; Ohba, M. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2167.
- Cowan, M. G.; Olguín, J.; Narayanaswamy, S.; Tallon, J. L.; Brooker, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2892.
- (a) Goodwin, H. A. *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *234*, 23; (b) Wu, S.-Q.; Wang, Y.-T.; Cui, A.-L.; Kou, H.-Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2613; (c) Gass, I. A.; Tewary, S.; Rajaraman, G.; Asadi, M.; Lupton, D.; Moubaraki, B.; Chastanet, G.; Létard, J.-F.; Murray, K. S. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 5055.
- Harris, C. M.; Lockier, T. N.; Martin, R. L.; Patil, H. R. H.; Sinn, E.; Steward, I. M. *Aust. J. Chem.*, **1966**, *22*, 2105.
- Figgis, B. N. *Nature*, **1958**, *182*, 1568.
- Golding, R. M.; Tennat, W. C.; Bailey, J. P.; Hudson, M. A. *J. Chem. Phys.*, **1968**, *48*, 764-771.



Capítulo 9 – Propriedades magnéticas de blocos construtores contendo cobre(II) e sistema heterometálico do tipo $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$, obtidos através da liberação controlada de íons oxalato a partir do ânion complexo oxotrisoxalatonio(V)

Introdução

Durante o processo de cristalização podem acontecer reações paralelas que alteram os materiais de partida antes da produção do sólido. Como relatado no Capítulo 3, o sal $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 2H_2O$ na presença do cátion $[Cu(bpc)]^+$ sofre protonação parcial dos ligantes, com liberação dos átomos de paládio(II), produzindo compostos homometálicos de cobre(II).¹ Outros exemplos também foram apontados na introdução daquele capítulo, envolvendo complexos contendo ligantes do tipo oxamato.²

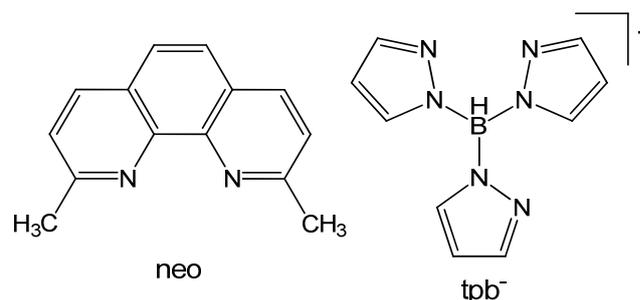
Em se tratando dos complexos de nióbio, no capítulo 7 foi mostrado que em presença de perclorato de cromo(III) o ânion $[Nb^VO(C_2O_4)_3]^{3-}$ foi convertido *in situ* a $[Nb^VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ para produção do complexo tetranuclear $[Cr(dmsO)_4]_2 \cdot \mu_2 - [NbO_2(C_2O_4)_2]_2 \cdot 2dmsO$.³ Entretanto, mais frequentemente este complexo de nióbio(V) apresenta como reação paralela a liberação de íon oxalato, como revelada na síntese de $[Ba_2(HC_2O_4)(H_2O)_3\{NbO(C_2O_4)_3\}]^4$ e $[M_2(L)_4(C_2O_4)][M(L)_2\{NbO(C_2O_4)_3\}] \cdot Y^5$ ($L = 1,10$ -fenantrolina, $M = Cu^{II}$ ou Zn^{II} com $Y = 1,1$ -bipiridina $\cdot 7H_2O$; ou $L = 1,1'$ -bipiridina, $M = Cu^{II}$ com $Y = 8H_2O$).

Este fenômeno de liberação de íons é interessante do ponto de vista da engenharia de cristais, pois geralmente ocorre lentamente, o que favorece o processo de cristalização.⁶ Já do ponto de vista da química de coordenação os íons oxalato são bons ligantes em ponte, atuando de forma bisbidentada⁷ e assim é possível formar compostos de alta nuclearidade, com a dimensionalidade e a arquitetura molecular controladas pelos ligantes auxiliares.^{2c,4,5,7a,8}

Pensando na química do ânion oxalato, um metal que tem bastante afinidade por este íon é o cátion cobre(II), que apresenta fácil preparo de complexos com mais de um tipo de ligante. Por exemplo, durante a reação entre o ânion $[Nb^VO(C_2O_4)_3]^{3-}$ e o íon Cu^{II} em presença do ligante 2,2'-bipiridina (bipy) ou 1,10-fenantrolina (phen) observou-se a formação de três espécies distintas: $[Cu_2(phen)_4(C_2O_4)][Cu(phen)_2\{NbO(C_2O_4)_3\}]^5$, $[Cu_2(bipy)_4(C_2O_4)][Cu(bipy)_2\{NbO(C_2O_4)_3\}]^5$, $[Cu(bipy)_3]_2[NbO(C_2O_4)_3]Cl$.⁹ Mais recentemente em presença de cobre(II) e zinco(II) observou-se a formação de um composto de fórmula $[Cu(bipy)_2Cl] - \mu(C_2O_4) - [Zn(bipy)_2Cl]$,¹⁰ que é constituído de quantidades equivalentes de unidades heterometálicas do tipo ZnCu e homometálicas contendo apenas cobre(II) ou somente zinco(II). Todos estes exemplos revelam inclusive a variedade de geometrias de coordenação em torno do íon Cu^{II} , sendo perante $[Cu(bipy)_2Cl] - \mu(C_2O_4) - [Cu(bipy)_2Cl]$ uma molécula com sítios de coordenação disponíveis pode servir como bloco construtor para aumentar o número de centros metálicos e/ou a dimensionalidade do sistema, interessantes no ponto de vista do magnetismo molecular. Entretanto, a rota apresentada por Juric et al.¹⁰ além de complexa também produz mistura de espécies, com propriedades magnéticas completamente distintas e, portanto, uma rota limpa ainda é necessária para o uso deste tipo de complexo como bloco construtor visando o estudo magnetoquímico.

Objetivos

Os objetivos deste capítulo são a obtenção e caracterização química dos blocos construtores de cobre(II) a partir da liberação de íon oxalato proveniente dos sais de nióbio(V) $(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$ – $[Cu(neo)(C_2O_4)(H_2O)]$ (17) – e $(AsPh_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$ – $[Cu_2(neo)_2(C_2O_4)(CH_3OH)_2](ClO_4)_2$ (18) (neo = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina ou neocuproína). Também é objetivo a produção de um sistema heterometálico, utilizando o íon *fac*- $[Fe(tpb)(CN)_3]^-$, a partir do bloco construtor $[Fe(tpb)(CN)_3]_2\{Cu_2(neo)_2(C_2O_4)\} \cdot xCH_3OH$ (19), bem como a descrição das suas estruturas cristalinas e das propriedades magnéticas ($tpb^- = \text{ânion trispirazoilborato}$).



Esquema 9.1 – Estrutura dos ligantes 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (neo) e trispirazoilborato (tpb^-).

Parte Experimental

Síntese dos compostos

Todos os solventes utilizados, além dos compostos $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina hemidratada (neocuproína, neo), ácido oxálico dihidratado, Me_4NOH 25% em metanol e Bu_4NOH 40% em água foram usados sem prévios tratamentos. Os compostos de nióbio utilizados nesta parte do trabalho foram $(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$ e $(AsPh_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$ (15),¹¹ previamente apresentado. O composto $(PPh_4)[Fe(tpb)(CN)_3] \cdot H_2O$ foi preparado de acordo com a literatura.¹²

$[Cu(neo)(C_2O_4)(H_2O)]$ (17). No fundo de um tubo de ensaio de 4,0 mL de capacidade foram colocados 10,0 mg (27,0 μ mol) de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ dissolvidos em 0,50 mL de dmsO. Sobre esta solução, foram colocados 2,5 mL de uma mistura entre água e dmsO (1:1 v/v) contendo neocuproína (25 mg, 120 μ mol). Por cima desta mistura foram colocados 0,50 mL de água contendo 10,0 mg (18,7 μ mol) de $(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$. Após dez dias, cristais azuis são observados. Estes são coletados e separados manualmente, lavados com mistura água-dmsO (1:1 v/v) e deixados secar ao ar por 48 horas. Rendimento: 30 % (3,1 mg; 8,22 μ mol).

Este material pode ser obtido na forma policristalina da seguinte forma: 180,0 mg (0,48 mmol) de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ são dissolvidos em 5,0 mL de água e em seguida adiciona-se, gota-a-gota e sob vigorosa agitação, uma solução de dmsO (2,0 mL) contendo 100,0 mg (0,48 mmol) de neocuproína. Esta solução é deixada sob agitação por 30 minutos. Decorrido o tempo, adiciona-se também gota-a-

gota e sob agitação uma solução aquosa (3,0 mL) previamente preparada deixando-se reagir 660 µL de *n*-Bu₄NOH (0,48 mmol; 40% em água) e 60,0 mg (0,48 mmol) de ácido oxálico por 20 minutos. Um pó azul claro precipita imediatamente após a adição completa desta solução, entretanto para maximizar o rendimento deixa-se a mistura reagindo, sob agitação, por 30 minutos. O pó é filtrado, lavado com água e seco sob pressão reduzida por 24 horas. Rendimento: 82% (150mg, 0,40 mmol). Análise elementar (C₁₆H₁₄N₂O₅Cu, 377,84 g mol⁻¹) – Experimental (Calculado): %C 51,00 (50,86), %H 4,00 (3,73), %N 7,33 (7,41), %Cu 17,02 (16,82)%. IR (KBr, cm⁻¹): 3308 (νO–H) 2994 (νC–H), 1690 e 1640 (νC=O), 1591 (νC=C), 1398 (νCO₂⁻).

[Cu₂(neo)₂(C₂O₄)(CH₃OH)₂](ClO₄)₂ (18). No fundo de um tubo de ensaio de 4,0 mL de capacidade foram colocados 10,0 mg (27,0 µmol) de Cu(ClO₄)₂·6H₂O dissolvidos em 0,50 mL de dmso. Sobre esta solução foram colocados 2,5 mL de uma mistura entre metanol e dmso (4:1 v/v) contendo neocuproína (25 mg, 120 µmol). Por cima desta mistura foram colocados 0,50 mL de metanol contendo 10,0 mg (18,3 µmol) de **15**. Após dez dias, cristais verdes são observados. Estes são filtrados, lavados com mistura metanol-dmso (4:1 v/v) e deixados secar ao ar por 48 horas. Rendimento: 76% (9,2 mg; 10,3 µmol).

Assim como em **17**, há um procedimento alternativo para preparar **18** sem o uso do sal de nióbio, porém em forma policristalina. Neste procedimento, 90,0 mg (0,24 mmol) de Cu(ClO₄)₂·6H₂O são dissolvidos em 5,0 ml de uma mistura metanol-dmso (4:1 v/v). Em seguida, adiciona-se, gota-a-gota, uma solução metanólica (2,5 mL) contendo 50,0 mg (0,24 mmol) de neocuproína deixa-se sob agitação por 30 minutos. Decorrido o tempo, adiciona-se uma solução contendo 15,0 mg (0,12 mmol) de ácido oxálico e 106 µL (0,24 mmol; 25% em metanol) de Me₄NOH previamente dissolvidos em 2,0 mL de metanol, e deixou-se a mistura reagindo por 20 minutos. Em seguida ocorre a precipitação inicial de um pó azul, que passa à cor verde. O sistema foi deixado reagir por uma hora, a temperatura ambiente, quando o pó resultante é filtrado, lavado com metanol e deixado secar ao ar por 24 horas. Rendimento: 37 % (80,0 mg; 8,9 mmol).

Microanálise por absorção de raios X: razão molar entre Cu:Cl = 1:1. Análise elementar (C₃₂H₃₂N₄O₁₄Cl₂Cu₂, 894,61 g mol⁻¹) – Experimental (Calculado): %C 42,66 (42,96), %H 3,40 (3,61), %N 6,36 (6,26), %Cu 14,02 (14,21)%. IR (KBr, cm⁻¹): 3425 (νO–H) 3038 (νC–H), 1650 (νC=O), 1592 (νC=C), 1377 (νCO₂⁻), 1115 (νCl–O)

[{Fe(tpb)(CN)₃}]₂{Cu₂(neo)₂(C₂O₄)}₂·xCH₃OH (2,0 ≤ x ≤ 2,4) (19). No fundo de um tubo de ensaio de 4,0 mL de capacidade foram colocados 15,0 mg (16,7 µmol) de **18** dissolvidos em 0,50 mL de dmso. Sobre esta solução foram colocados 2,5 mL de uma mistura contendo metanol e dmso (4:1 v/v). Por cima desta mistura foram adicionados lentamente 0,50 mL de metanol contendo 15,0 mg (21,8 µmol) de (PPh₄)[Fe(tpb)(CN)₃]·H₂O. Após dez dias, cristais vermelhos na forma de agulhas são observados. Estes são coletados, lavados com mistura metanol e deixados secar ao ar por 48 horas. Rendimento: 35% (5,3 mg; 3,81 µmol). Microanálise por absorção de raios X: razão molar entre Cu:Fe = 1:1. IR (KBr, cm⁻¹): 3413 (νO–

H) 3131 e 2934 (νC–H), 2511 (νB–H), 2173 (νC≡N), 1666 (νC=O), 1591 (νC=C), 1318 (νCO₂⁻), 778 (νB–N).

Técnicas de Análise

Os materiais foram analisados através de espectroscopia na região do infravermelho utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer 882, de 4000 a 400 cm⁻¹ e 4 cm⁻¹ de resolução, em pastilha de KBr (Anexo 7, Figuras A7.1-3). A razão entre os teores dos metais foi obtida em um microanalisador por absorção de raios X Philips XL-30 SEM (*Scanning Electron Microscope*). A análise térmica (curvas TG e DTA) foram obtidas em uma termobalança Shimadzu TA/DTA 60, entre 25-700 °C e atmosfera dinâmica de ar sintético a 200 cm³ min⁻¹ com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (ver Anexo 7, Figuras A7.4 a A7.6).

Compostos **17** a **19** foram submetidos a experimentos de difração de raios X por monocristal utilizando um difratômetro Bruker-Saxi e utilizando a radiação K_α do molibdênio (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å) a temperatura ambiente (Tabela 9.2). As amostras foram montadas em suporte de poliamida que não apresenta padrão de difração. A integração dos dados bem como a correção de absorção foi feita pelo software *CRYALIS*.¹³ Os parâmetros de rede foram obtidos pelo melhor ajuste possível utilizando a posição das reflexões. O grupo de espaço foi encontrado utilizando o programa *XPREP*¹⁴ e as estruturas resolvidas pelo software *SUPERFLIP*.¹⁵ As posições de todos os átomos foram obtidas através da análise de mapas de Fourier, com refinamento feito através do programa *SHELXL-2014*¹⁴ em rotina de mínimos quadrados. Os átomos de hidrogênio foram incluídos de forma rígida¹⁶ com O–H = 0.90 Å e U_{iso}(H) = 1.5 U_{eq}(O) para os grupos hidroxila, C–H ou B–H = 0.97 Å e U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C/B) para os átomos em anéis aromáticos/borato e por fim, C–H = 0.97 Å e U_{iso}(H) = 1,5 U_{eq}(C) para os grupos metila. Na estrutura de **17**, um átomo de oxigênio (O2) do grupo oxalato que não está diretamente coordenado ao íon metálico apresentava desordem posicional e foi refinado em duas posições distintas. Tratamento semelhante foi aplicado aos ânions perclorato em **18**, que também se encontram desordenados. Em **19** uma molécula de metanol de solvatação foi modelada na estrutura em uma cavidade de pequeno volume. A ocupação desta molécula de metanol foi refinada livremente. A Tabela 9.1 mostra um resumo das características das amostras e dos refinamentos dos dados de difração de raios X.

Os complexos **17-19** foram submetidos a experimentos de difração de raios X com material policristalino, em um equipamento Bragg / Brentano mode (1° s⁻¹) usando radiação Cu-K_α, para associar à estrutura cristalina obtida através dos experimentos por monocristal e o material como um todo, comparando-se o difratograma obtido com o calculado baseado na estrutura refinada através do software Mercury²⁵ (ver Anexo 7, Figuras A7.7 a A7.9).

Tabela 9.1 – Principais dados cristalográficos para os compostos **17** a **19**

Composto	17	18	19
Fórmula	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₅ Cu	C ₃₂ H ₃₂ N ₄ O ₁₄ Cu ₂	C _{56,2} H _{53,6} B ₂ N ₂ O _{6,4} Cu ₂ Fe ₂
Massa molar / g mol ⁻¹	377,83	894,59	1402,40
T /K	293(2)	293(2)	293(2)
λ /Å	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo de Espaço	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
a /Å	7,6265(12)	7,9587(6)	18,0079(14)
b /Å	10,0401(17)	10,3438(7)	18,9179(13)
c /Å	10,8758(18)	11,75200(10)	9,2607(7)
α /°	80,081(14)	74,796(3)	90
β /°	70,033(15)	81,989(7)	104,750(7)
γ /°	72,333(15)	68,4360(10)	90
V / Å ³	743,6(2)	867,26(9)	3050,9(4)
Z (Z')	2 (2)	1 (1)	4 (2)
ρ / Mg m ⁻³	1,687	1,713	1,527
μ /mm ⁻¹	1,499	1,457	1,28
F(000)	386	456	1434
Tamanho / mm ³	0,09×0,07×0,03	0,16×0,10×0,08	0,08×0,06×0,04
Reflexões coletadas	3016	4619	6251
Reflexões com I>2σ(I)	2457	2002	5168
R ^a , wR ^b [I>2σ(I)]	0,0468, 0,1173	0,0776, 0,1899	0,0611, 0,1328
R ^a , wR ^b (todos dados)	0,0625, 0,1333	0,1258, 0,1993	0,0761, 0,1407
S ^c	1,01	0,88	1,14
Máximo e mínimo residual / e Å ⁻³	0,44, -1,205	1,62, -0,61	1,78, -1,37

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$. ^c $S = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n_o - n_p)]^{1/2}$, onde $w \propto 1/\sigma$, n_o =número de observáveis e n_p =número de parâmetros refinados

As propriedades magnéticas dos compostos **18** e **19** foram obtidas em um magnetômetro equipado com sensor SQUID *Quantum Design*, utilizando amostras policristalinas em uma capsula de gelatina em tubo de plástico. Os valores de diamagnetismo das amostras foram estimados por tabelas de Pascal²⁸ iguais a -395,2 (**18**) e -392,04 x 10⁻⁶ cm³ mol⁻¹ (**19**).

Resultados e Discussão

Os compostos **17** e **18** foram obtidos através da decomposição do íon [NbO(C₂O₄)₃]³⁻, com liberação de íons oxalato. Este processo já foi reportado quando este íon foi cristalizado com Ba^{II} e complexos do tipo [M^{II}(bipy)₂]²⁺, resultando em estruturas [Ba₂(HC₂O₄)(H₂O)₃{NbO(C₂O₄)₃}]⁴⁻ e [M₂(bipy)₄(C₂O₄)] [M(bipy)₂{NbO(C₂O₄)₃}]⁵⁻ respectivamente. Porém, de modo inusitado, mesmo em excesso de neocuproína o átomo de cobre(II) só apresenta um deste ligante em sua esfera de coordenação e uma posição preenchida com molécula de solvente. Assim, estes complexos podem ser utilizados como bloco construtores, pois têm pelo menos uma posição na esfera de coordenação do íon metálico para crescimento de estruturas heterometálicas de diferentes dimensionalidades.

17 é um sistema mononuclear a base de cobre(II) que contém em sua esfera de coordenação uma molécula de neocuproína, um íon oxalato e uma molécula de água – Figura 9.1. Este material cristaliza-se no grupo de espaço P2₁/n sem moléculas de solvatação.

O átomo de cobre é pentacoordenado com parâmetro τ

= 0,67 [ângulos O5–Cu1–O4 = 170,7(2)° e O1–Cu1–N2 = 130,3(1)] com geometria mais próxima de uma bipirâmide trigonal.¹⁷ Nesta bipirâmide as posições basais são preenchidas com uma molécula de neocuproína, em modo bidentado, e um átomo de oxigênio do íon oxalato. Nas posições apicais se encontram uma molécula de água e outro átomo de oxigênio do íon oxalato. Este complexo também apresenta uma compressão do eixo atômico z, com distâncias iguais a 1,943(4) [Cu1–O4] e 1,978(4) Å [Cu1–O5]. O oxalato na posição basal também encontra-se bastante próximo do átomo metálico devido a aproximação do outro átomo deste íon coordenado, com distância igual a 1,896(3) Å [Cu1–O1]. Para aliviar o efeito de compressão a distância entre o cobre(II) e a neocuproína está alongado com distâncias iguais a 2,077(3) e 2,154(3) Å [Cu1–N1 e Cu2–N2, respectivamente].

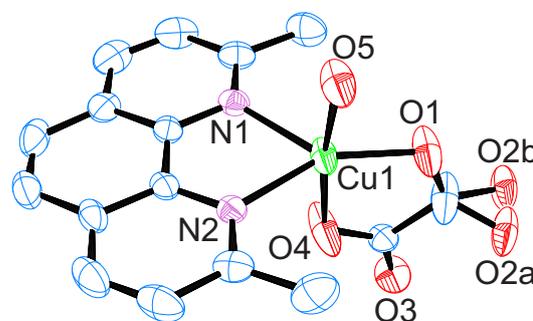


Figura 9.1 – Representação da estrutura cristalina de **17**. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. Os átomos não nomeados são átomos de carbono.

O empacotamento cristalino de **17** se dá por uma combinação de ligações de hidrogênio e π -stacking. A molécula de água coordenada interage com átomos de oxigênio dos grupos carboxilato que se encontram na posição basal de duas moléculas vizinhas. Estas interações formam um sistema supramolecular unidimensional ao longo do eixo cristalográfico a – Figura 9.2. Neste empacotamento, o outro átomo de oxigênio livre dos ligantes oxalato são forçados a interagir. Devido a fraca interação entre eles, existe uma certa liberdade na posição que se traduz na forma de uma desordem, na qual o ângulo diedro entre os grupos carboxilato do um mesmo íon oxalato pode alcançar o valor de $32,5^\circ$. Ao longo das ligações de hidrogênio, os átomos de cobre se encontram a $5,114(1)$ e $7,626(1)$ Å [$\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i$ e $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^{ii}$, respectivamente; $i = -1+x, -1+y, -z$ e $ii = -1+x, y, z$].

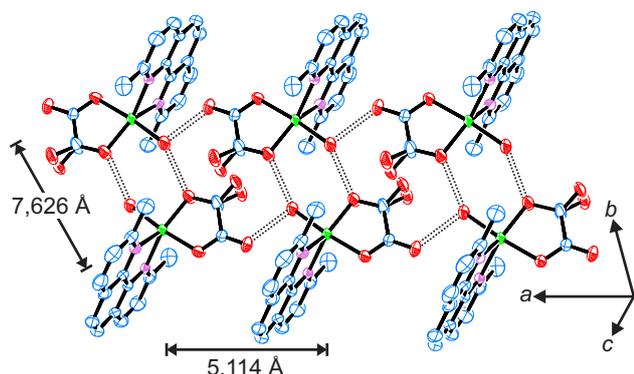


Figura 9.2 – Estrutura supramolecular formada por ligações de hidrogênio em **17**. Código de cores segue a Figura 9.1.

As cadeias supramoleculares se conectam pelo empacotamento dos anéis aromáticos, conforme Figura 9.3. Este tipo de interação ocorre entre os anéis mais externos, contendo o átomo N2 a uma distância de $3,486(2)$ Å entre os centroides. Uma interação mais fraca do tipo $\text{C-H}\cdots\text{C}_\pi$ também é observada envolvendo os átomo de carbono externos do anel central da neocuproína e o grupo metila, a uma distância de $3,542(4)$ Å. A menor distância entre os átomos de cobre(II) através das cadeias conectadas por estas interações é de $8,894(8)$ Å [$\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^{iii}$; $iii = -1+2x, 2y, 2z$]. Para formação da estrutura tridimensional, interações fracas do tipo $\text{C-H}\cdots\text{O}$ e van der Waals estão presentes na direção perpendicular ao plano onde ocorrem as ligações de hidrogênio e π -stacking.

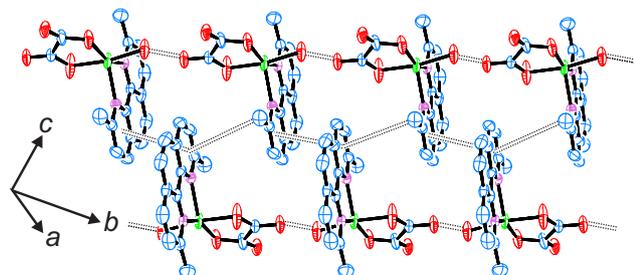


Figura 9.3 – Estrutura supramolecular formada por interações do tipo π -stacking em **17**, interconectando as estruturas supramoleculares formadas por ligações de hidrogênio. Código de cores segue a Figura 9.1.

Como mostrado na figura A7.7, os difratogramas de policristais medido para o material obtido sem o uso do complexo de nióbio(V) e o simulado a partir da estrutura cristalina de **17**, indica que esses materiais são idênticos. Resultado semelhante foi encontrado pela análise do espectro na região do infravermelho do material policristalino. Nele observa-se duas bandas na região do infravermelho em 1690 e 1640 cm^{-1} , referentes ao estiramento das ligações C=O dos grupos carboxilato do íon oxalato em diferentes posições de coordenação. Este deslocamento em relação ao ligante oxalato livre (1730 e 1640 cm^{-1} em $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{C}_2\text{O}_4]$,^{2a} por exemplo) indica a coordenação do átomo de maior massa. A presença das bandas em 2994 e 1591 cm^{-1} , referentes a vibrações de ligações do tipo C-H e C=C/C=N , respectivamente, sugerem a presença da neocuproína. Também observa-se o estiramento das ligações O-H da molécula de água em 3308 cm^{-1} .

A análise térmica de **17** revela que entre 25 e 160°C ocorre a perda de $4,8\%$ da massa inicial do complexo, em um evento endotérmico. Esta perda inicial está associada a perda de uma molécula de água de coordenação (calculado = $4,7\%$). Entre 160 e 600°C ocorrem diversos eventos exotérmicos, que estão associados à termodecomposição da matéria orgânica, resultando em um resíduo de termicamente estável com valor igual $21,7\%$. Este valor é coerente com a formação de óxido de cobre(II) (calculado = $21,6\%$).

O composto **18** é um sistema dinuclear homometálico contendo dois átomos de cobre(II). Eles estão conectados por um ligante oxalato de forma bisbidentada. Este íon está sobre um elemento de simetria do tipo inversão, tornando os dois átomos de Cu^{II} deste complexo relacionados por este elemento de simetria. Cada átomo metálico está conectado ainda a dois átomos de nitrogênio de um ligante neocuproína e um átomo de oxigênio de uma molécula de metanol. Esta configuração resulta em um complexo catiônico divalente, tendo como contra-íons dois ânions perclorato.

O átomo de cobre(II) pentacoordenado em ambiente do tipo CuN_2O_3 tem parâmetro $\tau = 0,84$ [ângulos $\text{O1-Cu1-N1} = 175,5(4)^\circ$ e $\text{O2-Cu1-N2} = 124,7(3)^\circ$], resultando em uma geometria de bipirâmide trigonal. As posições apicais da bipirâmide são preenchidas por um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio, provenientes de ligantes neocuproína e oxalato. Assim como em **17**, este complexo apresenta compressão ao longo do eixo atômico z , com ligações neste eixo iguais a $1,944(9)$ [Cu1-O1] e $1,970(9)$ Å [Cu1-N2]. Como resultado do efeito de compressão todos os ligantes no plano basal estão mais afastados do átomo metálico que os das posições apicais, com distâncias iguais a $2,035(7)$ [Cu1-O2^i ; $i = -1+x, -1+y, -1+z$], $2,123(6)$ [Cu1-O5] e $2,131(8)$ Å [Cu1-N1], que são referentes, respectivamente, a um segundo átomo de oxigênio do íon oxalato, um átomo de oxigênio de uma molécula de metanol e um átomo de nitrogênio do ligante neocuproína. A distância intermetálica nesta molécula é de $5,188(2)$ Å [$\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^j$].

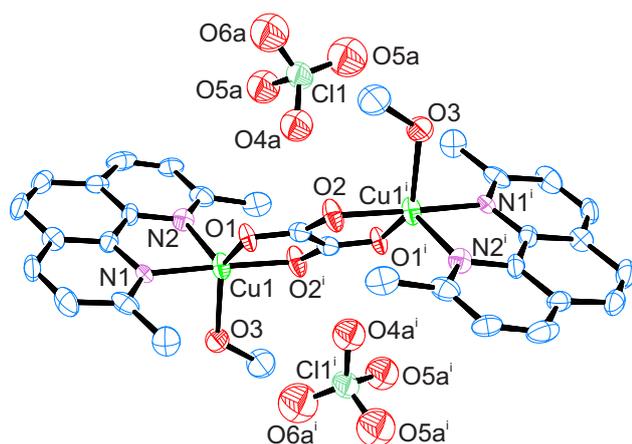


Figura 9.4 – Representação da estrutura cristalina de **18**. Elipsóides em 50% de probabilidade. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. Os átomos não nomeados são átomos de carbono. Códigos de simetria $i = -1+x, -1+y, -1+z$.

O empacotamento de **18** se dá basicamente por interações do tipo π -stacking entre os ligantes neocuproína, uma vez que a molécula de metanol, a única capaz de realizar ligações de hidrogênio, interage com o íon perclorato. Os anéis da neocuproína se empacotam paralelamente ao eixo $[1 \bar{1} 0]$ através do anel central e um dos anéis externos, com distância média entre os planos iguais a 3,527(2) Å, intercaladas por interações envolvendo apenas os anéis centrais a 3,516(3) Å um do outro, como mostra a Figura 9.5. Este padrão se repete ao longo do eixo $[1 0 \bar{1}]$, onde íons Cu^{II} são interconectados por pontes do tipo oxalato, formando sistemas do tipo $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ox-Cu}^{\text{II}}$ (ox = oxalato). Este padrão de π -stacking isola bastante as pontes mencionadas, com menor distância $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ ao longo das duas direções iguais a 7,959(2) Å [$\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{III}}$; iii = $-1+x, y, z$] e 8,490(2) Å [$\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{IV}}$; iv = $2-x, 1-y, -z$], respectivamente.

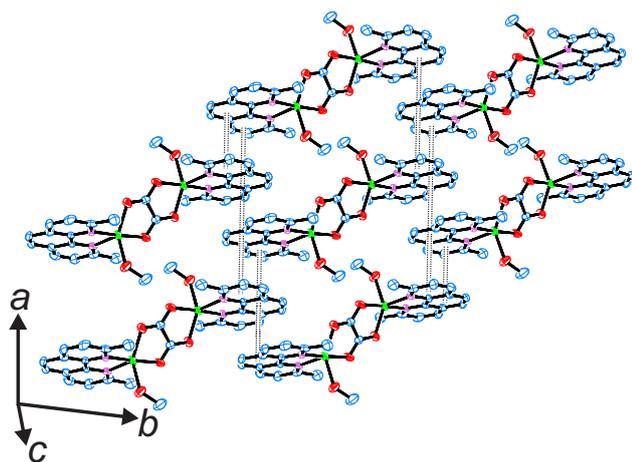


Figura 9.5 – Estrutura bidimensional supramolecular formada por interações do tipo π -stacking, representadas por linhas tracejadas para o composto **18**. Código de cores segue a Figura 9.4.

Para **18** o padrão de difração do material policristalino obtido sem o uso do complexo $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ como fonte de íons oxalato ainda que é idêntico a estrutura apresentada (Figura A7.8). O espectro na região do infravermelho

também concorda com a estrutura cristalina mostrando apenas uma banda relativamente larga centrada em 1650 cm^{-1} , que indica que não há carbonilas livres. A presença da neocuproína pode ser associada às bandas em 3038 e 1592 cm^{-1} , assim como em **17**. A banda em 1115 cm^{-1} , larga e intensa, está associada ao íon perclorato.

A análise térmica de **18** revela uma perda de massa entre 25 e 150 °C referente a 7,26%, que está associada a perda de duas moléculas de metanol (calculado = 7,15 %). O material resultante é termicamente estável até 200 °C. A análise não pôde ser continuada devido à presença do íon perclorato.

Aproveitando o fato do complexo **18** ter uma posição em cada átomo metálico ocupada por uma molécula de metanol, que pode ser deslocada e manter a carga positiva no complexo foi pensando em utilizar um complexo com átomos disponíveis para coordenação conseguindo um sistema heterometálico. Neste sentido foi utilizado o complexo de ferro(III) $[\text{PPh}_4][\text{Fe}(\text{tpb})(\text{CN})_3]$ [PPh_4 = tetrafenilfosfônio(V) e tpb = trispirazoilborato]. Neste composto, o complexo de ferro(III) é aniônico e os átomos de nitrogênio dos cianetos coordenados ainda podem se ligar a um segundo átomo metálico. Assim, reagindo os $[\text{Cu}_2(\text{neo})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ com o íon $[\text{Fe}(\text{tpb})(\text{CN})_3]^-$ foi obtido o complexo **19**.

19 é um sistema tetranuclear heterometálico neutro do tipo Fe_2Cu_2 . Nele as duas unidades $[\text{Fe}(\text{tpb})(\text{CN})_3]^-$ estão espaçadas pela ponte $[\text{Cu}_2(\text{neo})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ conectando-se através de um dos grupos cianeto, formando um complexo discreto com os metais dispostos linearmente da forma $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Assim como em **18**, sobre o oxalato existe um elemento de simetria que faz com que o complexo possa ser descrito em termos dos entornos de coordenação de apenas um átomo de cobre(II) e um átomo de ferro(III). A estrutura de **19** é mostrada na Figura 9.6.

O átomo de ferro(III) está coordenado à três átomos de nitrogênio do ligante tpb⁻ e três cianetos através do átomo de carbono, em um entorno do tipo FeN_3C_3 , em geometria bem parecida com o sal de partida.¹² A geometria em torno do átomo metálico é octaédrica e os ligantes ocupam as posições faciais. Não se observa efeito Jahn Teller no entorno do íon Fe^{III} , com comprimento de ligação de todas as ligações Fe-C mais curtas do que as ligações Fe-N, na faixa entre 1,900(5)-1,925(4) e 1,956(3)-1,982(4) Å, respectivamente. O octaedro em torno deste átomo metálico é bastante regular com ângulos variando em torno de 1,5°.

Já o átomo de cobre(II) está em ambiente do tipo CuN_3O_2 , sendo dois dos átomos de nitrogênio de um ligante neocuproína, um do cianeto do complexo $[\text{Fe}(\text{tpb})(\text{CN})_3]^-$ e os átomos de oxigênio do íon oxalato. Assim como em **18**, o oxalato se coordena de forma bisbidentada interconectando os íons Cu^{II} . A geometria ao redor deste íon pentacoordenado está mais próxima de uma pirâmide de base quadrada, com $\tau = 0,32$ [ângulos $\text{N1-Cu1-O1} = 169,6(1)^\circ$ e $\text{N3-Cu1-O2} = 150,5(1)^\circ$; i = $1-x, 1-y, 1-z$]. Nesta pirâmide, o plano basal é formado pelos dois átomos de oxigênio do íon oxalato, o nitrogênio do cianeto e um dos nitrogênios do ligante

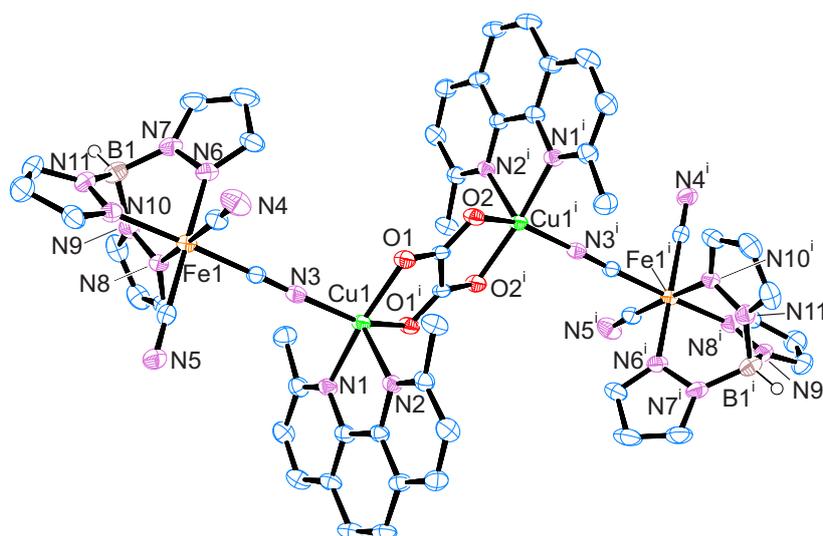


Figura 9.6 – Representação da estrutura de **19**. Átomos não nomeados são átomos de carbono. Moléculas de solvente de cristalização e todos os hidrogênios, exceto aos ligados ao átomo de boro, foram omitidos para melhor visualização. Elipsóides em 50% de probabilidade. Elemento de simetria: $i = 1-x, 1-y, 1-z$.

neocuproína (N1). O átomo de cobre se situa 0,3(1) Å acima do plano médio formado pelos ligantes na posição basal.

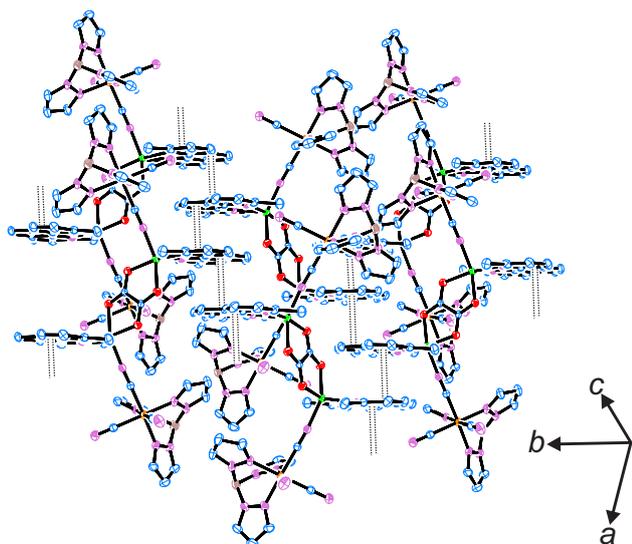


Figura 9.7 – Estrutura supramolecular formada por interações do tipo π -stacking (linhas pontilhadas) entre os ligantes neocuproína em **19**.

As distâncias intermetálicas no complexo são $Fe1 \cdots Cu1 = 5,010(1)$ Å, $Cu1 \cdots Cu1^i = 5,1833(9)$ Å, $Fe1 \cdots Cu1^i = 9,166(1)$ Å e $Fe1 \cdots Fe1^i = 13,767(1)$ Å. Neste complexo os átomos de nitrogênios livres dos grupos cianeto interagem com moléculas de metanol através de ligações de hidrogênio.

O empacotamento cristalino de **19** também é governado por interações do tipo π -stacking. Ocorrem interações entre ligantes neocuproína ao longo do eixo $[1\ 0\ -1]$ (Figura 9.7), com padrão similar ao apresentado em **18**, em que o anel central e o periférico que contém o átomo de nitrogênio N1, interagem com o anel periférico contendo o átomo N2 e o anel central da molécula seguinte, respectivamente. A distância entre os centroides dos anéis ao longo desta

direção é de 3,674(1) e 3,552(2) Å $[\{C6C7C8C9C14C15\} \cdots \{C3C4C5C6C15N1\}^{ii}$ e $\{C9C10C11C12C14N2\} \cdots \{C6C7C8C9C14C15\}^{ii}$, $ii = x, 3/2-y, -1/2+z$, respectivamente].

Em um dos anéis pirazol do ligante tpb^- também se observam interações do tipo π -stacking, porém na direção $[1\ 1\ 1]$. Neste tipo de interação os anéis aromáticos estão a 3,441(2) Å um do outro $[\{C22C23C24N8N9\} \cdots \{C22C23C24N8N9\}^{iii}]$; $iii = -x, 2-y, -z$], resultando em um sistema bidimensional – Figura 9.8. Interações mais fracas do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido entre os anéis externos desses planos são responsáveis pela formação da estrutura tridimensional.

O espectro na região do infravermelho concorda com a estrutura de **19**, mostrando bandas associadas à ponte $[Cu_2(neo)_2(ox)]^{2+}$ e ao bloco construtor $[Fe(tpb)(CN)_3]^-$. Para este último são observadas as bandas em 2511, 2173 cm^{-1} , referentes às vibrações de ligações B–H, $C \equiv N$ e B–N, respectivamente. Observa-se os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos carboxilato do oxalato em ponte em 1666 e 1318 cm^{-1} . A ausência de bandas intensas e largas na região de 1100 cm^{-1} indica que não há íons perclorato, reafirmando a formação de um composto neutro, como revelaram os experimentos de raios X por monocristal. Bandas referentes às moléculas de metanol de cristalização são observadas em 3413 e 2934 cm^{-1} associadas aos estiramentos das ligações O–H e C–H. Bandas em 3131 e 1591 cm^{-1} revelam a presença de compostos aromáticos, tanto do ligante tpb^- quanto neocuproína.

A análise térmica para **19** não é conclusiva (Figura A7.6), pois as moléculas de metanol que estão em cavidades de tamanho muito próximo ao seu volume molar são passíveis de evaporar, deixando vacâncias na rede. Esta evaporação seletiva não colapsa a estrutura, como revela o experimento de difração de raios X de policristais do material analisado (Figura A7.9 no Anexo 7).

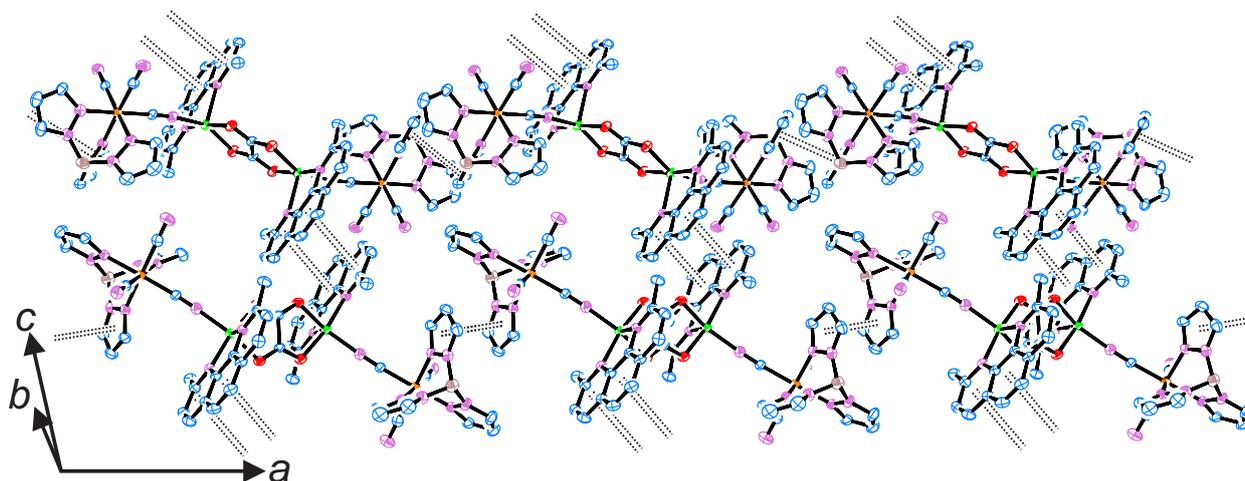


Figura 9.8 – Estrutura bidimensional supramolecular formada por interações do tipo π -stacking (linhas pontilhadas) em 19.

Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas de **18** (Figura 9.9) e **19** (Figura 9.11) estão apresentadas na forma da dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura. A 350 K o composto **18** apresenta $\chi_M T$ igual a $0,42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, valor muito inferior ao esperado para dois átomos de cobre(II) ($S = 1/2$) magneticamente isolados segundo a equação de *Spin-Only* ($g = 2,0$; $\chi_M T$ calculado = $0,75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Isto indica a presença de um acoplamento antiferromagnético ($\uparrow \cdots \downarrow$) muito intenso entre os centros metálicos. Com a diminuição da temperatura, o valor de $\chi_M T$ também diminui continuamente, até atingir valor igual a zero em torno de 100 K, tornando-se um material diamagnético abaixo desta temperatura, corroborando o forte acoplamento antiferromagnético. Para determinar a magnitude e confirmar a natureza desta interação, esta curva foi ajustada através da equação proposta por Bleaney e Bowers (Eq 9.1)¹⁸ para dois spins interagindo isoladamente, baseado no Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck (Eq. 3.2).¹⁹

$$H = -J(S_1 \cdot S_2) \quad \text{Eq 9.1}$$

$$\chi_M T = \frac{2 N g^2 \beta^2}{3k} \left[3 + e^{-\frac{J}{kT}} \right]^{-1} \quad \text{Eq 9.2}$$

com N , g , β e k representando a constante de Avogadro, o fator giromagnético, Magnéton de Bohr e constante de Boltzman, respectivamente. S_1 e S_2 são as funções de onda de spin dos átomos interagentes e J é a constante de acoplamento entre eles.

O ajuste revelou uma constante de acoplamento $J = -340 \text{ cm}^{-1}$, confirmando a natureza e magnitude esperada inicialmente e está de acordo com os relatos da literatura para sistemas com átomos de cobre interligados por íons oxalato em ponte bisbidentada (Tabela 9.2). Esta forte interação antiferromagnética provém da deslocalização da densidade eletrônica do orbital semipreenchido do íon Cu^{II} pelo ânion oxalato causada pela combinação de orbitais magnéticos do tipo d_{z^2} (pirâmide de base quadrada) e $d_{x^2-y^2}$ (bipirâmide trigonal), devido à distorção da geometria do íon em ambiente pentacoordenado, conforme Figura 9.10. Apesar do parâmetro τ para **18** ser bastante diferente dos demais apresentados na Tabela 9.2, a

sobreposição dos orbitais parcialmente ocupados dos íons de cobre(II) pentacoordenados, de acordo com a proposta de interação apresentada, só é eficiente quando há distorção da geometria pirâmide de base quadrada ou bipirâmide trigonal (ou seja, $0 < \tau < 1$).

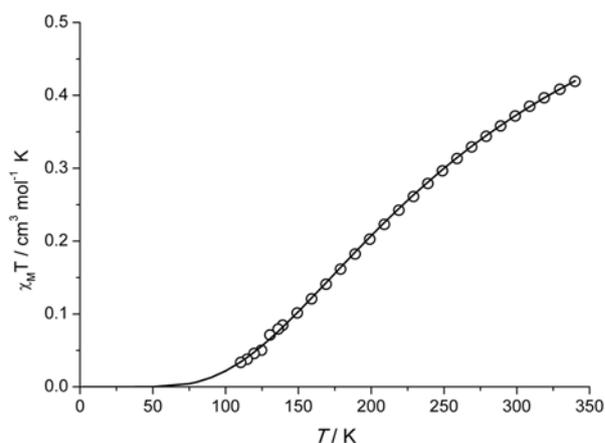


Figura 9.9 – Curva de $\chi_M T$ para **18**, a 5000 Oe. (o) São os dados experimentais e (-) o ajuste realizado.

Tabela 9.2 – Parâmetros magneto-estruturais para sistemas do tipo $[\{\text{Cu}^{\text{II}}L_2\}-\mu-(\text{C}_2\text{O}_4)-\{\text{Cu}^{\text{II}}L_2\}]X_2$ para íons metálicos com esfera de coordenação do tipo N_2O_3 .

L^*	X	τ	$d_{\text{Cu} \cdots \text{Cu}} / \text{Å}$	J / cm^{-1}	Ref
neo	ClO_4^-	0,84	5,188	-340	
bipy	NO_3^-	0,09	5,154	-386	21
	BF_4^-	0,16	5,144	-378	22
	ClO_4^-	0,17	5,150	-376	22
phen	NO_3^-	0,08	5,158	-330	23
tmen	ClO_4^-	0,14	5,147	-385,4	24
Pz_2CPh_2	ClO_4^-	0,08	5,178	-344	25
	Cl^-	0,16	5,212	-364	25
	NO_3^-	0,29	5,161	-424	25

* tmem = N, N', N'' -tetrametiletilenodiamina. Pz_2CPh_2 = bis(1-pyrazolil)difenilmetano

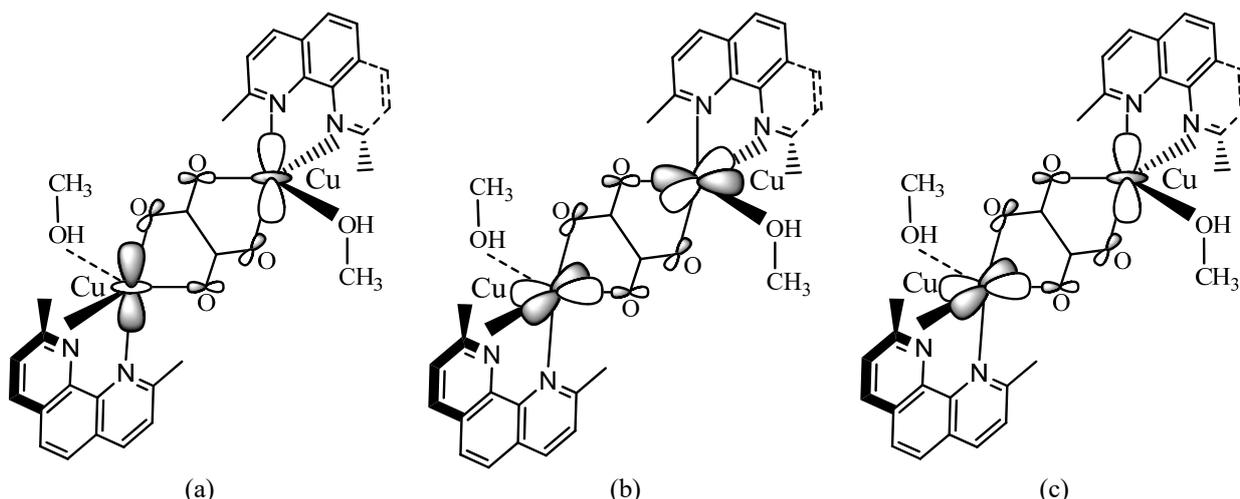


Figura 9.10 – Representação dos orbitais magnéticos nas situações hipotéticas de geometrias pirâmide de (a) base quadrada e (b) bipirâmide trigonal, bem como (c) situação real de uma geometria distorcida para o átomo de cobre(II) pentacoordenado, revelando a mistura entre orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ para **18**.

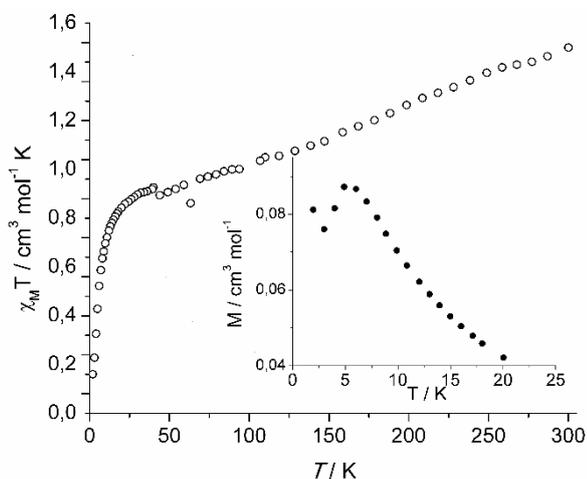


Figura 9.11 – Curva de $\chi_M T$ para **19**, a 5000 Oe. O gráfico inserido é χ_M em função da temperatura.

Para **19**, a 300 K o valor de $\chi_M T$ é igual a $1,50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, igual ao valor esperado para dois íons cobre(II) e dois íons ferro (III) em spin baixo ($S = 1/2$, g médio igual a 2,0). Este fato sugere que diferentemente de **18** os átomos de cobre(II) não possuem interação magnética relevante a temperatura ambiente, logo a constante de acoplamento entre eles é menor neste composto. À medida que se diminui a temperatura o valor de $\chi_M T$ também diminui, evidenciando a predominância de um acoplamento antiferromagnético, como mostra a curva da magnetização que apresenta um máximo a 6,5 K (Figura 9.11). Porém este processo ocorre em dois regimes diferentes. O primeiro entre 40 e 300 K, onde a variação é suave, enquanto abaixo de 40 K a queda é abrupta. Isto sugere que o processo de interação magnética ocorre em duas etapas. Em uma primeira etapa ocorre o acoplamento antiferromagnético entre os átomos de cobre ($\uparrow \cdots \downarrow$), pois como visto em **18** a interação é forte através do oxalato quando a geometria é distorcida, independentemente se ela se aproxima mais de bipirâmide trigonal ou pirâmide de base quadrada. Porém, a coordenação do cianeto na unidade $[\text{Cu}_2(\text{neo})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ distorce bastante a geometria em torno do cobre, de um modo que a sobreposição se torna

menos eficiente levando toda população atingir o estado fundamental de acoplamento antiferromagnético a uma temperatura menor que em **18**, próxima a 40 K.

Já o acoplamento $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ é estritamente do tipo ferromagnético ($\uparrow \uparrow$), pois os orbitais magnéticos são ortogonais (orbitais de simetria t_{2g} para este íon Fe^{III} em campo forte) e não é possível seus elétrons ocuparem simultaneamente estes orbitais. Este tipo interação tende a aumentar o valor de $\chi_M T$, que neste caso foi observado como a diminuição inclinação da curva, atingindo um quase platô a 40 K. Entretanto, o acoplamento ferromagnético tende justamente a criar um complexo diamagnético, pois agora cada unidade $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ ($S = 1$) interage de modo antiferromagnético com a outra unidade $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ ($\uparrow \uparrow \cdots \downarrow \downarrow$), que leva o valor de $\chi_M T$ cair abruptamente.

Esta proposta é substanciada pela curva de suscetibilidade molar (inserido na Figura 9.11) que mostra um máximo em torno de 7,0 K. Este máximo representa uma temperatura de Néel (T_N), e está associado à predominância de um acoplamento antiferromagnético no sistema. Este acoplamento antiferromagnético pode ser relacionado à interação entre as unidades $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ ao longo da ponte oxalato, que leva a uma queda abrupta de $\chi_M T$ em temperaturas abaixo de 40 K.

Para substanciar a proposta realizada é necessário determinar a natureza e a magnitude das distintas interações magnéticas através do Hamiltoniano (Eq 9.3). Porém este é um cálculo complexo que ainda não foi realizado e é uma das perspectivas deste trabalho.

$$\begin{aligned}
 H = & -J_1(\mathbf{S}_{\text{Cu}1} \cdot \mathbf{S}_{\text{Cu}i}) - 2J_2(\mathbf{S}_{\text{Cu}1} \cdot \mathbf{S}_{\text{Fe}1}) \\
 & - J_{13}(\mathbf{S}_{\text{Fe}1} \cdot \mathbf{S}_{\text{Fe}i}) \\
 & + 2\beta H(g_{\text{Cu}}\mathbf{S}_{\text{Cu}1} + g_{\text{Fe}}\mathbf{S}_{\text{Fe}1})
 \end{aligned}
 \quad \text{Eq 9.3}$$

com N , g , β e H representando a constante de Avogadro, o fator giromagnético, Magnéton de Bohr e o campo magnético aplicado. S é a função de onda de spin dos átomos interagentes. J_1 é a constante de acoplamento entre os átomos de cobre(II) J_2 entre cobre(II) e ferro(III) e J_2 entre os átomos de ferro(III) de uma mesma unidade $[\{\text{Fe}(\text{tpb})(\text{CN})_3\}_2\{\text{Cu}_2(\text{neo})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\}]$.

Conclusões

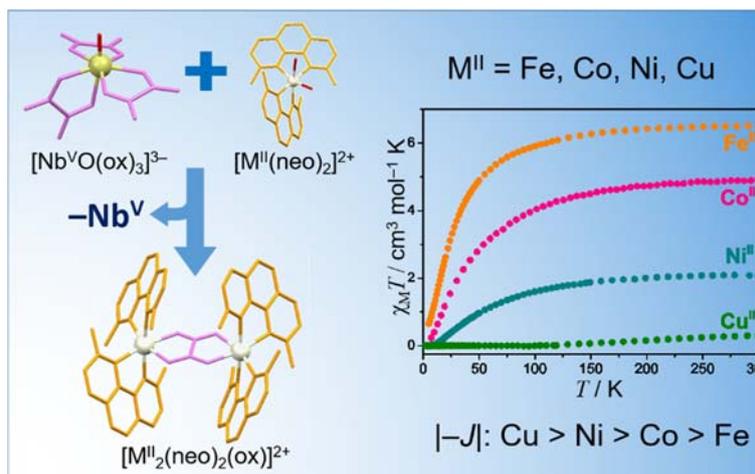
Este trabalho suporta outros relatos da literatura em que o ânion $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ libera íons oxalato e estes que podem ser utilizados para formação de blocos construtores. Na presença de $[\text{Cu}(\text{neo})]^{2+}$ em diferentes solventes foram obtidos $[\text{Cu}(\text{neo})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (17) e $[\text{Cu}_2(\text{neo})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2+}$ (18, obtido na forma de sal de perclorato) que podem ser utilizados para preparar materiais de diferentes dimensionalidades ou heterometálicos pelo deslocamento da molécula de solvente coordenadas ao átomo de cobre(II). Neste sentido foi preparado o composto tetranuclear heterometálico $[\{\text{Fe}(\text{tpb})(\text{CN})_3\}_2\{\text{Cu}_2(\text{neo})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\}] \cdot x\text{CH}_3\text{OH}$ (19) reagindo 18 e $(\text{PPH}_4)[\text{Fe}(\text{tpb})(\text{CN})_3]$. As rotas sintéticas de 17-19 foram apresentadas, bem como as suas análises estruturais.

As propriedades magnéticas de 18 e 19 foram estudadas e para 18 foi revelado um acoplamento antiferromagnético muito forte ($J = -340 \text{ cm}^{-1}$) entre os átomos de cobre, tornado o material diamagnético abaixo de 100 K. Este forte acoplamento é alcançado pela deslocalização dos orbitais magnéticos dos íons Cu^{II} através do oxalato e que só ocorre devido a sua geometria distorcida que leva o seu orbital magnético ser uma mistura entre d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$. Para 19 observa-se, predominante, um acoplamento antiferromagnético, apesar do acoplamento $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Cu}^{\text{II}}$ ser estritamente ferromagnético. Neste composto, devido à distorção causada pela coordenação do cianeto do ânion $[\text{Fe}(\text{tpb})(\text{CN})_3]^-$ o acoplamento entre os átomos de cobre(II) torna-se mais fraco que 18 alcançando um valor mínimo de suscetibilidade a 40 K. Como perspectiva deste trabalho está a determinação da natureza e magnitude da interação magnética entre os centros metálicos de 19.

Referências

- Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Nunes, W. C.; Lloret, F.; Julve, M.; Pereira, C. L. M. *Crystal engineering applied to modulate the structure and magnetic properties of oxamate complexes containing the $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ cation*. Submetido a Cryst. Growth & Des., **2016**.
- (a) do Pim, W. D.; de Faria, E. N.; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Nunes, W. C.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 10939-10942 (b) Simões, T. R. G.; Mambrini, R. V.; Reis, D. O.; Marinho, M. V.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Ferrando-Soria, J.; Deniz, M.; Ruiz-Perez, C.; Cangussu, D.; Stumpf, H. O.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 5778-5779 (c) Simões, T. R. G.; do Pim, W. D.; Silva, I. F.; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Pereira, C. L. M.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O. *CrystEngComm*, **2013**, 15, 10165-10170 (d) do Pim, W. D.; Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; de Faria, E. N.; Teixeira, I. F.; Stumpf, H. O.; Lago, R. M.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Figueiredo-Junior, J. C. D.; Nunes, W. C.; de Souza, P. P.; Pedroso, E. F.; Castellano, M.; Cano, J.; Julve, M. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 10778-10780.
- Oliveira, W. X. C.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 11806.
- Juric, M.; Popovic, J.; Santic, A.; Molcanov, K.; Brnicevic, N.; Planinic, P. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 1832
- (a) Juric, M.; Peric, B.; Brnicevic, N.; Planinic, P.; Pajic, D.; Zadro, K.; Giester G. *Polyhedron*, **2007**, 26, 659 (b) Juric, M.; Planinic, P.; Brnicevic, N.; Matkovic-Calogovic, D. *J. Mol. Struct.*, **2008**, 888, 266.
- (a) Chayen, N. E.; Helliwell, J. R.; Snell, E. H. *Macromolecular Crystallization and Crystal Perfection*; Oxford University Press: Oxford, **2010** (b) Clegg, W.; Blake, A. J.; Cole, J. M.; Evans, J. S. O.; Main, P.; Parson, S.; Watkin, D. J. *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*; Oxford University Press, Oxford, **2009** (d) Tiekink, E. R. T.; Vittal, J. J. *Frontiers in Crystal Engineering*; John Wiley & Sons, Ltd: England, **2006**.
- (a) Marinescu, G.; Andruh, M.; Lloret, F.; Julve, M. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 161 (b) Baran, E. J. *J. Coord. Chem.*, **2014**, 67, 3734 (c) Abrahama, F.; Arab-Chapelet, B.; Rivenet, M.; Tamain, C.; Grandjean, S. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 266, 28 (d) Galán-Mascarós, J. R.; Coronado, E. *C. R. Chimie*, **2008**, 11, 1110 (e) Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1466.
- (a) Clément, R.; Decurtins, S.; Gruselle, M.; Train, C. *Monatsh. Chem.*, **2003**, 134, 117 (b) Clemente-León, M.; Coronado, E.; Martí-Gastaldoz, C.; Romero, F. M. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 473 (c) Yuste, C.; Cañadillas-Delgado, L.; Labrador, A.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 6630 (d) de Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Derory, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 1179 (e) de Munno, G.; Ruiz, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Sessoli, R.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 408 (f) Román, P.; Guzmán-Mirallas, C.; Luque, A.; Beitia, J. I.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3741 (g) de Munno, G.; Poerio, T.; Viau, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Journaux, Y.; Riviere, E. *Chem. Commun.*, **1996**, 22, 2587 (h) Calatayud, M. L.; Castro, I.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 300, 846 (i) Armentano, D.; de Munno, G.; Lloret, F.; Julve, M. *CrystEngComm*, **2005**, 7, 57.
- Juric, M.; Peric, B.; Brnicevic, N.; Planinic, P.; Pajic, D.; Zadro, K.; Giester, G.; Kaitner, B. *Dalton Trans.*, **2008**, 742.
- Jurić, M.; Pajić, D.; Žilić, D.; Rakvin, B.; Milić, D.; Planinić, P. *Polyhedron*, **2015**, 98, 26.
- Oliveira, W. X. C.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Krambrock, K.; Moliner, F. N.; Grancha, T.; Lloret, F.; Julve, M. *Oxotris(oxalato)niobate(V) as counterion in CoII spin crossover systems*, submetido a Eur. J. Inorg. Chem., **2016**.
- Lescouëzec, R.; Vaissermann, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5943.
- Xcalibur CCD system, Agilent Technologies; CrysAlisPro Software system, version 1.171.35.15, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, **2011**.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112-122.
- Palatinusz, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Cryst.*, **2007**, 40, 786-790.
- Johnson, C. K. *Crystallographic Computing*, Ahmed, F. R., Ed.; S. R. Hall & C. P. Huber. Copenhagen: Munksgaard. **1970**, 207.

17. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349-1356.
18. Bleaney, B., Bowers, K. D. *Proc. Roy. Soc. A*, **1952**, 254, 451.
19. Kahn, O. *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.



Capítulo 10 – Propriedades magnéticas de complexos homobimetalícos obtidos pela decomposição do ânion oxotrisoxalatonio(V)

Introdução

A busca por rotas de síntese adequadas para a obtenção de complexos metálicos deve levar em consideração as possíveis incompatibilidades entre os reagentes. Um exemplo é a oxidação de íons M^{II} a M^{III} ($M = Co$ e Fe) em solução um período prolongado,¹ ou ainda, a formação de espécies de oxo-hidroxo complexos de Fe^{III} em soluções básicas.^{1b}

Recentemente foi relatado que os sais do ânion complexo $[Nb^VO(C_2O_4)_3]^{3-}$ em solução libera íons oxalato ($C_2O_4^{2-}$)² e acredita-se favorecer a cristalização de produtos de coordenação a estes íons oxalato, provavelmente pela baixa velocidade do processo de degradação do complexo de nióbio(V). Este complexo é um dos produtos comerciais obtidos através da produção de nióbio, cuja química de coordenação ainda é pouco explorada, sendo os relatos atualmente centrados na característica de sua decomposição em solução,² ânions para cristalização^{2c,3} e mais recentemente conversão à *cis*- $[Nb^VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$, um ânion octaédrico, que revelou ser capaz de transmitir o momento magnético através do íon metálico diamagnético.⁴

Dentre os complexos contendo pontes de tipo oxalato se destacam os que possuem propriedades magnéticas. Este íon pode se coordenar de forma bisbidentada, interconectando dois íons metálicos, e a dupla ponte carboxilato fornece um caminho para interações magnéticas.⁵ Alguns exemplos incluem formação de redes ferrimagnéticas bidimensionais (2D, por exemplo $[(Mn/Co)^{II}\{Cr^{III}(C_2O_4)_3\}]_n^{n-}$) com larga histerese na magnetização a baixas temperaturas,⁶ cujas camadas são intercaladas com cátions orgânicos paramagnéticos⁷ e com fenômenos de transição de spin⁸ agindo sinergicamente com as propriedades magnéticas. Oxalatos também fornecem a possibilidade de formação de sistemas tridimensionais (3D) que formam uma rede única de ordenamento magnético.⁹ Com o uso de ligantes auxiliares se formam compostos de diferentes dimensionalidades (discretos,¹⁰ uni-¹¹ ou bidimensionais¹²) que afetam diretamente nas suas propriedades magnéticas.

Neste sentido o uso de sais neutros/ácidos do tipo $(Cat)_x[Nb^VO(C_2O_4)_y(H_2O)_{3-x}]$ ($Cat =$ cátion monovalente, NH_4^+ ,^{13,14} K^+ ,¹⁵ Rb^+ ,¹⁶ Cs ,¹⁷ $AsPh_4^+$,¹⁸ etc; $x = 1$ e $y = 2$ ou $x = y = 3$) oferecem rotas de síntese para produção de sistemas a base de oxalato sem uso de uma espécie básica e em forma monocristalina, essencial para a compreensão da estrutura molecular e na proposta da forma das interações magnéticas.

Objetivos

Os objetivos deste capítulo são a obtenção de complexos a base de Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} e Zn^{II} a partir da liberação de oxalatos do sal $(AsPh_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$ (**15**), bem como sua elucidação estrutural e estudo das propriedades magnéticas. Também são objetivos a análise da decomposição do sal complexo de nióbio $(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$ para melhor compreensão da rota de síntese.

Parte Experimental

Síntese dos compostos

Todos os solventes, $M(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($M = Fe^{II}$, Co^{II} , Ni^{II} ou Zn^{II}) e 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina hemidratada (neocuproína, neo) foram usados sem prévios tratamentos. Os sais de nióbio utilizados nesta parte do trabalho foram $(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$, disponível comercialmente, e $(AsPh_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$ (**15**),³ previamente apresentado.

Síntese geral (20-22 e 22a). No fundo de um tubo de ensaio de 4,0 mL de capacidade foram colocados 10,0 mg de $M(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (27,5 μ mol para Fe^{II} , 27,3 μ mol para Co^{II} e Ni^{II} e 26,8 μ mol para Zn^{II}) dissolvidos em 0,50 mL de dmsol. Sobre esta solução foram colocados 2,5 mL de uma mistura entre metanol e dmsol (4:1 v/v) contendo neocuproína (25 mg, 120 μ mol). Por cima desta mistura foram colocados 0,50 mL de metanol contendo 10,0 mg (18,3 μ mol) de **15**. Após um mês cristais são observados. Estes são coletados, lavados com mistura metanol-dmsol (4:1 v/v) e deixados secar ao ar por 48 horas.

[Fe₂(neo)₄(C₂O₄)](ClO₄)₂·2dmsol (20). Cristais observados como blocos vermelhos. Rendimento: 52% (7,1 μ mol, 9,9 mg). Microanálise por absorção de raios X: razão molar entre Fe:Cl:S = 1:1:1. IR (KBr, cm^{-1}): 3050 e 2929 ($\nu C-H$), 1649 ($\nu C=O$), 1592 ($\nu C=C/N$), 1309 (νCO_2^-), 1096 ($\nu C=O$), 1033 ($\nu S=O$).

[Co₂(neo)₄(C₂O₄)](ClO₄)₂·2dmsol (21). Cristais observados como placas rosas. Rendimento: 64% (8,7 μ mol, 12,1 mg). Microanálise por absorção de raios X: razão molar entre razão molar entre Co:Cl:S = 1:1:1. IR (KBr, cm^{-1}): 3050 e 2929 ($\nu C-H$), 1643 ($\nu C=O$), 1599 ($\nu C=C/N$), 1309 (νCO_2^-), 1096 ($\nu C=O$), 1030 ($\nu S=O$).

[Co₂(neo)₄(C₂O₄)](NO₃)₂·2dmsol (21a). Adiciona-se sob uma solução dmsol-metanol (4:1 v/v; 4 mL) contendo 15,0 mg (72,0 μ mol) de neocuproína 10,0 mg (34,4 μ mol) de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. A mistura é deixada sob agitação por 30 minutos. Em seguida adiciona-se, gota a gota, mantendo a agitação, 10,0 mg (18,3 μ mol) de **15** dissolvidos em 0,5 mL de metanol. Esta mistura é deixada sob agitação 30 minutos observa-se a formação de uma suspensão contendo um pó rosa, que é tampada e deixada em repouso por dois meses, quando se formam cristais em forma de losangos rosas. Eles são recolhidos, lavados com metanol e deixados secar ao ar por 24 horas. Rendimento: 8,5% (1,5 μ mol, 19,2 mg). Microanálise por absorção de raios X: razão molar entre Co:S = 1:1. IR (KBr, cm^{-1}): IR (KBr, cm^{-1}): 3050 e 2914 ($\nu C-H$), 1640 ($\nu C=O$), 1592 ($\nu C=C/N$), 1384 (νNO_3^-), 1356 (νCO_2^-), 1025 ($\nu S=O$).

[Ni₂(neo)₄(C₂O₄)](ClO₄)₂·2dmsol (22) e **[Ni₂(neo)₄(C₂O₄)]₃[NbO(C₂O₄)₃]₂·16H₂O (22a).**

Observa-se mistura entre material em hábito dendrítico azul claro (**22**) e cristais azuis em forma de blocos (**22a**). Rendimento: 18,1 mg. Microanálise por absorção de raios X: razão molar entre Ni:Cl:S:Nb = 1,0:0,9:0,9:0,06. IR (KBr, cm^{-1}): 3417 ($\nu O-H$), 3056 e 2924 ($\nu C-H$), 1637 ($\nu C=O$), 1599 ($\nu C=C/N$), 1313 (νCO_2^-), 1090 ($\nu C=O$), 1017 ($\nu S=O$), 950 ($\nu Nb=O$).

Técnicas de Análise

Os materiais foram analisados através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer 882, de 4000 a 400 cm^{-1} e 4 cm^{-1} de resolução, em pastilha de KBr (ver Anexo 8, Figuras A8.1-A8.6); a razão entre os teores dos metais e enxofre foi obtido em um microanalisador por absorção de raios X Philips XL-30 SEM (*Scanning Electron Microscope*). A análise térmica (curvas TG e DTA) foi obtida em uma termobalança Shimadzu TA/DTA 60, entre 25-600 $^{\circ}\text{C}$ e atmosfera dinâmica de ar sintético a 200 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C} \text{min}^{-1}$ (ver Anexo 8, Figuras A8.7-A8.9). Os testes de condutividade em solução foram feitos em um equipamento Digimed-DM32, com eletrodo plano de platina (com fator de correção fornecido pelo fabricante) e descontada a condutividade molar dos solventes/mistura de solventes puros. A concentração de analito nestes testes foi igual a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Compostos **20**, **21**, **21a** e **22a** foram submetidos aos experimentos de difração de raios X por monocristal utilizando um difratômetro Bruker-Saxi utilizando a radiação K_{α} do molibdênio (Mo- K_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) em diferentes temperaturas (ver Tabela 10.1). As amostras foram montadas em suporte de poliamida que não apresenta padrão de difração. A integração dos dados bem como a correção de absorção foi feita pelo software *CRYSTALIS*.¹⁸ Os parâmetros de rede foram obtidos pelo melhor ajuste da posição das reflexões. O grupo de espaço foi encontrado utilizando o programa *XPREP*¹⁹ e as estruturas resolvidas pelo software *SUPERFLIP*.²⁰ As posições de todos os átomos foram obtidas através de sucessivas diferenças entre os mapas de Fourier, com refinamento feito através do programa *SHELXL-2014*¹⁹ em rotina de mínimos quadrados. Os átomos de hidrogênio foram incluídos de forma rígida²¹ com $C-H = 0,97 \text{ \AA}$ e $U_{\text{iso}}(H) = 1,2 U_{\text{eq}}(C)$ para os átomos em anéis aromáticos e $C-H = 0,97 \text{ \AA}$ e $U_{\text{iso}}(H) = 1,5 U_{\text{eq}}(C)$ para os grupos metil. Em **20** e **21** a molécula de dmsO apresenta-se desordenada e foi modelada com duas posições distintas para o átomo de enxofre. Em **22a** um grande espaço ($4914,2 \text{ \AA}^3$, por célula unitária) é ocupado por moléculas de água de cristalização que estão desordenadas e a densidade eletrônica encontra-se espalhada pelo espaço ocupado por elas. Assim, foi aplicada a técnica *SQUEEZE*²² que suprimiu um total de 1501 elétrons ocupando o espaço anteriormente mencionado. Devido às restrições e margem de segurança para remoção de densidade eletrônica 1,67 moléculas de água, por átomo de nióbio, permaneceram na estrutura, que também estão desordenadas e suas ocupações foram refinadas livremente.

As propriedades magnéticas de **20**, **21** e **22** (mistura com **22a**) foram obtidas em um magnetômetro equipado com um sensor SQUID, Cryogenics S600, utilizando amostras policristalinas em uma capsula de gelatina em tubo de plástico. O porta amostra neste caso é diamagnético e teve sua contribuição descontada através de um branco. As constantes diamagnéticas foram estimadas através de tabelas de Pascal²³ iguais a $-646,44 \times 10^{-6}$ (**20**), $-645,44 \times 10^{-6}$ (**21** e **22**) e $2018,72 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (**22a**). **21a** foi sintetizado a fim de entendimento da rota de síntese de **21** e, portanto, também não submetido a análise magnética.

Os complexos **20**, **21**, **21a**, **22** (em mistura com **22a**) e **23**, bem como os produtos do teste de decomposição do sal $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram submetidos aos experimentos de difração de raios X com material policristalino, em um equipamento Bragg / Brentano (1° s^{-1}) usando radiação Cu- K_{α} . Este estudo visa associar a estrutura cristalina obtida do monocristal submetido aos experimentos de difração de raios X por monocristal e o material como um todo, comparando-se o difratograma obtido com o calculado baseado na estrutura refinada através do software Mercury²⁴ (ver Anexo 8, Figura A8.10-A8.15).

Resultados e Discussão

Assim como visto nos compostos **17** e **18**, os complexos **20** a **22** foram obtidos através da decomposição do íon $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, com liberação de íons oxalato. Este é um processo que já foi reportado quando este íon foi cristalizado com Ba^{II} e complexos do tipo $[\text{M}^{\text{II}}(\text{bipy})_2]^{2+}$ resultando em estruturas $[\text{Ba}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}]^{25}$ e $[\text{M}_2(\text{L})_4(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{M}(\text{L})_2\{\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}] \cdot \text{Y}^{26}$ ($L = 1,10$ -fenantrolina, $M = \text{Cu}^{\text{II}}$ ou Zn^{II} com $Y = 1,1$ -bipiridina $\cdot 7\text{H}_2\text{O}$; ou $L = 1,1'$ -bipiridina, $M = \text{Cu}^{\text{II}}$ com $Y = 8\text{H}_2\text{O}$), respectivamente. Nos complexos aqui apresentados não há possibilidade de formação de compostos estendidos ou de aumentar a nuclearidade, como observado para $[\text{Cu}(\text{neo})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$ (Capítulo 9), pois o ligante neocuproína funciona como ligante de terminação ocupando quatro dos seis vértices dos octaedros de coordenação dos íons metálicos e o íon oxalato está totalmente coordenado, ligado a dois centros metálicos de forma bisbidentada e preenchendo as duas posições remanescentes de seus octaedros de coordenação.

A estrutura dos complexos catiônicos $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{neo})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ ($M = \text{Fe}^{\text{II}}$ (**20**), Co^{II} (**21** e **21a**), Ni^{II} (**22** e **22a**) e Zn^{II} (**23**)) é bastante parecida em todos os compostos. Assim, para simplificar serão discutidos em termos da estrutura de **20**, apontando as diferenças relevantes. No caso de **21a** a **22a** serão exploradas as diferenças causadas pela ausência de ânions perclorato e das moléculas de cristalização diferentes de dmsO, presentes em **20**, **21**, **22** e **23**.

O composto **20** cristaliza no sistema triclinico $P\bar{1}$ com uma unidade $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{neo})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$, dois íons perclorato e duas moléculas de dmsO de cristalização (Figura 10.1). Assim como observado em **17** a **19** existe um centro de inversão sobre a ligação C-C do oxalato que faz com que o entorno de apenas um átomo de ferro(II) descreva o complexo inteiro. Este íon metálico encontra-se hexacoordenado em geometria octaédrica distorcida. A esfera de coordenação do metal é composta por quatro átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio, provenientes de dois ligantes neocuproína e um ligante oxalato, em posição *cis*. No entorno de FeN_4O_2 (Tabela 10.2) observa-se que N1 e N4 encontram-se mais afastados que os demais átomos ligantes. Este efeito Jahn Teller indica que este íon, de configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^6$ é de spin alto, o que está de acordo com o esperado já que o ligante oxalato possui campo fraco. Estas distâncias Fe-N são iguais a 2,240(3) [Fe1-N1] e 2,235(3) \AA [Fe1-N4]. Já

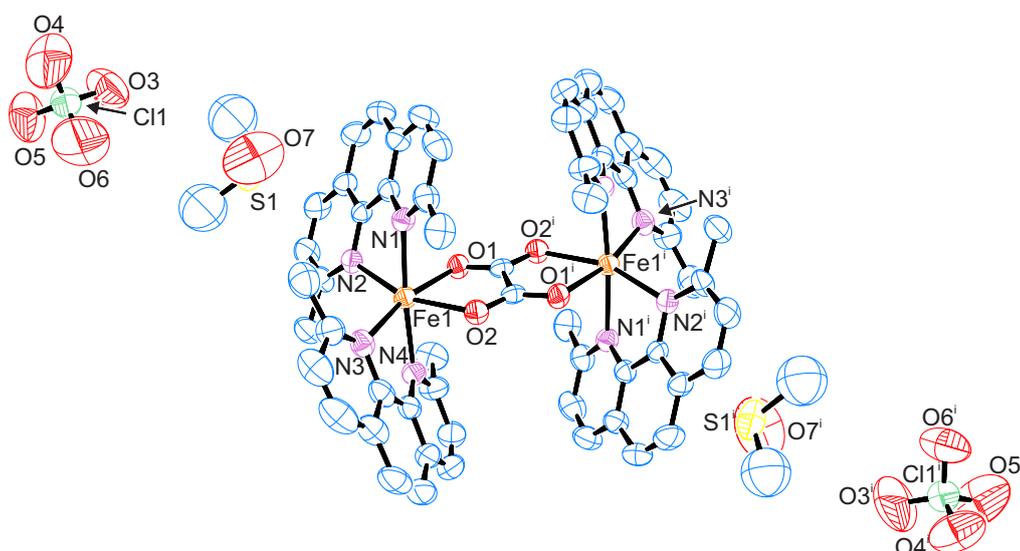


Figura 10.1 – Representação da estrutura cristalina de **20**. Elipsoides em 50% de probabilidade. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. Os átomos não nomeados são átomos de carbono. Códigos de simetria: $i = -x, -y, 1-z$,

no plano basal do octaedro as distâncias variam entre 2,138(3) [Fe1–O2] e 2,172(3) Å [Fe1–N3]. Os ângulos de “mordida” dos ligantes são 76,11(10) [O1–Fe1–O2], 76,11(12) [N1–Fe1–N2] e 76,73(14)° [N3–Fe1–N4], que é condizente com o anel pentagonal que é formado pela coordenação destes ligantes bidentados. A distância intermetálica através do ligante oxalato é de 5,626(1) Å [Fe1⋯Fe1ⁱ, $i = -x, -y, 1-z$]. Nos compostos relacionados esta distância é de 5,575(1) Å em **21** [Co1⋯Co1ⁱ, $i = 1-x, 1-y, 1-z$], 5,563(1) Å em **21a** [Co1⋯Co1ⁱ, $i = 1-x, 2-y, -z$] e em média 5,541(3) Å em **22a** [$1/3(d[\text{Ni}1\cdots\text{Ni}1^i] + d[\text{Ni}2\cdots\text{Ni}2^{ii}] + d[\text{Ni}3\cdots\text{Ni}3^{iii}])$, $i = -x, y, -z$, $ii = -x, 2-y, -z$, $iii = -1+x, y, z$].

Comparando com os demais átomos metálicos (Tabela 10.2) observa-se que para Co^{II} em **21** o efeito Jahn Teller é menos acentuado [Co1–N1 = 2,192(3) Å e Co1–N4 = 2,190(3) Å], e também é observado em **21a** [Co1–N1 = 2,182(4) Å e Co1–N4 = 2,187(5) Å]. Este efeito provavelmente se dá devido a uma menor estabilização extra causada pelo efeito de alongamento ao longo do eixo atômico z de um íon de configuração [Ar]3d⁷ comparado com [Ar]3d⁶. O mesmo efeito é observado para os átomos de níquel(II) em **22a**. Em **22a**, a distância média do longo do eixo com ligações alongadas é de 2,107 Å, enquanto no plano basal a distância média é de 2,090 Å, devido provavelmente a combinação da menor estabilização pelo efeito Jahn Teller e maior número de elétrons na camada de valência do níquel(II) que do ferro(II) e do cobalto(II).

O empacotamento cristalino de **20** é governado por interações do tipo π -stacking. Esta interação ocorre de entre os anéis centrais do ligante neocuproína de duas unidades [Fe₂(neo)₄(C₂O₄)²⁺] vizinhas e paralelas ao eixo [0 1 1], com distância entre os centroides igual a 3,84(2) Å.

Devido ao fato deste cátion ser um dímero forma-se um sistema supramolecular que se estende ao longo do eixo cristalográfico c (Figura 10.3a), onde se observa distância Fe⋯Fe igual a 9,812(1) Å [Fe1⋯Fe1ⁱⁱⁱ, $ii = -x, -y, -z$]. Em **21** estas distâncias são iguais a 3,87(2) Å e 9,852(1) Å [Co1⋯Coⁱⁱ, $ii = 2-x, 1-y, 1-z$]. Ao longo do eixo cristalográfico a (Figura 10.3b) também se observam interações entre os anéis aromáticos, porém mais fracas que as anteriores, com distâncias entre os anéis iguais a 4,17(3) Å. As distâncias entre os íons metálicos de Fe1–Fe1ⁱⁱⁱ são iguais a 9,321(1) Å [$iii = 1-x, -y, 1-z$]. Em **21** estas distâncias são iguais a 4,18(3) Å e 9,287(1) Å [Co1–Co1ⁱⁱⁱ, $iii = 1-x, 1-y, -z$]. A combinação entre estas interações que se estendem ao longo do plano ac forma-se um sistema supramolecular bidimensional (Figura 10.2). Estes planos são intercalados ao longo do eixo cristalográfico b por uma camada que contém tanto os íons perclorato quanto as moléculas de dmsu de cristalização.

O empacotamento cristalino de **21a** é bastante parecido com **20**. A maior diferença é que entre as camadas de redes bidimensionais estão as moléculas de dmsu e os íons nitrato. Estes íons são planos e ocupam um menor volume que o perclorato, deixando as camadas mais próximas. Como este padrão intercalado ocorre ao longo do eixo cristalográfico b , isto se traduz em parâmetros de rede parecidos entre **21** e **21a**, exceto pelo tamanho da célula unitária neste eixo (Tabela 10.1). Ao longo do eixo cristalográfico a os anéis da neocuproína estão distantes de 3,78(2) Å, separando os íons metálicos de 9,732(1) Å [Co1⋯Co1ⁱⁱⁱ, $iii = 1-x, 2-y, 1-z$]. Ao longo do eixo c as distâncias são de 4,09(2) Å entre os anéis aromáticos e 9,256(1) Å entre os átomos de cobalto(II) [Co1⋯Co1ⁱⁱ, $ii = -x, 2-y, -z$].

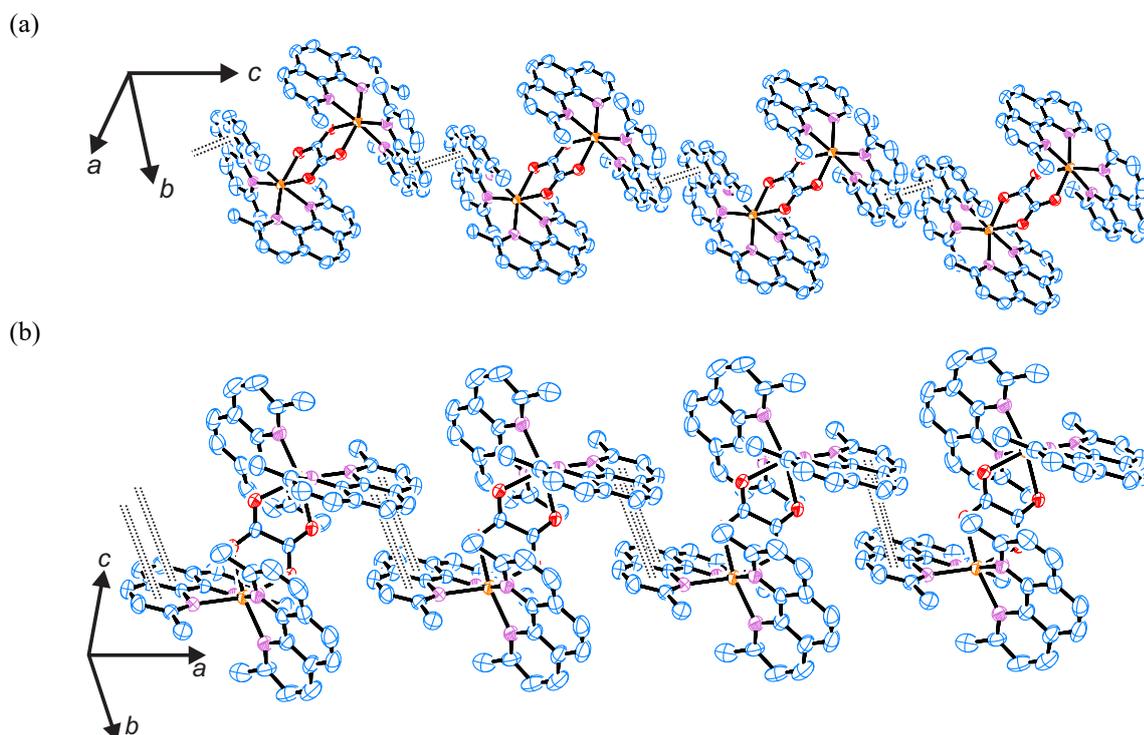


Figura 10.3 – (a) Empacotamento cristalino de **20** ao longo do eixo cristalográfico *c*, e (b) ao longo do eixo cristalográfico *a* evidenciando as interações do tipo π -stacking (linhas pontilhadas).

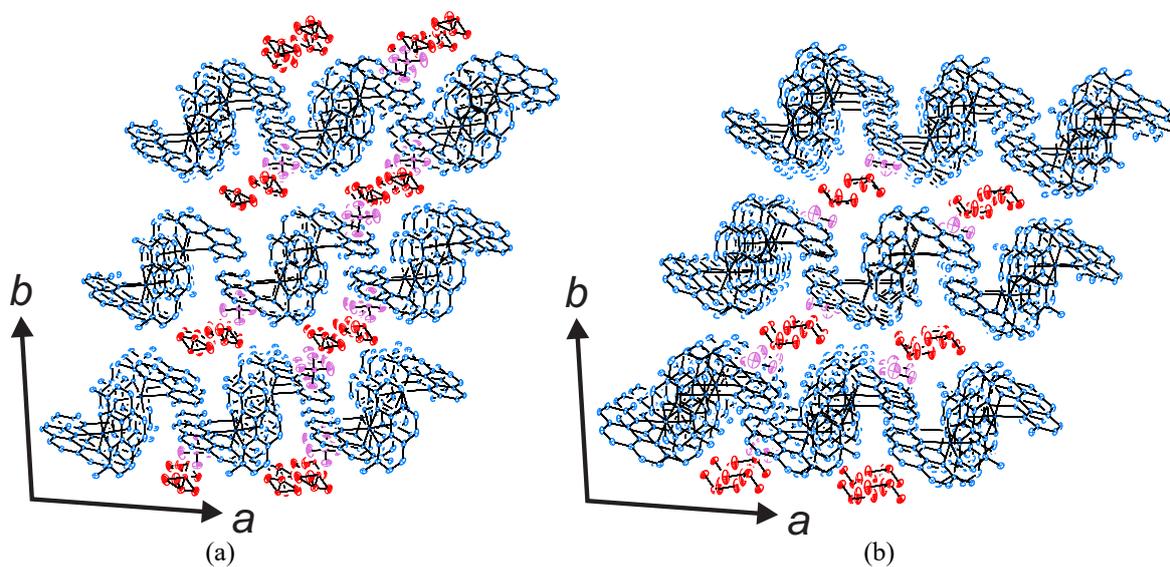


Figura 10.2 – Empacotamento cristalino ao longo do eixo cristalográfico *c*, evidenciando a separação das camadas de unidades $[M^{II}_2(\text{neo})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ (em azul; M = íon metálico) por camadas contendo os ânions (em rosa) e moléculas de dmsol de cristalização (vermelho) de (a) **20** e (b) **21a**.

Tabela 10.1 – Principais dados cristalográficos para os compostos **20**, **21**, **21a**, **22a** e **23**

Composto	20	21	21a	22a
Fórmula	C ₆₂ H ₆₀ N ₈ O ₁₄ S ₂ Cl ₂ Fe ₂	C ₆₂ H ₆₀ N ₈ O ₁₄ S ₂ Cl ₂ Co ₂	C ₆₂ H ₆₀ N ₁₀ O ₁₂ S ₂ Co ₂	C ₁₈₆ H ₁₄₄ N ₂₄ O _{52,19} Ni ₆ Nb ₂
Massa molar / g mol ⁻¹	1387,90	1394,06	1319,18	4088,42
T /K	293(2)	293(2)	298(2)	150(2)
λ /Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Ortorrômico
Grupo de Espaço	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Fdd2</i>
<i>a</i> /Å	10,2821(9)	10,3328(10)	10,2605(10)	35,7961(16)
<i>b</i> /Å	12,1907(15)	12,2165(12)	11,6706(19)	33,5952(13)
<i>c</i> /Å	13,1148(12)	13,0629(12)	13,066(3)	33,0784(18)
α /°	82,243(9)	82,207(8)	83,334(14)	90
β /°	84,962(7)	84,709(8)	84,590(11)	90
γ /°	72,071(9)	71,837(9)	72,149(11)	90
V / Å ³	1547,9(3)	1550,1(3)	1476,4(4)	39779(3)
Z	1	1	1	8
ρ / Mg m ⁻³	1,489	1,493	1,484	1,365
μ /mm ⁻¹	0,695	0,761	0,706	0,750
<i>F</i> (000)	718	720	684	16764
Tamanho / mm ³	0,16× 0,16× 0,04	0,20× 0,16× 0,04	0,15× 0,12× 0,07	0,40× 0,28× 0,18
Reflexões Independentes	6152	6331	6010	19513
Reflexões com I(σ) ≥ 2σ (R _{int})	3834 (0,056)	4523 (0,065)	3616 (0,069)	15692 (0,061)
R ^a , wR ^b [I>2σ(I)]	0,064; 0,160	0,051; 0,121	0,078; 0,200	0,064; 0,164
R ^a , wR ^b (todos dados)	0,106; 0,191	0,082; 0,141	0,1363; 0,245	0,078; 0,180
S ^c	1,04	1,06	1,04	1,03
Maximo e mínimo residual / e Å ⁻³	0,71; -0,47	0,57; -0,42	1,36; -1,05	1,72; -0,68

^aR = $\frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$. ^bwR = $[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2}]^{1/2}$. ^cS = $[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(N_o - N_p)}]^{1/2}$.

Tabela 10.2 – Geometria em torno dos centros metálicos e distâncias intermetálicas relevantes em **20**, **21**, **21a** e **22a**

20			
Distância Fe–L ^a / Å		Ângulo L–Fe–L ^a / °	
Fe1—N1	2,240(3)	O1—Fe1—N1	82,90(11)
Fe1—N2	2,160(3)	O1—Fe1—N2	84,65(11)
Fe1—N3	2,172(3)	O1—Fe1—N3	167,14(12)
Fe1—N4	2,235(3)	O1—Fe1—N4	94,21(12)
Fe1—O1	2,184(3)	O1—Fe1—O2	76,11(10)
Fe1—O2 ⁱ	2,138(3)	O2—Fe1—N1	91,43(11)
Distância Fe···Fe / Å		O2—Fe1—N2	158,30(11)
Fe1···Fe1 ⁱ	5,626(1)	O2—Fe1—N3	93,65(11)
Fe1···Fe1 ⁱⁱ	9,812(1)	O2—Fe1—N4	83,89(11)
Fe1···Fe1 ⁱⁱⁱ	13,115(1)	N1—Fe1—N2	76,11(12)
		N1—Fe1—N3	105,44(13)
		N1—Fe1—N4	174,99 (12)
		N2—Fe1—N3	106,67(12)
		N2—Fe1—N4	107,77(12)
		N3—Fe1—N4	76,73(14)

^a L = átomo ligante. Códigos de simetria: *i* = -*x*, -*y*, 1-*z*, *ii* = -*x*, -*y*, -*z*, *iii* = *x*, *y*, -1+*z*.

21			
Distância Co–L ^a / Å		Ângulo L–Co–L ^a / °	
Co1—N1	2,192(3)	O1—Co1—N1	94,84(9)
Co1—N2	2,140(3)	O1—Co1—N2	168,16(9)
Co1—N3	2,129(2)	O1—Co1—N3	85,52(9)
Co1—N4	2,190(3)	O1—Co1—N4	82,73(9)
Co1—O1	2,146(2)	O1—Co1—O2	77,36(8)
Co1—O2 ⁱ	2,133(2)	O2—Co1—N1	82,65(9)
Distância Co···Co / Å		O2—Co1—N2	92,54(9)
Co1···Co1 ⁱ	5,575(1)	O2—Co1—N3	161,19(9)
Co1···Co1 ⁱⁱ	9,852(1)	O2—Co1—N4	92,37(9)
Co1···Co1 ⁱⁱⁱ	13,063(1)	N1—Co1—N2	77,55(10)
		N1—Co1—N3	106,79(10)
		N1—Co1—N4	174,85(9)
		N2—Co1—N3	105,25 (10)
		N2—Co1—N4	104,10(10)
		N3—Co1—N4	77,61(10)

^a L = átomo ligante. Códigos de simetria: *i* = 1-*x*, 1-*y*, 1-*z*, *ii* = 1-*x*, 1-*y*, -*z*, *iii* = *x*, *y*, -1+*z*.

21a			
Distância Co–L ^a / Å		Ângulo L–Co–L ^a / °	
Co1—N1	2,182 (4)	O1—Co1—N1	91,60 (14)
Co1—N2	2,128 (4)	O1—Co1—N2	159,96 (16)
Co1—N3	2,143 (5)	O1—Co1—N3	92,52 (15)
Co1—N4	2,187 (5)	O1—Co1—N4	82,51 (15)
Co1—O1	2,131 (3)	O1—Co1—O2	77,07 (13)
Co1—O2 ⁱ	2,147 (4)	O2—Co1—N1	81,93 (15)
Distância Co···Co / Å		O2—Co1—N2	84,71 (14)
Co1···Co1 ⁱ	5,563(1)	O2—Co1—N3	168,32 (15)
Co1···Co1 ⁱⁱ	9,256(2)	O2—Co1—N4	95,60 (16)
Co1···Co1 ⁱⁱⁱ	10,261(1)	N1—Co1—N2	77,50 (16)
		N1—Co1—N3	103,91 (18)
		N1—Co1—N4	174,00 (15)
		N2—Co1—N3	106,32 (17)
		N2—Co1—N4	107,80 (16)
		N3—Co1—N4	77,57 (18)

^a L = átomo ligante. Códigos de simetria: *i* = 1-*x*, 2-*y*, -*z*, *ii* = -*x*, 2-*y*, -*z*, *iii* = -1+*x*, *y*, *z*.

Tabela 10.2 – continuação

Distância Ni1–L ^a / Å		Ângulo L–Ni1–L ^a / °		Ângulo L–Ni2–L ^a / °		Ângulo L–Ni3–L ^a / °	
Ni1–N1	2,124 (7)	O14–Ni1–N1	80,6 (2)	O16–Ni2–N5	169,7 (2)	O18–Ni3–N9	90,3 (3)
Ni1–N2	2,106 (7)	O14–Ni1–N2	91,7 (2)	O16–Ni2–N6	94,9 (3)	O18–Ni3–N10	80,7 (2)
Ni1–N3	2,096 (7)	O14–Ni1–N3	170,0 (3)	O16–Ni2–N7	81,5 (2)	O18–Ni3–N11	169,8 (3)
Ni1–N4	2,106 (7)	O14–Ni1–N4	97,1 (3)	O16–Ni2–N8	88,7 (2)	O18–Ni3–N12	95,8 (3)
Ni1–O14	2,085 (6)	O14–Ni1–O15	79,40 (19)	O16–Ni2–O17	80,1 (2)	O18–Ni3–O19	78,9 (2)
Ni1–O15	2,083 (6)	O15–Ni1–N1	97,5 (3)	O17–Ni2–N5	90,7 (2)	O19–Ni3–N9	168,3 (3)
Distância Ni2–L ^a / Å		O15–Ni1–N2	170,9 (2)	O17–Ni2–N6	80,8 (2)	O19–Ni3–N10	93,7 (2)
Ni2–N5	2,103 (7)	O15–Ni1–N3	90,7 (3)	O17–Ni2–N7	94,2 (2)	O19–Ni3–N11	91,4 (3)
Ni2–N6	2,110 (7)	O15–Ni1–N4	80,9 (2)	O17–Ni2–N8	168,0 (2)	O19–Ni3–N12	82,0 (2)
Ni1–N7	2,120 (6)	N1–Ni1–N2	79,4 (3)	N5–Ni2–N6	79,1 (3)	N9–Ni3–N10	79,9 (3)
Ni2–N8	2,083 (6)	N1–Ni1–N3	102,7 (3)	N5–Ni2–N7	103,8 (2)	N9–Ni3–N11	99,5 (3)
Ni2–O16	2,099 (5)	N1–Ni1–N4	177,4 (2)	N5–Ni2–N8	100,9 (3)	N9–Ni3–N12	103,8 (3)
Ni2–O17	2,073 (5)	N2–Ni1–N3	98,3 (2)	N6–Ni2–N7	174,4 (2)	N10–Ni3–N11	103,6 (3)
Distância Ni3–L ^a / Å		N2–Ni1–N4	101,9 (3)	N6–Ni2–N8	104,5 (3)	N10–Ni3–N12	174,9 (3)
Ni3–N9	2,091 (7)	N3–Ni1–N4	79,5 (3)	N7–Ni2–N8	79,8 (2)	N11–Ni3–N12	79,2 (3)
Ni3–N10	2,134 (6)	Ângulo L–Nb1–L ^a / °		Distância Ni…Ni / Å			
Ni3–N11	2,093 (7)	O1–Nb1–O2	92,4 (3)	O5–Nb1–O9	141,7 (2)	Ni1…Ni ⁱ	5,442 (1)
Ni3–N12	2,112 (6)	O1–Nb1–O5	102,8 (3)	O5–Nb1–O10	138,8 (3)	Ni1…Ni ⁱⁱ	12,792 (1)
Ni3–O18	2,085 (6)	O1–Nb1–O6	96,5 (3)	O5–Nb1–O13	84,3 (3)	Ni1…Ni ⁱⁱⁱ	8,753 (1)
Ni3–O19	2,101 (6)	O1–Nb1–O9	93,6 (3)	O6–Nb1–O9	72,3 (2)	Ni1…Ni3	24,692 (2)
Distância Nb1–L ^a / Å		O1–Nb1–O10	96,4 (3)	O6–Nb1–O10	141,9 (2)	Ni1…Ni3 ⁱⁱⁱ	30,118 (2)
Nb1–O1	1,714 (6)	O1–Nb1–O13	170,5 (3)	O6–Nb1–O13	91,7 (2)	Ni2…Ni ⁱⁱ	5,433 (1)
Nb1–O2	2,156 (6)	O2–Nb1–O5	71,5 (2)	O9–Nb1–O10	71,2 (2)	Ni2…Ni3	12,274 (1)
Nb1–O5	2,117 (5)	O2–Nb1–O6	143,1 (2)	O9–Nb1–O13	84,3 (3)	Ni2…Ni3 ⁱⁱⁱ	18,078 (2)
Nb1–O6	2,101 (5)	O2–Nb1–O9	142,8 (2)	O10–Nb1–O13	74,2 (3)	Ni3…Ni3 ⁱⁱⁱ	5,449 (1)
Nb1–O9	2,144 (6)	O2–Nb1–O13	83,8 (3)				
Nb1–O10	2,110 (5)	O2–Nb1–O10	71,6 (2)				
Nb1–O13	2,202 (6)	O5–Nb1–O6	71,6 (2)				

^a L = átomo ligante. Códigos de simetria: *i* = $-x, y, -z$, *ii* = $1/2-x, 1/2-y, z$, *iii* = $3/2-x, 1/2-y, z$.

O composto **22a** cristaliza-se no grupo de espaço não centrossimétrico $Fdd2$ do sistema ortorrômbico. Este é composto por unidades de $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{neo})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ e $[\text{Nb}^{\text{VO}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, na razão molar 3 para 2. Os espaços vazios deixados pelo empacotamento destes complexos são preenchidos por moléculas de água de cristalização. A unidade assimétrica deste composto é constituída por uma unidade $[\text{Nb}^{\text{VO}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ e três unidades independentes $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{neo})(\text{C}_2\text{O}_4)_{1/2}]^+$. Sobre as ligações C–C dos ligantes oxalato, que se ligam de forma bisbidentada aos centros metálicos, passam eixos binários, que geram as unidades $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{neo})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$.

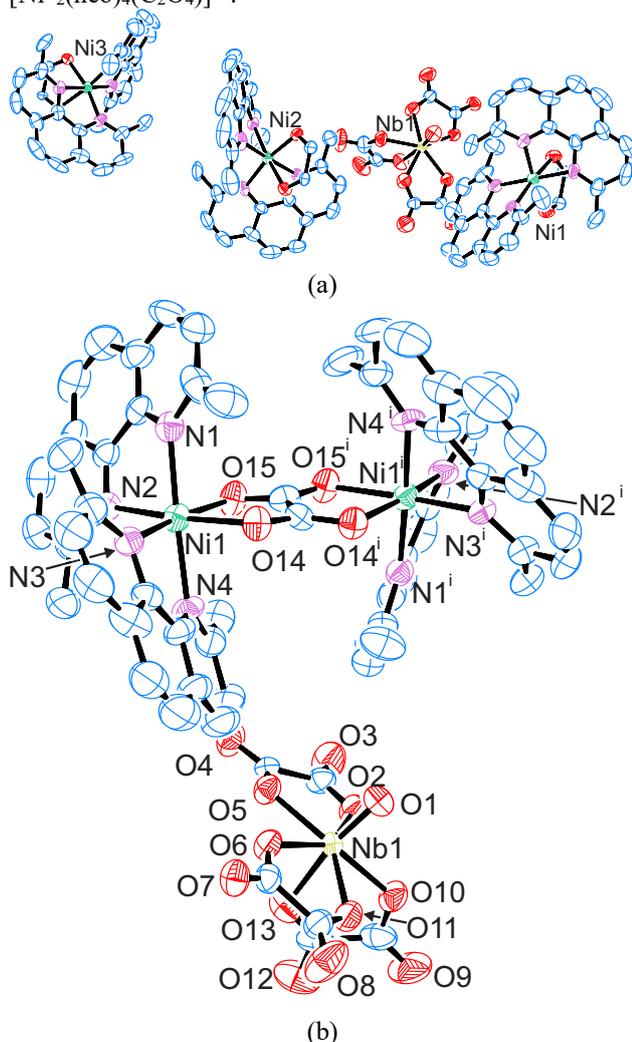


Figura 10.4 – (a) Representação da unidade assimétrica de **22a**. (b) Representação da unidade $[(\text{Ni}1)_2(\text{neo})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ e $[(\text{Nb}1)\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ com a numeração dos átomos, exceto átomos de carbono. Código de cores são consistentes em (a) e (b). Elipsoides em 50% de probabilidade. Átomos de hidrogênio e moléculas de solvente de cristalização omitidas para melhor visualização. Códigos de simetria: $i = -x, y, -z$

Os entornos do átomo de níquel(II), como dito, são muito semelhantes ao descrito para os átomos de ferro(II) em **20**. Já o átomo de nióbio(V) está em geometria de bipirâmide pentagonal distorcida, coordenado a um grupo oxo e três grupos oxalatos. A estrutura deste ânion complexo é bem parecida com a descrita para **14** e **16**, bem como em $[\text{Ba}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}]^{25}$

$\text{NH}_4(\text{Hneo})_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4$ $[\text{M}_2(\text{bipy})_3][\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{26a}$ e $(\text{Cat})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cat} = \text{NH}_4^+, {}^{13} \text{Rb}^+, {}^{16} \text{Cs}, {}^{17}$). No eixo apical está o grupo oxo e um átomo de oxigênio do grupo oxalato a 1,714(1) e 2,202(1) Å, respectivamente. Já no plano basal as ligações têm comprimentos mais próximos, variando de 2,101(1) e 2,156(1) Å. Os ligantes oxalato têm ângulos de “mordida” iguais a 71,53, 72,29 e 74,15° [ângulos entre O2–Nb1–O5, O6–Nb1–O8 e O10–Nb1–O12, respectivamente], sendo o ângulo diedro entre o oxalato que se liga na posição apical e os que se ligam no plano basal igual a 85,74°.

O empacotamento cristalino de **22a** se dá por interações entre os ligantes neocuproína entre dos complexos catiônicos. Diferentemente de **20**, **21** e **21a** não há interações do tipo π -stacking. Neste caso interações do tipo C–H $\cdots\pi$ tanto do grupo metil quanto dos anéis aromáticos auxiliam no empacotamento cristalino. Esta rede tridimensional de interações deixa orifícios ocupados pelos ânions complexos $[\text{Nb}^{\text{VO}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ e as moléculas de água de cristalização.

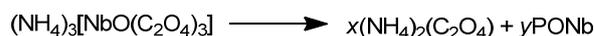
A síntese de **21a** foi proposta para avaliar a dependência da formação de estruturas do tipo **22a** com outros íons metálicos coordenados à neocuproína. Entretanto, notou-se a formação de sistemas sem o íon $[\text{Nb}^{\text{VO}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Testes com outros íons metálicos (nitratos de Fe e Zn) mostraram que não houve formação por monocristais ou fases condizentes nem com a estrutura de **20** ou de **22a**. Outros ânions, como sulfato e cloreto, em solventes que mimetizam a síntese utilizada para estes compostos leva a precipitação de complexos na forma $[\text{M}^{\text{II}}(\text{neo})_2(\text{sol})_2](\text{Cl}_2/\text{SO}_4)$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; sol = solvente coordenante) que então não reagem com os íons oxalato. Portanto, nota-se que a formação de **22a** deve-se possivelmente à sua baixa solubilidade e consequente à facilidade de cristalizar nestes meios e independe do sal utilizado. Estruturas similares com outros metais talvez se formem, mas são solúveis ou foram descartados no processo de separação dos monocristais do pó formado.

Os espectros na região do infravermelho corroboram para as estruturas cristalinas apresentadas. Observa-se bandas de estiramento assimétrico de carbonilas em valores decrescentes 1649 (**20**), 1643 (**21**), 1640 (**21a**) e 1637 cm^{-1} (mistura **22** e **22a**), condizentes com o aumento da massa do íon ligado ao grupo oxalato. Bandas associadas ao ligante neocuproína são observadas para todos os compostos na região de 3050, 2950 e 1590 cm^{-1} , que são referentes aos estiramentos das ligações C–H de anel aromático, C–H dos grupos metila e C=C e C=N dos anéis aromáticos, respectivamente. Para todos os compostos observa-se estiramento em torno de 1017-1033 cm^{-1} , que está associado ao estiramento S=O das moléculas de dmsO de cristalização. Para todos os materiais observa-se uma banda intensa centrada na faixa de 1090-1096 cm^{-1} , que se refere ao estiramento C=O dos ânions perclorato, exceto em **21a** que apresenta vibração associada ao íon nitrato em 1383 cm^{-1} . Como **22** cristaliza-se juntamente com **22a** observa-se estiramentos associados à molécula de água de cristalização em 3417 cm^{-1} , um alargamento da banda de carbonila em região de maior número de onda, que indica a presença em baixa concentração dos oxalatos que se coordenam de modo bidentado do íon $[\text{Nb}^{\text{VO}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Também se observa uma banda de fraca

intensidade em 950 cm^{-1} , que está associada a vibração do grupo niobato ($\text{Nb}=\text{O}$) e a intensidade sugere uma pequena proporção de **22a** em relação a **22** no *bulk*.

A análise térmica para **20** (Figura A8.7) revela sua estabilidade térmica até $144\text{ }^\circ\text{C}$, quando perdas de massa começam a ocorrer provavelmente pela evaporação das moléculas de dmsu. Entretanto, estas perdas de massa ocorrem concomitantemente com outras perdas a partir de $215\text{ }^\circ\text{C}$, tornando impossível a determinação do número de moléculas de dmsu por esta técnica (perda de massa = 6,15%, calculado para 2 moléculas de dmsu = 11,2%). A perda de massa que se segue é abrupta, levando a uma perda de massa de mais 63% da massa inicial entre 215 e $240\text{ }^\circ\text{C}$ através de dois eventos exotérmicos. Estes eventos provavelmente estão associados à termod decomposição da matéria orgânica e do íon perclorato. Uma última etapa de decomposição ocorre a partir $290\text{ }^\circ\text{C}$ que atingindo um resíduo de 13,0% a $600\text{ }^\circ\text{C}$, que pode ser associado a total oxidação da parte orgânica remanescente e do ferro na amostra (calculado para $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 11,5\%$). Para **21** (Figura A8.8), as moléculas de dmsu são perdidas entre 150 e $270\text{ }^\circ\text{C}$ através de dois eventos endotérmicos com perda de massa combinada de 11,1% (4,1% até $200\text{ }^\circ\text{C}$ e 7,0% até $270\text{ }^\circ\text{C}$, calculado para duas moléculas de dmsu = 11,5%). Em seguida, dois eventos altamente exotérmicos são observados entre 270 e $530\text{ }^\circ\text{C}$, com perda de massa combinada de 75,5%, associada a termod decomposição da parte orgânica e dos íons perclorato. O resíduo da análise, (13,0%) está associado provavelmente ao óxido de cobalto(III) (calculado $\text{Co}_2\text{O}_3 = 11,8\%$). A análise térmica da mistura de **22** e **22a** (Figura A8.9) revela uma perda de 0,69% da massa entre a temperatura ambiente e $130\text{ }^\circ\text{C}$, associada a evaporação de moléculas de água de **22a**. Esta fase corresponde a 10% em mol da mistura, ou seja, uma perda para **22a** de 6,9%, que correspondente a 16 moléculas de água (calculado = 6,9%). Entre 130 e $260\text{ }^\circ\text{C}$ há uma perda de 9,7% de massa associada a evaporação das moléculas de dmsu da porção correspondente a **22** (calculado para 90% de duas moléculas de dmsu = 10,0%). Em seguida ocorrem perdas associadas a termod decomposição da parte orgânica, dos íons perclorato e $[\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, com perda combinada de 79% entre 260 e $600\text{ }^\circ\text{C}$. O resíduo equivale a 10,4% da massa inicial e está associado provavelmente a uma mistura de óxido de níquel(II) e óxido de nióbio(V) (calculado para $1,2\text{ mol de NiO} + 0,1\text{ mol de Nb}_2\text{O}_5 = 10,8\%$).

Para suportar a síntese dos complexos foi monitorada a condutividade molar de uma solução de $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em soluções similares às realizadas as sínteses (Figura 10.5). Estes testes revelaram que este material não é estável em solução com condutividade molar crescente ao longo do tempo. O aumento da condutividade provém da liberação de íons oxalato e provável formação de espécies contendo nióbio não neutros. Evaporando toda a solução obtém-se um material cuja mistura é composta de $(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ²⁷ e pelo menos uma fase desconhecida que contém nióbio em sua estrutura, comprovando a liberação dos íons, verificado pelos padrões de difração obtidos (ver anexo 8, Figura A8.15).



onde PONb são as fases não determinadas de nióbio, que já foram relatados na literatura serem precursores de polioxo(hidroxo)niobatos e óxido de nióbio(V).²⁸

Em solução contendo apenas metanol a liberação total de oxalatos é alcançada rapidamente (24 horas). Entretanto, em solução mais polar a velocidade é drasticamente reduzida. Em mistura metanol-dmsu 4:1 v/v, que mimetiza o solvente utilizado na síntese dos compostos **20** a **22**, a condutividade atinge seu máximo após uma semana. Apesar da velocidade do aumento da condutividade molar reduzir na mistura de solventes, o tempo é suficiente para esta cristalização, pois os ensaios são deixados para reagir e cristalizar por um mês.

Em concentrações elevadas de $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em metanol ocorre a precipitação da fração contendo apenas PONb. Este material é nanoestruturado, com padrão de difração de raios X condizente com este tipo de amostra (ver Anexo 8, Figura A8.14). O espectro na região do infravermelho deste sólido revela um padrão similar a dos PONb²⁸ – bandas largas associadas a vibração de grupos O–H de superfície em 3446 cm^{-1} e internas em 3145 cm^{-1} , deformação destes grupos em 1396 e 1251 cm^{-1} respectivamente e vibração do grupo $\text{Nb}=\text{O}$ em 798 cm^{-1} – porém contém bandas intensas em 1723 e 1685 cm^{-1} , associadas a vibração das carbonilas de íons oxalato. Ou seja, o polioxoniobato obtido pela decomposição do íon $[\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ deve conter em sua estrutura estes íons, uma vez que todos relatados na literatura tem carga negativa e portanto, oxalatos não são contra-íons.²⁸ O espectro para o produto cristalizado suporta a presença do sais de oxalato e amônio, bem como a presença de grupos niobato dos PONb não precipitados.

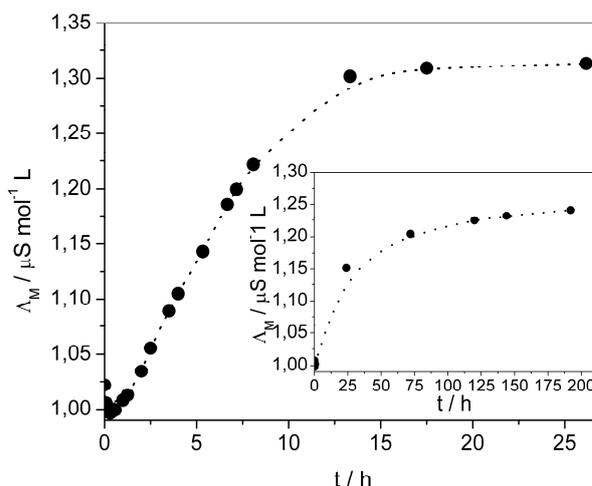


Figura 10.5 – Condutividade molar relativa de solução metanólica de $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em função do tempo. O gráfico inserido representa a condutividade molar em solução dmsu-metanol 4:1 v/v.

Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas de **20** (Figura 10.6), **21** (Figura 10.7) e da mistura **22** e **22a** (Figura 10.8) estão apresentadas na forma da dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura.

A temperatura ambiente **20** apresenta $\chi_M T$ igual a 6,81 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, valor na faixa ao esperado para dois átomos de ferro(II) ($S = 2$) magneticamente isolados, pela equação de *spin only* ($g_{Fe^{II}} = 1,7-2,2$; calculado = 4,33-7,26 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$). Com a diminuição da temperatura o valor de $\chi_M T$ diminui continuamente e de modo suave, até atingir valor igual a 0,62 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 5,0 K, sugerindo um acoplamento antiferromagnético predominante, que é suportado pelo máximo na curva de suscetibilidade molar em 18 K (gráfico inserido na Figura 10.6). Para determinar a magnitude e confirmar a natureza desta interação, os dados experimentais foram ajustados pela Eq. 10.2, que é baseada no hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck (Eq. 10.1).^{5b}

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_{Fe1} \cdot \mathbf{S}_{Fe1^i}) + \beta H(g_{Fe1} \mathbf{S}_{Fe1} + g_{Fe1^i} \mathbf{S}_{Fe1^i}) \quad \text{Eq. 10.1}$$

$$\chi_M T = \frac{3N\beta^2 g^2}{k} \left(\frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x}} \right) \quad \text{Eq. 10.2}$$

onde $x = -\frac{J}{kT}$

com N , g , β e k representando a constante de Avogadro, o fator giromagnético, Magnéton de Bohr e constante de Boltzman. \mathbf{S}_{Fe1} e \mathbf{S}_{Fe1^i} são as funções de onda de spin dos átomos interagentes.

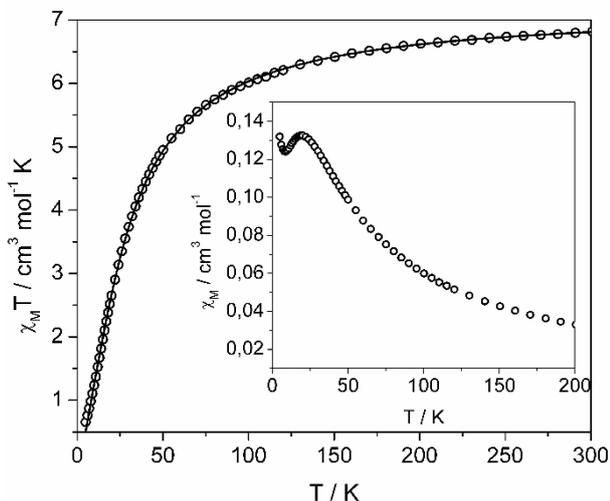


Figura 10.6 – Curva de $\chi_M T$ para **20** a 5000 Oe. (o) São os dados experimentais e (–) o ajuste realizado. Gráfico inserido é a curva de suscetibilidade molar em função da temperatura.

O ajuste revelou uma constante de acoplamento (J) de $-5,65 \text{ cm}^{-1}$, confirmando a natureza do acoplamento esperado inicialmente. O valor de g encontrado foi de 1,78, que está condizente com a anisotropia apresentada pelo íon de configuração $[\text{Ar}]3d^6$ em campo fraco, como já relatado para complexos como $[\text{Fe}(\text{bpym})(\text{SNC})_2]_n$ ²⁹ e

$[\text{Fe}(\text{bpym})(\text{N}_3)_2]_n$ ³⁰ (bpym = 2,2'-bipirimidina). Apesar da geometria do octaedro em torno do átomo de ferro(II) possuir distorção tetragonal, aparentemente a contribuição é pouco relevante, que permitiu o ajuste da curva através do hamiltoniano mais simples. A magnitude do acoplamento está provavelmente associada à baixa sobreposição orbitalar entre os orbitais magnéticos dos íons Fe^{II} , que também é diminuída pela contribuição da interação de intertroca (*exchange*) entre os oito elétrons desemparelhados dos dois íons metálicos, de acordo com a Eq. 10.3.

$$J = 2K - 4S^2 \quad \text{Eq. 10.3}$$

com K o termo associado a interação de um elétron, ou intertroca, e S o termo de sobreposição orbitalar.

Para **21**, a 300 K o valor de $\chi_M T$ é igual a 4,9 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. O íon cobalto(II) também apresenta acoplamento spin-órbita, porém muito mais relevante para este íon que ferro(II) e altera significativamente a constante giromagnética. Desta forma não é possível avaliar **21** pela equação de *spin only*. Com a diminuição da temperatura o produto $\chi_M T$ decai constantemente, de modo suave, até atingir 0,17 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. Esta diminuição do valor de $\chi_M T$, juntamente com o máximo de suscetibilidade observado em 27 K (ver gráfico inserido na Figura 10.7), indica a predominância de um acoplamento antiferromagnético. Entretanto, juntamente com a anisotropia, deve-se avaliar a distorção tetragonal e pode ocorrer o fenômeno de *spin crossover*, em que ocorre a transição AS ($S = 3/2$) \leftrightarrow BS ($S = 1/2$) (AS = alto spin e BS = baixo spin) em função da temperatura. Portanto, para se determinar a natureza e a magnitude da interação entre os íons Co^{II} deve-se aplicar o hamiltoniano que leve estes fenômenos em consideração (Eq. 10.4).²⁹

$$\mathbf{H} = -J_{eff}(\mathbf{S}_{Co1} \cdot \mathbf{S}_{Co1^i}) + D_{eff}(\mathbf{S}_{z Co1} \cdot \mathbf{S}_{z Co1^i}) \quad \text{Eq. 10.4}$$

com J_{eff} sendo a constante de acoplamento efetiva, D_{eff} é a separação dos níveis de energia para o estado tripleto do cobalto(II) e \mathbf{S}_z a projeção do spin ao longo do eixo z .

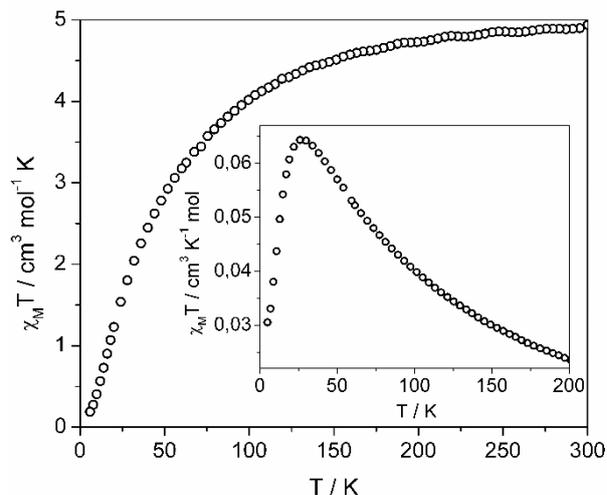


Figura 10.7 – Curva de $\chi_M T$ para **21** a 5000 Oe. Gráfico inserido é a curva de suscetibilidade molar em função da temperatura.

A curva de $\chi_M T$ para mistura de **22** e **22a**, Figura 10.8, exibe à temperatura ambiente um valor de $2,09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, coerente com dois átomos de níquel(II) ($S = 1$) por complexo, de acordo com a equação de *Spin-Only* ($g_{Ni^{II}} = 2,0-2,2$, calculado = $2,00-2,42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Ao diminuir a temperatura o valor de $\chi_M T$ também diminui até atingir valor igual a zero a $7,1 \text{ K}$. Em campo octaédrico os íons Ni^{II} são sempre paramagnéticos, portanto essa anulação da suscetibilidade está associada à uma interação antiferromagnética entre os centros metálicos. A curva da suscetibilidade está de acordo com esta proposta exibido um máximo a 48 K (ver gráfico inserido na Figura 10.8). Para verificar a natureza desta interação e determinar a sua magnitude os dados foram ajustados segundo a equação derivada do hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck (Eq. 10.5).^{5b}

$$\chi_M T = \frac{3N\beta^2 g^2}{k} \left(\frac{e^x + 5e^{3x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x}} \right) \quad \text{Eq. 10.5}$$

$$\text{onde } x = -\frac{J}{kT}$$

O melhor ajuste através da Eq. 10.5 revelou uma constante de acoplamento $J = -34,1 \text{ cm}^{-1}$, comprovando a ocorrência do acoplamento antiferromagnético ($g = 2,19$). Estes valores estão de acordo com outros sistemas dinucleares de níquel(II)-oxalato, de acordo com Tabela 10.3, cujo acoplamento provém da sobreposição orbitalar entre os orbitais magnéticos do tipo $d_{x^2-y^2}$ através do oxalato coordenado no plano basal do octaedro.³²⁻³⁹

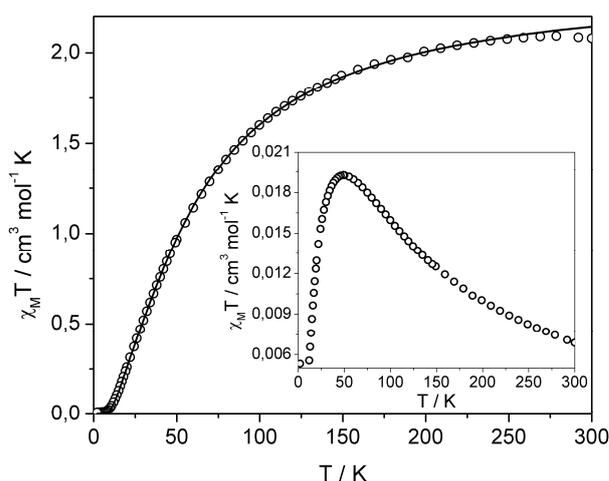


Figura 10.8 – Curva de $\chi_M T$ para **22** a 5000 Oe . (o) São os dados experimentais e (–) o ajuste realizado. O gráfico inserido representa a curva de suscetibilidade molar em função da temperatura.

Conclusões

Este trabalho revela a importância em se utilizar rotas alternativas para obtenção de novos sistemas, ou obtê-los em forma monocristalina quando há incompatibilidade entre os reagentes e soluções básicas/contendo sais de oxalato. Neste ponto foi empregado o sal neutro $(\text{AsPh}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, que assim como $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ libera íons oxalato, mantendo o pH do meio entre neutro e levemente ácido. Isto permitiu a síntese de cinco sistemas homobimetálicos, sendo quatro deles de forma geral $[\text{M}^{II}_2(\text{neo})_4(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{dmsO}$ [$\text{M} = \text{Fe}$ (**20**), Co (**21**), Ni (**22**) e Zn (**23**)], outro de fórmula $[\text{Ni}_2(\text{neo})_4(\text{C}_2\text{O}_4)]_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**22a**, obtido juntamente com **22**) e por fim $[\text{Co}^{II}_2(\text{neo})_4(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{dmsO}$ (**21a**). **21a** mostra que a formação de **22a** independe do sal do metal de transição para cristalizar, e possivelmente os compostos isoestruturais de **22a** com outros metais são solúveis ou foram desprezados na forma de pó quando os cristais foram separados.

Tabela 10.3 – Parâmetros magneto-estruturais para sistemas do tipo $[\{\text{Ni}^{II}\text{L}\}_2 - \mu - (\text{C}_2\text{O}_4) - \{\text{Ni}^{II}\text{L}\}]$.

Composto*	g	J / cm^{-1}	$d_{\text{Ni} \cdots \text{Ni}} / \text{Å}$	Referência
22 e 22a	2,19	-34,1	5,603	Este Trabalho
$[\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$	2,33	-39,0	5,188	32
$[\{\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{C}_2\text{O}_4)_2$	2,16	-28,8	5,413	33
$(\text{H}_3\text{dien})_2[\{\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	2,15	-22,8	5,380	34
$[\{\text{Ni}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Cl}_2$	2,10	-28,8	5,488	34
$[\{\text{Ni}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Br}_2$	2,18	-28,1	5,469	35
$[\{\text{Ni}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$	2,20	-27,2	5,487	36
$[\{\text{Ni}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,18	-28,7	5,458	37
$[\{\text{Ni}(\text{dien})(\text{N}_3)\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	2,25	-31,4	5,397	38
$[\{\text{Ni}(\text{dien})(\text{NCO})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	2,14	-28,5	5,491	38
$[\{\text{Ni}(\text{dien})(\text{NCS})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	2,08	-33,0		38
$[\{\text{Ni}(\text{dien})(\text{Au}(\text{CN})_2)\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	2,17	-30,7	5,397	35
$[\{\text{Ni}(\text{dien})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Au}(\text{CN})_4)]$	2,17	-33,8	5,419	35
$[\{\text{Ni}(\text{Me}_2\text{cyclam})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,30	-34,0	5,161	39

* cyclam = 1,4,7,1 l-tetraazaciclotetradecano; dien = dietilenotriamina, tren = tris-(2-aminoetil)amina; Me₂cyclam = 1.7-dimetil- 1.4.7.10-tetraazaciclododecano

A liberação de íons oxalato pelo ânion complexo $[\text{Nb}^{\text{VO}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ foi analisada por condutividade em solução, que revelou um aumento da condutividade molar, possivelmente pela formação de sais de oxalato e polioxoniobatos carregados. Esta sugestão é baseada nas análises de espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios X de pó, que revelaram a presença dos mesmos.

Por fim, o estudo magnético de **20**, **21**, **22** (com **22a**) revelou que todos apresentam acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos devido a sobreposição orbitalar fornecida através dos orbitais do oxalato que são bastante conjugados. Para **20**, foi notado que a anisotropia magnética é pouco relevante e que a constante de acoplamento é pequena ($-5,4 \text{ cm}^{-1}$), provavelmente devido à alta contribuição dos termos de intertroca. Já **21** apresenta anisotropia magnética relevante e não foi possível ajustar os dados a uma expressão, pois estas são complexas e exigem softwares específicos e/ou cálculos de teoria do funcional de densidade (DFT). **22** e **22a** também apresentam efeitos de anisotropia pouco relevantes, e a constante de acoplamento foi estimada em $-34,1 \text{ cm}^{-1}$, que é condizente com a sobreposição orbitalar dos orbitais magnéticos do tipo $d_{x^2-y^2}$ que estão no mesmo plano do íon oxalato e com outros sistemas homobinucleares de níquel(II) conectados por ponte oxalato.

Referências

- (a) Fernández, I.; Pedro, J. R.; Roselló, A. L.; Ruiz, R.; Castro, I.; Ottenwaelder, X.; Journaux, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1235 (b) Daintith, J. *The Facts On File Dictionary of Chemistry*, Facts on File, Nova Iorque, **2005**.
- (a) Juric, M.; Popovic, J.; Santic, A.; Molcanov, K.; Brnicevic, N.; Planinic, P. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 1832 (c) Juric, M.; Peric, B.; Brnicevic, N.; Planinic, P.; Pajic, D.; Zadro, K.; Giester G. *Polyhedron*, **2007**, *26*, 659 (c) Juric, M.; Planinic, P.; Brnicevic, N.; Matkovic-Calogovic, D. *J. Mol. Struct.*, **2008**, *888*, 266.
- Oliveira, W. X. C.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Krambrock, K.; Moliner, F. N.; Grancha, T.; Lloret, F.; Julve, M. *Oxotris(oxalato)niobate(V) as counterion in Co^{II} spin crossover systems*, submetido a *Polyhedron*, **2016**.
- Oliveira, W. X. C.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 11806.
- (a) Alvarez, S.; Julve, M.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4500 (b) Kahn, O. *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**. (c) Pilkington, M.; Decurtins, S. *Magnetism: Molecules to Materials II: Models and Experiments*, ed. Miller, J. S. e Drillon, M.; Wiley, Weinheim, **2003**.
- (a) Sadakiyo, M.; Okawa, H.; Shigematsu, A.; Ohba, M.; Yamada, T.; Kitagawa, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 5472 (b) Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Gomez-Garcia, C. J.; Marti-Gastaldo, C. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6197 (c) Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Marti-Gastaldo, C. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8108.
- Alberola, A.; Coronado, E.; Gimenez-Saiz, C.; Gomez-Garcia, C. J.; Romero, F. M.; Tarazon A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 389.
- (a) Kou, H.-Z.; Sato, O. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 9513 (b) Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Gimenez-Lopez, M. C.; Almeida, M.; Waerenborgh, J. C. *Polyhedron*, **2007**, *26*, 1838.
- (a) Decurtins, S.; Schmalle, H. W.; Schneuwly, P.; Oswald, H. R. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1888 (b) Decurtins, S.; Schmalle, H. W.; Schneuwly, P.; Ensling, J.; Gutlich, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9521 (c) Hernandez-Molina, M.; Lloret, F.; Ruiz-Perez, C.; Julve, M. *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4131 (d) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Agudo, J. M. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 113 (e) Pointillart, F.; Train, C.; Gruselle, M.; Villain, F.; Schmalle, H. W.; Talbot, D.; Gredin, P.; Decurtins, S.; Verdaguer, M. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 832 (f) Clemente-León, M.; Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Soriano-Portillo, A. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5653.
- (a) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C. J.; Ruiz-Pérez, C. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2290 (b) Vallejo, J.; Castro, I.; Déniz, M.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-García, R.; Cano J. *Polyhedron*, **2013**, *52*, 1246 (c) Martínez-Lillo, J.; Cañadillas-Delgado, L.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 9242 (d) Bentama A., Schott O., Ferrando-Soria J., Stiriba S. E., Pasán J., Ruiz-Pérez C., Julve M. *Inorg. Chim. Chim. Acta*, **2012**, *389*, 52 (e) Vallejo, J.; Castro, I.; Ferrando-Soria, J.; Déniz-Hernández, M. P.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-García, R.; Cano, J. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2073 (f) Martínez-Lillo, J.; Mastropietro, T. F.; De Munno, G.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 5731 (g) Martínez-Lillo, J.; Armentano, D.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Clemente-Juan, J. M.; Krzystek, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 3027 (h) Carranza, J.; Grove, H.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Kruger, P. E.; Eller, C.; Rillema D. P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4836 (i) Chiozzzone, R.; Gonzalez, R.; Kremer, C.; De Munno, G.; Armentano, D.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4242 (j) Castillo, O.; Luque, A.; Román, P.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5526 (k) Calatayud, M. L.; Castro, I.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve M. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *300*, 846 (l) Román, P.; Guzmán-Miralles, C.; Luque, A.; Beitia, J. I.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3741 (m) Julve, M.; Verdaguer, M.; Charlot, M. F.; Kahn, O. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *82*, 5.
- (a) Vilela, R. S.; Oliveira, T. L.; Martins, F. T.; Ellena, J. A.; Lloret, F.; Julve, M.; Cangussu, D. *C. R. Chim.*, **2012**, *15*, 856 (b) Armentano, D.; Mastropietro, T.F.; de Munno, G.; Rossi, P.; Lloret, F.; Julve, M.; Lloret, F. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 3772 (c) Castillo, O.; Luque, A.; Julve, M.; Lloret, F.; Román, P. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *315*, 9 (d) Verdaguer, M.; Julve, M.; Michalowicz, A.; Kahn, O. *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 2624. (e) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Martí-Gastaldo, C. *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 2143
- (a) Marinho, M. V.; Simões, T. R. G.; Ribeiro, M. A.; Pereira, C. L. M.; Machado, F. C.; Pinheiro, C. B.; Stumpf, H. O.; Lloret, F.; Julve M. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 8812 (b) Armentano, D.; De Munno, G.; Lloret, F.; Julve, M.; Curély, J.; Babb A. M.; Lu, J. Y. *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 161 (c) de Munno, G.; Julve, M.; Nicolò, F.; Lloret, F.;

- Faus, J.; Ruiz, R.; Sinn, E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 613.
13. G. Mathern, R. Weiss, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1971**, 27, 1610.
14. Galešić, N.; Brničević, N.; Matković, B.; Herceg, M.; Zelenko, B.; Šljukić, M.; Prelesnik, B.; Herak, R. *J. Less Common Met.*, **1977**, 51, 259.
15. Galesic, N.; Popovic, S.; Sljukic, M. *Croat. Chem. Acta*, **1973**, 45, 437.
16. Sestan, M.; Peric, B.; Giester, G.; Planinic, P.; Brnicevic, N. *Struct. Chem.*, **2005**, 16, 409.
17. Kojic-Prodic, B.; Liminga, R.; Scavnicar, S. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1973**, 29, 864.
18. Xcalibur CCD system, CrysAlisPro Software system, version 1.171.35.15 (Agilent Technologies UK Ltd, Oxford 2011).
19. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.*, **2008**, A64, 112.
20. Palatinusz, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Cryst.*, **2007**, 40, 786.
21. Johnson, C. K. ORTEP, Crystallographic Computing, edited by F. R. Ahmed, pp 217-219, Copenhagen, Denmark.
22. Spek, A. L. *Acta Cryst.*, **2009**, D65, 148-155.
23. Bain, G. A.; Berry, John; F. *J. Chem. Educ.*, **2008**, 85, 532-536.
24. Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.*, **2006**, 39, 453-457.
25. Juric, M.; Popovic, J.; Santic, A.; Molcanov, K.; Brnicevic, N.; Planinic, P. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 1832
26. (a) Juric, M.; Peric, B.; Brnicevic, N.; Planinic, P.; Pajic, D.; Zadro, K.; Giester G. *Polyhedron*, **2007**, 26, 659
(b) Juric, M.; Planinic, P.; Brnicevic, N.; Matkovic-Calogovic, D. *J. Mol. Struct.*, **2008**, 888, 266.
27. Currie, M.; Speakman, J. C.; Curry, N. A. *J. Chem. Soc. A*, 1967, 1862-1869.
28. (a) Chagas, P.; Oliveira, H. S.; Mambrini, R.; le Hyaric, M.; de Almeida, M. V.; Oliveira, L. C. A. *Appl. Catal., A*, **2013**, 454, 88 (b) Oliveira, L. C. A.; Oliveira, H. S.; Mayrink, G.; Mansur, H. S.; Mansur, A. A. P.; Moreira, R. L. *Appl. Catal., B*, **2014**, 152-153, 403 (c) Murayama, T.; Chen, J.; Hirata, J.; Matsumoto, K.; Ueda, W. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 4250.
29. de Munno, G.; Julve, M.; Real, J. A.; Lloret, F.; Scopelliti, R. *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 250, 81.
30. de Munno, G.; Poerio, T.; Viau, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Journaux, Y.; Rivière, E. *Chem. Commun.*, **1996**, 2587.
31. Sakiyama, H. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2097.
32. Battaglia, L. P.; Bianchi, A.; Corradi, A. B.; Garcia-Espafia, E.; Micheloni, M.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4174
33. Castro, I.; Calatayud, M. L.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 811
34. Román, P.; Guzmán-Miralles, C.; Luque, A.; Beitia, J. I.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3741
35. Guzmán-Miralles, C.; Castillo, O.; Luque, A.; Beitia, J. I.; Román, P. *Acta Crystallogr.* **2001**, E57, m407
36. Vitoria, P.; Muga, I.; Guzmán-Miralles, J. M.; Luque, A.; Román, P.; Lezama, L.; Zúniga, F. J.; Beitia, J. I. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 960.
37. Muga, I.; Vitoria, P.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Luque, A.; Guzmán-Miralles, C.; Román, P. *Acta Crystallogr.* **2002**, C58, m81
38. Muga, I.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Vitoria, P.; Luque, A.; Insausti, M.; Román, P.; Lloret, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 12, 2541.
39. Bencini, A.; Bianchi, A.; Garcia-España, E.; Jeannin, Y.; Julve, M.; Marcelino, V.; Philoche-Levisalle, M. *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 96

Conclusão Geral e Perspectivas

Conclusão

Este trabalho revelou a importância da engenharia de cristais quando se trata de materiais moleculares. Um total de vinte e quatro compostos de coordenação contendo metais de transição e dois ligantes oxâmicos inéditos foram sintetizados. Estes compostos de coordenação foram analisados principalmente por técnicas de difração de raios X por monocristal e submetidos a experimentos de magnetização dependente da temperatura. Análises complementares foram realizadas para certificar-se que as estruturas cristalinas obtidas para um monocristal eram semelhantes ao material como um todo (*bulk*). Dentre as outras técnicas pode-se citar os experimentos de difração de raios X de policristais, experimentos de absorção na região do infravermelho, análise térmica (curvas TG e DTA), análise elementar (experimentos de CHN e absorção atômica para dosagem dos metais) e experimentos de ressonância magnética nuclear (^1H , ^{13}C e DEPT-135, para os compostos orgânicos e os complexos diamagnéticos de Pd^{II}).

O objetivo principal do trabalho foi a análise da dependência e da interdependência de fatores tais como o tipo de solvente, natureza dos íons metálicos (Fe^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Pd^{II} e Nb^{V}), coordenação de ligantes oxâmicos e oxalatos ao íon metálico, temperatura de cristalização, métodos de cristalização na obtenção de estruturas supramoleculares. Portanto, experimentos de difração de raios X por monocristal foram usados como técnica analítica. Para a maioria dos compostos apresentados, a primeira análise foi justamente a determinação estrutural. Esta rota de análise só foi possível, pois havia necessidade de obter os materiais na forma por monocristais, etapa crítica na elucidação estrutural por esta técnica. Deve-se ressaltar que em alguns casos não foi possível uma completa elucidação estrutural através dos experimentos de difração de raios X por monocristal, sendo, nestes casos, imprescindível a utilização de outras técnicas. Em especial a análise térmica (curvas TG e DTA) foi de extrema importância, principalmente quando a técnica *SQUEEZE* foi aplicada para eliminar a interferência das moléculas de solvente desordenadas presentes na estrutura cristalina. Também deve-se destacar que o conhecimento dos fundamentos dos processos de cristalização foi muito importante, uma vez que a obtenção de materiais na forma por monocristais é a etapa limitante do trabalho tanto na engenharia de cristais quanto na análise magnética.

Sobre a primeira parte do trabalho, foi possível notar a influência direta e relevante das condições de cristalização na manipulação da estrutura cristalina, que se traduziu em diferentes propriedades magnéticas. No Capítulo 3 foi revelada a importância do solvente e da coordenação prévia do ligante ppba^{4-} ao íon Pd^{II} , produzindo compostos de diferentes dimensionalidades de rede cujo acoplamento magnético entre os íons Cu^{II} , provenientes do bloco construtor $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$, variam entre $+0,70$ a $-0,90 \text{ cm}^{-1}$. Acoplamento ferromagnético foi observado para a estrutura do polímero de

coordenação $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2(\text{H}_2\text{ppba})]_n \cdot 1,33n\text{dmf} \cdot 0,66n\text{dmsO}$ (**2**) devido a interações entre íons de cobre(II) através de pontes do tipo Cu_2O_2 . Já o acoplamento antiferromagnético foi observado para estruturas $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2-\mu-(\text{H}_2\text{ppba})] \cdot \text{dmsO}$ (**4**) e $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2-\mu-(\text{H}_2\text{ppba})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**) constituídas de unidades isoladas.

No Capítulo 4, apesar da temperatura de cristalização da unidade $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]$ influir diretamente na dimensionalidade de rede do sistema (resfriamento rápido origina complexo trinuclear discreto $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}] \cdot 1,75\text{dmsO} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (**6**) e resfriamento lento leva a polimerização da unidade trinuclear formando um sistema estendido unidimensional $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2\{\text{Pd}(\text{opba})\}]_n \cdot n\text{dmsO}$ (**7**) na forma de zigzag), não foi observada diferença significativa nas propriedades magnéticas. Os átomos de cobre(II) nestes sistemas trinucleares se comportam como íons isolados magneticamente. O capítulo 5 apresenta a síntese de dois novos ligantes oxâmicos 4-(1-H-pirazol-4-il)fenileno-*N*-oxamato de etila (EtH_2Pyox) e 4-(isoxazol-4-il)fenileno-*N*-oxamato de etila (EtHIsOox). Dentre os compostos obtidos de forma monocristalina a partir destes ligantes foi notado que há uma dependência muito grande dos substituintes do tipo pirazol com o pH do meio, enquanto o substituinte isoxazol não é afetado em pH neutro ou ácido. Estas características influenciam na possibilidade de (auto)reconhecimento molecular deles.

No Capítulo 6 os ligantes EtH_2Pyox e EtHIsOox foram submetidos às reações envolvendo o bloco construtor $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$. Com o ligante H_2Pyox , três isômeros de coordenação foram obtidos e puderam ser sintetizados de forma monocristalina, dependendo do solvente utilizado: $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{Pyox})]_n \cdot n\text{dmsO} \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (**8**), $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{Pyox})]_n \cdot 2n\text{CH}_3\text{OH}$ (**9**) e $[\{\text{Cu}(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{Pyox})\}(\text{H}_2\text{Pyox})]_n \cdot 1/2n\text{eg} \cdot 7/2n\text{H}_2\text{O}$ (**10**). Nestes há coordenação do ligante pirazol e do grupo carboxilato da ponte oxamato ao íon cobre(II). Já com o ligante EtHIsOox , apenas a coordenação à ponte oxamato de modo bisbidentada foi observada no $[\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2(\text{IsOox})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,33\text{eg}$ (**11**), provavelmente devido à ineficiência do grupo isoxazol como base de Lewis. Apesar das estruturas cristalinas serem muito diferentes em todas as geometrias de coordenação observadas é possível verificar que não há sobreposição orbitalar eficiente entre os orbitais magnéticos dos íons cobre(II) e os ligantes, levando os compostos apresentarem estes íons magneticamente isolados.

Na segunda parte do trabalho foi estudada a influência do bloco construtor $[\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ na tentativa de se obter sistemas heterometálicos contendo nióbio(V). Tal sistema foi observado – e relatado no Capítulo 7 – ao se reagir o complexo de nióbio (na forma de sal amoniacal) com perclorato de cromo(III) na presença de uma esponja de prótons, no caso da neocuproína formando $[\{\text{Cr}(\text{dmsO})_4\}_2-\mu-\{\text{NbO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2] \cdot 2\text{dmsO}$ (**13**) e $(\text{NH}_4)(\text{Hneo})_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**14**). Esperava-se observar coordenação aos grupos oxalato, que também podem atuar na forma bisbidentada, entretanto

o resultado foi a conversão ao íon inédito *cis*-[Nb^V(O)₂(C₂O₄)₂]³⁻, com os íons Cr^{III} coordenados aos grupo oxo gerando uma molécula no formato de um quadrado. A análise magnética e os cálculos teóricos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) revelaram que o átomo de Nb^V, apesar de ser diamagnético, pode transmitir o momento magnético entre os íons de cromo(III), efeito até então não relatado para estes íons. Também foi observado que o íon [Nb^VO(C₂O₄)₃]³⁻ é um ânion que permite a ocorrência do processo de *spin crossover*, quando cristalizado com o cátion complexo [Co^{II}(terpy)₂]²⁺ formando o complexo [Co(terpy)₂]₃[NbO(C₂O₄)₃]₂·3CH₃OH·3H₂O (**16**) mostrado no Capítulo 8. Este ânion complexo também pode liberar íons oxalato, que permite a formação de blocos construtores, como apresentado no Capítulo 9. Foram obtidos dois complexos de cobre(II) com ligantes mistos (neocuproína, oxalato e solvente coordenante – água ou metanol), sendo um mononuclear, [Cu(neo)(C₂O₄)(H₂O)] (**17**), e outro homobimetálico [Cu₂(neo)₂(C₂O₄)(CH₃OH)₂](C₂O₄)₂ (**18**). O composto homobimetálico (**18**) teve sua nuclearidade aumentada pela troca do metanol coordenado por um complexo de ferro(III) contendo ligantes cianeto, gerando um sistema tetranuclear do tipo Fe^{III}₂Cu^{II}₂, de fórmula química [Fe(tpb)(CN)₃]₂{Cu₂(neo)₂(C₂O₄)}₂·xCH₃OH (2,0 ≤ x ≤ 2,4) (**19**). Em (**18**) foi observado um acoplamento antiferromagnético muito intenso entre os centros metálicos. Em (**19**) o acoplamento Fe^{III}-Cu^{II} (S=1) é ferromagnético (↑↑), entretanto, estas unidades interagem de modo antiferromagnético através do ligante oxalato (↑↑··↓↓). No capítulo 10 foi mostrada a síntese de sistemas homobimetálicos com ponte oxalato utilizando o íon [Nb^VO(C₂O₄)₃]³⁻ com íons que são incompatíveis com meio básico, como ferro(II), juntamente com complexos semelhantes dos íons paramagnéticos cobalto(II) e níquel(II) de fórmula geral [M₂(neo)₄(ox)]_xA₂, com A um ânion perclorato para **20**, **21** e **22** (x = 1 com M = Fe^{II}, Co^{II} e Ni^{II}, respectivamente) ou anion complexo [Nb^VO(C₂O₄)₃]³⁻ para **22a** (x = 3 e M = Ni^{II}).

Tanto no Capítulo 9 quanto no Capítulo 10 foram estudadas as propriedades magnéticas dos sistemas polinucleares, e também foram determinadas as constantes de acoplamento (*J*) entre os centros metálicos, que variam muito entre os sistemas homometálicos. Todos os compostos apresentaram acoplamento predominantemente antiferromagnético, de forma crescente (em módulo) com aumento do número atômico J_{Fe} (**20**) < J_{Ni} (**22** e **22a**) < J_{Cu} (**18**). É importante ressaltar q que o íon [Nb^VO(C₂O₄)₃]³⁻ não se mostrou eficiente atuando como um ligante (coordenando outro íon metálico aos seus grupos oxalato). Entretanto, os resultados aqui apresentados adicionam informação relevante para a química de coordenação dos complexos de nióbio(V) contendo oxalato, que é pouco relatada na literatura.

Resumidamente, este trabalho acrescenta à literatura informações importantes sobre a manipulação da estrutura de ligantes oxâmicos e também sobre a química do bloco construtor

$[\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, e como elas podem se traduzir em diferentes arranjos estruturais e propriedades magnéticas.

Perspectivas

Uma sequência natural deste trabalho seria o uso dos ligantes EtH_2Pyox e EtHIsoox para síntese de complexos da forma $[\text{Cu}(\text{HPyox})_2]^{2-}$ e $[\text{Cu}(\text{Isoox})_2]^{2-}$, com $\text{HPyox}^{2-} = 1\text{-H-pirazol-4-il-fenileno-}N\text{-oxamato}$. Em seguida, usá-los como blocos construtores para preparar sistemas heterometálicos do tipo $(\text{Co/Mn})[\text{Cu}(\text{HPyox})_2]$ e $(\text{Co/Mn})[\text{Cu}(\text{Isoox})_2]$, e verificar a influência na estrutura cristalina do grupo pirazol, capaz de realizar ligação de hidrogênio, no sistema contendo HPyox^{2-} em relação ao grupo isoxazol do ligante Isoox^{2-} , que não possui hidrogênio capaz de realizar este tipo de interação. Também é de interesse verificar como estas características estruturas se traduzem em propriedades magnéticas.

Neste trabalho, dois dos complexos sintetizados foram submetidos a experimentos para determinar a dependência do produto χ_{MT} com a temperatura, porém a magnitude do acoplamento magnético não pode ser estimada. O primeiro deles, $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpb})(\text{CN})_3\}_2\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{neo})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\}] \cdot x\text{CH}_3\text{OH}$ ($2,0 \leq x \leq 2,2$) (**19**), necessita de um modelo mais elaborado para determinar os três diferentes acoplamentos (Fe-Cu, Cu-Cu e Fe-Fe) num sistema do tipo $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Cu}^{\text{II}}-(\text{C}_2\text{O}_4)-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III}}$, já que nenhuma expressão analítica conhecida descreveu bem as propriedades magnéticas para este composto. Para tal, é necessária a realização de cálculos numéricos específicos para determinar as constantes de acoplamento. O segundo é o complexo $[\text{Co}_2(\text{neo})_4(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{dmsO}$ (**21**), em que os átomos de cobalto revelaram possuir anisotropia magnética muito relevante. Alguns modelos foram testados usando o softwares *MagSaki*¹, programado para sistemas mononucleares e dinucleares de cobalto(II). Entretanto, nenhum deles ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais. Portanto, uma investigação mais aprofundada se faz necessária para determinar quais outros fatores devem ser levados em conta além da anisotropia para determinar a constante de acoplamento entre os íons Co^{II} neste sistema.

Finalmente, durante o desenvolvimento deste trabalho outras linhas de pesquisa envolvendo ligantes com capacidade de reconhecimento molecular através de ligação de hidrogênio foram propostos, porém devido às dificuldades de síntese (processos de redução de grupos nitro para amino, por exemplo, uso de colunas cromatográficas, e necessidade de obtenção de ligantes em grande quantidade) poucos resultados foram obtidos. Assim sendo, seria interessante desenvolver trabalhos

¹ Sakiyama, H. *J. Chem. Software*, **2001**, 7, 171-178; disponível para download em <http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/~sakiyama/mstop.html>

explorando ligantes oxâmicos contendo grupos benzimidazol (Figura C1.1) e verificar como eles se comportam quando comparados comparando com o ligante pirazol. Este tipo de ligante tem a vantagem de ser um quelato mais eficiente, que dificultaria a coordenação do grupo benzimidazol, deixando-o livre para ser (auto)reconhecido por ligações de hidrogênio.

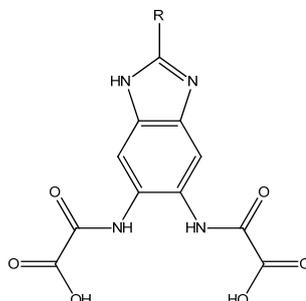


Figura C1.1 – Estrutura de um ligante oxâmico contendo o grupo benzimidazol. R é um grupo orgânico, como H, CH₃ e CF₃.

Anexo 1

1.1 – Material Suplementar

Et₂H₂ppba. Em 85,0 mL de tetraidrofurano anidro foram dissolvidos 1,417 g (0,013 mol) de 1,4-fenilenodiamina, previamente purificada², e então foram adicionados 2,44 mL (0,026 mol) de cloreto de etiloxalila, gota a gota, sob vigorosa agitação. A mistura final foi deixada sob refluxo por 30 minutos. Decorrido o tempo de reação, o solvente foi totalmente removido em evaporador rotativo e então adicionou-se água para a lavagem do produto. O produto foi filtrado, lavado com mais água destilada, e seco em estufa a 80 °C por 12 horas. Esse produto foi recristalizado pelo resfriamento lento de uma solução concentrada do mesmo em acetona a quente. Os cristais são filtrados, lavados com acetona gelada e deixados para secar ao ar por 24 horas.³ Rendimento: 56% (2,250 g, 7,28 mmol). Faixa de fusão: 210-212 °C. RMN ¹H (dmsO-d₆, 200 MHz): 10,80 (s, 2H, N-H), 7,73 (s, 4H, C-H_{anel}), 3,45 (q, 4H, CH₂), 1,30 (t, 6H, CH₃) ppm. RMN ¹³C (dmsO-d₆, 200 MHz): 161,01 (C_{ácido}), 155,67 (C_{amida}), 134,35 (C_{anel}), 121,16 (C_{anel}), 62,74 (CH₂), 14,17 (CH₃) ppm. IV (KBr): 3252_F (ν N-H), 1736_m (ν C=O), 1689_F (ν C=O), 1561_m (ν C=C), 1273_F (ν C-N), 851_f e 745_f (δ C-H) cm⁻¹

[Cu(bpca)(H₂O)₂]NO₃·2H₂O.⁴ A uma suspensão contendo 312 mg (1,0 mmol) de 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazol em 20,0 mL de água foram adicionados 515 mg (2,0 mmol) de Cu(NO₃)₂·2,5H₂O. A solução então foi colocada a 70 °C por trinta minutos e passou de verde escuro para azul escuro. A solução foi resfriada até 40 °C e deixada para cristalizar. Os cristais formados têm coloração azul escuro, em forma de bastões ou agulhas. A cristalização foi interrompida quando cristais cúbicos azuis claro, um subproduto, começaram a se formar (aproximadamente 3 dias). O produto foi filtrado, lavado com acetona e seco ao ar por 18 horas. Massa molar: 423,82 g mol⁻¹ (C₁₂H₁₆N₄O₉Cu). Rendimento: 85% (360,25 mg, 0,85 mmol). IV (KBr): 3460 (ν O-H), 1710 (ν C=O), 1390 (ν O-N=O_{nitrato}), 490 (ν Cu-O) cm⁻¹.

² A amina é purificada por destilação a pressão reduzida, em presença de dedo frio, e banho de óleo a 120 °C. Rendimento médio: 75%.

³ Pardo, E.; Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Muñoz, M. C.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Journaux, Y.; Carrasco, R.; Blay, G.; Fernández, I.; Ruiz-García, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10770-10771

⁴ Castro, I.; Faus, J.; Julve, M.; Amigo, J. M.; Sletten, J.; Debaerdemaeker, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, *3*, 891-897.

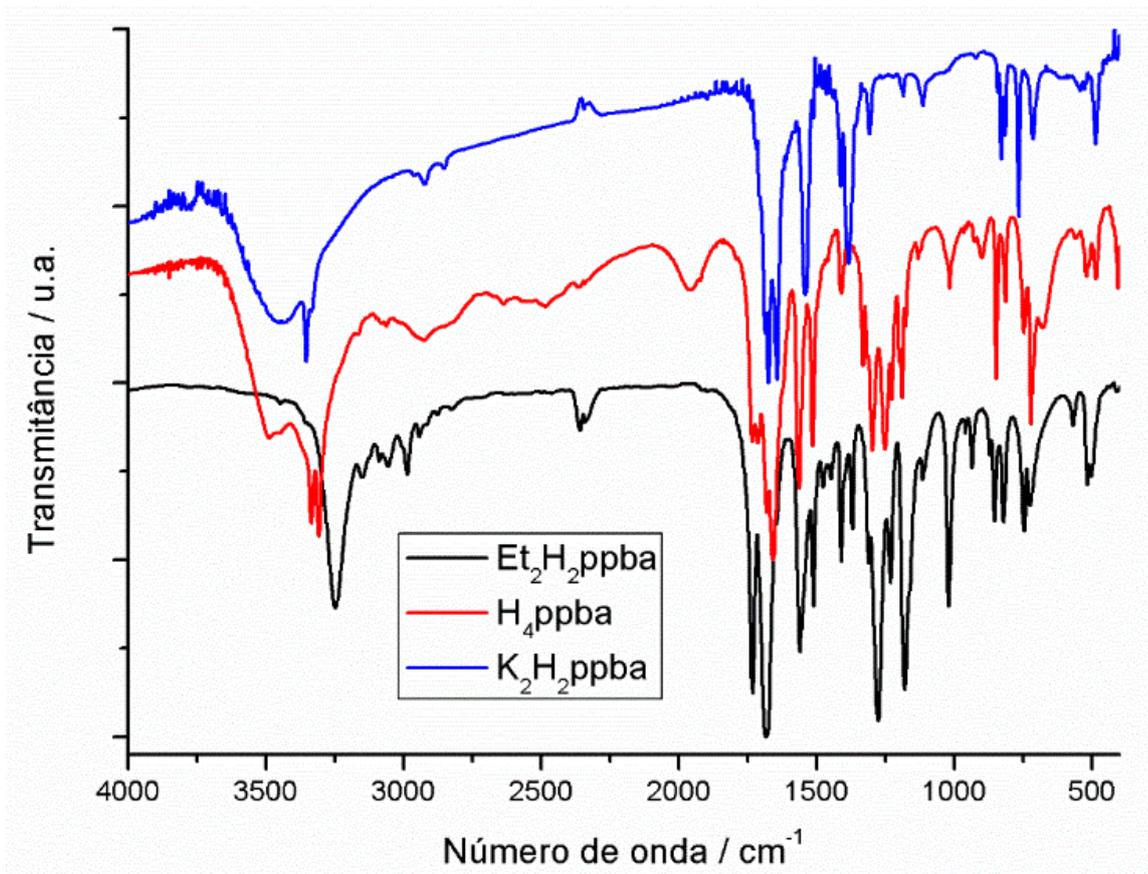


Figura A1.1 - Espectros na região do infravermelho para $\text{Et}_2\text{H}_2\text{ppba}$, H_4ppba e $\text{K}_2\text{H}_2\text{ppba}$.

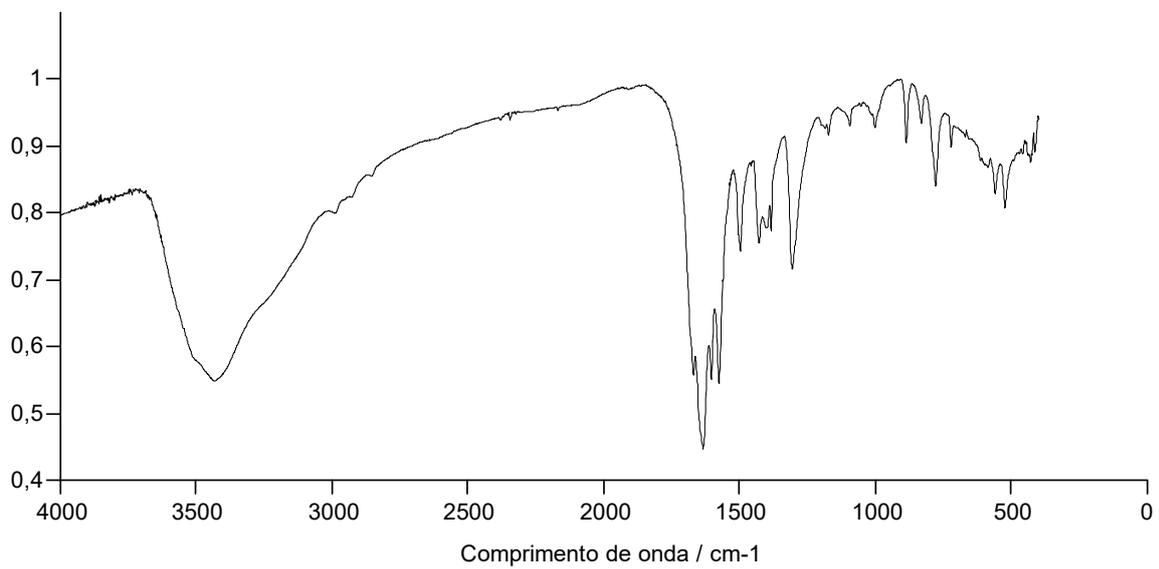


Figura A1.2 – Espectro na região do infravermelho para 1.

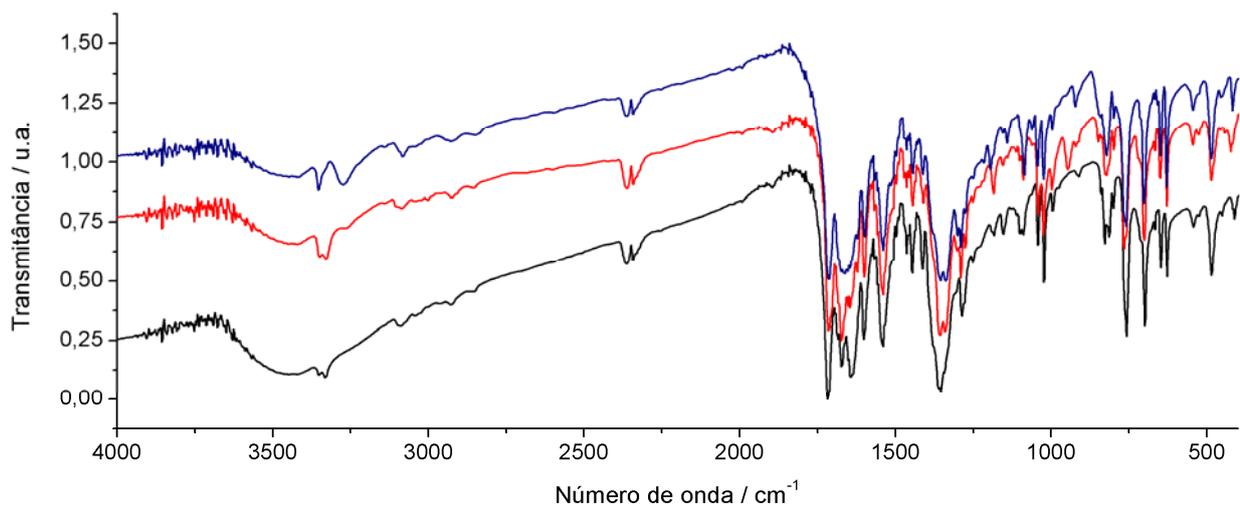
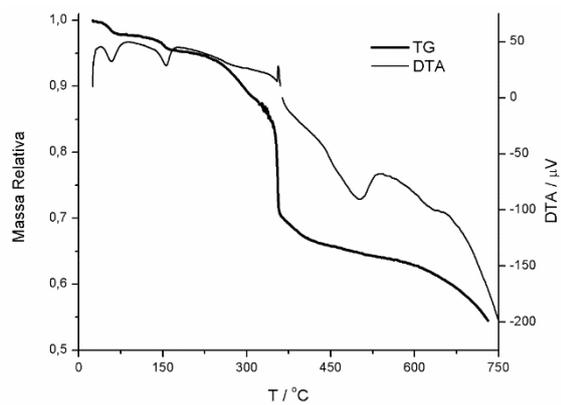
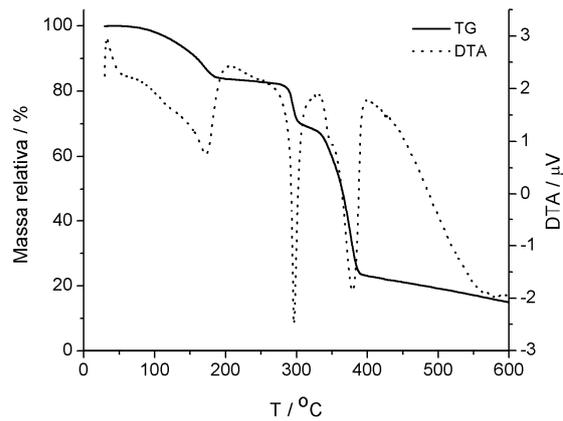


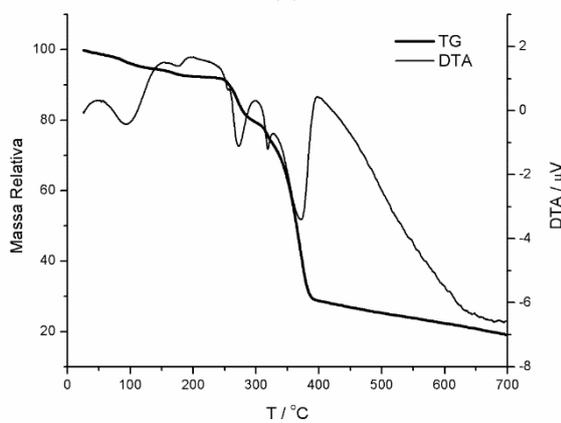
Figura A1.3 – Espectro na região do infravermelho para **2** (em preto), **4** (em vermelho) e **5** (em azul).



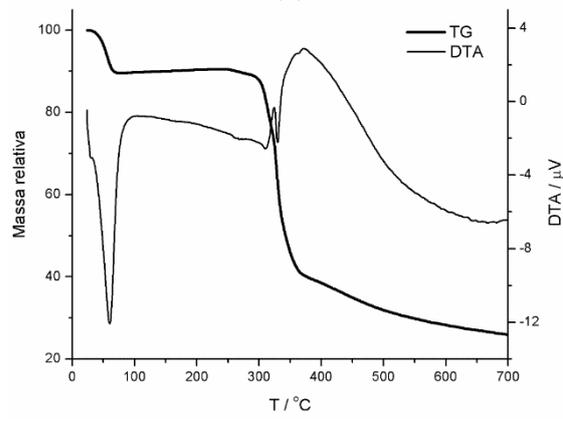
(a)



(b)

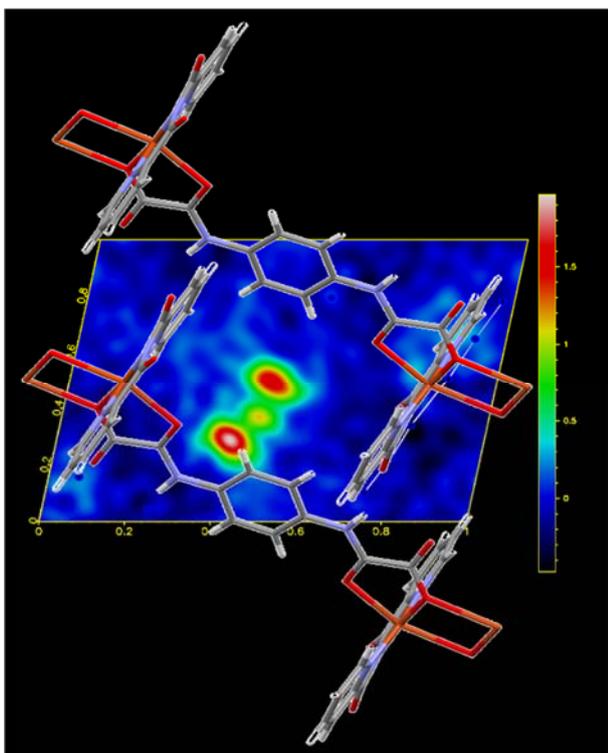


(c)

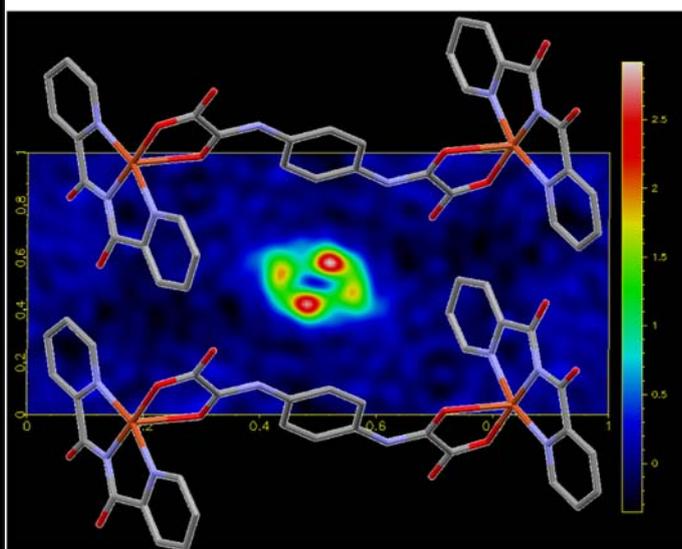


(d)

Figura A1.4 - Análise térmica para o composto 1 (a), 2 (b), 4(c) e 5 (d).



(a)



(b)

Figura A1.5 – Mapa de densidade eletrônica para **2** (a) e **4** (b), ao longo do eixo cristalográfico *b*, evidenciando a densidade eletrônica suprimida pela técnica *SQUEEZE*. A estrutura do complexo foi sobreposta para melhor compreensão do mapa.

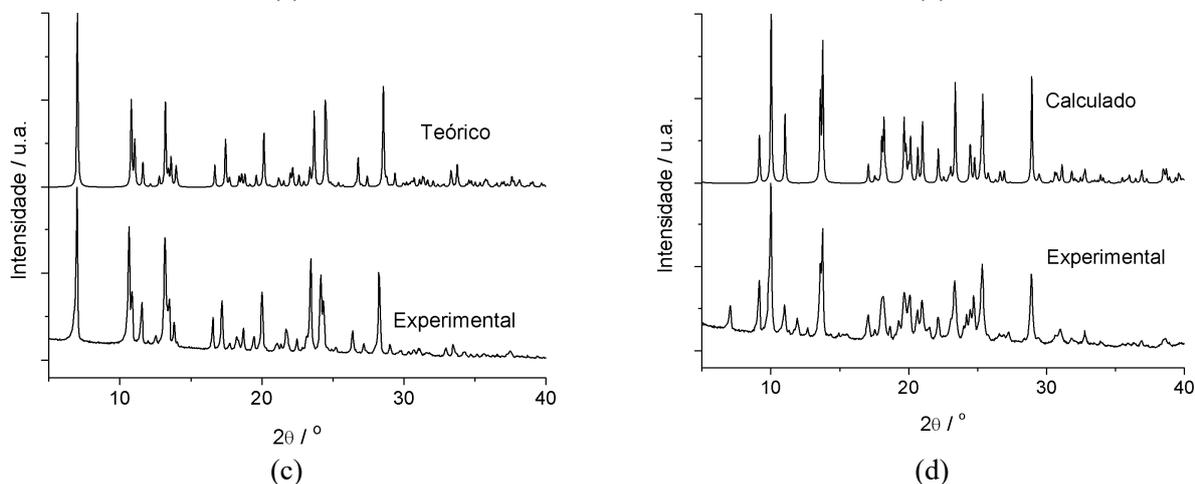
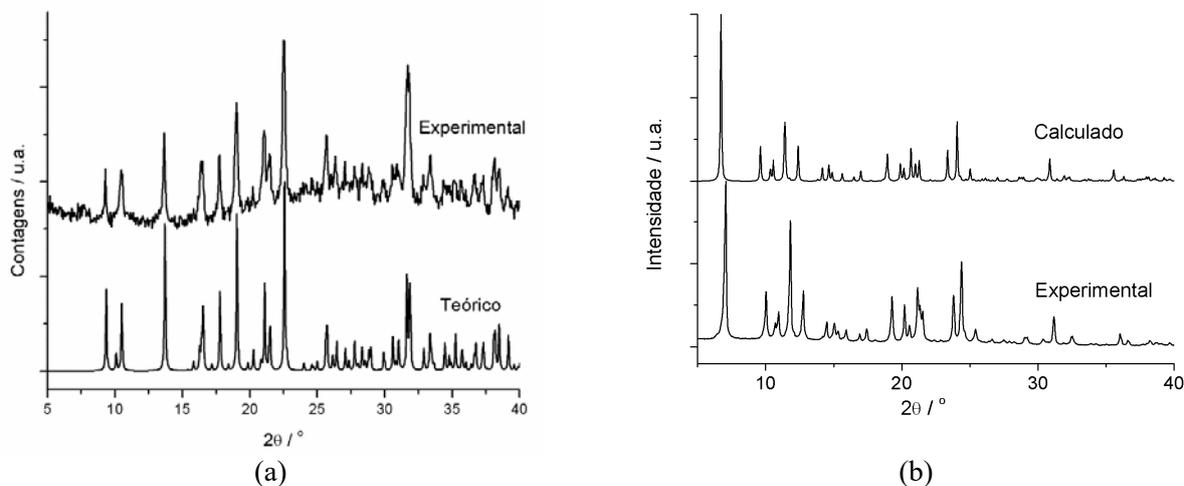
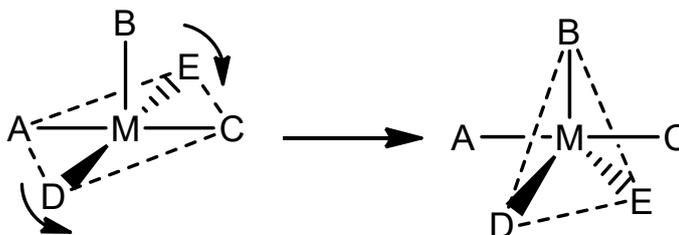


Figura A1.6 - Comparação entre o padrão de difração de raios X calculado e experimental para **1** (a), **2** (b), **4**(c) e **5** (d).

1.2 – O parâmetro de índice de trigonalidade

Para os complexos com número de coordenação cinco existem as geometrias quadrática plana e bipirâmide trigonal. Elas podem ser entendidas como geometrias provenientes de distorções do ângulo entre o metal e seus ligantes. A geometria bipirâmide trigonal pode ser obtida pela torção de dois ligantes opostos no plano basal da pirâmide de base quadrada aumentando o ângulo entre eles e o ligante na posição apical. Os átomos da base da pirâmide de base quadrada que não sofreram torção se tornam então as posições apicais da bipirâmide trigonal. Como ilustrado no Esquema A1.1.



Esquema A1.1 – Transformação de uma geometria pirâmide de base quadrada em bipirâmide trigonal através da torção de duas ligações metal ligante (átomos D e E).

Em uma pirâmide de base quadrada os ângulos entre os ligantes em posição trans no plano basal são ambos igual a 180° . Em geometria bipirâmide trigonal o ângulo entre os ligantes do plano basal é de 120° , enquanto os dois ligantes na

posição apical é de 180° . Portanto analisando a diferença entre estes ângulos é possível estimar de qual tipo de pirâmide a geometria apresenta, que é o parâmetro de trigonalidade (Equação A1.1)

$$\tau = \frac{\alpha - \beta}{60} \quad \text{Equação A1.1}$$

onde α é o ângulo A–M–C e β é o ângulo D–M–E, de acordo com o Esquema A1.1. Em geometria pirâmide de base quadrada $\tau = 0$, enquanto em bipirâmide trigonal $\tau = 1$.

Anexo 2

Et₂H₂opba. Em 85 mL de tetraidrofurano 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 de reação, 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. Rendimento: 80% (3,20 g, 10,4 mmol) Faixa de fusão: 107,5-108,5 °C. IV (KBr): 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) cm⁻¹. RMN ¹H (dms_o-d₆, 200 MHz): 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) ppm. RMN ¹³C (dms_o-d₆, 200 MHz): 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) ppm.

K₂[Pd(opba)]·2H₂O (6). Uma suspensão contendo 0,308 g (1,0 mmol) do pró-ligante Et₂H₂opba ((N, N'-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. 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. IV (KBr): 1659 (ν C=O amida), 1629 (ν C=O ácido), 741 (δ C–H_{anel} orto substituído), 540 (ν Pd–O), 425 (ν Pd–N) cm⁻¹. RMN de ¹H (D₂O, 200 MHz): 7,96 (duplo duplete, 1H, C–H_{anel}), 6,87 (duplo duplete, 1H, C–H_{anel}) ppm.

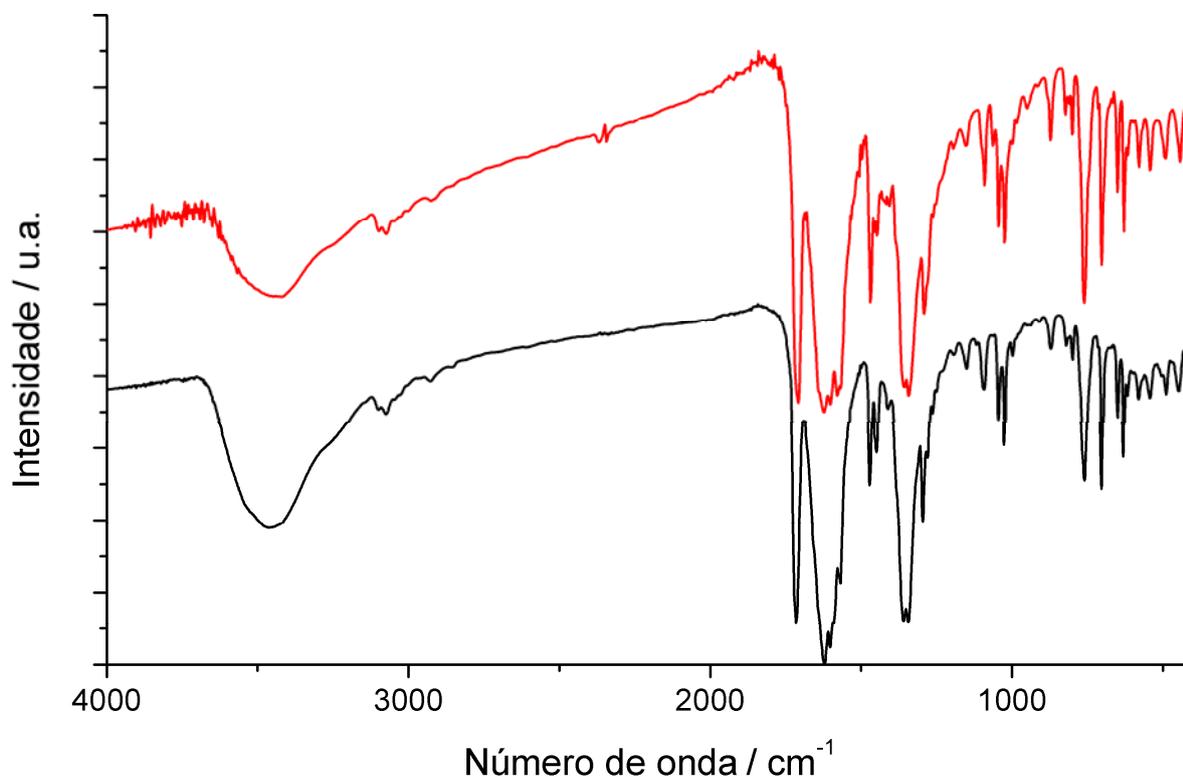


Figura A2.1 – Espectros na região do infravermelho para 6 (–) e 7 (–).

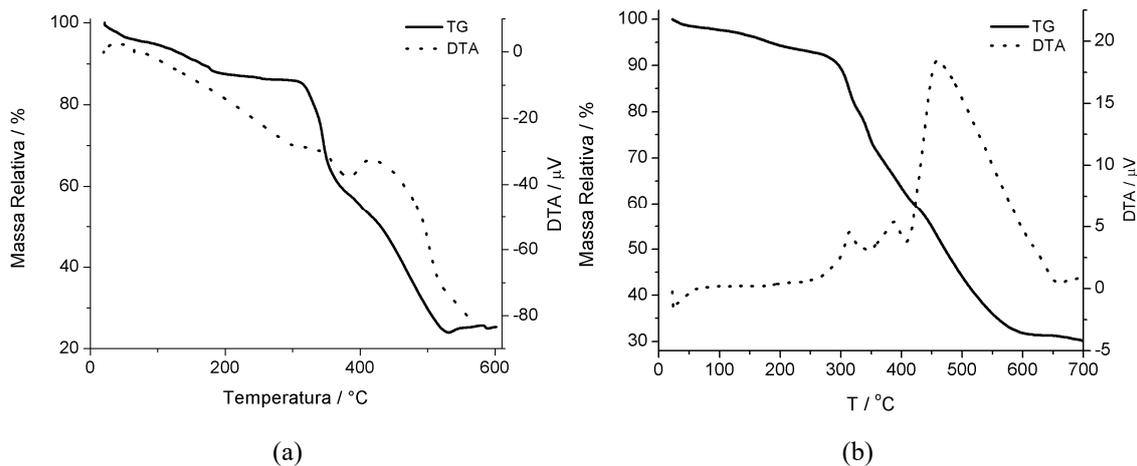


Figura A2.2 - Curvas TG e DTA para os compostos **6** (a) e **7** (b), sob atmosfera dinâmica de nitrogênio.

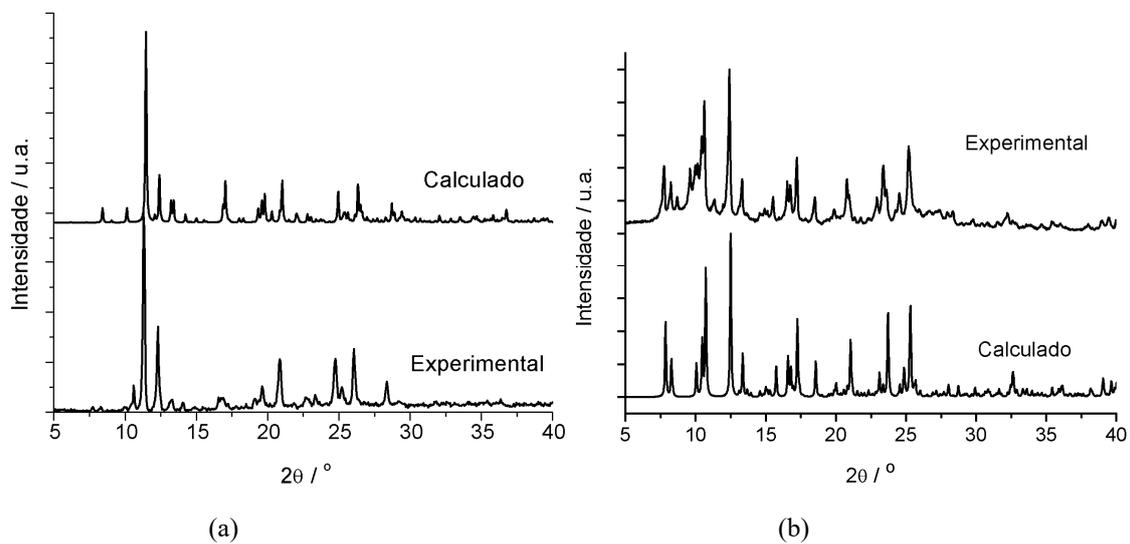


Figura A2.3 - Comparação entre o padrão de difração esperado e experimental para os compostos **6** (a) e **7** (b).

Anexo 3

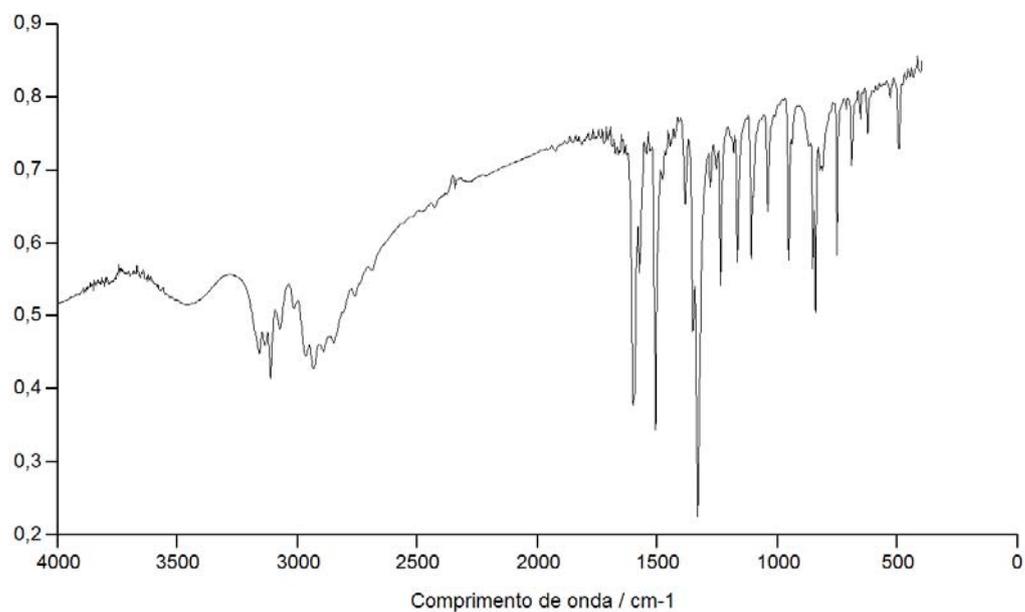


Figura A3.1 – Espectro na região do infravermelho de 2-(4-nitrofenil)-1,3-propanodial

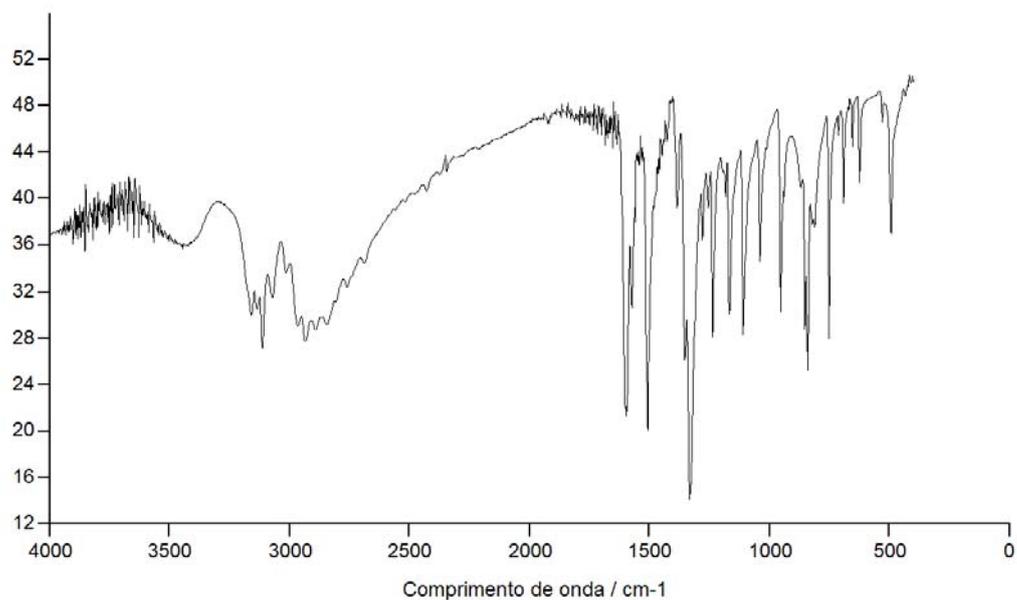


Figura A3.2 – Espectro na região do infravermelho de 4-(1H-pirazol-4-il)-nitrobenzeno.

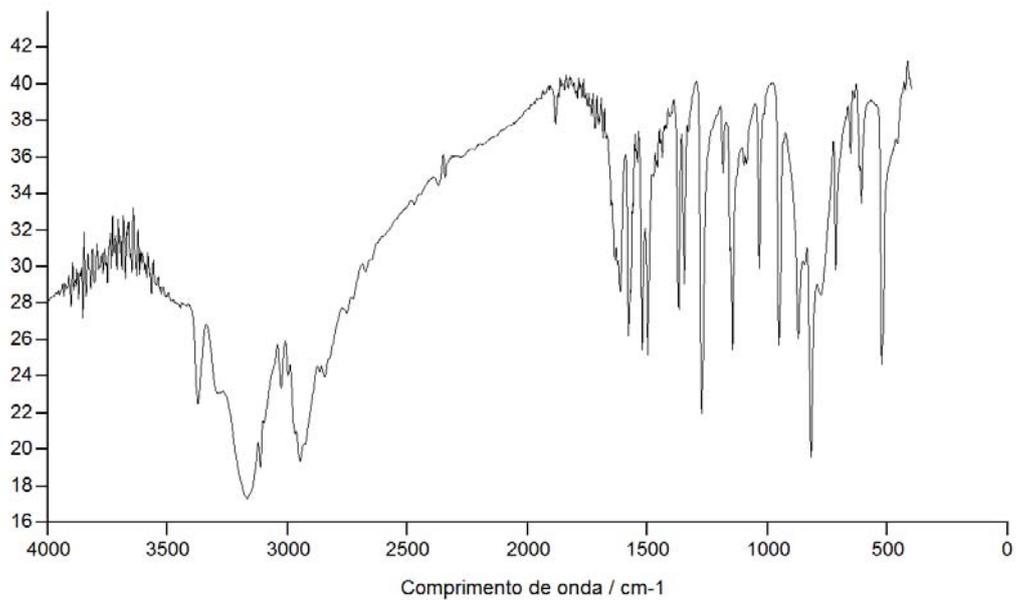


Figura A3.3 – Espectro na região do infravermelho de 4-(1H-pirazol-4-il)-anilina.

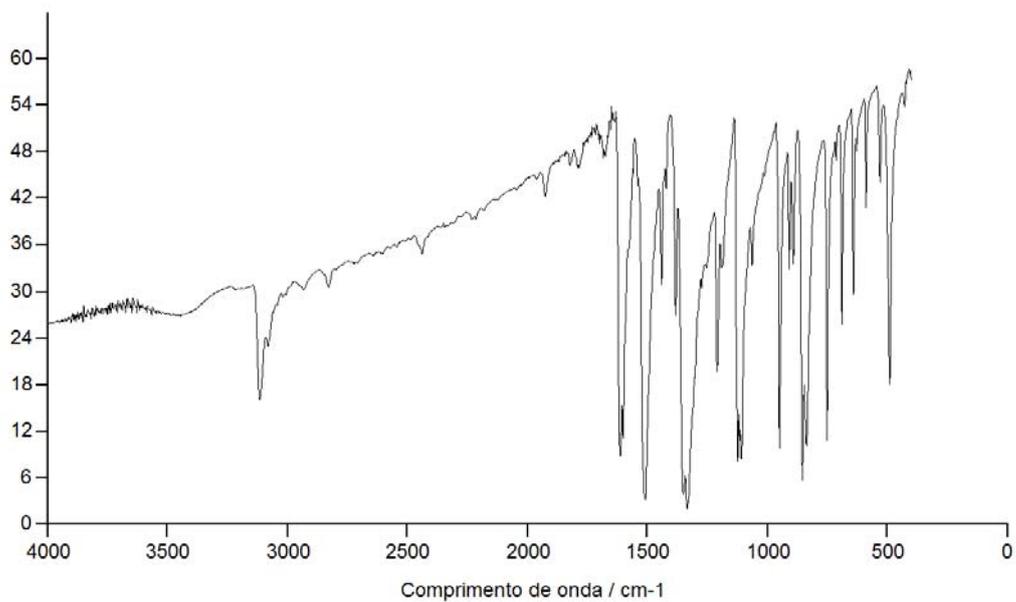


Figura A3.4 – Espectro na região do infravermelho de 4-(4-isoxazolil)-nitrobenzeno.

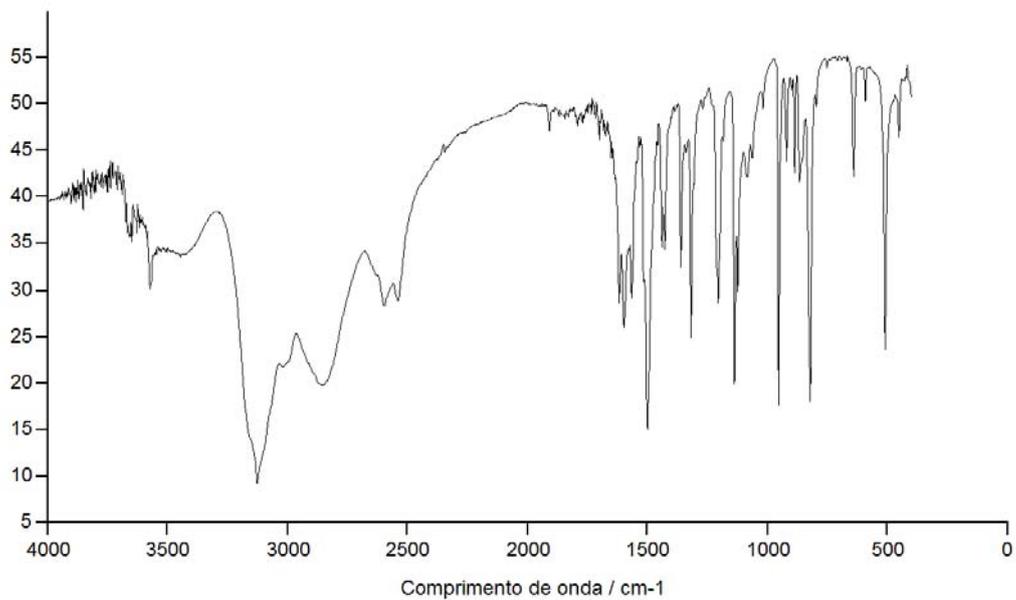


Figura A3.5 – Espectro na região do infravermelho de 4-(4-isozaxolil)-fenilamina de hexacloroestano(IV).

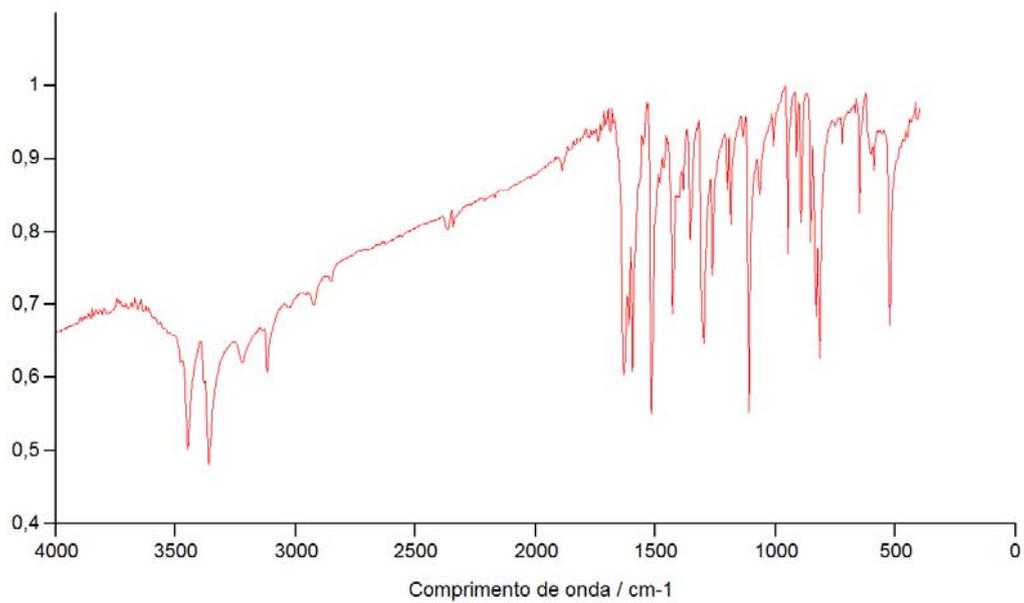


Figura A3.6 – Espectro na região do infravermelho de 4-(4-isozaxolil)-fenilamina.

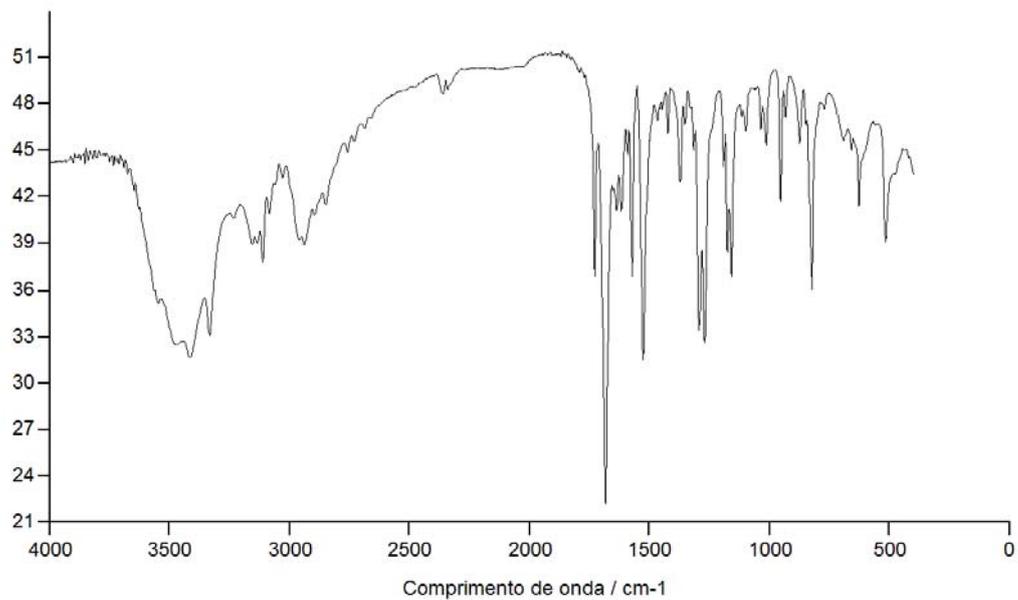


Figura A3.7 – Espectro na região do infravermelho de 4-(1H-pirazol-4-il)-N-feniloxamato de etila.

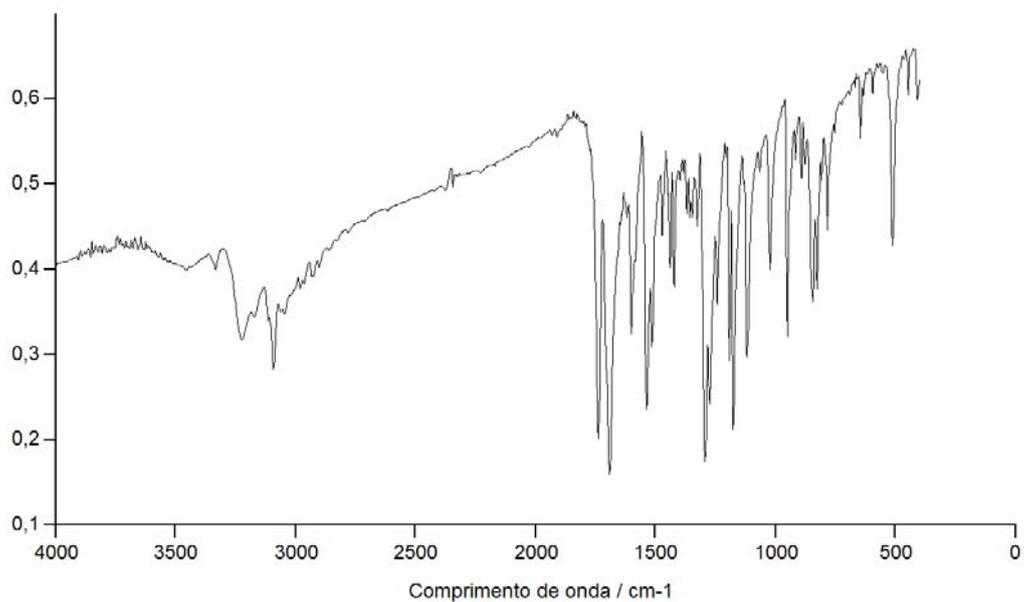


Figura A3.8 – Espectro na região do infravermelho de 4-(4'-isozaxol)-N-feniloxamato de etila

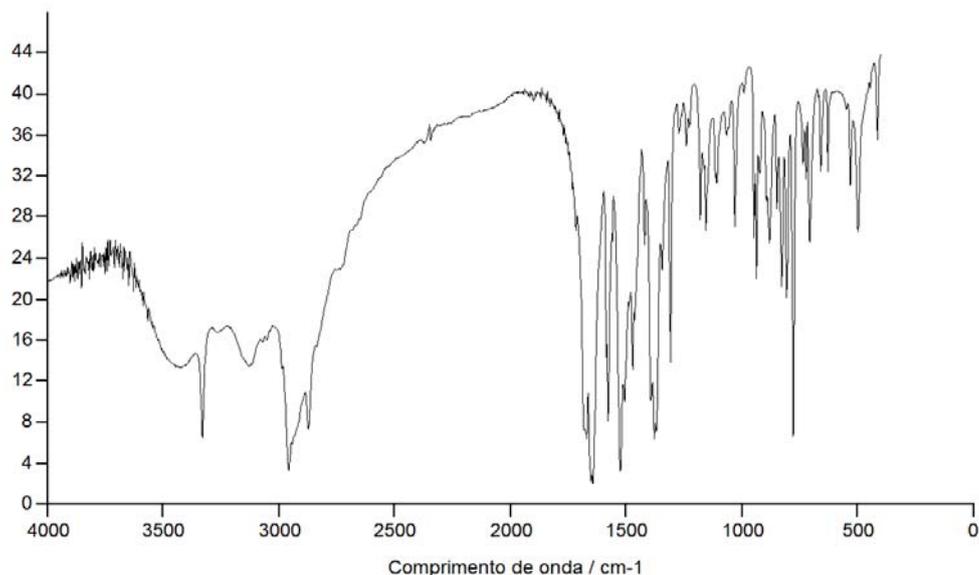


Figura A3.9 – Espectro na região do infravermelho de 4-(1H-pirazol-4-il)-N-feniloxamato de tetrabutilamônio.

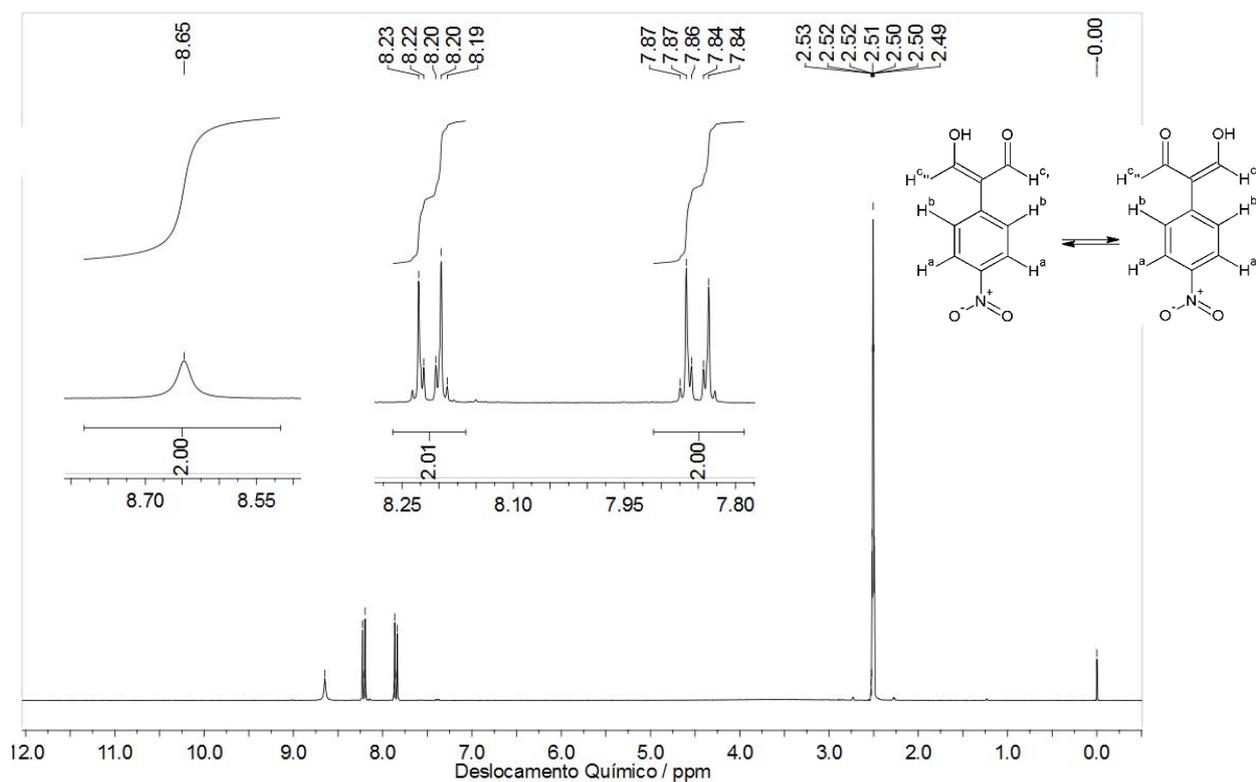


Figura A3.10 – Espectro de RMN de ^1H para 2-(4-nitrofenil)-1,3-propanodial obtido através da rota alternativa apresentada, em dmsd_6 , a 300 MHz.

Tabela 1 – Atribuição dos sinais do espectro de ^1H para 2-(4-nitrofenil)-1,3-propanodial, bem como a constante de acoplamento, quando aplicável.

Hidrogênio	Multiplicidade	Deslocamento Químico / ppm	J / Hz
H^{c} e $\text{H}^{\text{c}'}$	Singlete	8,65	---
H^{b}	Duplo Duplete	8,22	9,09; 2,52;
	Duplo		2,07
H^{a}	Duplo Duplete	7,85	9,09; 2,49;
	Duplo		2,07
Sinal residual dmsd_6	Hepteto	2,51	---
TMS (referência)	Singlete	0,00	---

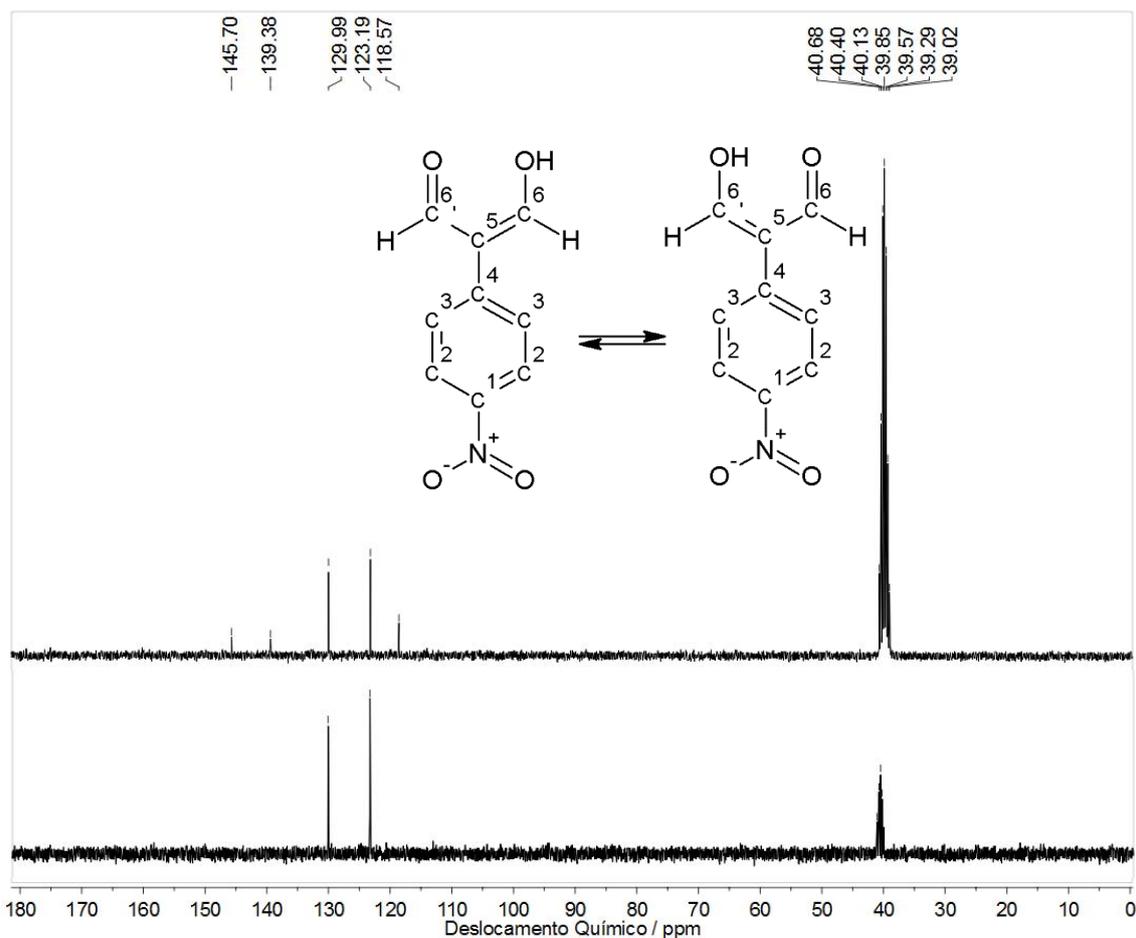


Figura A3.11 – Espectro de RMN de ^{13}C (superior) e DEPT-135 (inferior) para 2-(4-nitrofenil)-1,3-propanodial obtido através da rota alternativa apresentada, em dmsO-d_6 , a 75 MHz.

Figura A3.12 – Atribuição dos sinais do espectro de ^{13}C e DEPT para 2-(4-nitrofenil)-1,3-propanodial

Carbono	Deslocamento Químico / ppm	Sinal no DEPT
dmsO-d_6	39,85	Positivo
C^4	118,57	---
C^3	123,19	Positivo
C^2	129,99	Positivo
C^1	139,38	---
C^6 e $\text{C}^{6'}$	145,70	---

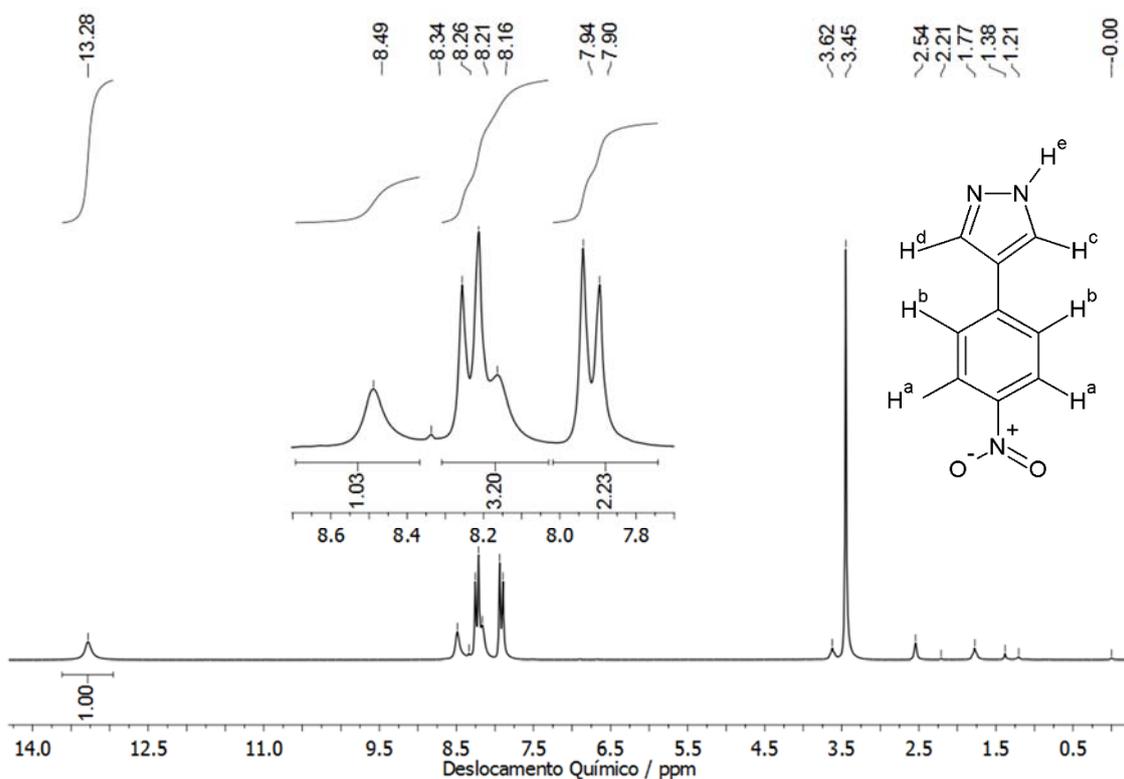


Figura A3.13 – Espectro de RMN de ¹H para 4-(1H-pirazol-4-il)-nitrobenzeno, em dmsO-d₆, a 200 MHz.

Tabela 2 – Atribuição dos sinais do espectro de ¹H para 4-(1H-pirazol-4-il)-nitrobenzeno, bem como a constante de acoplamento, quando aplicável.

Hidrogênio	Multiplicidade	Deslocamento Químico / ppm	J / Hz
H ^e	Singlete	13,28	---
H ^d	Singlete	8,49	---
Sinal residual CHCl ₃	Singlete	8,34	---
H ^b	Duplete	8,24	8,68
H ^c	Singlete	8,21	---
H ^a	Duplete	7,92	8,62
Sinal Residual THF	Singlete	3,62	---
Sinal Residual H ₂ O	Singlete	3,45	---
Sinal residual DMSO	Singlete	2,54	---
Sinal Residual THF	Singlete	1,77	---
TMS (referência)	Singlete	0,00	---

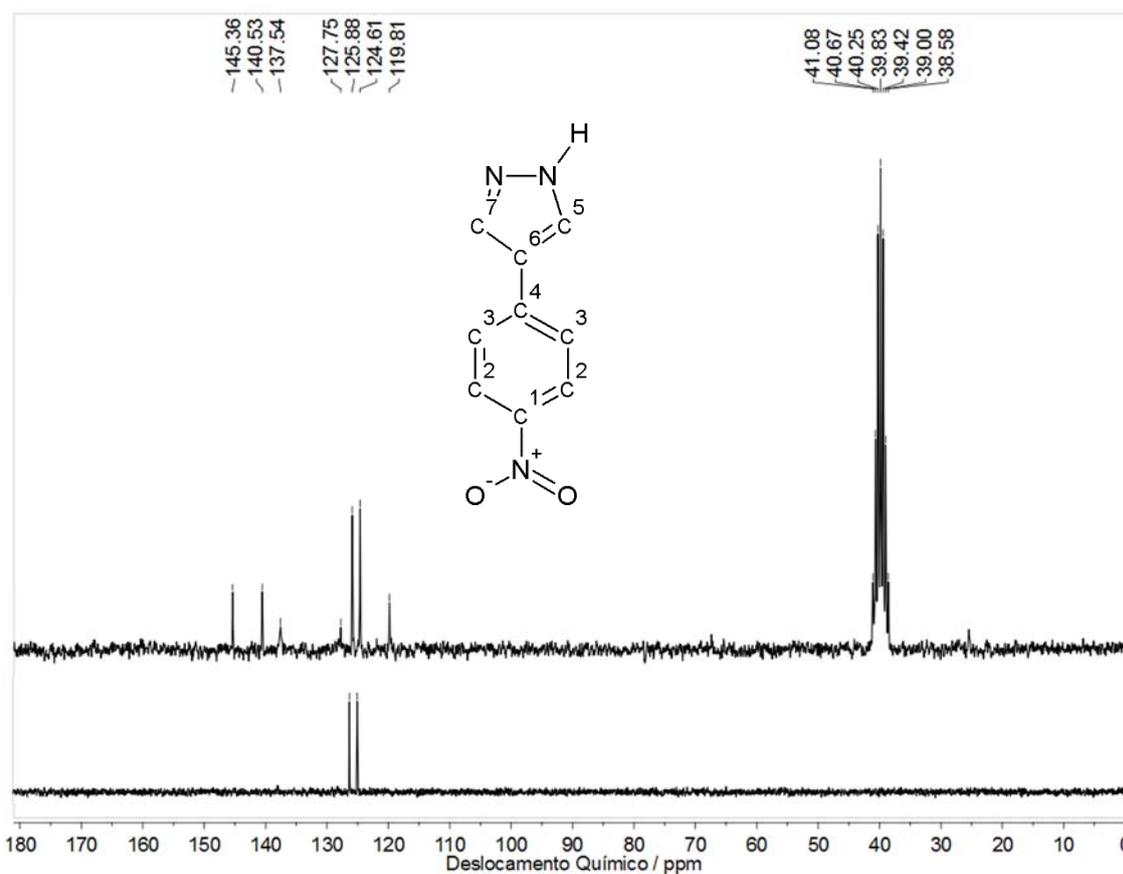


Figura A3.14 – Espectro de RMN de ^{13}C (superior) e DEPT-135 (inferior) para 4-(1H-pirazol-4-il)-nitrobenzeno, em $\text{dms}\text{-d}_6$, a 75 MHz.

Tabela 3 – Atribuição dos sinais do espectro de ^{13}C e DEPT para 4-(1H-pirazol-4-il)-nitrobenzeno

Carbono	Deslocamento Químico / ppm	Sinal no DEPT
$\text{dms}\text{-d}_6$	39,83	---
C^4	119,81	---
C^3	124,61	Positivo
C^2	125,88	Positivo
C^1	127,75	---
C^6	137,54	---
C^5	140,53	---
C^7	145,36	---

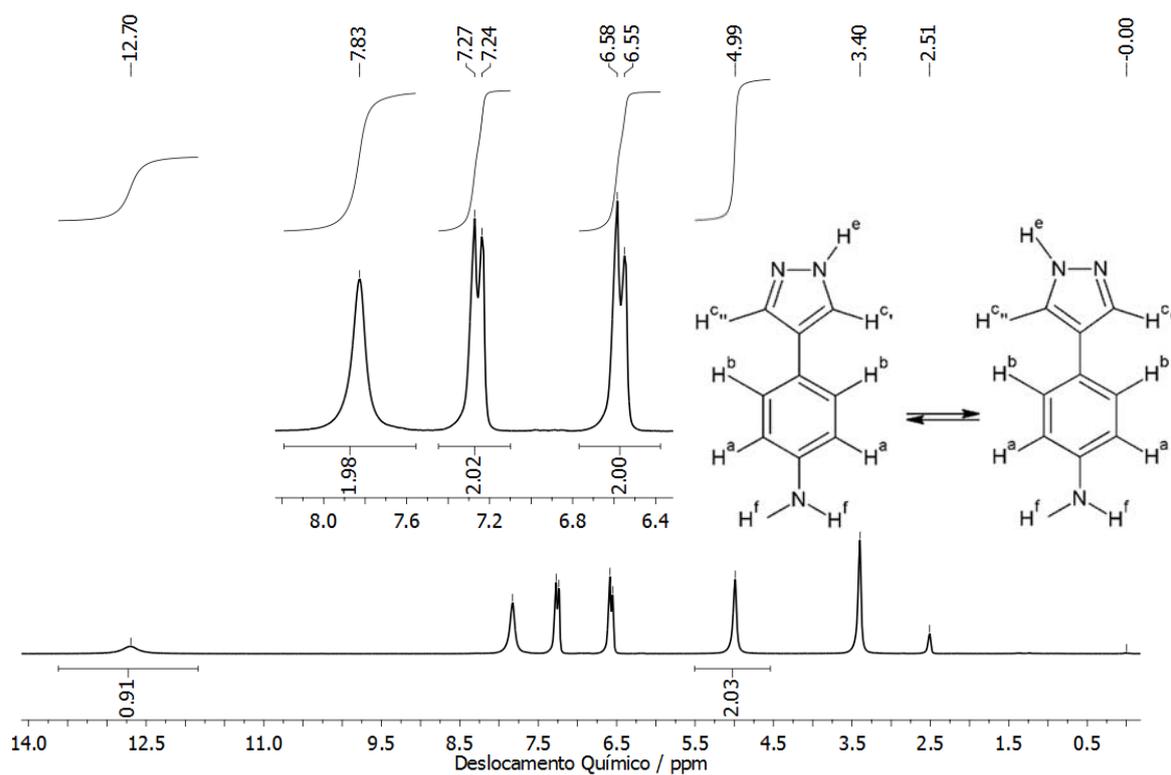


Figura A3.15 – Espectro de RMN de ^1H para 4-(1H-pirazol-4-il)-anilina, em dms0-d_6 , a 200 MHz.

Tabela 4 – Atribuição dos sinais do espectro de ^1H para 4-(1H-pirazol-4-il)-anilina, bem como a constante de acoplamento, quando aplicável.

Hidrogênio	Multiplicidade	Deslocamento Químico / ppm	J / Hz
H^e	Singlete	12,70	---
H^c e H^c''	Singlete	7,83	---
H^a	Duplete	7,26	6,88
H^b	Duplete	6,57	6,90
H^f	Singlete	4,99	---
Sinal residual H_2O	Singlete	3,40	---
Sinal residual DMSO	Singlete	2,51	---
TMS (referência)	Singlete	0,00	---

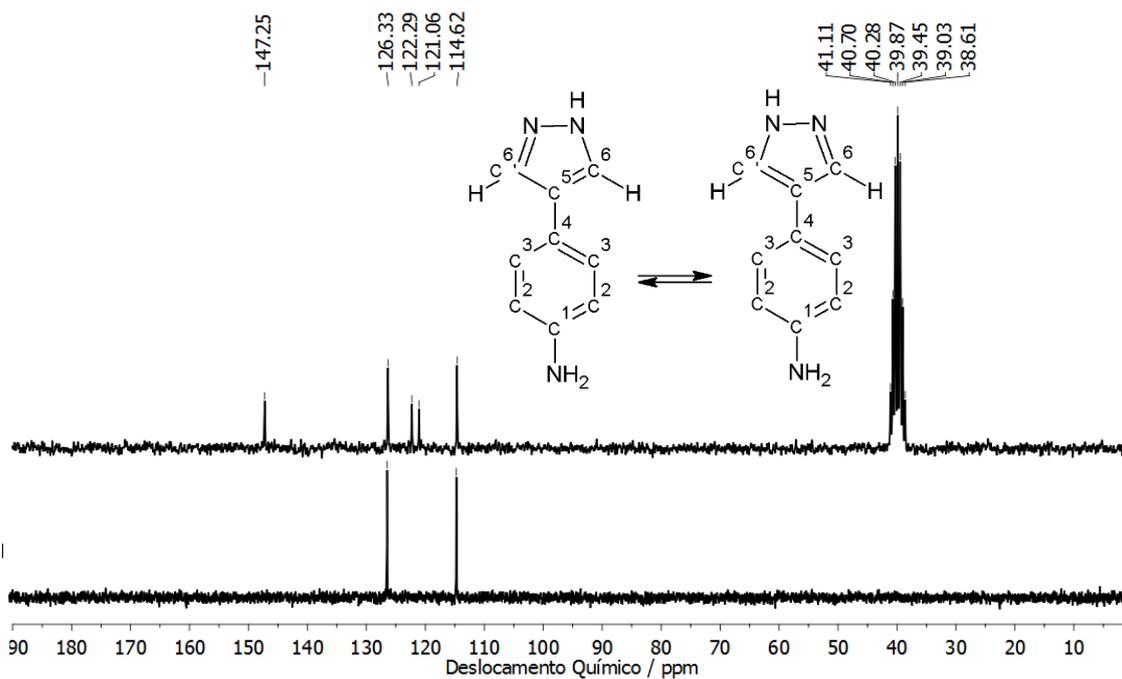


Figura A3.16 – Espectro de RMN de ^{13}C (superior) e DEPT-135 (inferior) para 4-(1H-pirazol-4-il)-anilina, em dmsol-d_6 , a 50 MHz.

Tabela 5 – Atribuição dos sinais do espectro de ^{13}C e DEPT para 4-(1H-pirazol-4-il)-anilina

Carbono	Deslocamento Químico / ppm	Sinal no DEPT
dmsol-d_6	39,87	---
C^4	114,62	---
C^3	121,06	Positivo
C^2	122,29	Positivo
C^1	126,33	---
C^5	147,25	---

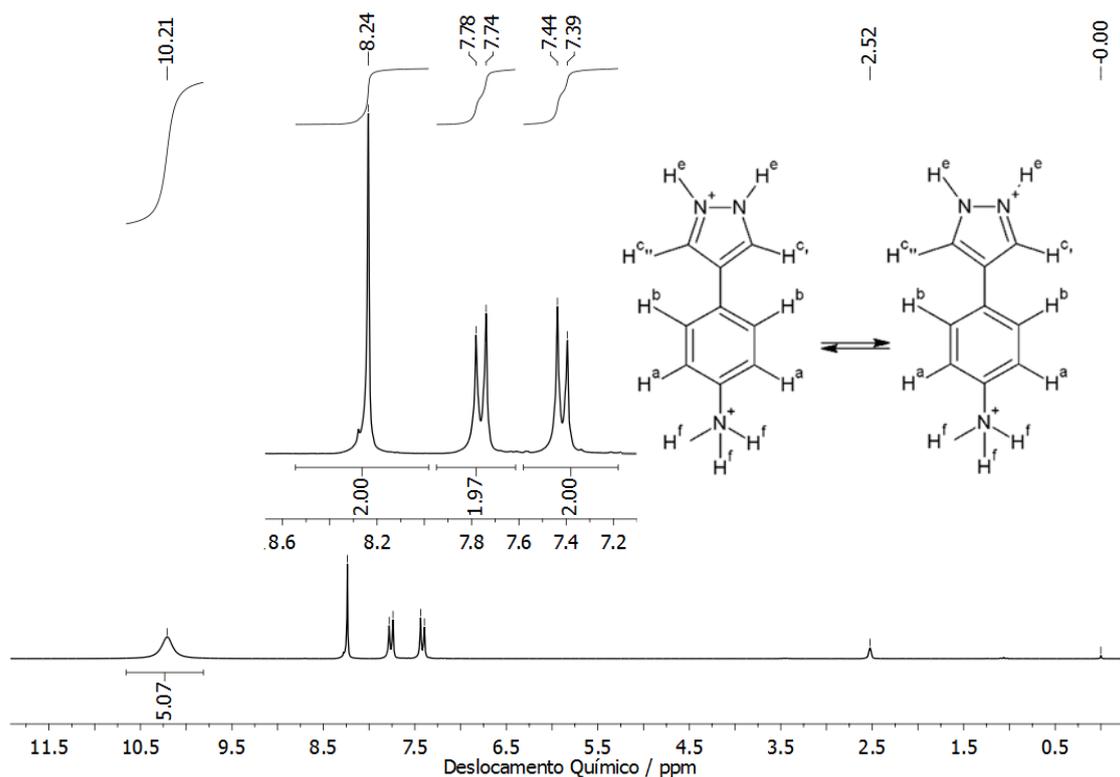


Figura A3.17 – Espectro de ¹H para 4-(1H-pirazônio-4-il)-fenilamina, em dmsO-d₆, a 200 MHz.

Tabela 6 – Atribuição dos sinais do espectro de ¹H para 4-(1H-pirazônio-4-il)-fenilamina, bem como a constante de acoplamento, quando aplicável.

Hidrogênio	Multiplicidade	Deslocamento Químico / ppm	J / Hz
H ^f + H ^c	Singleto	10,21	---
H ^c	Singleto	8,24	---
H ^a	Dupleto	7,76	8,42
H ^b	Dupleto	7,42	8,42
Sinal residual DMSO	Singleto	2,52	---
TMS (referência)	Singleto	0,00	---

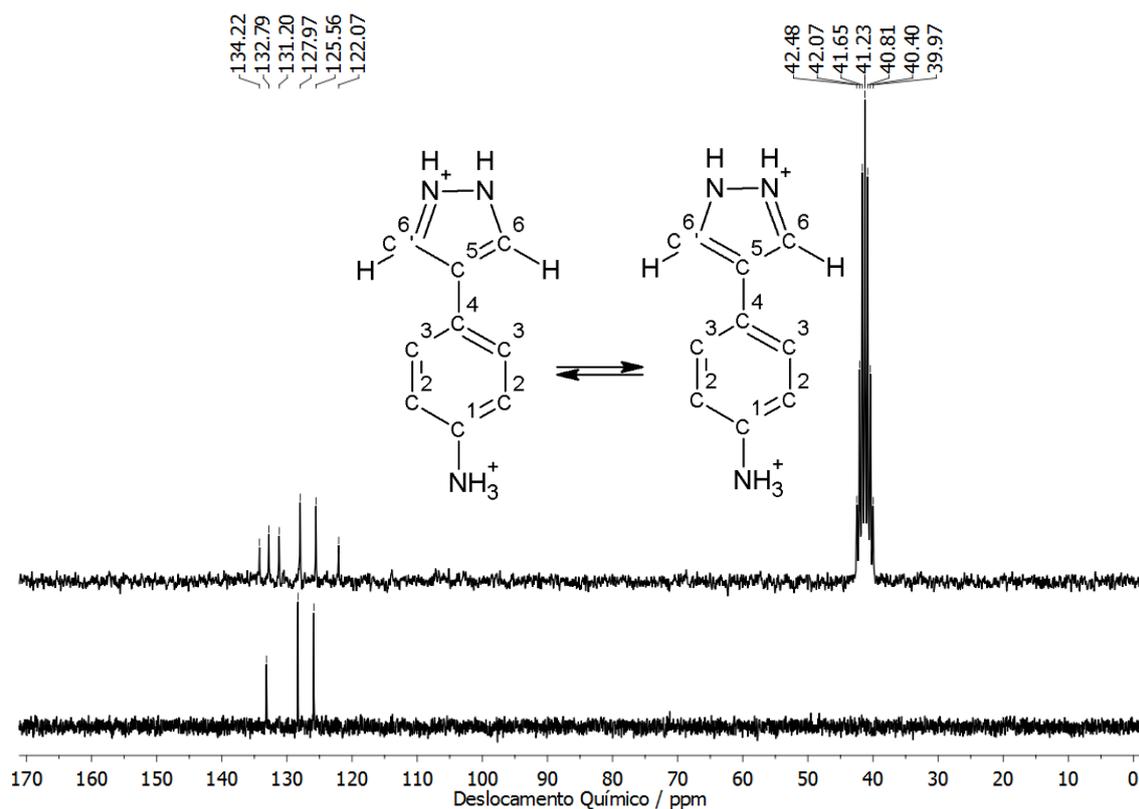


Figura A3.18 – Espectro de RMN de ^{13}C (superior) e DEPT-135 (inferior) para 4-(1H-pirazônio-4-il)-fenilamina, em $\text{dms}\text{-d}_6$, a 50 MHz.

Tabela 7 – Atribuição dos sinais do espectro de ^{13}C e DEPT para 4-(1H-pirazônio-4-il)-fenilamina

Carbono	Deslocamento Químico / ppm	Sinal no DEPT
$\text{dms}\text{-d}_6$	41,23	---
C^4	122,07	---
C^3	125,56	Positivo
C^2	127,97	Positivo
C^1	131,20	---
C^5	132,79	Positivo
C^6	134,22	---

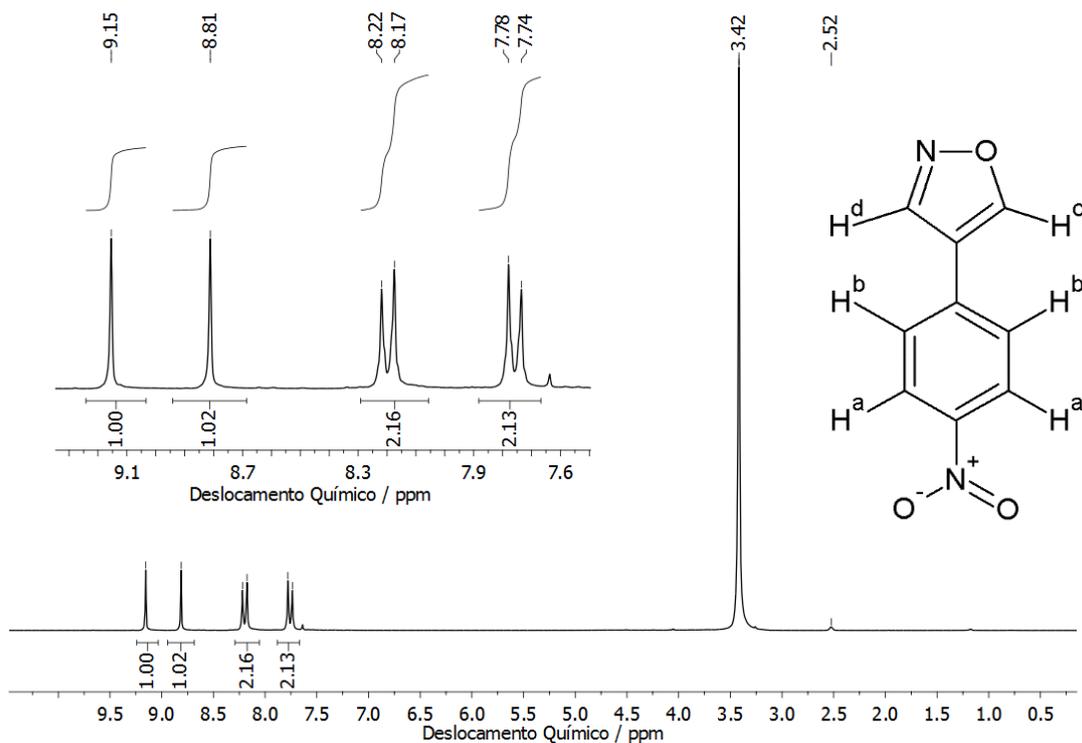


Figura A3.19 – Espectro de ^1H para 4-(4-isoxazolil)-nitrobenzeno, em mistura CDCl_3 e $\text{dms}\text{-}d_6$, a 200 MHz.

Tabela 8 – Atribuição dos sinais do espectro de ^1H para 4-(4-isoxazolil)-nitrobenzeno, bem como a constante de acoplamento, quando aplicável.

Hidrogênio	Multiplicidade	Deslocamento Químico / ppm	J / Hz
H^d	Singlete	9,15	---
H^c	Singlete	8,81	---
H^c	Duplete	8,20	8,86
H^a	Duplete	7,76	8,86
Sinal residual de água	Singlete	3,42	---
Sinal residual DMSO	Singlete	2,52	---
TMS (referência)	Singlete	0,00	---

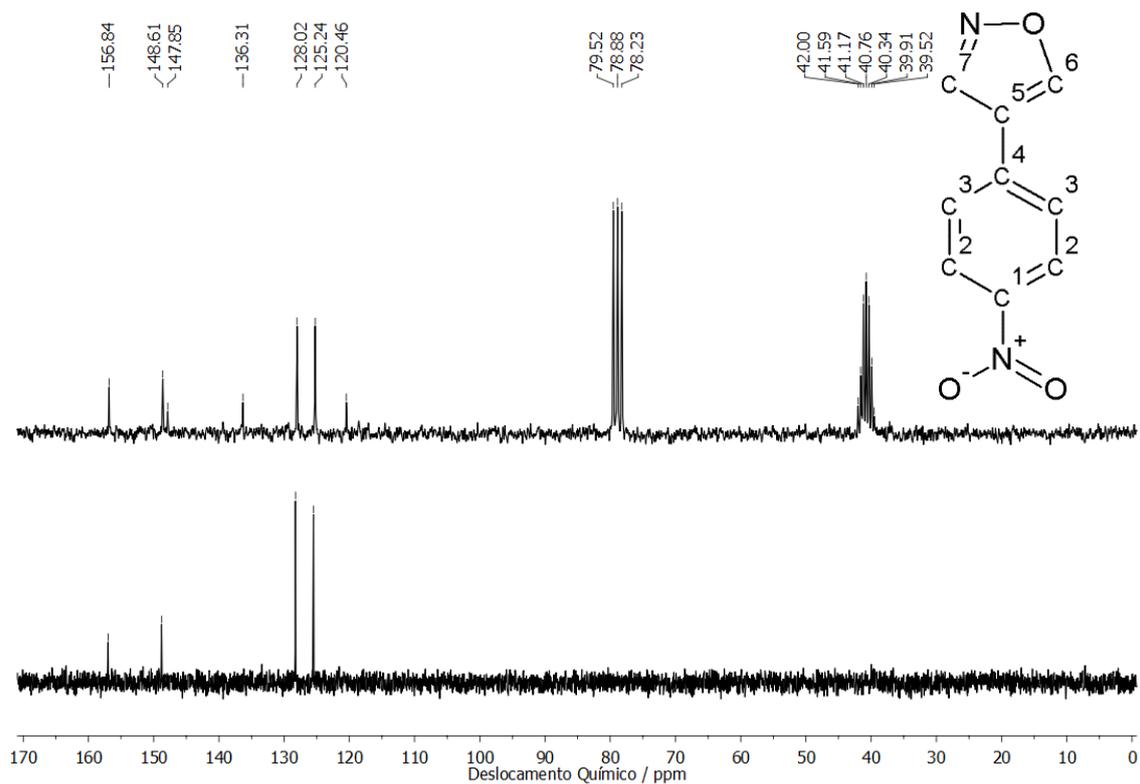


Figura A3.20 – Espectro de RMN de ¹³C (superior) e DEPT-135 (inferior) para 4-(4-isozaxolil)-nitrobenzeno, em mistura CDCl₃ e dmsd₆, a 50 MHz.

Tabela 9 – Atribuição dos sinais do espectro de ¹³C e DEPT 4-(4-isozaxolil)-nitrobenzeno

Carbono	Deslocamento Químico / ppm	Sinal no DEPT
dmsd ₆	41,17	---
CDCl ₃	78,88	---
C ⁴	120,46	---
C ³	125,24	Positivo
C ²	128,02	Positivo
C ⁵	136,31	---
C ¹	147,85	---
C ⁷	148,61	Positivo
C ⁶	156,84	Positivo

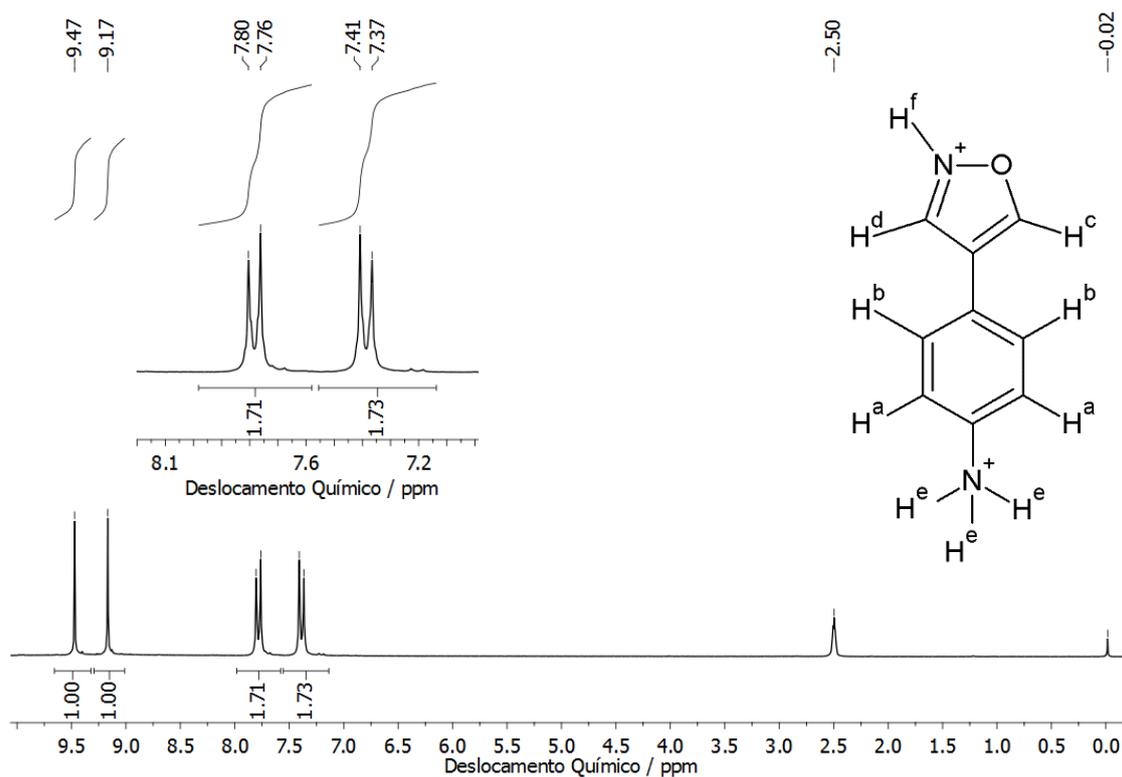


Figura A3.21 – Espectro de ^1H para Hexafluoroestanho(II) de 4-(4-isoxazolil)-fenilamina de hexafluoroestanho(IV), em dms0-d_6 , a 200 MHz.

Tabela 10 – Atribuição dos sinais do espectro de ^1H para 4-(4-isoxazolil)-fenilamina de hexafluoroestanho(IV), bem como a constante de acoplamento, quando aplicável.

Hidrogênio	Multiplicidade	Deslocamento Químico / ppm	J / Hz
H^{d}	Singleto	9,47	---
H^{c}	Singleto	9,17	---
H^{c}	Duplete	7,78	8,54
H^{a}	Duplete	7,39	8,54
Sinal residual de água	Singleto	3,42	---
Sinal residual dms0	Singleto	2,52	---
TMS (referência)	Singleto	0,00	---

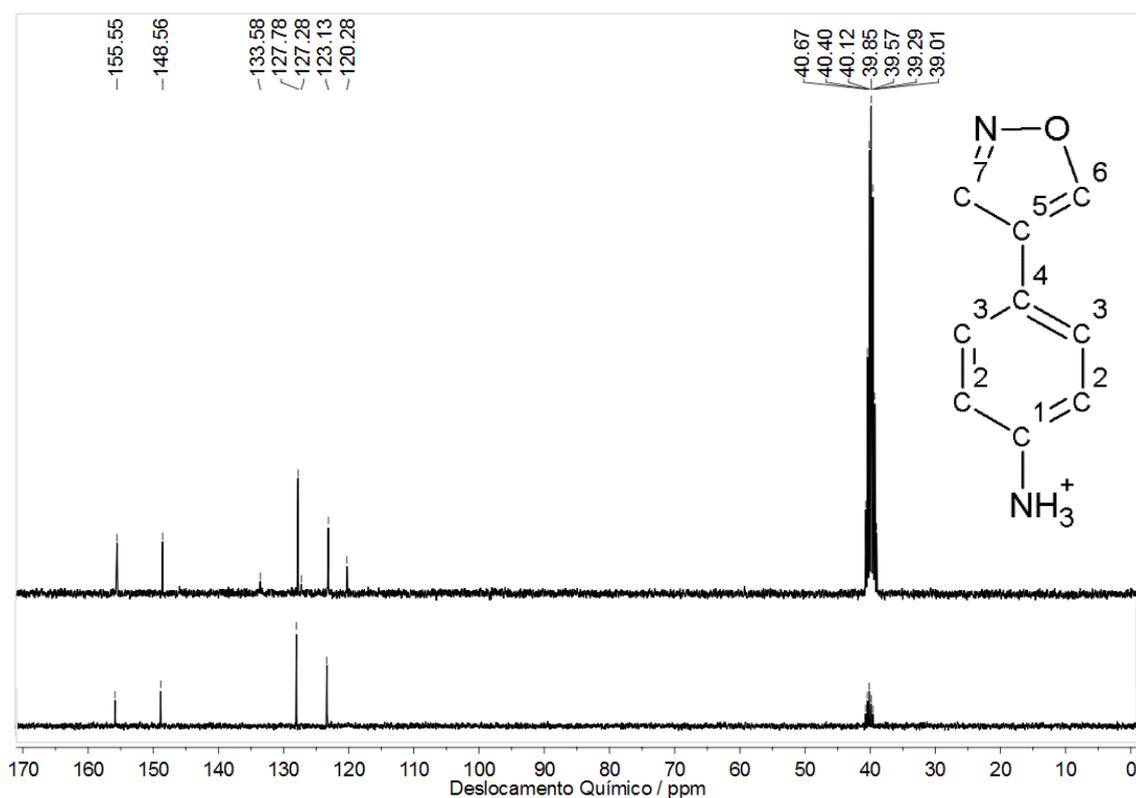


Figura A3.22 – Espectro de RMN de ^{13}C (superior) e DEPT-135 (inferior) para 4-(4-isozaxolil)-fenilamina de hexafluoroestanoato(IV), em $\text{dms}\text{-d}_6$, a 75 MHz.

Tabela 11 – Atribuição dos sinais do espectro de ^{13}C e DEPT 4-(4-isozaxolil)-fenilamina de hexafluoroestanoato(IV)

Carbono	Deslocamento Químico / ppm	Sinal no DEPT
$\text{dms}\text{-d}_6$	39,85	---
C^4	120,28	---
C^3	123,13	Positivo
C^1	127,28	---
C^2	127,78	Positivo
C^5	133,58	---
C^7	148,56	Positivo
C^6	155,55	Positivo

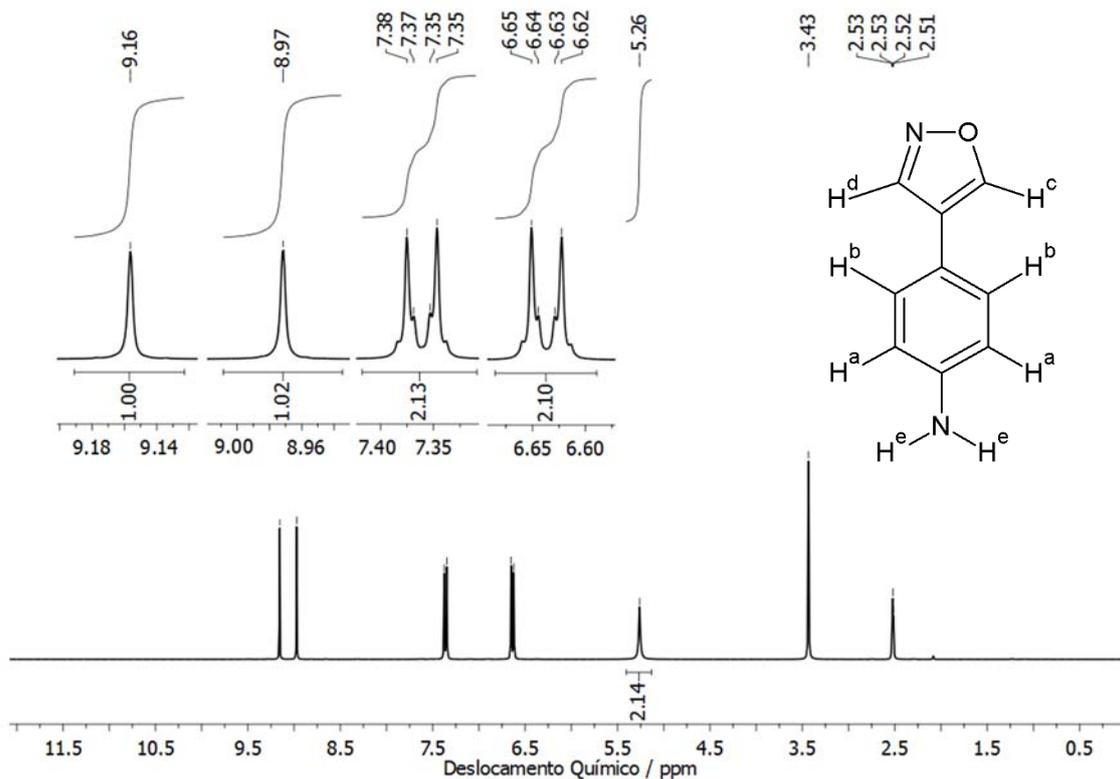


Figura A3.23 – Espectro de ^1H para 4-(4-isozaxolil)-anilina, em dms0-d_6 , a 300 MHz.

Tabela 12 – Atribuição dos sinais do espectro de ^1H para 4-(4-isozaxolil)-anilina, bem como a constante de acoplamento, quando aplicável.

Hidrogênio	Multiplicidade	Deslocamento Químico / ppm	J / Hz
H^d	Singleto	9,16	---
H^c	Singleto	8,97	---
H^b	Duplo dupleto duplo	7,36	8,52; 2,55; 1,92
H^a	Duplo dupleto duplo	6,63	8,52; 2,52; 1,92
H^f	Singleto	5,26	---
Sinal residual de água	Singleto	3,42	---
Sinal residual dms0	Singleto	2,52	---
TMS (referência)	Singleto	0,00	---

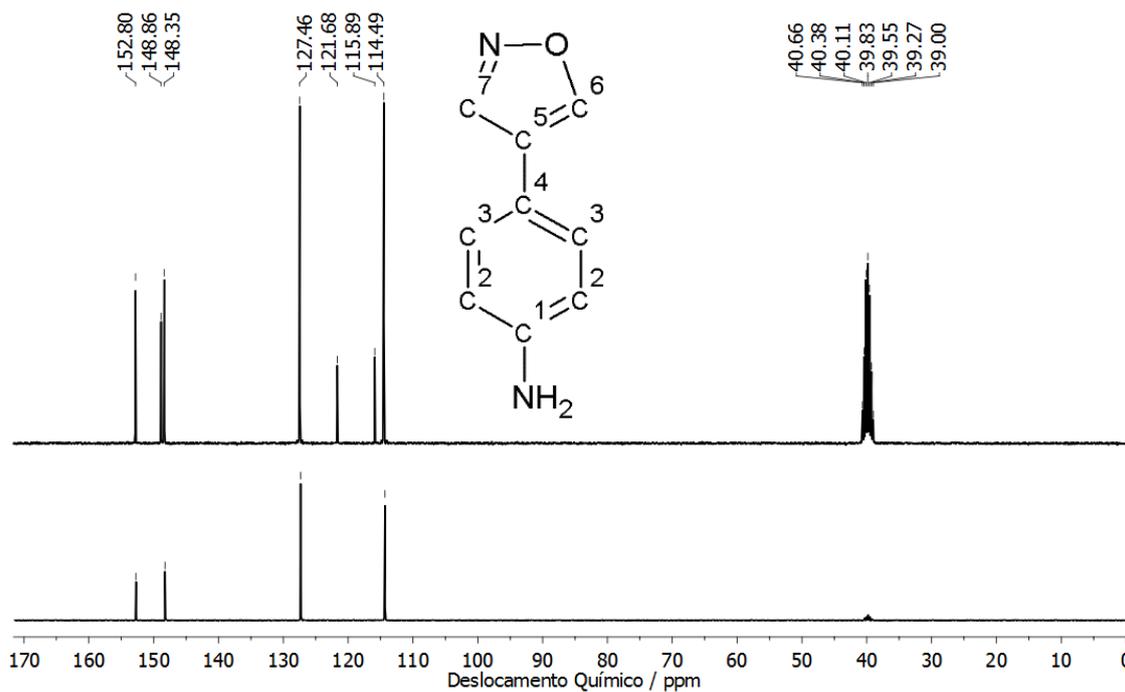


Figura A3.24 – Espectro de RMN de ^{13}C (superior) e DEPT-135 (inferior) para 4-(4-isozaxolil)-fenilamina, em $\text{dms}\text{-d}_6$, a 75 MHz.

Tabela 13 – Atribuição dos sinais do espectro de ^{13}C e DEPT 4-(4-isozaxolil)-fenilamina

Carbono	Deslocamento Químico / ppm	Sinal no DEPT
$\text{dms}\text{-d}_6$	39,83	---
C^2	114,49	Positivo
C^4	115,89	---
C^1	121,68	---
C^3	127,46	Positivo
C^6	148,35	Positivo
C^5	148,86	---
C^7	152,80	Positivo

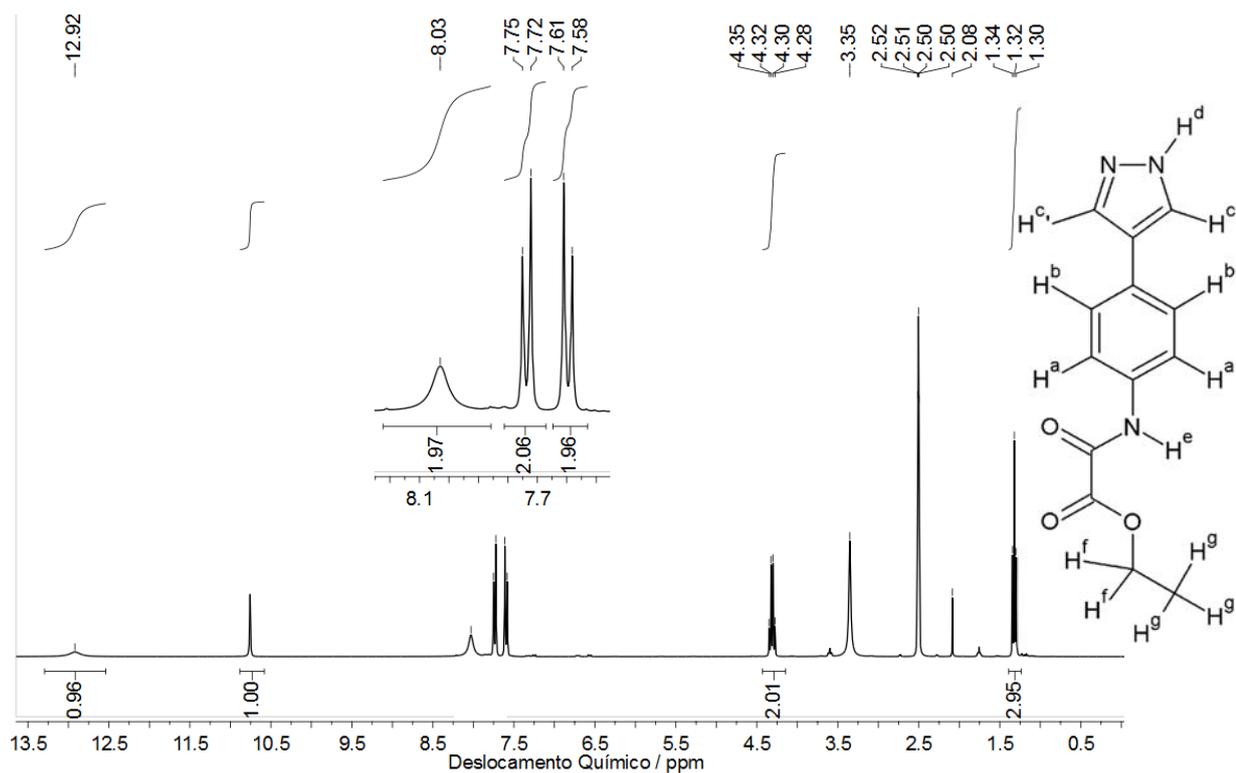


Figura A3.25 – Espectro de RMN de ^1H para 4-(1H-pirazol-4-il)-N-feniloxamato de etila, em dms0-d₆, a 300 MHz.

Tabela 14 – Atribuição dos sinais do espectro de ^1H para 4-(1H-pirazol-4-il)-N-feniloxamato de etila, bem como a constante de acoplamento, quando aplicável.

Hidrogênio	Multiplicidade	Deslocamento Químico / ppm	J / Hz
H ^d	Singlete	12,82	---
H ^e	Singlete	10,76	---
H ^c	Singlete	8,03	---
H ^a	Duplete	7,73	8,70
H ^b	Duplete	7,59	8,64
H ^f	Quarteto	4,31	7,10
Sinal Residual água	Singlete	3,35	---
Sinal residual dms0	Triplete	2,51	1,77
Sinal residual thf	Singlete	2,08	---
H ^g	Triplete	1,32	7,10

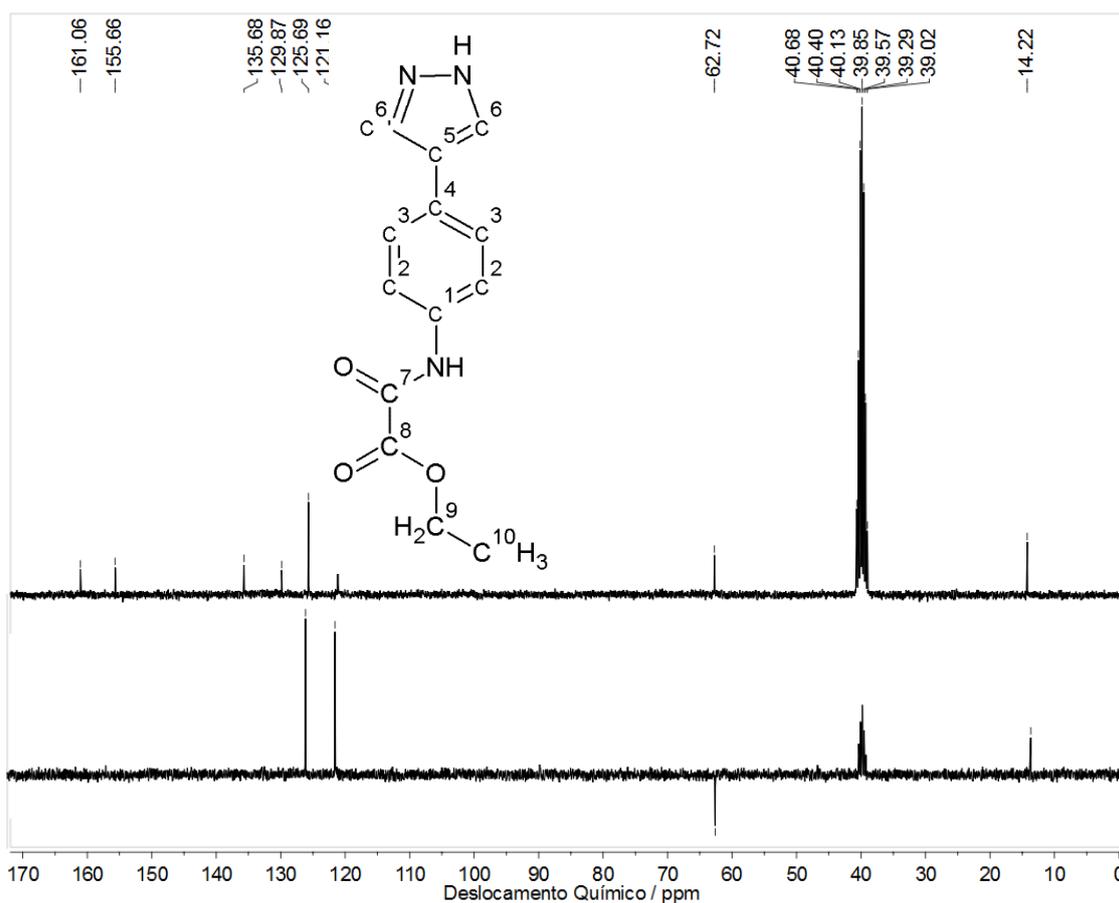


Figura A3.26 – Espectro de RMN de ^{13}C (superior) e DEPT-135 (inferior) para 4-(1H-pirazol-4-il)-N-feniloxamato de etila, em $\text{dms}\text{-d}_6$, a 75 MHz.

Tabela 15 – Atribuição dos sinais do espectro de ^{13}C e DEPT para 4-(1H-pirazol-4-il)-N-feniloxamato de etila

Carbono	Deslocamento Químico / ppm	Sinal no DEPT
C^{10}	14,22	Positivo
$\text{dms}\text{-d}_6$	39,85	---
C^9	62,72	Negativo
C^3	121,16	Positivo
C^2	125,69	Positivo
C^4	129,87	---
C^1	135,68	---
C^7	155,66	---
C^8	161,06	---

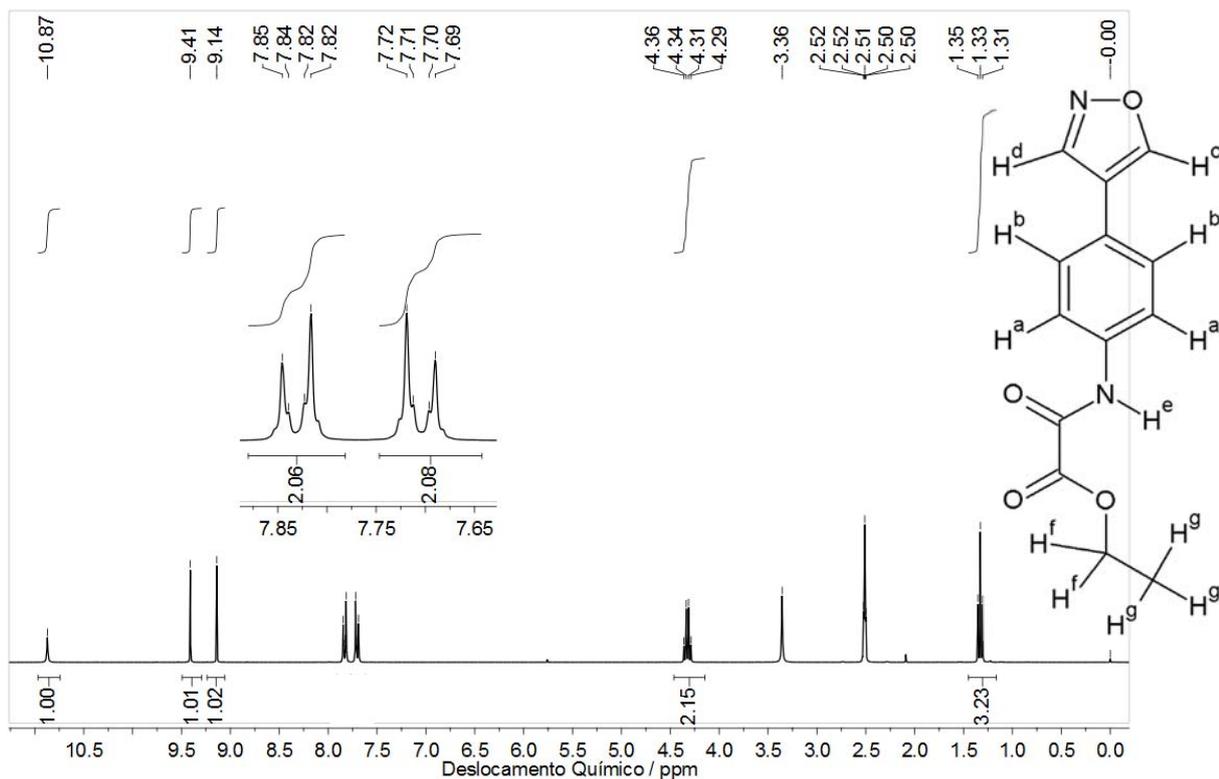


Figura A3.27 – Espectro de RMN de ^1H para 4-(4'-isozaxol)-N-feniloxamato de etila, em dms0-d_6 , a 300 MHz.

Tabela 16 – Atribuição dos sinais do espectro de ^1H para 4-(4'-isozaxol)-N-feniloxamato de etila, bem como a constante de acoplamento, quando aplicável.

Hidrogênio	Multiplicidade	Deslocamento Químico / ppm	J / Hz
H ^c	Singleto	10,87	---
H ^d	Singleto	9,41	---
H ^c	Singleto	9,14	---
H ^a	Dupleto	7,83	8,76; 2,19; 1,89
H ^b	Dupleto	7,71	8,73; 2,16; 2,01
H ^f	Quarteto	4,31	7,12
Sinal Residual água	Singleto	3,36	---
Sinal residual dms0	Tripleto	2,51	1,77
H ^g	Tripleto	1,32	7,11

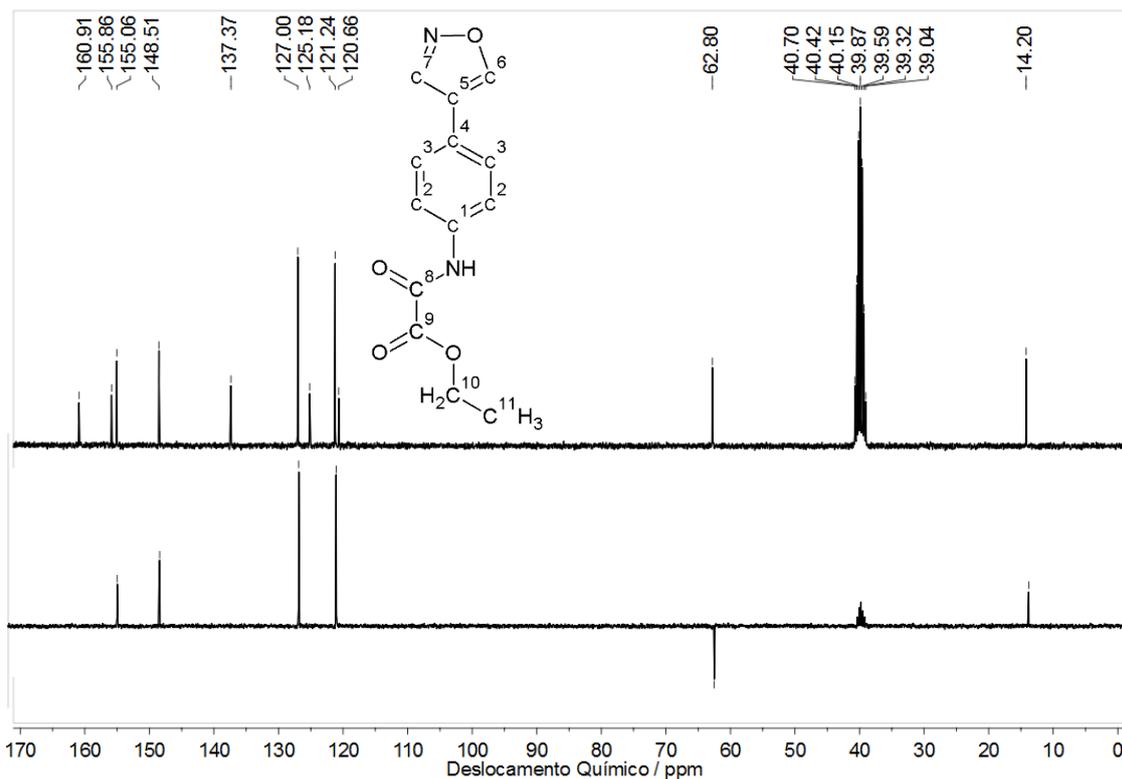


Figura A3.28 – Espectro de RMN de ^{13}C (superior) e DEPT-135 (inferior) para 4-(4'-isozaxol)-N-feniloxamato de etila, em $\text{dms}\text{-d}_6$, a 75 MHz.

Tabela 17 – Atribuição dos sinais do espectro de ^{13}C e DEPT para 4-(4'-isozaxol)-N-feniloxamato de etila

Carbono	Deslocamento Químico / ppm	Sinal no DEPT
C^{11}	14,20	Positivo
$\text{dms}\text{-d}_6$	39,87	---
C^{10}	62,80	Negativo
C^4	120,66	---
C^3	121,24	Positivo
C^2	125,18	---
C^1	127,00	Positivo
C^5	137,37	---
C^6	148,51	Positivo
C^7	155,06	Positivo
C^8	155,86	---
C^9	160,91	---

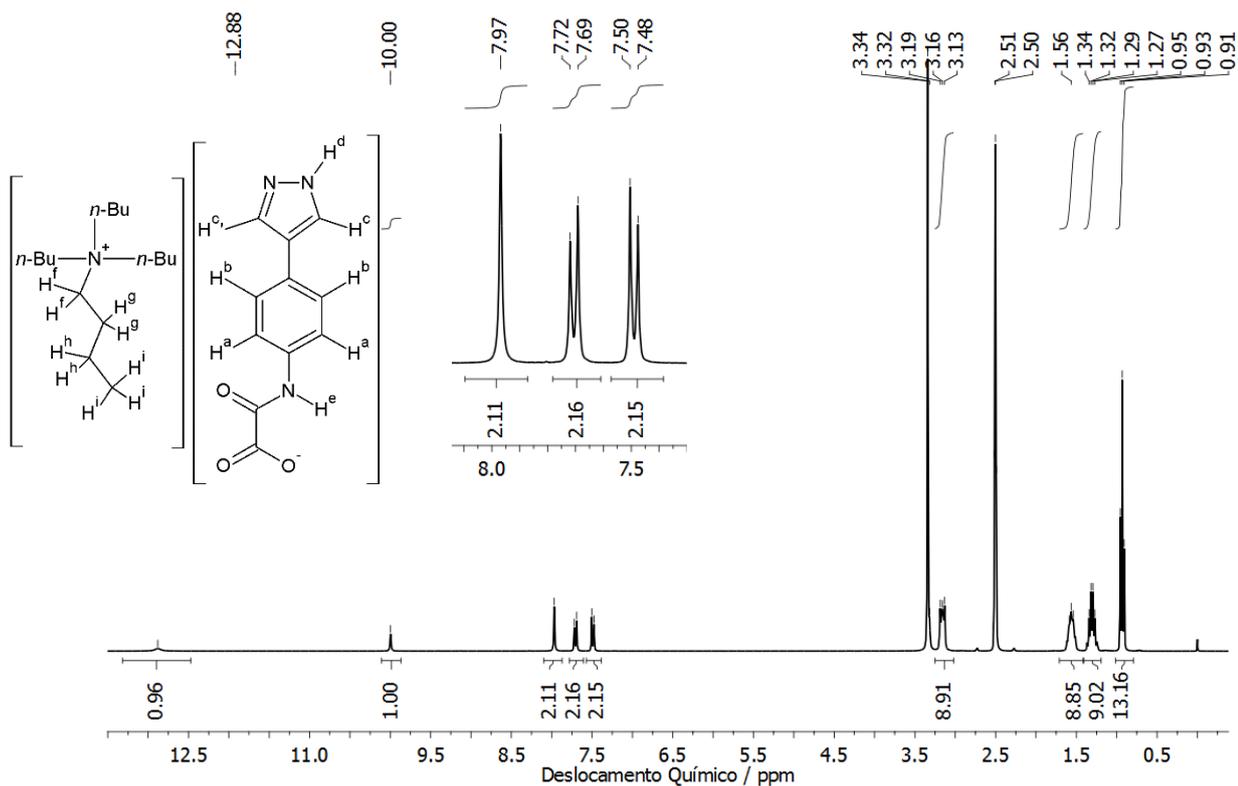


Figura A3.29 – Espectro de RMN de ^1H para 4-(1H-pirazol-4-il)-N-feniloxamato de tetrabutilamônio, em dmsO-d_6 , a 300 MHz.

Tabela 18 – Atribuição dos sinais do espectro de ^1H para 4-(1H-pirazol-4-il)-N-feniloxamato de tetrabutilamônio, bem como a constante de acoplamento, quando aplicável.

Hidrogênio	Multiplicidade	Deslocamento Químico / ppm	J / Hz
H ^d	Singleto	12,88	---
H ^e	Singleto	10,00	---
H ^c	Singleto	7,97	---
H ^a	Dupleto	7,71	8,55
H ^b	Dupleto	7,49	8,52
Sinal Residual água	Singleto	3,34	---
H ^f	Multiplato	3,16	---
Sinal residual dmsO	Penteto	2,51	1,77
H ^g	Multiplato	1,56	---
H ^h	Hexteto	1,30	7,38; 7,29
H ⁱ	Triplato	1,32	7,02

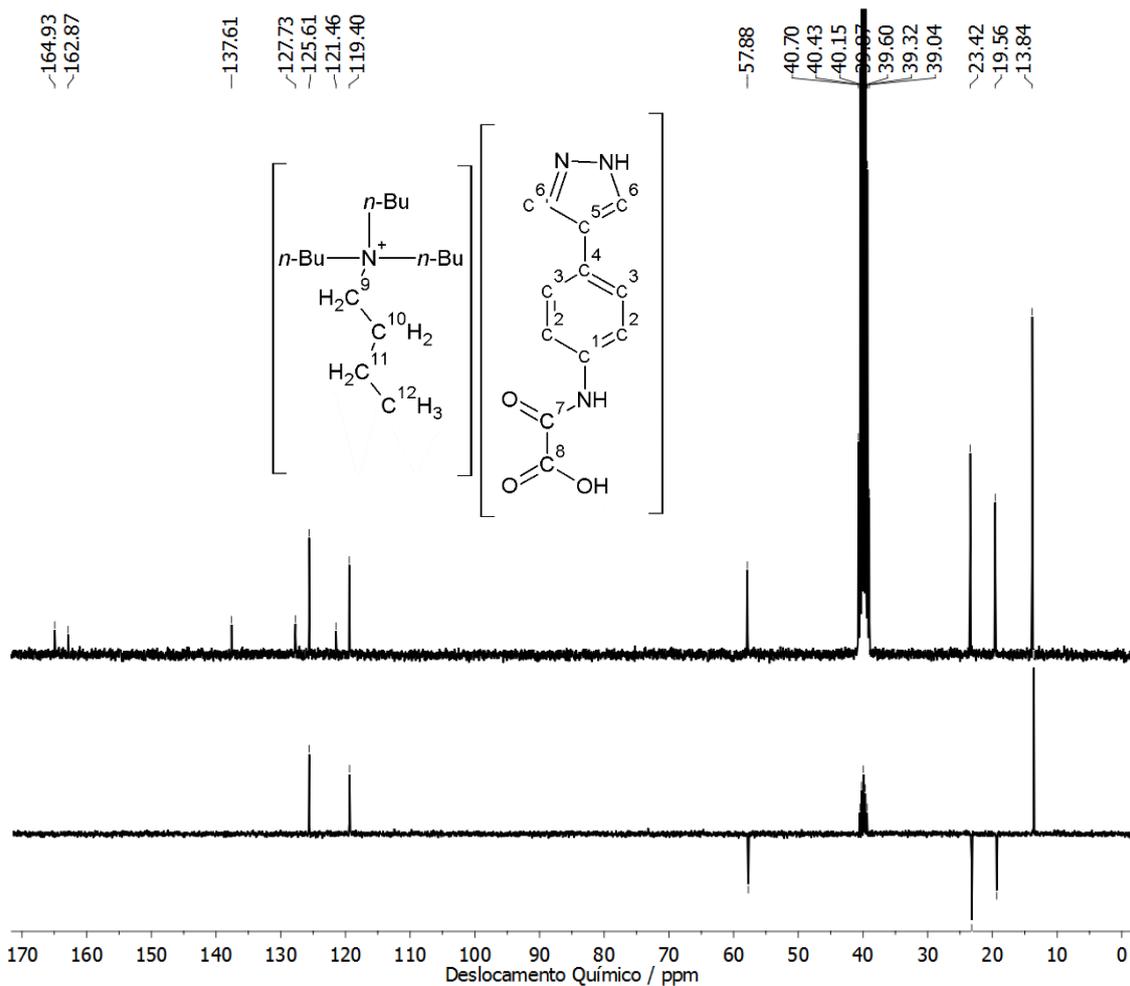


Figura A3.30 – Espectro de RMN de ^{13}C (superior) e DEPT-135 (inferior) para 4-(1H-pirazol-4-il)-N-feniloxamato de tetrabutilamônio, em dmsO-d_6 , a 75 MHz.

Tabela 19 – Atribuição dos sinais do espectro de ^{13}C e DEPT para 4-(1H-pirazol-4-il)-N-feniloxamato de tetrabutilamônio

Carbono	Deslocamento Químico / ppm	Sinal no DEPT
C^{12}	13,84	Positivo
C^{11}	19,56	Negativo
C^{10}	23,42	Negativo
dmsO-d_6	39,87	---
C^9	57,88	Negativo
C^3	119,40	Positivo
C^4	121,46	---
C^2	125,61	Positivo
C^1	127,73	---
C^5	137,61	---
C^8	162,87	---
C^7	164,93	---

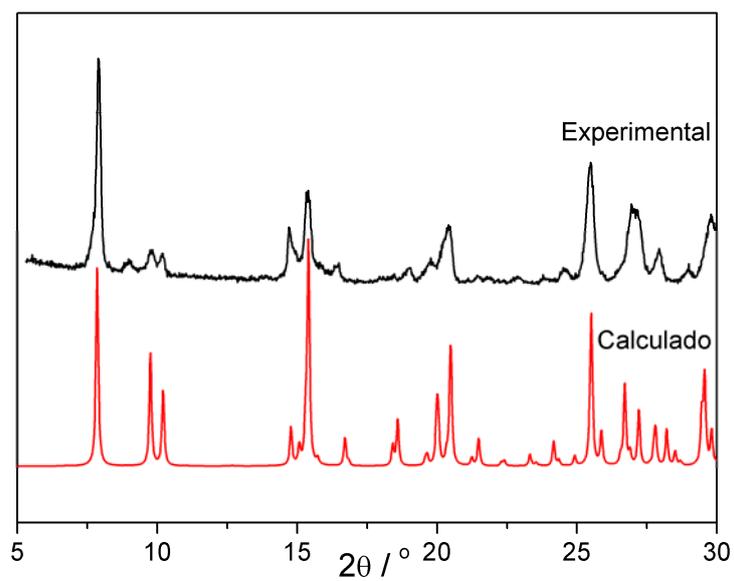


Figura A3.31 – Padrão de difração experimental e calculado para $[\text{H}_2\text{PyNH}_3][\text{SnCl}_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

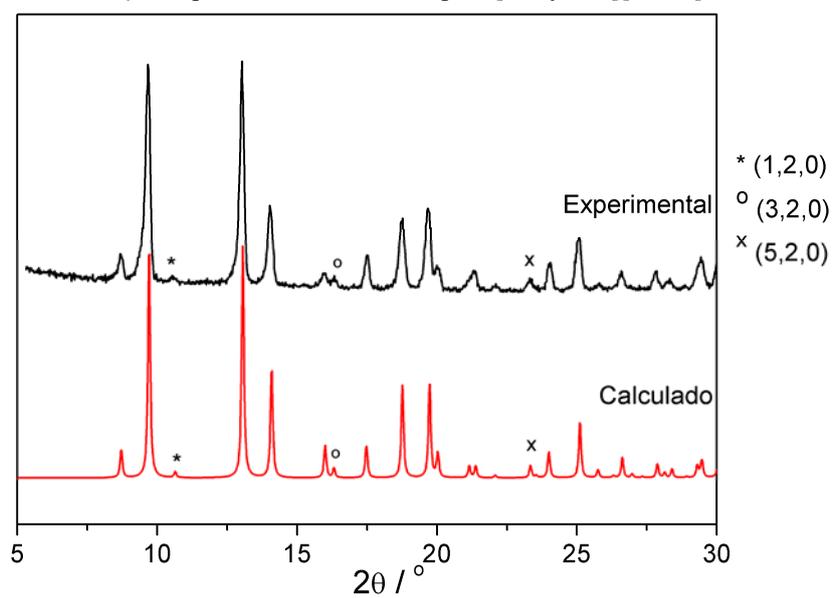


Figura A3.32 – Padrão de difração experimental e calculado para $[\text{IsoNH}_3]_2[\text{SnCl}_6]$.

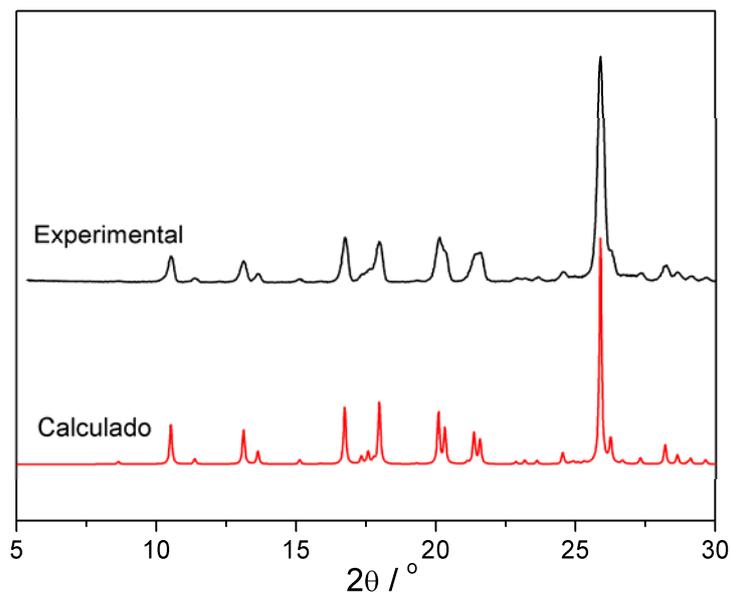


Figura A3.33 – Padrão de difração experimental e calculado para EtHIssoox.

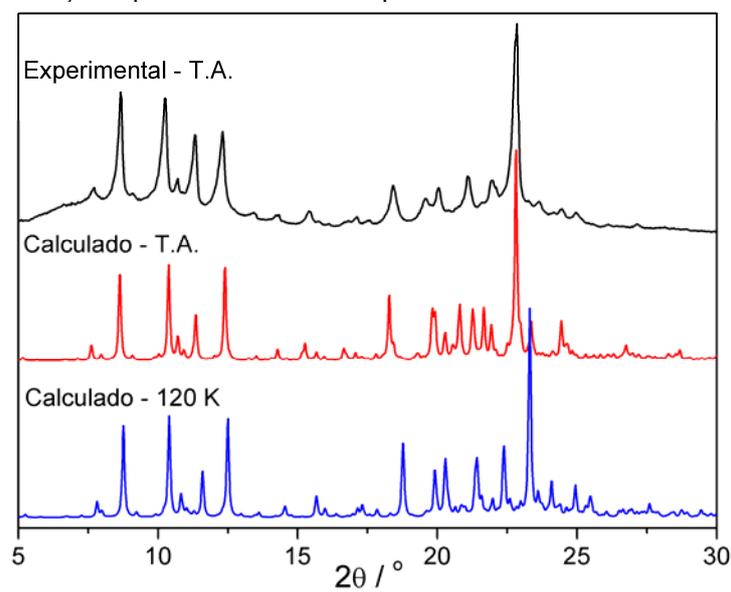


Figura A3.34 – Padrão de difração experimental e calculado para $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{H}_2\text{Pyox}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

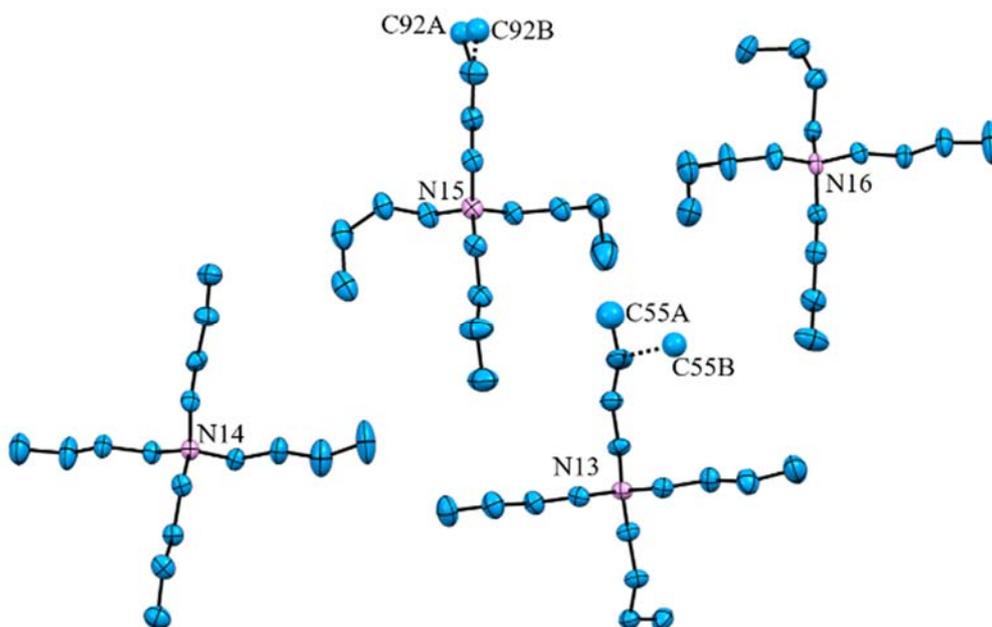


Figura A3.35 – Cátions $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ cristalograficamente independentes na unidade assimétrica de $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{H}_2\text{Pyox}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, evidenciando a desordem nos carbonos C55 (desordem estática) e C92 (desordem dinâmica).

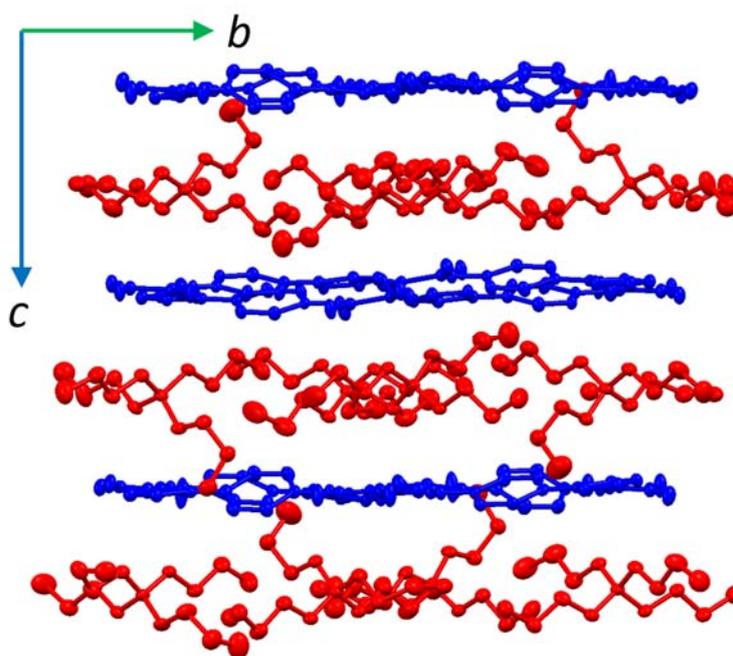


Figura A3.36 – Vista ao longo do eixo cristalográfico a de $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{H}_2\text{Pyox}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, evidenciando as camadas intercaladas de cátions $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ (em vermelho) e ânions H_2Pyox^- (azul).

Anexo 4

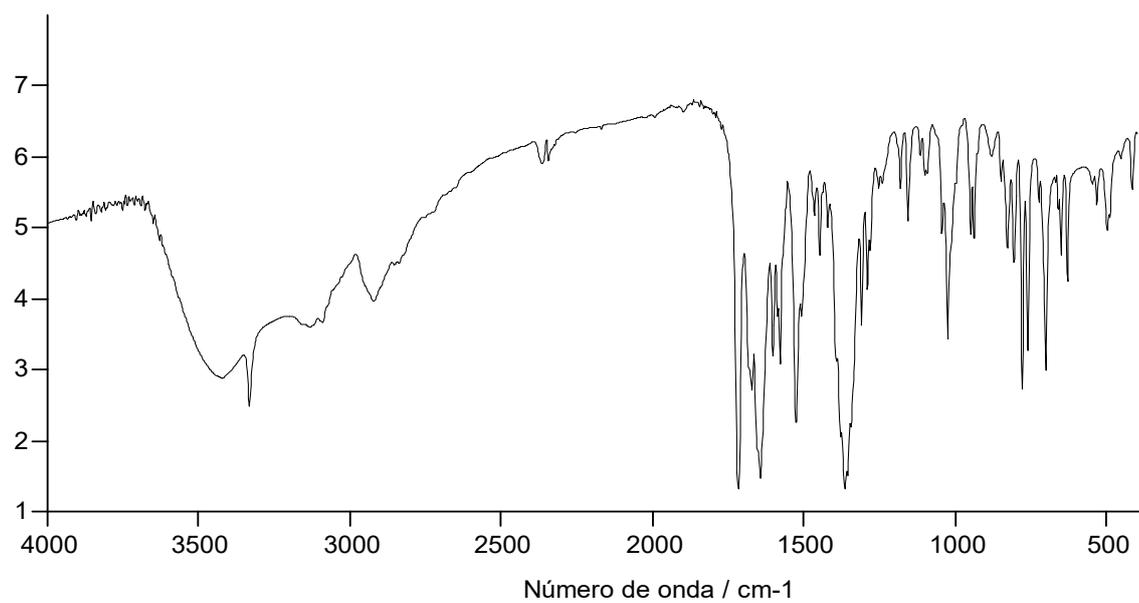


Figura A4.1 – Espectro na região do infravermelho para **8**.

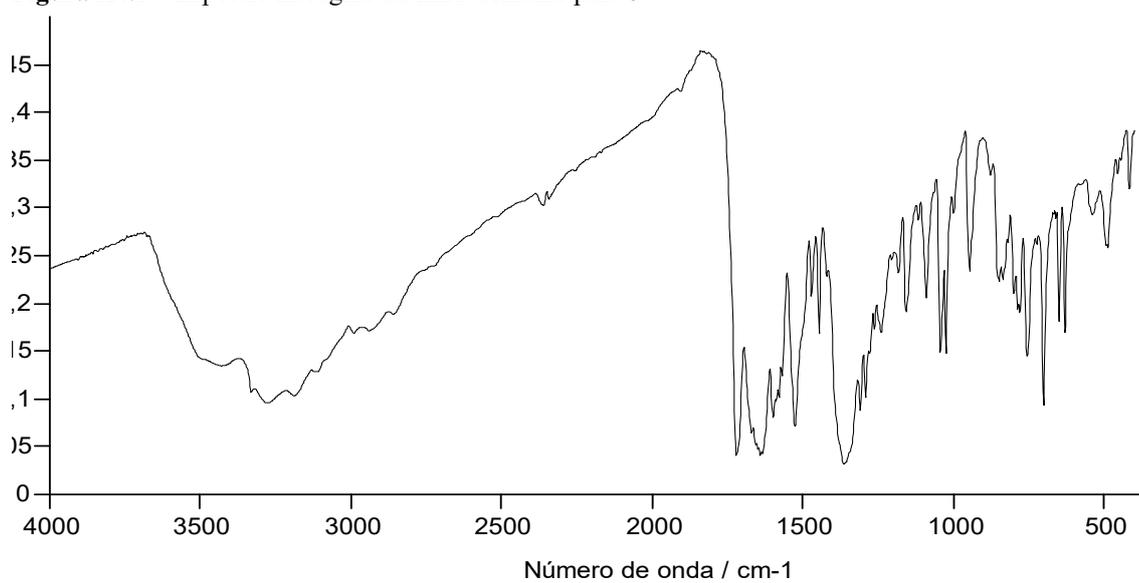


Figura A4.2 – Espectro na região do infravermelho para **10**.

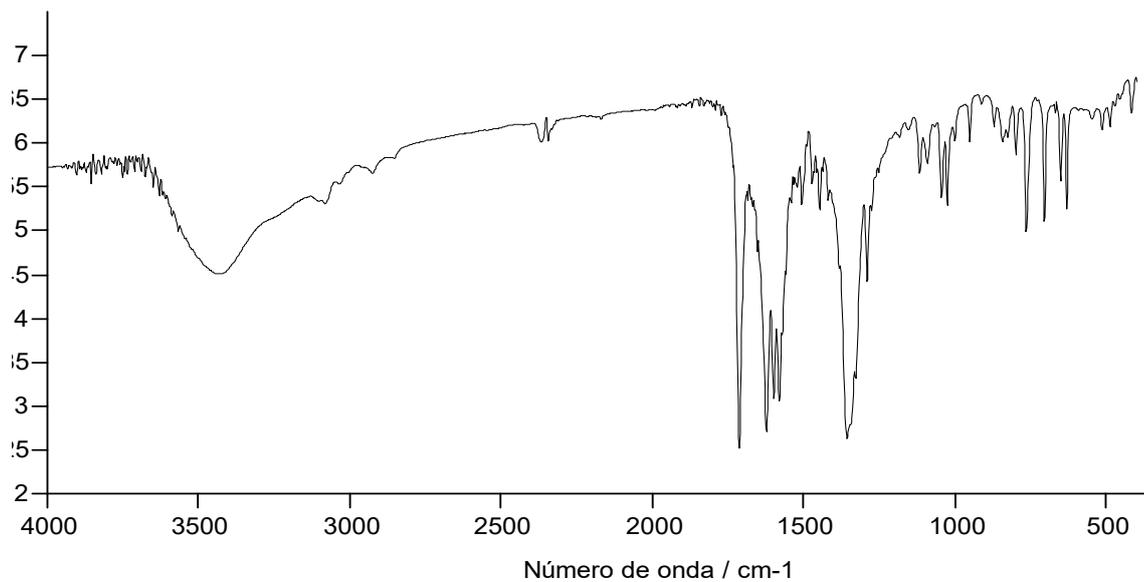


Figura A4.3 – Espectro na região do infravermelho para 11

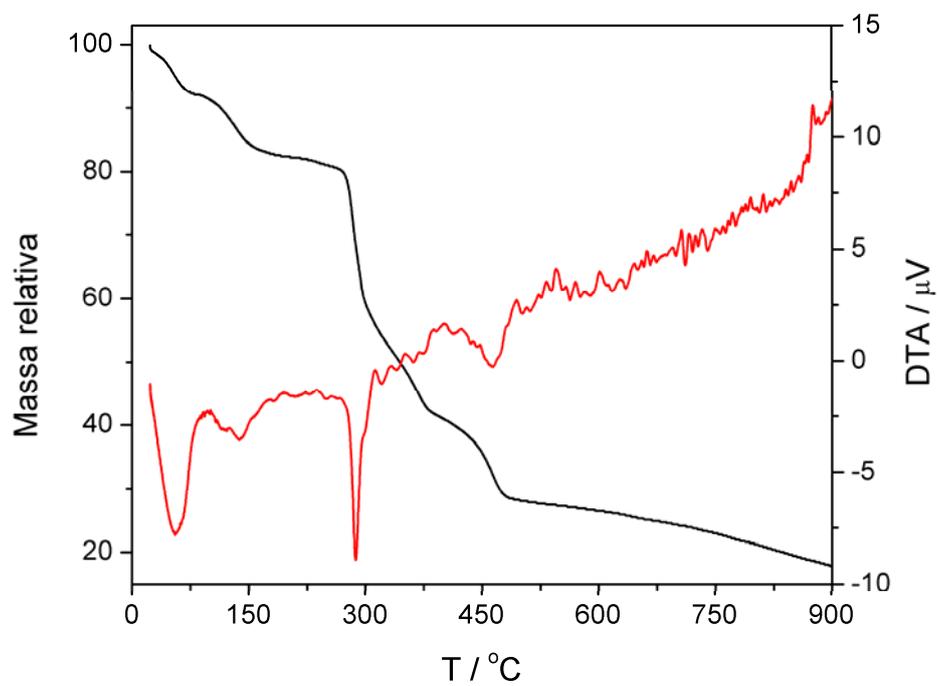


Figura A4.4 – Curvas TG (—) e DTA (—) para 8.

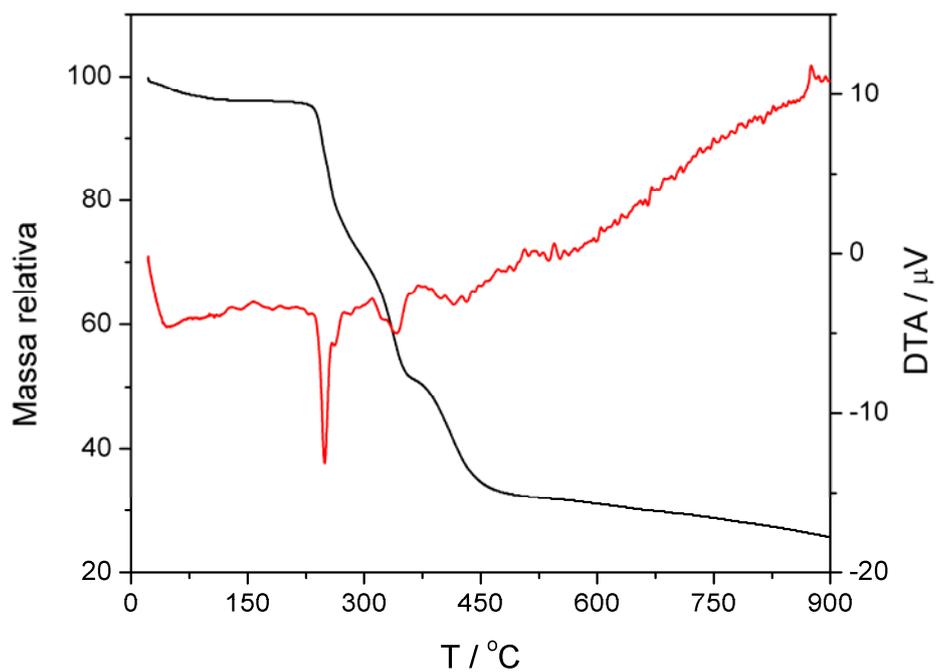


Figura A4.5 – Curvas TG (–) e DTA (–) para 10.

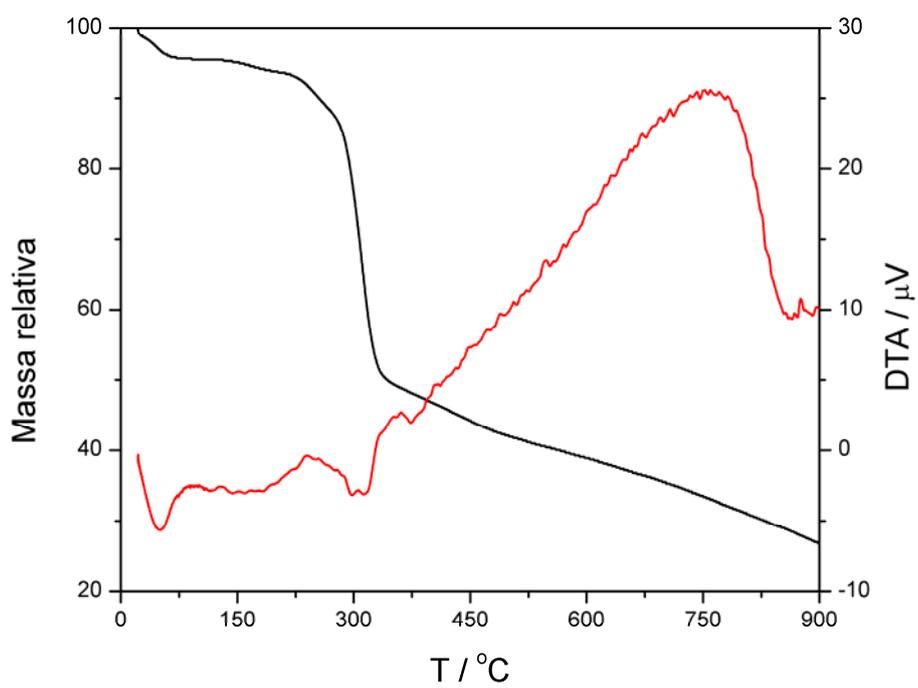


Figura A4.6 – Curvas TG (–) e DTA (–) para 11.

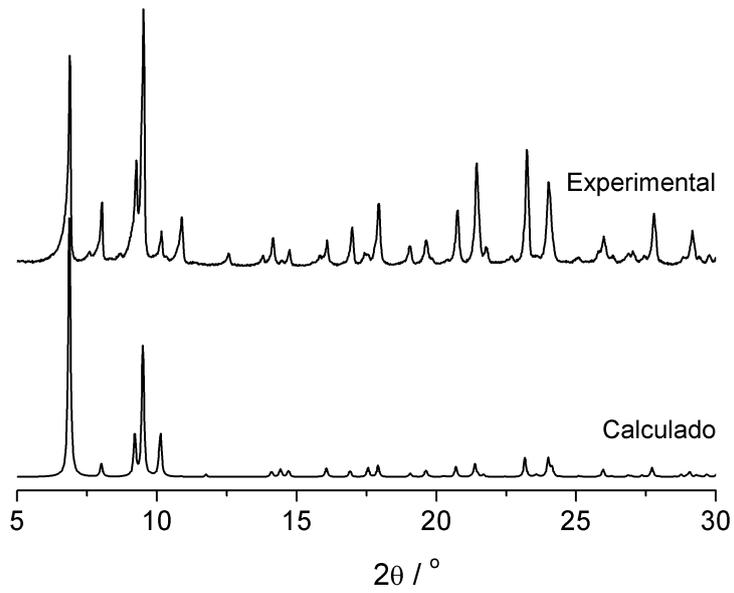


Figura A4.8 – Comparação entre os padrões de difração experimental e calculado para **8**.

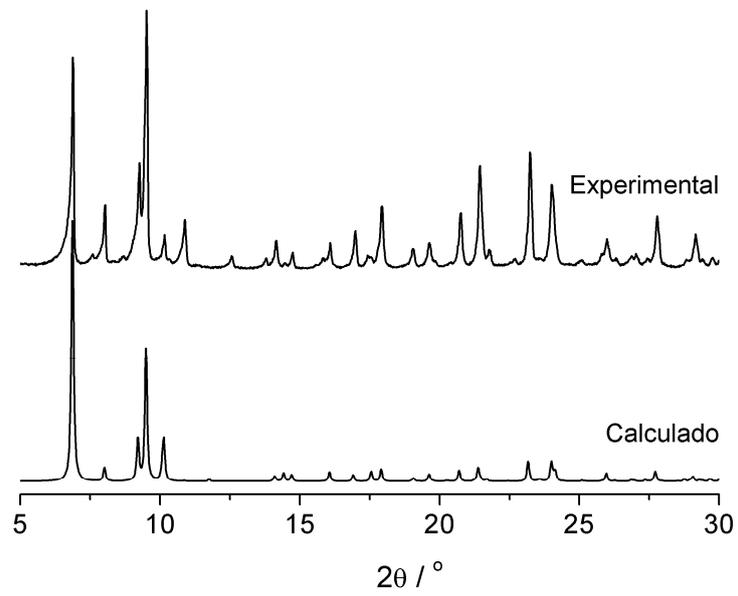


Figura A4.9 – Comparação entre os padrões de difração experimental e calculado para **10**.

Anexo 5

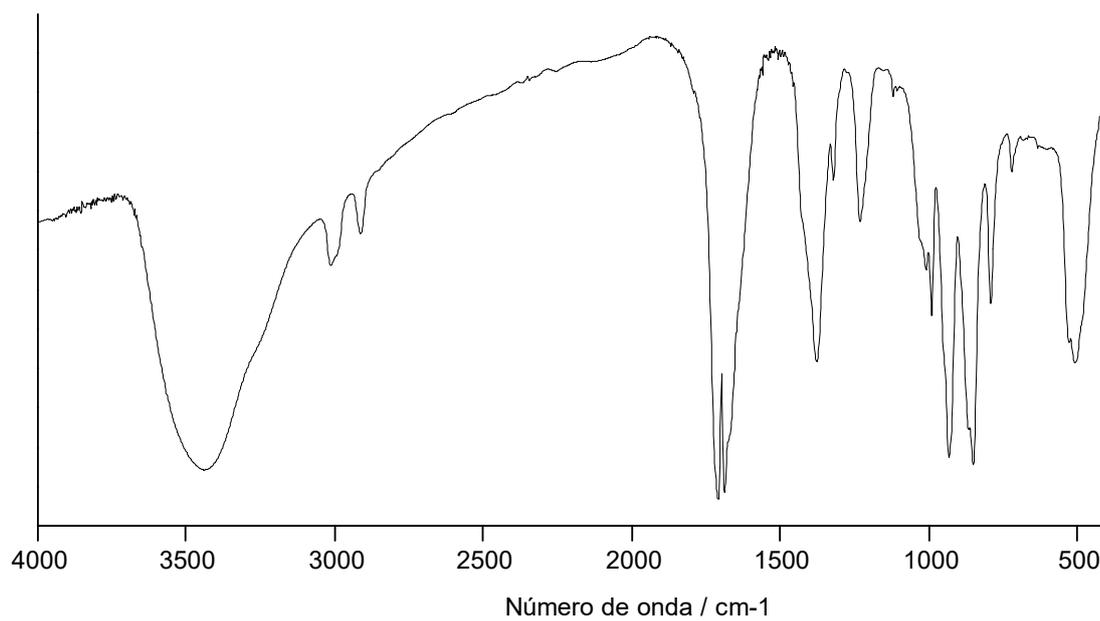


Figura A5.1 – Espectro na região do infravermelho para 13.

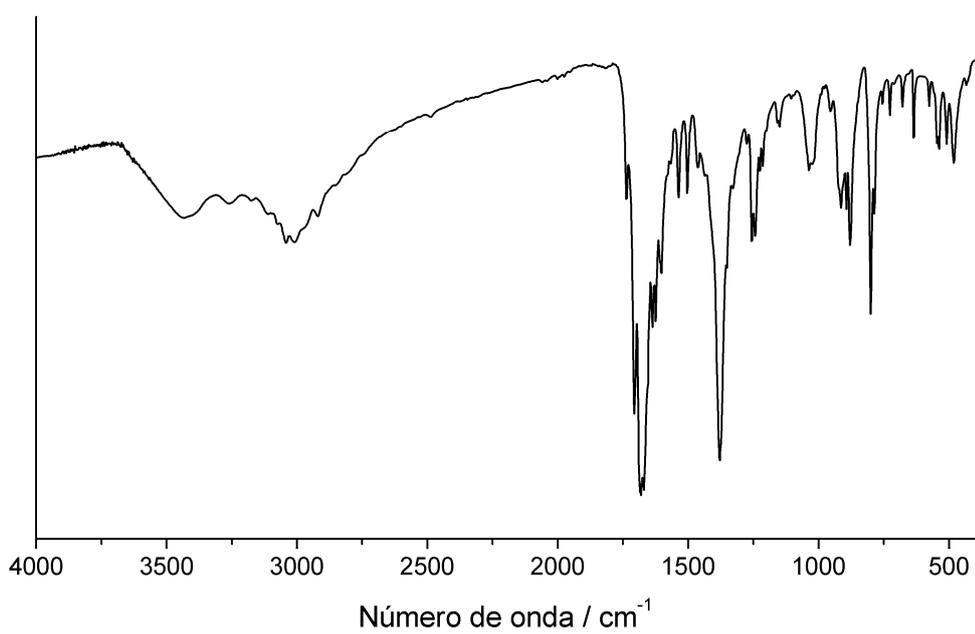


Figura A5.1 – Espectro na região do infravermelho para 14.

Anexo 6

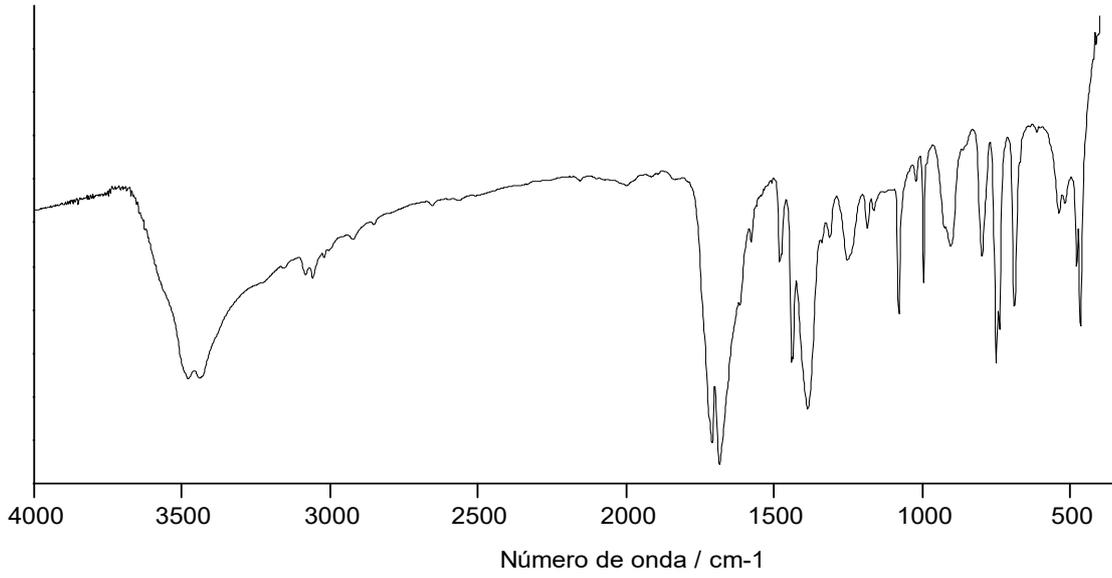


Figura A6.1 – Espectro na região do infravermelho para 15.

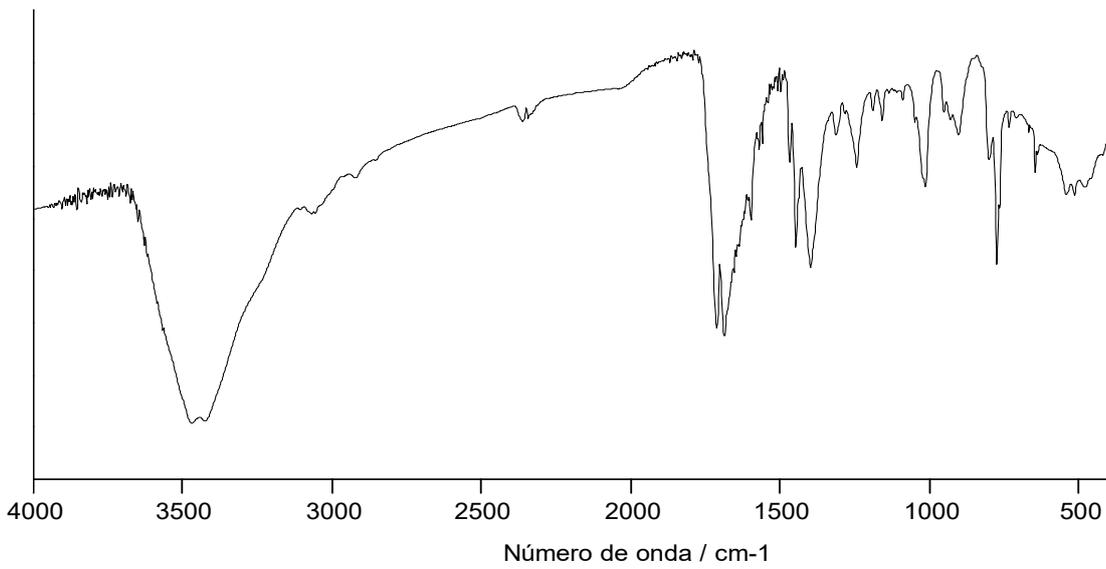


Figura A6.1 – Espectro na região do infravermelho para 16.

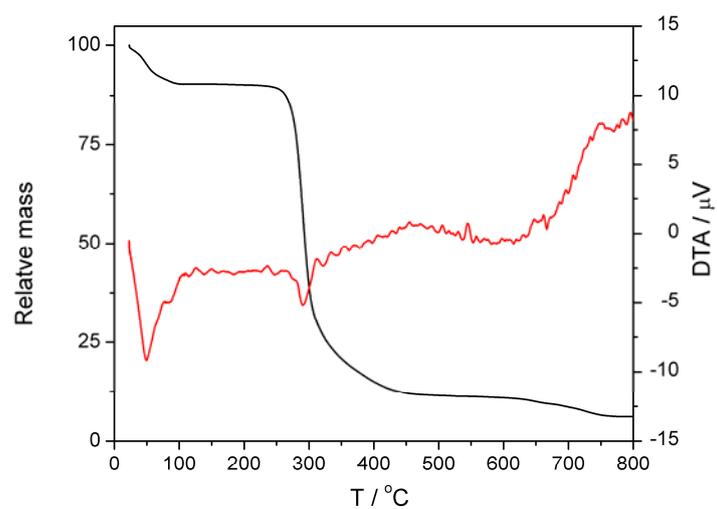


Figura A6.3. Análise térmica para **15**. Curva TG em preto e DTA em vermelho.

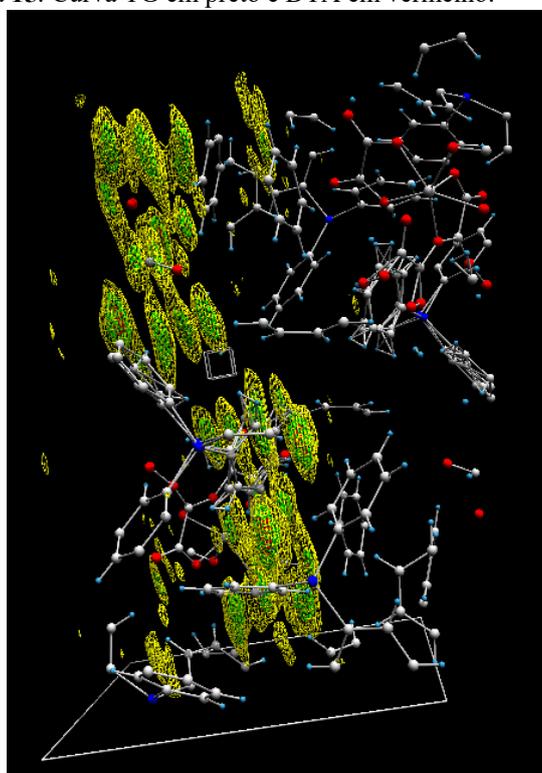


Figura A6.4 - Representação da densidade eletrônica residual na célula unitária de **15**, sem a aplicação da técnica SQUEEZE, junto com os átomos que puderam ter suas posições identificadas corretamente, focando a densidade eletrônica espalhada, que é ocupada por moléculas de água desordenadas. Amarelo, verde e vermelho representam as superfícies de isodensidade com corte em 0,5, 1,5 e 3,0 e \AA^{-3} , respectivamente.

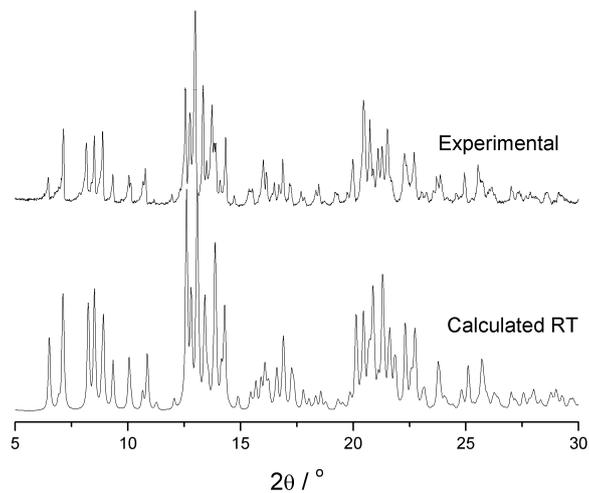


Figura A6.5. Comparação do padrão de difração de raios X por policristais, a 25 °C, para 15.

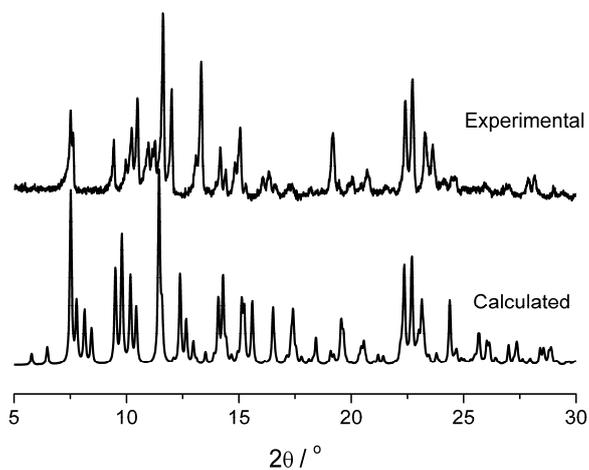


Figura A6.6. Comparação do padrão de difração de raios X por policristais, a 25 °C, para 16. O material policristalino foi deixado secando a 1 atm e temperatura ambiente por 24 horas antes da análise.

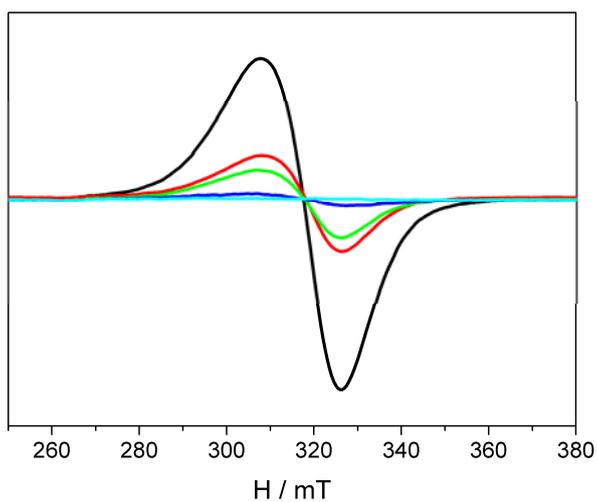


Figura A6.7 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica para 16 em material policristalino a 250 (ciano), 200 (azul), 100 (verde), 50 (vermelho) e 10 K (preto).

Anexo 7

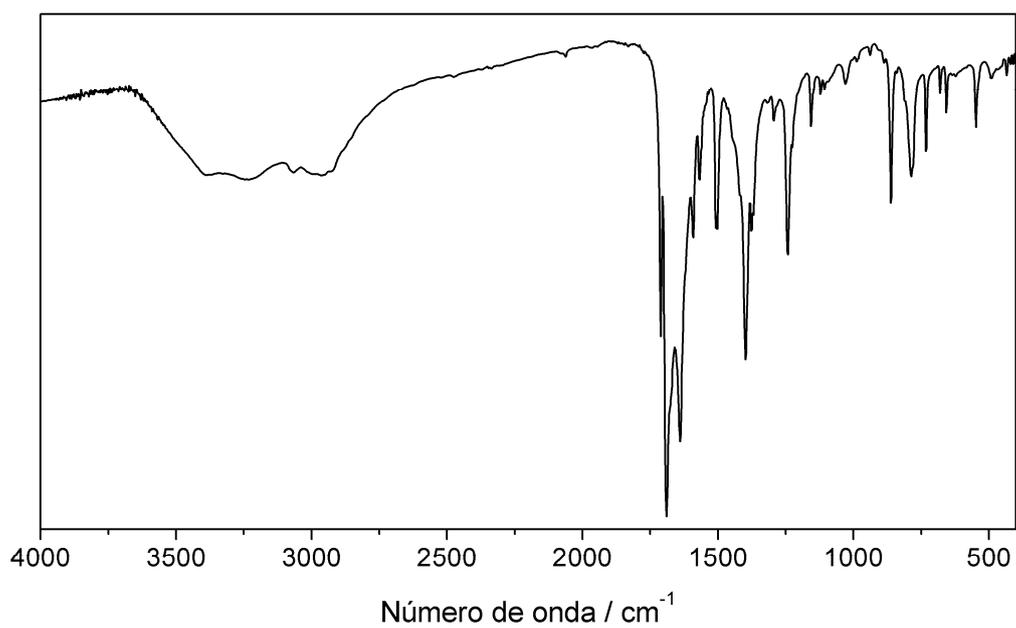


Figura A7.1 – Espectro na região do infravermelho para 17.

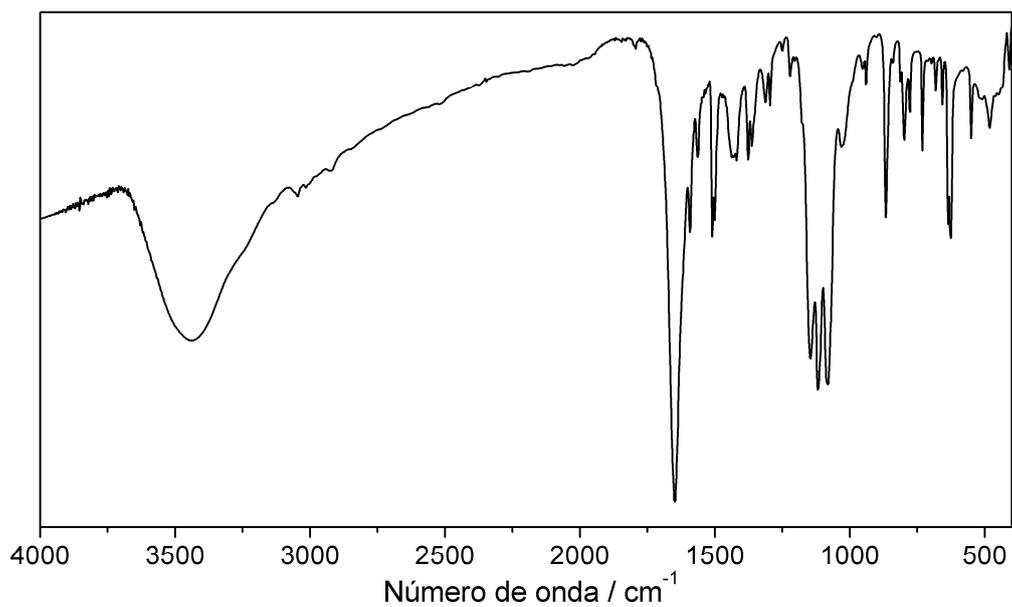


Figura A7.2 – Espectro na região do infravermelho para 18.

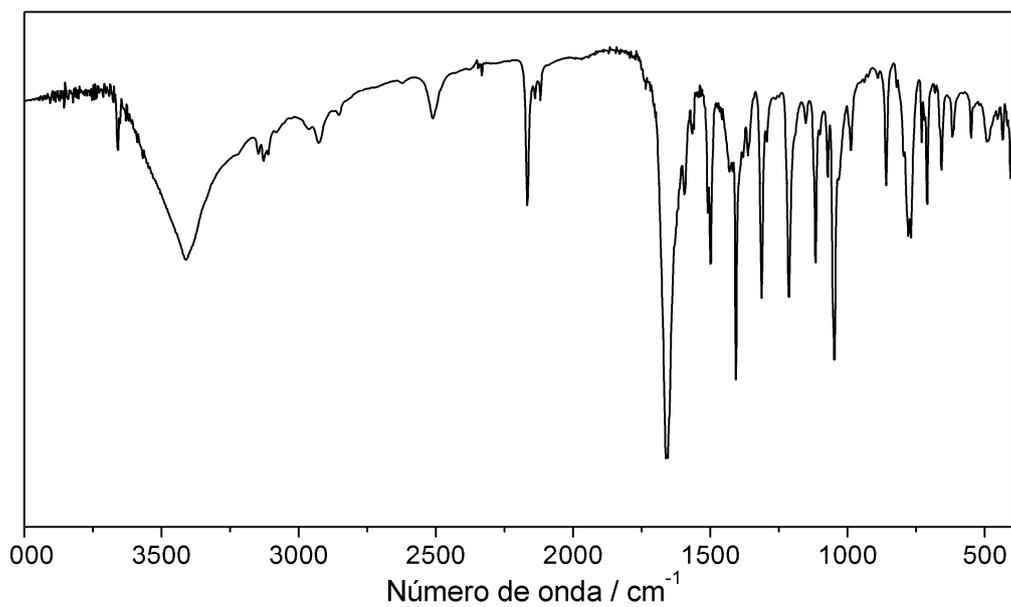


Figura A7.3 – Espectro na região do infravermelho para 19.

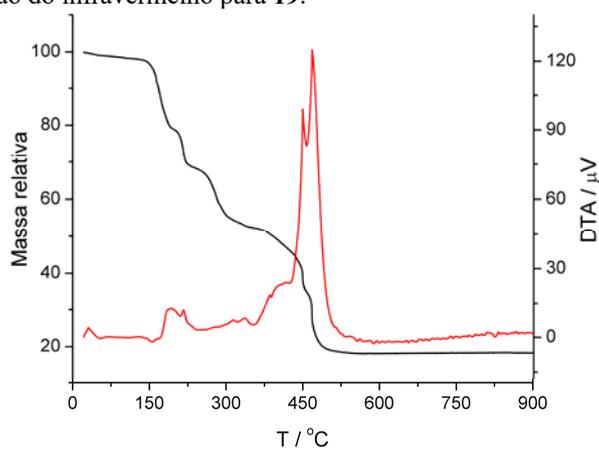


Figura A7.4 – Análise térmica, curvas TG (–) e DTA (–), para 17.

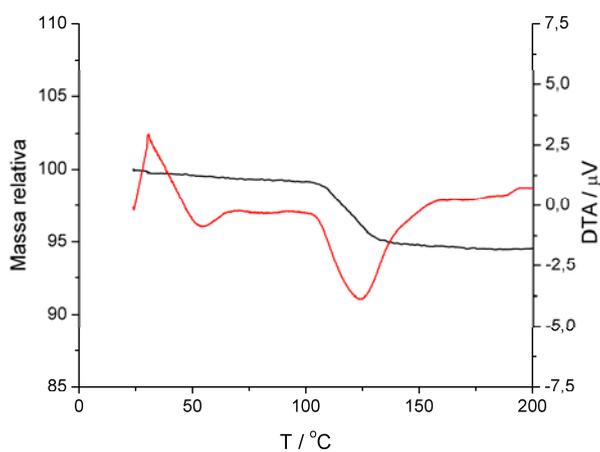


Figura A7.5 – Análise térmica, curvas TG (–) e DTA (–), para 18.

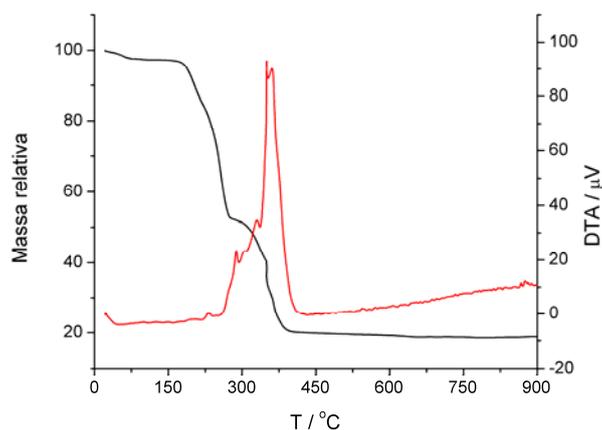


Figura A7.6 – Análise térmica, curvas TG (–) e DTA (–), para **19**, após secar por 48 horas a temperatura ambiente.

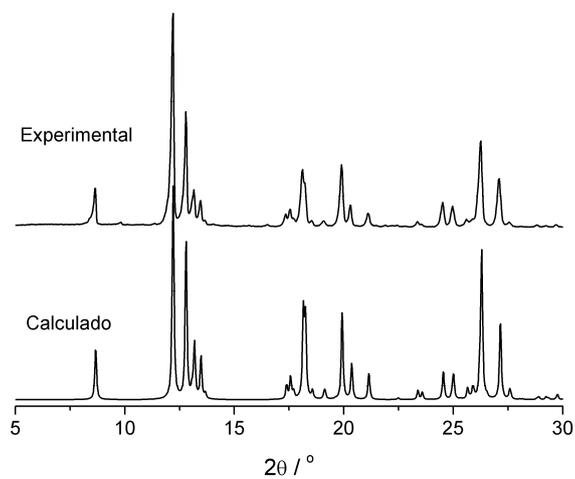


Figura A7.7 – Comparação entre os padrões de difração de raios X calculado e experimental para **17**.

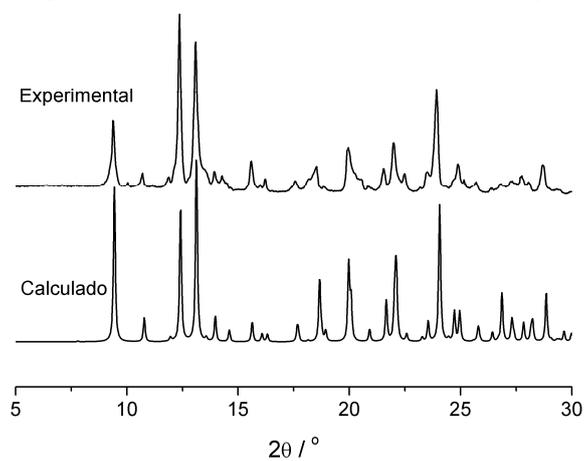


Figura A7.8 – Comparação entre os padrões de difração de raios X calculado e experimental para **18**.

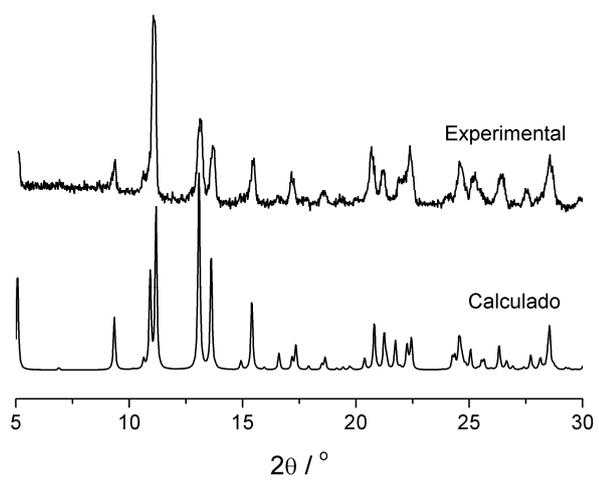


Figura A7.9 – Comparação entre os padrões de difração de raios X calculado e experimental para **19**, após 48 horas secando à temperatura ambiente.

Anexo 8

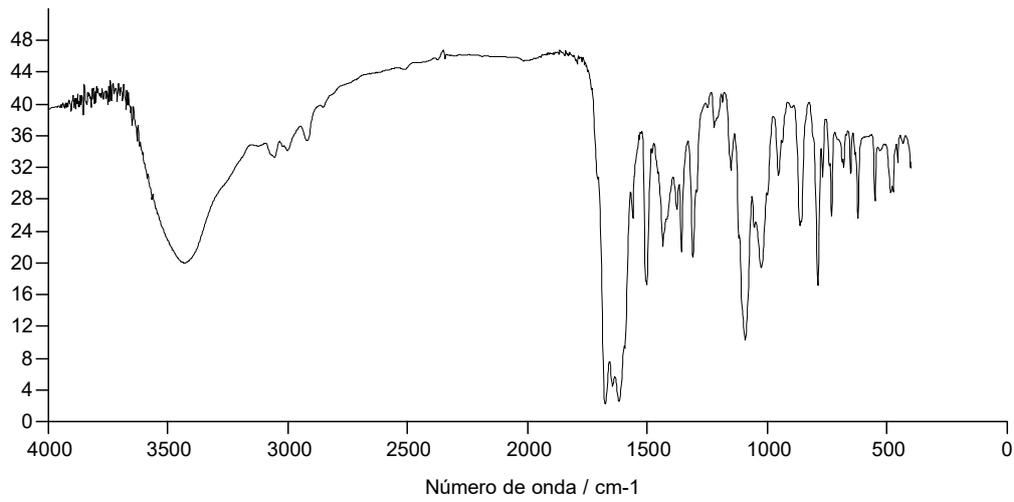


Figura A8.1 – Espectro na região do infravermelho para **20**.

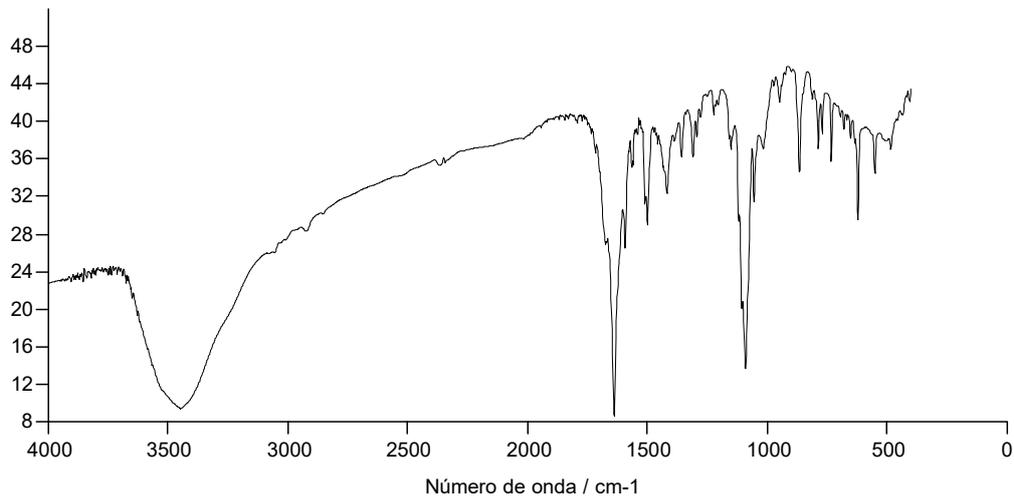


Figura A8.2 – Espectro na região do infravermelho para **21**.

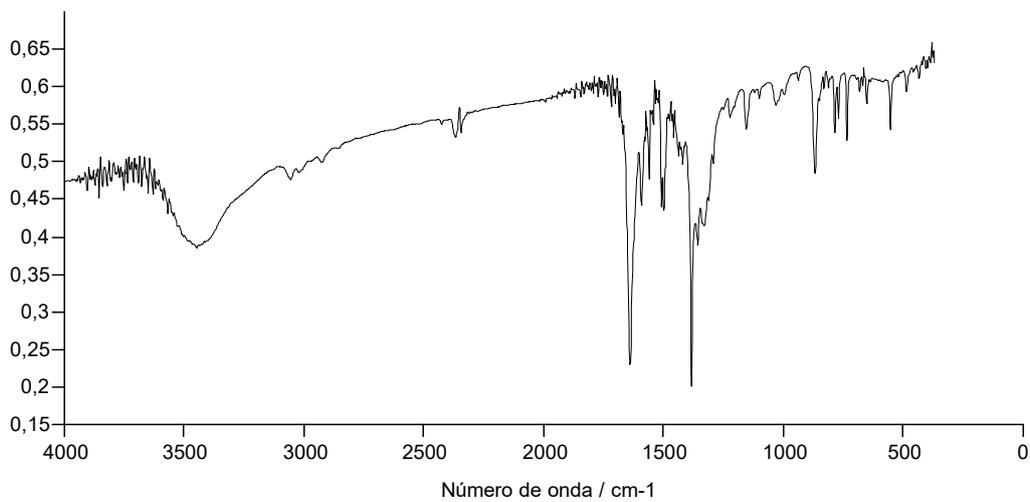


Figura A8.3 – Espectro na região do infravermelho para **21a**.

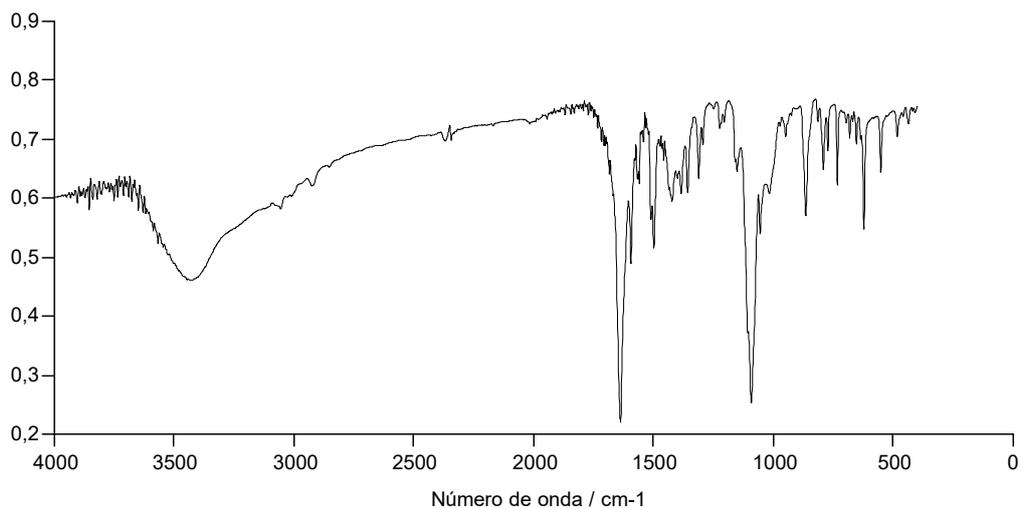


Figura A8.4 – Espectro na região do infravermelho para mistura de **22** e **22a**.

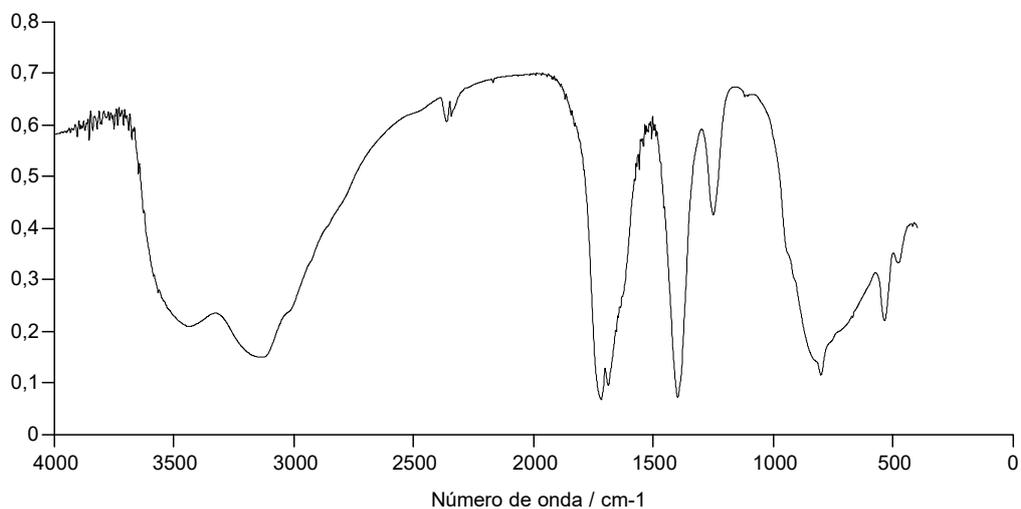


Figura A8.5 – Espectro na região do infravermelho para o PONb, obtidos pela precipitação em metanol após solubilizar $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

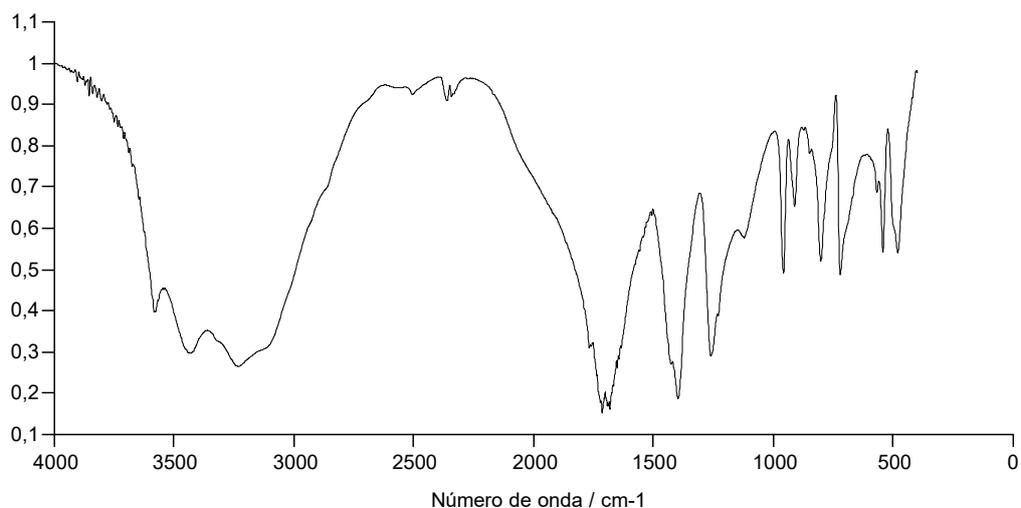


Figura A8.6 – Espectro na região do infravermelho para o material cristalizado pela evaporação da solução metanólica de $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

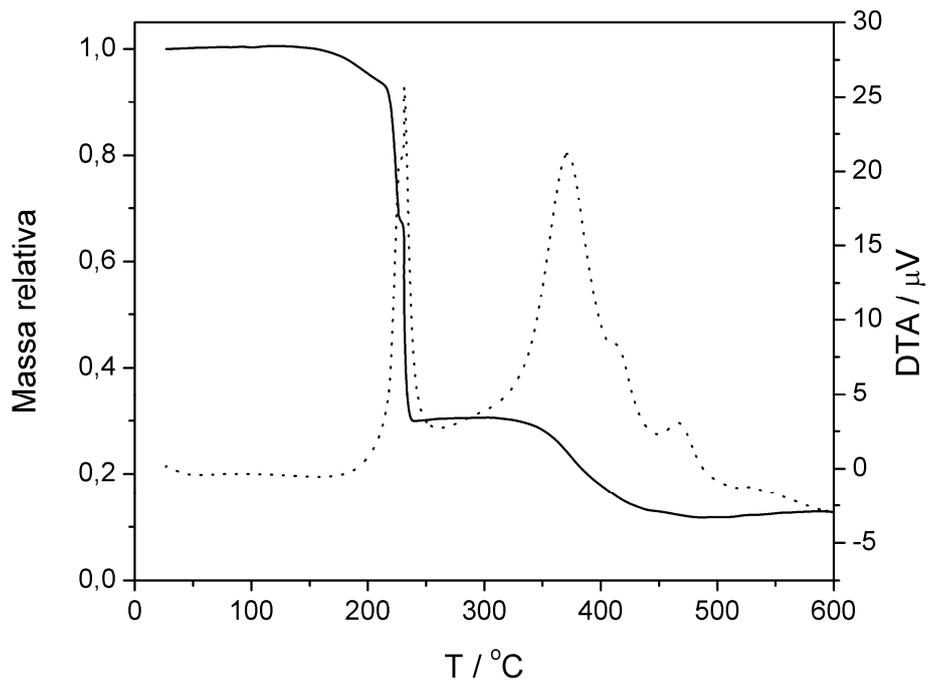


Figura A8.7 – Curvas TG (–) e DTA (···) para 20.

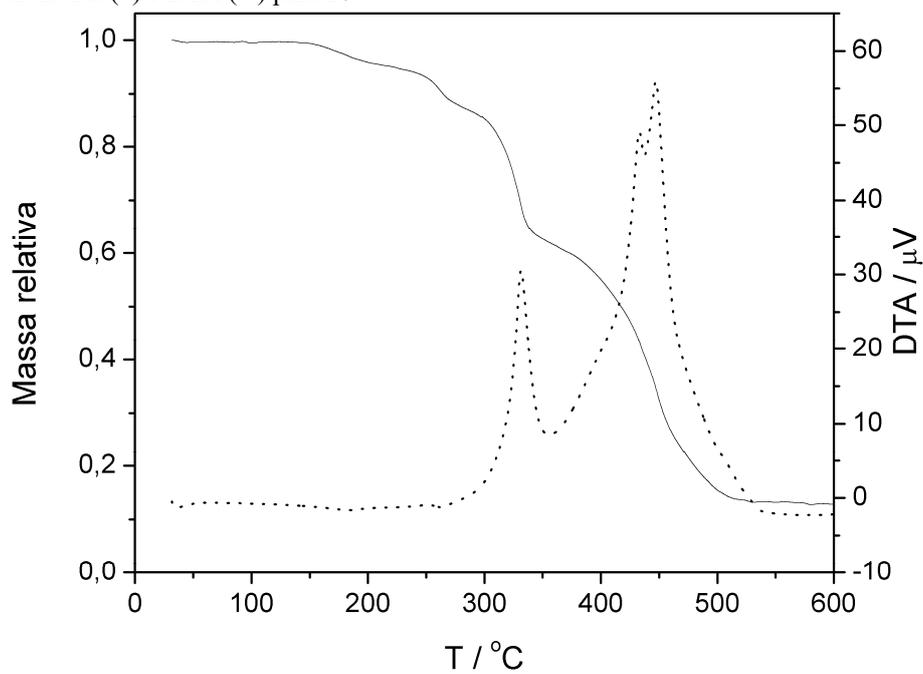


Figura A8.8 – Curvas TG (–) e DTA (···) para 21.

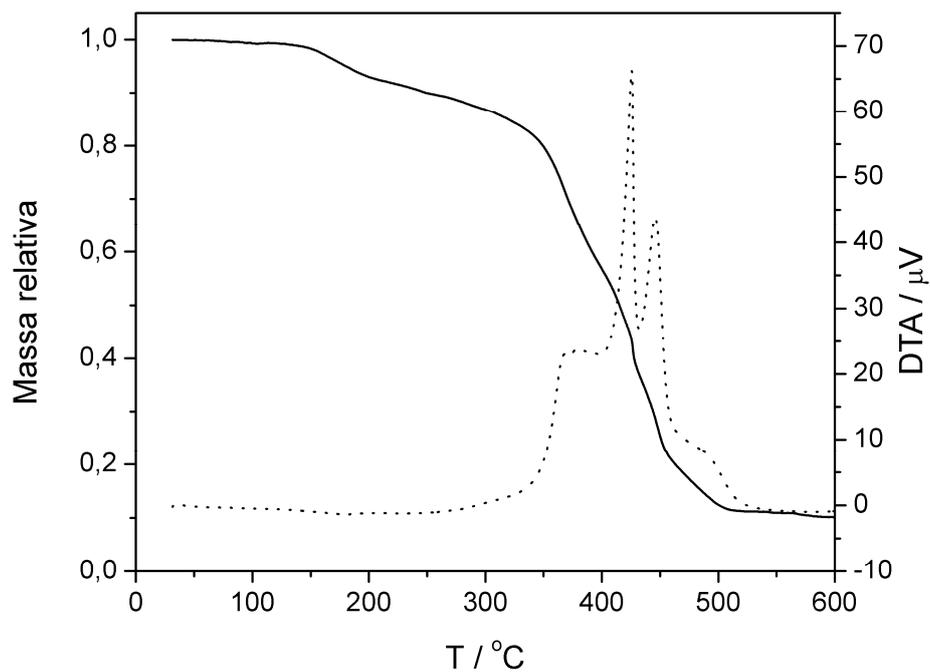


Figura A8.9 – Curvas TG (–) e DTA (···) para mistura 22 e 22a.

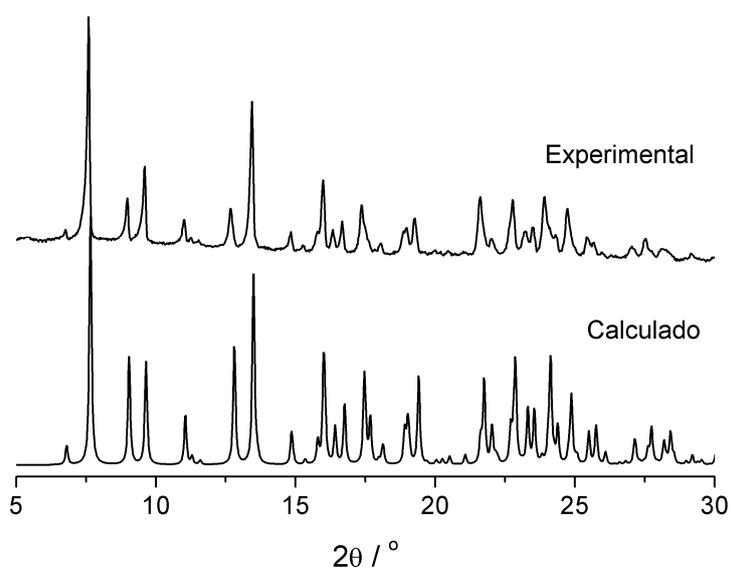


Figura A8.10 – Comparação dos padrões de difração de policristais de 20.

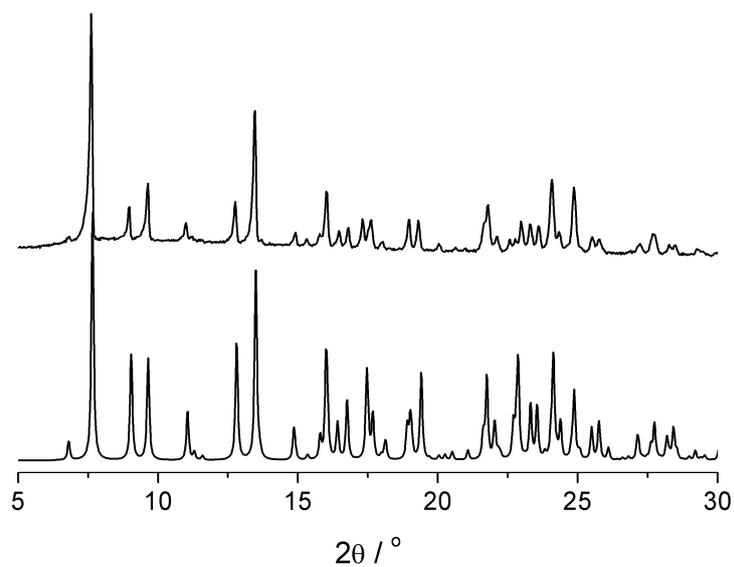


Figura A8.11 – Comparação dos padrões de difração de policristais de **21**.

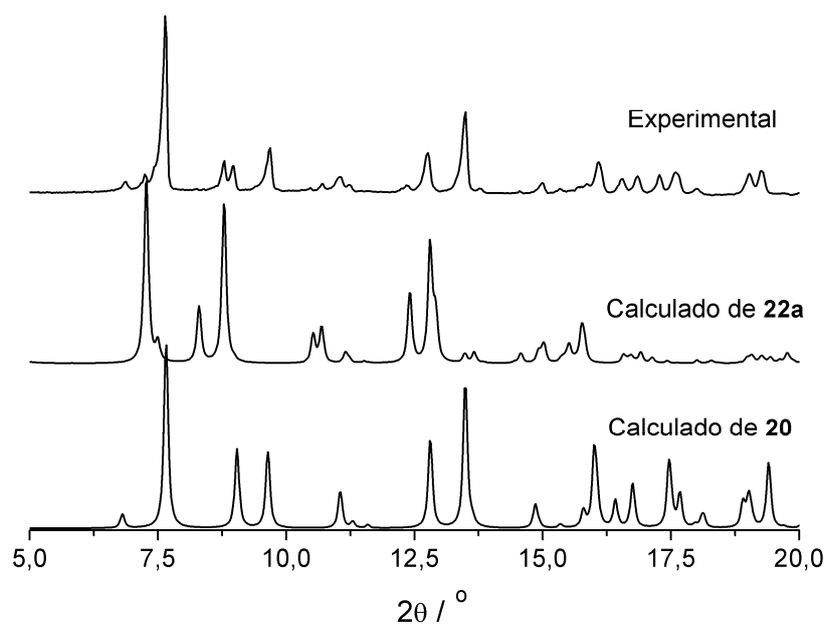


Figura A8.13 – Comparação dos padrões de difração de policristais de **22** e **22a**. Padrão de difração de **22** calculado a partir da estrutura cristalina de **20**.

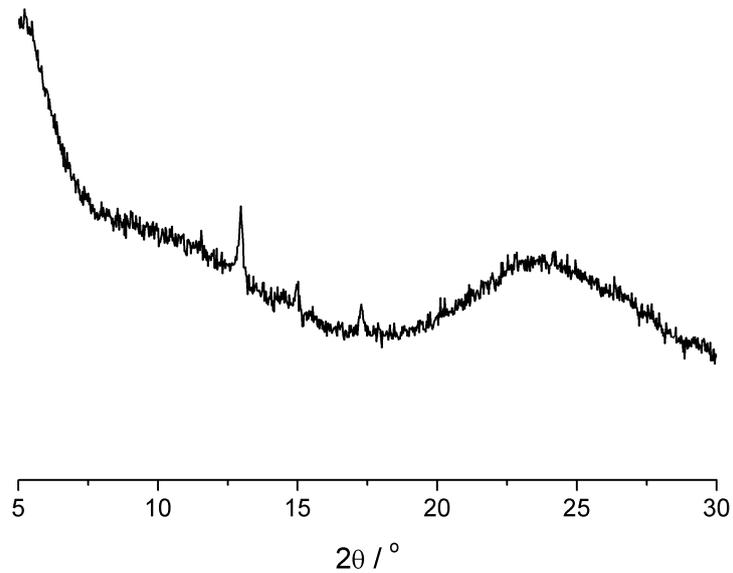


Figura A8.14 – Padrão de difração de policristais para o PONb, obtido pela precipitação em metanol após solubilizar $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

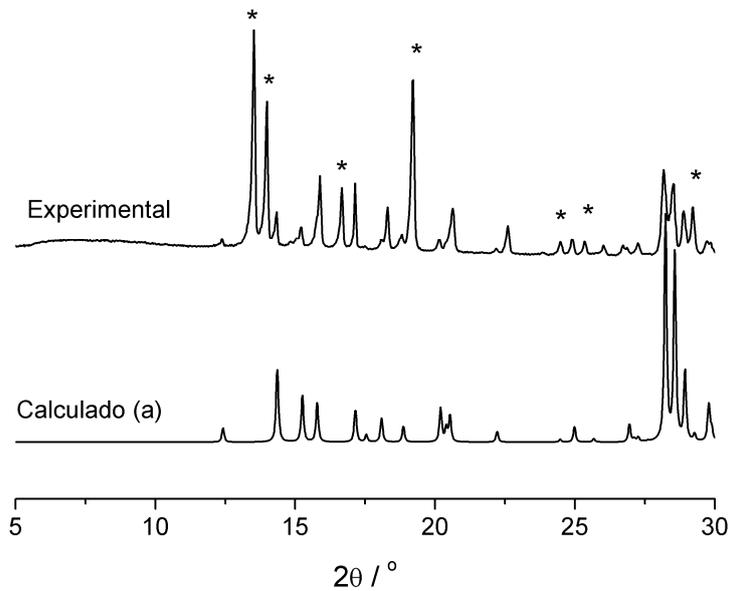


Figura A8.15 – Comparação dos padrões de difração de policristais para o material cristalizado pela evaporação da solução metanólica de $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o calculado para $(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Picos marcados com * são os que não se referem a estrutura de $(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Anexo 9 – Artigos publicados

Artigos publicados provenientes desta tese

1. Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Costa, M. M.; Fontes, A. P. S.; Nunes, W. C.; Cangussu, D.; Julve, M.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L.M. **Palladium(II)-copper(II) assembling with bis(2-pyridylcarbonyl)amidate and bis(oxamate) type ligands.** *Crystal Growth & Design*, **2015**, *15*, 1325–1335
2. Oliveira, W. X. C.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M. **Relatively strong intramolecular antiferromagnetic coupling in a neutral Cr^{III}₂Nb^V₂ heterobimetallic molecular square.** *Chemical Communications*, **2015**, *51*, 11806-11809.
3. Oliveira, W. X. C.; da Costa, M. M.; Fontes, A. P. S.; Pinheiro, C. B.; de Paula, F. C. S.; Jaimes, E. H. L.; Pedroso, E. F.; de Souza, P. P.; Pereira-Maia, E. C.; Pereira, C. L. M. **Palladium(II) and platinum(II) oxamate complexes as potential anticancer agents: Structural characterization and cytotoxic activity.** *Polyhedron*, **2014**, *76*, 16-21.
4. Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Nunes, W. C.; Lloret, F.; Julve, M.; Pereira, C. L. M. **Crystal engineering applied to modulate the structure and magnetic properties of oxamate complexes containing the [Cu(bpca)]⁺ cation,** *Crystal Growth & Design*, **2016**. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00613

Artigos em revisão provenientes desta tese

1. Oliveira, W. X. C.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Krambrock, K.; Moliner, F. N.; Grancha, T.; Lloret, F.; Julve, M. *Oxotris(oxalato)niobate(V) as counterion in Co^{II} spin crossover systems*, submetido a *Polyhedron*, **2016**.

Outros artigos correlatos ao tema desta tese

1. Simões, T. R. G.; do Pim, W. D.; Silva, I. F.; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Pereira, C. L. M. ; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O. **Solvent-Driven Dimensionality Control in Molecular Systems Containing CuII, 2,2'-Bipyridine and an Oxamato-Based Ligand.** *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 10165-10170.
2. do Pim, W. D.; Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; de Faria, É. N. ; Teixeira, I. F.; Stumpf, H. O.; Lago, R.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Figueiredo-Júnior, J. C. D. ; Nunes, W.; C.; Souza, P.; Pedroso, E. F.; Castellano, M.; Cano, J.; Julve, M. **A pH-triggered bistable copper(II) metallacycle as reversible emulsion switch for biphasic processes.** *Chemical Communications*, **2013**, *49*, 10778-10780.
3. Ribeiro, M. A.; Oliveira, W. X. C.; Stumpf, H. O.; Pinheiro, C. B. **The structure of the 1 -imidazol-3-ium lawsonate salt aided by gas-phase calculations.** *Acta Crystallographica*, **2013**, *C39*, 403-406.
4. do Pim, W. D.; Simões, T. R. G.; Oliveira, W. X. C.; Fernandes, I. R. A.; Pinheiro, C. B.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M. **Influence of Copper(II) and Nickel(II) Ions in the Topology of Systems Based on a Flexible Bis-Oxamate and Bipyridine Building Blocks.** *Crystal Growth & Design*, **2014**, *14*, 5929-5937.
5. Campos, N. R.; Ribeiro, M. A.; Oliveira, W. X. C.; Reis, D. O.; Stumpf, H. O.; Doriguetto, A. C.; Machado, F. C.; Pinheiro, C. B.; Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Marinho, M. V. **Ligand effects on the structural and magnetic versatility in a new family of one-dimensional copper(II)-3-phenylpropionate coordination polymers with N-donor aromatic bridging ligands.** *Dalton Transactions*, **2015**, *45*, 172-189.

6. do Pim, W. D.; de Faria, É. N.; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Nunes, W. C.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M. **A Heterobimetallic [Mn^{II}₅Cu^{II}₅] Nanowheel Modulated by a Flexible Bis-Oxamate Type Ligand.** *Dalton Transactions*, **2015**, *44*, 10939-10942.
7. da Cunha, T. T.; Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; Pedroso, E. F.; Nunes, W. C.; Pereira, C. L. M.. **Alkaline Ion-Modulated Solid-State Supramolecular Organization in Mixed Organic/Metallorganic Compounds Based on 1,1'-Ethylenebis(4-aminopyridinium) Cations and Bis(oxamate)cuprate(II) Anions.** *Crystal Growth & Design*, **2016**, *16*, 900-907.