

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FRANCIELLI SOUSA SANTANA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE LIGANTES *N*- E *O*-DOADORES
FRENTE AOS ÍONS COBRE(II), COBALTO(II) E MANGANÊS(II) NA
FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA

2017

FRANCIELLI SOUSA SANTANA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE LIGANTES *N*- E *O*-DOADORES
FRENTE AOS ÍONS COBRE(II), COBALTO(II) E MANGANÊS(II) NA
FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Química e Biologia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química - Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Dayane Mey Reis
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Giovana Gioppo Nunes (UFPR)

CURITIBA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S232e Santana, Francielli Sousa
2017 Estudo da influência de ligantes N- e O-doadores frente aos íons cobre(II), cobalto(II) e manganês(II) na formação de compostos de coordenação / Francielli Sousa Santana.-- 2017. 196 f.: il.; 30 cm.

Texto em português, com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de pós-graduação em Química, Curitiba, 2017.

Bibliografia: p. 158-178.

1. Química - Dissertações. 2. Química inorgânica. 3. Metais de transição. 4. Interações não covalentes. 5. DRX de monocristal. I. Reis, Dayane Mey. II. Nunes, Giovana Gioppo. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 540

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba



Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação - Campus Curitiba



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação n° 007

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE LIGANTES N- E O-DOADORES FRENTE AOS ÍONS COBRE(II), COBALTO(II) E MANGANÊS(II) NA FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Por

FRANCIELLI SOUSA SANTANA

Dissertação apresentada às 13 horas do dia 28 de abril de 2017, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, na área de concentração Química Inorgânica, linha de pesquisa Química de Coordenação, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Dayane Mey Reis (Orientadora)
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Profa. Dra. Giovana Gioppo Nunes (Coorientadora)
Universidade Federal do Paraná – UFPR

Prof. Dr. Rafael Stieler
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Profa. Dra. Renata Danielle Adati
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Fernando Molin
Coordenador do PPGQ

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa”

A Deus, aos meus pais Arlindo e Sueli, e ao saudoso avô João Juliani.

AGRADECIMENTOS

A Deus;

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Dayane Mey Reis, pelos ricos ensinamento, pela orientação, paciência e, mesmo com as complicações dos meus horários de trabalho e estudo, por ter me dado um voto de confiança e acreditado na realização deste projeto;

À minha coorientadora Prof^a. Dr^a. Giovana Gioppo Nunes do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, DQ-UFPR, por sua valiosa contribuição neste trabalho, por estar sempre disponível a aconselhar e ajudar em todas as etapas;

À Prof^a. Dr^a. Jaisa Fernandes Soares do DQ-UFPR, por viabilizar os recursos necessários para a realização das análises estruturais, espectroscópicas e magnéticas, e também, por auxiliar na interpretação dos resultados através das reuniões periódicas no DQ-UFPR;

Ao Dr. Siddhartha Giese do DQ-UFPR, pela assistência na realização das análises de ressonância paramagnética eletrônica e difração de raios X de pó;

Ao Prof. Dr. Ronny Ribeiro do DQ-UFPR, pelo auxílio no uso e interpretação dos dados provenientes da técnica de ressonância paramagnética eletrônica;

À Prof^a. Dr^a Maria das Graças Fialho Vaz da Universidade Federal Fluminense e ao Prof. Dr. Rafael Alves Allão Cassaro do Instituto de Química – Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, por auxiliar na realização da análise de susceptibilidade magnética com variação de temperatura, assim como na interpretação dos resultados;

Ao Dr. David Hughes e ao Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá, pelo treinamento na técnica de Difractometria de Raios X de monocristal, pelo auxílio na determinação das estruturas dos produtos sintetizados neste trabalho, em especial ao Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá por sua contribuição nos ensinamentos teóricos de cristalografia;

Aos servidores do DQ-UFPR, Dr. Rogério Strapasson e Dr. Celso Luiz Wosch, pelo auxílio com as análises gravimétricas e Me. Angelo Roberto dos Santos Oliveira, pelas análises termogravimétricas; à servidora do DQ-UFPR, Ma. Rubia Bottini pelas análises de espectrofotometria de absorção atômica.

À minha família, pelo incentivo, compreensão e ajuda na medida do possível;

Ao Gustavo Juliani Costa, pelo cuidado, paciência e companheirismo;

Aos meus amigos, especialmente Camila Comino e Laudiceia Mendes, pelos conselhos e amparo;

Aos colegas do Grupo de Química Inorgânica Sintética-GQuIS da UTFPR: Avany Judith Ferraro, Bruno Ramos de Lima, Bruno Stoeberl, Yorrannys Mannes; do Laboratório de Bioinorgânica e da UFPR: Kahoana Postal, Juliana Morais Missina, Viktor Kalbermater, Luiza Budel Paes Leme, Siddhartha Om Kumar Giese, Lucas Emanuel do Nascimento Aquino, Guilherme Augusto Barbosa, André Ferrarini, Danilo Stingham, Carla Krupczak, pelas sugestões e companheirismo;

Aos professores do Departamento de Química da UTFPR e UFPR pela contribuição para a minha formação;

À Universidade Federal do Paraná - UFPR por intermédio da Profa. Dr^a. Ana Luísa Lacava Lordello, pelo auxílio em relação à flexibilidade do meu horário de trabalho, sem a qual minha permanência como servidora pública desta instituição e concomitante aluna do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, se tornaria muito difícil;

A todos que de forma direta ou indireta ajudaram na realização deste trabalho.

“It is a capital mistake to theorize before one has data. Insensibly one begins to twist facts to suit theories, instead of theories to suit facts.”

(Arthur Conan Doyle, 1891).

“É um erro capital teorizar antes que se tenha dados. Insensivelmente, começa-se a distorcer fatos para adequá-los a teorias, em vez de teorias para que se adequar a fatos.”

(Arthur Conan Doyle, 1891).

RESUMO

SANTANA, Francieli Sousa. Estudo da influência de ligantes *N*- e *O*-doadores frente aos íons cobre(II), cobalto(II) e manganês(II) na formação de compostos de coordenação. 2017. 196 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

A organização e a estabilidade de compostos de coordenação, no estado sólido, pode ser correlacionada com os ligantes diretamente coordenados a íons metálicos e com as interações não covalentes estabelecidas entre os ligantes e solventes de cristalização. O presente trabalho avaliou a influência dos pré-ligantes ácido 2,6-dihidróxibenzoico (*Hdhb*), ácido benzoico (*Hbzt*), ácido oxálico (*H₂ox*) e 2,2'-bipiridina (*bipi*), capazes de realizar interações não covalentes, em sua reatividade frente a sais de cobre(II), cobalto(II) e manganês(II). A relevância na escolha destes íons metálicos está na possibilidade de eles levarem ao surgimento de propriedades magnéticas interessantes. Foram avaliadas diferentes combinações de ligantes para cada íon metálico e condições de reação, gerando um total de dez produtos caracterizados por DRX de monocristal. Dentre eles, os complexos $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**A**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{dhhb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**B**) e $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{dhhb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**C**) são inéditos. Estes produtos foram avaliados em sua composição elementar, analisados por técnicas difratométricas (DRX de pó e de monocristal) e espectroscópicas (IV, Raman, RPE e Uv/Vis). Os dados estruturais foram correlacionados com as propriedades espectroscópicas, termogravimétricas e magnéticas. O produto **A** foi obtido em 90 % de rendimento a partir da reação de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com os pré-ligantes *Hbzt*, *H₂ox* e *bipi*, em metanol a 70 °C. A análise por DRX de monocristal revelou que em **A** todos os ligantes contribuem para a manifestação de interações não covalentes do tipo ligações de hidrogênio e interação π . A análise por RPE e medidas de susceptibilidade magnética à temperatura ambiente indicaram a existência de interação magnética entre os centros de cobre(II). Medidas de susceptibilidade magnética com variação de temperatura revelaram uma interação ferromagnética ($J = 3,26 \text{ cm}^{-1}$) mais forte que a apresentada por complexos análogos. Medidas termogravimétricas mostraram que a decomposição de **A** se inicia em 55 °C com a perda de 2 H_2O , seguida da perda dos ligantes orgânicos entre 136 e 900 °C. Os produtos **B** e **C**, de estruturas análogas, foram obtidos em 97 e 99 % de rendimento, respectivamente, a partir da reação de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com o pré-ligante *Hdhb*, em água a 70 °C. A análise por DRX de monocristal revelou que não ocorreu a coordenação do íon *dhhb*, provavelmente devido a estabilização do carboxilato livre por duas ligações de hidrogênio intramoleculares assistidas por carga. A rede cristalina de **B** e **C** também é estabilizada por interações π e por ligações de hidrogênio intermoleculares formadas a partir das águas coordenadas e de cristalização. A decomposição térmica de **B** e **C** se inicia com a perda de moléculas de água a temperaturas inferiores a 55 °C e a perda total da parte orgânica ocorre acima de 600 °C. Os compostos obtidos neste trabalho evidenciaram que a estrutura e o grau de agregação dos compostos são dependentes da habilidade de coordenação do ligante ao íon metálico e das interações não covalentes nos ligantes livres e nos complexos formados.

Palavras-chave: interações não covalentes. DRX de monocristal. metais da primeira série de transição.

ABSTRACT

SANTANA, Francielli Sousa. Study on the influence of *N*- and *O*-donors ligands towards copper(II), cobalt(II) and manganese(II) ions in the formation of coordination compounds. 2017. 196 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) Federal University of Technology - Paraná. Curitiba, 2017.

The organization and stability of coordination compounds could be correlated to structural features, as the number and nature of ligands coordinated to the metallic ions and with noncovalent interactions established between the ligands and with crystallization solvents. The present work evaluated the influence of the pre-ligands 2,6-dihydroxybenzoic acid (*Hdhb*), benzoic acid (*Hbzt*), oxalic acid (*H₂ox*), and 2,2'-bipyridine (*bipi*), capable to perform noncovalent interactions, in its reactivity to copper(II), cobalt(II) and manganese(II) salts. The relevance in the choice of these metallic ions is in the possibility that they lead to interesting magnetic properties. For each metallic ion, and reaction condition were evaluated with different combinations of ligands, producing 10 different structures characterized by single crystal XRD. Among them, the complexes $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**A**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{dhhb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**B**), and $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{dhhb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**C**) were synthesized for the first time in this work. Those products were characterized by elemental analysis and diffractometric (powder and single crystal XRD) and spectroscopic (IR, Raman, EPR and Uv/Vis) techniques. Moreover, spectroscopic, thermogravimetric and magnetic properties of **A**, **B** and **C**, were attempt correlated with their structural features. Product **A** was obtained with 90% of yield from the reaction of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with the pre-ligands *Hbzt*, *H₂ox*, and *bipy*, in methanol at 70 °C. Single crystal XRD analysis of **A** evidenced that all ligands interact through noncovalent interactions, as hydrogen bonds and π interaction. EPR and magnetic susceptibility measurements strongly suggest the existence of magnetic interaction between the copper(II) centres. In addition, magnetic susceptibility measurement varying temperature revealed a ferromagnetic exchange ($J = 3.26 \text{ cm}^{-1}$) stronger than those observed for analogous complexes. Thermal decomposition of **A** starts at 55 °C with the loss of two water molecules, succeed by the loss of the organic ligands (136 – 900 °C). Product **B** and **C** showed similar structures and were obtained in 97 and 99 % of yield, respectively, from the reaction of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Mn}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with *Hdhb*, in water at 70° C. Single crystal XRD analysis revealed that *dhhb* ion remains as counterion of the aqua complexes, probably due the stabilization of the free carboxylate by two intramolecular charge-assisted hydrogen bonds. The crystal lattice of **B** and **C** is also stabilized by π interactions and intermolecular hydrogen bonds from both coordinated and crystallization water molecules. According to TGA curves, the thermal decomposition of **B** and **C** starts with the loss of water molecules below 55° C, and a complete weight-loss of organic ligands occurs above 600° C for both complexes. The correlation between the nature of all products obtained with synthetic conditions revealed that the structure and degree of aggregation depends on the coordination ability of the ligand to the metallic ion and on the noncovalent interactions in the free ligands and complexes formed.

Keywords: noncovalent interactions. single crystal XRD. first row transition metal complexes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** Exemplos de entidades moleculares e/ou iônicas envolvidas em interações não covalentes. **(a)** interação íon-íon; **(b)** interação íon-dipolo. 29
- Figura 2** **(a)** Representação da interação dipolo-dipolo em moléculas de propanona; **(b)** representação estrutural de $[\text{Os}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2]\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$, *tbbpy* sendo a 4,4'-di-terc-butil-2,2'-bipiridina. Dois átomos de hidrogênio pertencentes ao ligante *tbbpy* realizam ligações de hidrogênio (linha pontilhada em preto) com o átomo de oxigênio da molécula de propanona. 30
- Figura 3** Representações dos três tipos principais de empilhamento π . **(a)** face a face; **(b)** face a face com deslocamento **(c)** face-aresta. 35
- Figura 4** **(a)** Representação esquemática dos pré-ligantes *ntb* e Br_4catH_2 ; representação do ambiente de coordenação do íon ferro(III) em $[\text{Fe}(\text{Br}_4\text{cat})_3]^{3-}$; **(c)** representação da estrutura tipo sanduíche formada pela interação de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento entre os sistemas π de *ntb* e Br_4cat ; **(d)** representação do fragmento de $(\text{H}_3\text{ntb})_2[\text{Fe}(\text{Br}_4\text{cat})_3](\text{ClO}_4)_3\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ envolvido na formação das ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas) formadas envolvendo os íons *ntb* e Br_4catH_2 . 39
- Figura 5** **(a)** Representação do ambiente de coordenação do íon cobalto(II) no PC $\{[\text{Co}_2(\text{betd})(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$; **(b)** representação de algumas ligações de hidrogênio (linhas pretas pontilhadas) formadas, entre três fragmentos poliméricos, a partir das moléculas de água de cristalização (esferas em vermelho), moléculas de água coordenadas e átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 41
- Figura 6** **(a)** Representação do ambiente de coordenação do íon cobre(II) no complexo dimérico $[\text{Cu}_2(\text{betd})(\text{fen})_4]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$;

- (b) representação das ligações de hidrogênio (linhas pretas pontilhadas) formadas entre as próprias moléculas de água de cristalização (esferas em vermelho) e entre estas moléculas e os átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos não coordenados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 42
- Figura 7** (a) Representação do ambiente de coordenação do íon cádmio(II) no complexo $[Cd_4(beta)_2(fen)_8] \cdot 28H_2O$; (b) representação do arranjo 2D formado pela contribuição da interação não covalente por empilhamento π (linhas pretas pontilhadas) entre os ligantes *fen*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 43
- Figura 8** (a) Representação do ambiente de coordenação do íon manganês(II) no qual estão coordenados os ligantes *bime*, *bc* e *aqua*; (b) representação de porção da cadeia polimérica 1D, onde o ligante *bime* em conformação *gauche* faz ponte entre centros de manganês(II); (c) representação da rede estendida bidimensionalmente por ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas) entre os grupos hidroxila do ligante *bc* e os átomos de oxigênio não coordenados do ligante *bc* em posição adjacente. Vermelho: oxigênio; azul: nitrogênio; rosa: manganês; cinza claro: carbono. 44
- Figura 9** (a) Espectro da radiação de raios X com contribuição do espectro contínuo (*Bremsstrahlung*) e da radiação característica de cobre produzida por um ânodo de cobre no tubo de raios X; (b) representação simplificada do processo de geração da radiação característica. 47
- Figura 10** Representação simplificada da interação da radiação de raios X com as famílias de planos cristalográficos X, W e Y, os quais estão separados pela distância *d*. 49
- Figura 11** (a) Representação do retículo cristalino formado pelos pontos do retículo os quais especificam a localização da entidade estrutural (átomos, íons, moléculas etc.); (b) representação da construção

- do arranjo cristalino formado pela translação tridimensional da célula unitária escolhida (paralelepípedo em azul). 51
- Figura 12** (a) Índices de Miller que indicam a posição dos pontos do retículo cristalino (esferas pretas) que compõe a célula unitária do tipo primitiva a partir da origem, O , de coordenada $(0a, 0b, 0c)$ descrito pelo índice de Miller $(0,0,0)$; (b) representação dos planos paralelos (110) igualmente espaçados em um retículo cristalino cúbico primitivo. 53
- Figura 13** Representação de um goniômetro de quatro círculos. As orientações do cristal (Ω , ϕ , χ e θ) são controladas pelo próprio difratômetro. 53
- Figura 14** Mapa de difração obtido a partir da exposição por 10 segundos à radiação de raios X de um monocristal de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, descrito neste trabalho. A imagem à direita (resolução de $0,76 \text{ \AA}$) foi obtida com variação de um grau em relação à imagem da esquerda (resolução de $0,73 \text{ \AA}$). 54
- Figura 15** Representação esquemática e resumida da técnica de difratometria de raios X concebida idealmente. 56
- Figura 16** Representação ORTEP da estrutura molecular de $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, **A**, com o esquema de numeração dos átomos. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os elipsoides térmicos são descritos com 50 % de probabilidade de deslocamento. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: $-x, -y, -z$. 70
- Figura 17** Representação ORTEP da célula unitária para **A** vista ao longo do eixo a . Os elipsoides térmicos foram descritos com 50 % de probabilidade. Azul: carbono; vermelho: oxigênio; alaranjado: cobre; lilás: nitrogênio Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: $-x, -y, -z$; $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$. 71
- Figura 18** Representação das ligações de hidrogênio independentes formadas em **A** (linhas pretas pontilhadas). Cinza: carbono;

branco: hidrogênio; vermelho: oxigênio; alaranjado: cobre; azul claro: nitrogênio. Os átomos de hidrogênio que não participam das ligações de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria para gerar átomos equivalentes: $i = -x+1, -y+1, -z+1$; $ii = x-1, y, z$.

76

Figura 19 Representação das distâncias entre os centroides (esferas pretas) que estão dispostos nos centros dos anéis aromáticos dos ligantes *bipi* e *bzt*. Cinza: carbono; vermelho: oxigênio; alaranjado: cobre; azul claro: nitrogênio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

77

Figura 20 Representação detalhada da formação do ângulo P-CC, definido como o ângulo entre o vetor que une os centroides (linha verde pontilhada) e o vetor normal ao plano, de cor lilás. Cinza: carbono; vermelho: oxigênio; alaranjado: cobre; azul claro: nitrogênio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

78

Figura 21 Representação do arranjo 3D em **A**. **(a)** visão ao longo eixo *a*; **(b)** visão ao longo do eixo *b*. As ligações de hidrogênio são representadas pelas linhas azuis. Cinza: carbono; branco: hidrogênio; vermelho: oxigênio; alaranjado: cobre; azul claro: nitrogênio.

79

Figura 22 Comparação entre os difratogramas registrado e simulado para o produto **A**. Velocidade de varredura no experimento: $0,005 \text{ }^\circ\text{s}^{-1}$. Difratograma simulado através do programa Mercury com os dados da coleta das difrações para o monocristal.

81

Figura 23 Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para o produto **A** e seus materiais de partida, *H₂ox·2H₂O*, *Hbzt* e *bipi*.

83

Figura 24 **(a)** Representação das ligações de hidrogênio (linhas pretas pontilhadas) envolvidas na formação do retículo cristalino de *Hbzt* (figura construída a partir do arquivo CIF de código CSD: BENZAC01 de Bruno, G. (1980) ¹²⁶; **(b)** Representação das ligações de hidrogênio envolvidas na formação do retículo

- cristalino de $H_2Ox \cdot 2H_2O$ (figura construída a partir do arquivo CIF de código CSD: OXACDH54; estrutura não reportada em artigo científico). 85
- Figura 25** Espectro Raman registrado para o produto **A** com tempo de exposição de 10 s ao laser de He-Ne (632,8 nm) com 50 % de potência (número de acumulações igual a 20). 86
- Figura 26** Curvas de TG e DTG para o produto **A** (velocidade de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). 88
- Figura 27** **(a)** Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o produto **A** (sólido pulverizado); **(b)** espectro ampliado na região de meio-campo. 90
- Figura 28** Dependência do valor do produto $\chi_M T$ (susceptibilidade magnética molar vezes temperatura) com a temperatura para $[Cu_2(\mu\text{-ox})(bzt)_2(bipi)_2(H_2O)_2]$ (produto **A**). O inserto mostra a variação da magnetização, M, com o campo magnético aplicado, H. As linhas sólidas correspondem ao melhor ajuste teórico. 92
- Figura 29** À esquerda, representação do ângulo θ formado entre o plano do ligante ox, A, e o plano do orbital $d_{x^2-y^2}$, B, com destaque do ambiente de coordenação do íon cobre(II); abaixo à direita: representação esquemática da orientação dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ em relação ao plano do ligante ox. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 94
- Figura 30** Representação do ângulo α formado entre os átomos C(18)ⁱ-O(8)-Cu(1). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 95
- Figura 31** Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K em solução ($3,0\text{ mmol L}^{-1}$) de H_2O /glicerol 9:1 (linha preta) e simulado (linha vermelha) para o produto **A**. 97
- Figura 32** Espectros eletrônicos (região do visível) registrados para o produto **A** em solução aquosa nas seguintes concentrações: $0,75\text{ mmol L}^{-1}$, $1,50\text{ mmol L}^{-1}$, $2,00\text{ mmol L}^{-1}$, $2,50\text{ mmol L}^{-1}$ e $3,00\text{ mmol L}^{-1}$. 98

- Figura 33** Espectros eletrônicos (região do ultravioleta) registrados de **A** em solução aquosa nas seguintes concentrações: 0,0065 mmol L⁻¹, 0,0130 mmol L⁻¹, 0,0195 mmol L⁻¹, 0,0260 mmol L⁻¹ e 0,0325 mmol L⁻¹. 99
- Figura 34** Difrátogramas experimentais comparativos registrados para os produtos **AS** e **A**. Velocidade de varredura: 0,02 °s⁻¹. 101
- Figura 35** Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para os produtos **A** e **AS** em comparação com os materiais de partida empregados nas sínteses. 102
- Figura 36** Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o produto **AS** (sólido pulverizado) em comparação com o espectro simulado. 104
- Figura 37** Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para **AS**, em solução (0,012 g L⁻¹) de H₂O/glicerol 9:1 em comparação com os espectros simulados. 104
- Figura 38** Representação das estruturas, advindas da recristalização de **AS**, de **(a)** [Cu(*bipi*)(*ox*)]_n·4H₂O, **(b)** [Cu(*bipi*)(*ox*)(H₂O)]·H₂O e **(c)** [Cu(*bipi*)(*ox*)(H₂O)]·2H₂O. Cobre, verde; nitrogênio, azul; vermelho, oxigênio; cinza, carbono. Figuras construídas a partir dos arquivos CIFs de códigos CSD: **(a)** BISWOP03 de Ghosh, P. *et al.* (2014) ¹⁵⁷; **(b)** TURZIQ, de Androš, L. *et al.* (2010) ¹²⁴; **(c)** BISWUV01, de Chen, X. *et al.* (2001) ¹⁵⁴. 106
- Figura 39** Comparação entre o difratograma experimental do produto **AS** e os difratogramas teóricos para as espécies químicas formadas a partir de sua recristalização. 108
- Figura 40** Representação das estruturas de **(a)** [Cu(*bipi*)(*ox*)]_n, **S1** (código CSD: NELMOG) ¹²⁰ e de **(b)** [Cu(*bzt*)₂(*bipi*)(H₂O)], **S2** (código CSD: HEBFEZ02) ¹⁵⁸. Alaranjado: cobre; azul: nitrogênio; vermelho: oxigênio; cinza: carbono. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 111
- Figura 41** Representação ORTEP de porção da estrutura polimérica formadora de [Mn(*ndc*)(H₂O)]_n. Figura construída a partir do arquivo CIF de código CSD: EGUHET, de Fjellvåg, H. e

- Kongshaug, K.(2002) ¹⁵⁹. Lilás: manganês; vermelho: oxigênio; cinza: carbono; branco: hidrogênio. 113
- Figura 42** Representação ORTEP com o esquema de numeração dos átomos da estrutura molecular de **(a)** $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, produto **B**; **(b)** $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, produto **C**. Os elipsoides térmicos são descritos com 50% de probabilidade de deslocamento. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: -x, -y, -z. 115
- Figura 43** Representação ORTEP da célula unitária para **(a)** produto **B**, e **(b)** produto **C**, vista ao longo do eixo *b*. Os elipsoides térmicos são descritos com 50 % de probabilidade de deslocamento. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: -x, -y, -z. 116
- Figura 44** Representação esquemática da interação de empilhamento π com deslocamento para **(a)** e **(c)** produto **B**; **(b)** e **(d)** produto **C**. Azul escuro: cobalto; lilás: manganês; cinza: carbono; vermelho: oxigênio; branco: hidrogênio. 122
- Figura 45** Representação das interações não covalentes do tipo ligação de hidrogênio intramolecular assistida por carga (LHAC) (linhas pretas pontilhadas) presentes nos íons *dhb*. Estas interações geram anéis de 6 membros, o que contribui significativamente para a estabilização da estrutura. 123
- Figura 46** Representação detalhada das diferenças observadas entre as ligações de hidrogênio intermoleculares (linhas pretas pontilhadas) presentes em **(a)** e **(c)** produto **B**; **(b)** e **(d)** produto **C**. 124
- Figura 47** Representação esquemática da formação da estrutura estendida de **B** com contribuição das interações de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento (linhas pretas pontilhadas) e das ligações de hidrogênio (linhas azuis) com vista em direção aos eixos **(a)** *a*; **(b)** *b*; **(c)** *c*. Roxo: cobalto; vermelho: oxigênio; cinza: carbono; branco: hidrogênio. 125

- Figura 48** Representação esquemática da formação da estrutura estendida de **C** com contribuição das interações de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento (linhas pretas pontilhadas) e das ligações de hidrogênio (linhas azuis) com vista em direção aos eixos **(a)** *a*; **(b)** *b*; **(c)** *c*. Lilás: manganês; vermelho: oxigênio; cinza: carbono; branco: hidrogênio. 126
- Figura 49** Comparação entre os difratogramas registrado e simulado para o produto **B**. Velocidade de varredura no experimento: 0,02 °s⁻¹. Difratograma simulado através do programa Mercury com os dados da coleta das difrações para o monocristal. 128
- Figura 50** Comparação entre os difratogramas registrado e simulado para o produto **C**. Velocidade de varredura no experimento: 0,02 °s⁻¹. Difratograma simulado através do programa Mercury com os dados da coleta das difrações para o monocristal. 128
- Figura 51** Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para os produtos **B** e **C** em comparação com aquele para o material de partida, *Hdhb*. 129
- Figura 52** Espectros Raman registrados para os produtos **B** e **C** com tempo de exposição de 10 s ao laser de He-Ne (632,8 nm) com 5 % e 50 % de potência para **B** e **C**, respectivamente (número de acumulações igual a 10). 132
- Figura 53** Diagrama qualitativo de desdobramento dos níveis de energia para a o íon cobalto(II). **(a)** Simetria O_h ; **(b)** Simetria D_{4h} ; **(c)** desdobramento em campo zero do estado fundamental nos dubletos de Kramer $M_s = \pm 1/2$ e $M_s = \pm 3/2$ devido ao acoplamento *spin*-órbita; **(d)** Separação dos componentes dos dubletos de Kramer devido à aplicação de campo magnético externo (B). 134
- Figura 54** Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o produto **B**, sólido pulverizado. 135
- Figura 55** Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o produto **C** (sólido pulverizado). 137

- Figura 56** Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o produto **C** em solução (3,00 mmol L⁻¹) de H₂O/glicerol 9:1. **138**
- Figura 57** Espectros eletrônicos (região do visível) registrados para o produto **B** em solução aquosa nas seguintes concentrações: 0,012 mmol L⁻¹, 0,016 mmol L⁻¹, 0,020 mmol L⁻¹, 0,024 mmol L⁻¹ e 0,028 mmol L⁻¹ e 0,032 mmol L⁻¹. **140**
- Figura 58** Deconvolução do espectro eletrônico registrado para **B** na concentração de 0,032 mol L⁻¹ (Valor do coeficiente de determinação ajustado (*adj. R-square*), R², para o ajuste da curva não linear, R² = 0,9977). **140**
- Figura 59** Espectros eletrônicos (região do ultravioleta) registrados para **B** em solução aquosa, nas seguintes concentrações: 0,001 mmol L⁻¹, 0,005 mmol L⁻¹, 0,010 mmol L⁻¹, 0,020 mmol L⁻¹ e 0,030 mmol L⁻¹ e 0,040 mmol L⁻¹. **142**
- Figura 60** Espectros eletrônicos (região do ultravioleta) registrados para **C** em solução aquosa, nas seguintes concentrações: 0,001 mmol L⁻¹, 0,005 mmol L⁻¹, 0,010 mmol L⁻¹, 0,020 mmol L⁻¹ e 0,030 mmol L⁻¹ e 0,040 mmol L⁻¹. **142**
- Figura 61** Curvas de TG e DTG para produto **B** (velocidade de aquecimento 10 °C min⁻¹). **143**
- Figura 62** Curvas de TG e DTG para produto **C** (velocidade de aquecimento 10 °C min⁻¹). **144**
- Figura 63** Representação ORTEP com o esquema de numeração dos átomos da estrutura molecular de [Co(sac)₂(H₂O)₄]¹⁹⁴ indicando as ligações de hidrogênio intramoleculares assistidas por carga (LHAC) (linhas pretas pontilhadas). Os elipsoides térmicos são descritos como isotrópicos. Figura gerada a partir do arquivo CIF de código CSD: SALAQC10. **150**
- Figura 64** Representação ORTEP com o esquema de numeração dos átomos da estrutura molecular de [Mn₂(sac)₄(H₂O)₄]¹⁹⁵ indicando as ligações de hidrogênio intramoleculares assistidas por carga (LHAC) (linhas pretas pontilhadas). Os elipsoides térmicos são

-
- Esquema 1** Representação genérica da formação de uma ligação de hidrogênio, onde D representa o átomo doador e R o átomo receptor do átomo de hidrogênio que faz a ligação. A linha pontilhada representa a formação da ligação de hidrogênio distinguindo-a das outras ligações, consideradas as mais fortes presentes nas estruturas (linhas cheias) ¹². **31**
- Esquema 2** Representações dos diferentes tipos de ligações de hidrogênio que podem ser formadas entre o átomo receptor, R, e o átomo doador D. **(a)** linear ou normal; **(b)** angular; **(c)** recepção bifurcada; **(d)** doação bifurcada; **(e)** doação trifurcada; **(f)** bifurcada de três centros ^{11; 12}. **33**
- Esquema 3** **(a)** Representação genérica da estrutura de ressonância promovida pela interação LHAR; **(b)** representação da interação não covalente do tipo LHAC entre a espécie catiônica $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (*en* = etilenodiamina) e as espécies aniônicas HL^- ($\text{HL} = 2\text{-}(2\text{-}(2,4\text{-dioxopentan-3-ilideno)hidrazina)benzenossulfonato}$) no complexo $\{[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{HL})_2\}$. Os grupos de átomos participantes da interação LHAC do tipo inter- e intramolecular estão destacados em vermelho. **34**
- Esquema 4** Representação de alguns possíveis modos de coordenação de um ligante genérico, contendo o grupo carboxilato, em relação a um íon metálico M. **38**
- Esquema 5** Representação estrutural dos pré-ligantes utilizados na formação dos complexos apresentados nas Figuras 5 a 7. **41**
- Esquema 6** Representação das estruturas dos pré-ligantes utilizados no sistema contendo cobre(II). **69**
- Esquema 7** Representação estrutural de dois conjuntos de ligantes formadores de diferentes complexos binucleares de cobre(II)

	descritos na literatura: (i), $[\{\text{Cu}(\text{fen})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-ox})]$ ¹¹⁹ , (ii) $[\{\text{Cu}(\text{bmm})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-ox})](\text{ClO}_4)_2$ ¹⁰⁸ .	80
Esquema 8	Esboço da metodologia de reação realizada à temperatura ambiente entre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, <i>Hbzt</i> , <i>H₂ox·2H₂O</i> e <i>bipi</i> , nesta ordem de adição (ttm = trietanolamina; dta = dietilamina).	100
Esquema 9	Representação estrutural dos pré-ligantes utilizados nos sistemas contendo cobalto(II) e manganês(II).	112
Esquema 10	Representação estrutural dos pré-ligantes ácido 2,6-dihidróxibenzoico (<i>Hdhb</i>), ácido 4-hidróxibenzoico (<i>Hbzc</i>) e o ácido salicílico (<i>Hsac</i>).	148
<hr/>		
Fluxograma 1	Procedimento experimental para a obtenção do produto A .	65
Fluxograma 2	Procedimento experimental para a obtenção do produto B e C .	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Interações não covalentes mais comuns em termos de força e direcionalidade	28
Tabela 2	Propriedades das ligações de hidrogênio	32
Tabela 3	Listagem dos reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos produtos descrito neste trabalho	64
Tabela 4	Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo dimérico $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, produto A	72
Tabela 5	Parâmetros geométricos selecionados para $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, produto A	73
Tabela 6	Valores de comprimento (d, em Å) e ângulo (DHR e P-(CC), em °) de ligação de hidrogênio e interação de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento	75
Tabela 7	Resultados da análise elementar para o produto A	81
Tabela 8	Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para o produto A e seus materiais de partida $\text{H}_2\text{ox}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, <i>Hbzt</i> , e <i>bipi</i> ¹²¹⁻¹²⁴	83
Tabela 9	Atribuições tentativas das absorções Raman (cm^{-1}) mais informativas registradas para o produto A ^{125; 127; 129-131}	86
Tabela 10	Dados térmicos e percentuais de perda de massa para cada estágio da decomposição térmica do produto A	88
Tabela 11	Dados selecionados de complexos de cobre(II) envolvendo a ponte oxalato	96
Tabela 12	Constantes de acoplamento giromagnético, <i>g</i> , e hiperfino, <i>A</i> , simuladas para o produto A em solução (3 mmol L ⁻¹) de H ₂ O/glicerol 9:1	97
Tabela 13	Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para os produtos A e AS em comparação com aquelas registradas para os materiais de partida $\text{H}_2\text{ox}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, <i>Hbzt</i> , <i>bipi</i> ^{119; 121-124; 154}	103

Tabela 14	Constantes de acoplamento giromagnético, g , e hiperfino, A , simuladas para o produto AS no sólido pulverizado e em solução (0,012 g L ⁻¹) de H ₂ O/glicerol 9:1	105
Tabela 15	Informações cristalográficas das espécies obtidas a partir da recristalização de AS	107
Tabela 16	Reações conduzidas entre cobre(II), <i>bipi</i> , <i>Hbzt</i> e <i>H₂ox</i> , produtos e rendimentos obtidos devido às variações realizadas nas rotas sintéticas numeradas de 1 a 7	109
Tabela 17	Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo [Co(H ₂ O) ₆](<i>dhb</i>) ₂ ·2H ₂ O, produto B	117
Tabela 18	Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo [Mn(H ₂ O) ₆](<i>dhb</i>) ₂ ·2H ₂ O, produto C	118
Tabela 19	Parâmetros geométricos selecionados para os produtos B e C	119
Tabela 20	Parâmetros de comprimento (d , em Å) e ângulo ((DHA) ou P-(CC), em °) de ligação para as interações não moleculares observadas nos produtos B e C	120
Tabela 21	Teores de carbono, hidrogênio e de metal, calculados e obtidos, para os produtos B e C	127
Tabela 22	Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm ⁻¹) registradas para os produtos B e C e para o material de partida, <i>Hdhb</i> ^{121; 122; 165}	130
Tabela 23	Atribuições tentativas das absorções Raman (cm ⁻¹) mais informativas registradas para os produtos B e C ^{127; 165; 178; 179}	132
Tabela 24	Parâmetros energéticos e atribuições tentativas para as bandas de absorção deconvoluídas a partir do espectro eletrônico (região do visível) registrado para B	141
Tabela 25	Dados térmicos, percentuais de perda de massa e tentativa de atribuição das espécies de saída para cada estágio da decomposição térmica dos produtos B e C	144

Tabela 26 Resumo das sínteses envolvendo o estudo de reatividade dos pré-ligantes *Hdhb*, *Hbzc* ou *Hsac* frente aos íons cobalto(II) ou manganês(II)

149

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>bime</i>	1,2-bis(1-imidazol)etano
<i>bipi</i>	2,2'-bipiridina
<i>bmm</i>	bis(2-imidazol)metil-aminometano
<i>Br₄cat</i>	Tetrabromocatecol
<i>dmsO</i>	Dimetilsulfóxido
<i>dta</i>	Dietilamina
<i>en</i>	Etilenodiamina
<i>fen</i>	1,10-fenantrolina
<i>HL</i>	2-(2-(2,4-dioxopentan-3-ilideno)hidrazina)benzenossulfonato
<i>Hsac</i>	Ácido salicílico
<i>Hbzc</i>	Ácido 4-hidróxibenzoico
<i>Hbzt</i>	Ácido benzoico
<i>H₂ox</i>	Ácido oxálico
<i>Hdhb</i>	Ácido 2,6-di-hidróxibenzoico
<i>H₂ndc</i>	Ácido 2,6-naftalenodicarboxílico
<i>H₃ntb</i>	Tris(2-benzimidazolmetil)amina;
<i>H₄betd</i>	Ácido biciclo[2,2,2]-7-octeno-2,3,5,6 tetracarboxílico
<i>L</i>	<i>N,N'</i> -bis(piridil)-2,6-piridinadicarboxamida
<i>tbbpy</i>	4,4'-di-terc-butil-2,2'-bipiridina
<i>tta</i>	Trietilamina
<i>ttm</i>	Trietanolamina
<i>3,3'-abpt</i>	4-amino-3,5-bis(3-piridina)-1,2,4-triazol
<i>A</i>	Constante de acoplamento hiperfino
<i>CSD</i>	<i>Cambridge Structural Database</i>
<i>CIF</i>	<i>Crystallographic Information File</i>
<i>d(CC)</i>	Distância de centroide-centroide
<i>G</i>	Constante de acoplamento giromagnético
<i>I</i>	Intensidade da radiação difratada
<i>ICSD</i>	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
<i>J</i>	Constante de troca magnética
<i>JCPDS</i>	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
<i>LHAR</i>	Ligação de hidrogênio assistida por ressonância
<i>LHAC</i>	Ligação de hidrogênio assistida por carga
<i>LMCT</i>	<i>Ligand to metal charge transfer</i>
<i>PC</i>	Polímero de coordenação
<i>P-(CC)</i>	Ângulo de deslocamento centroide-centroide
<i>SQUID</i>	<i>Superconducting Quantum Interference device</i>
<i>ZFS</i>	<i>Zero Field Splitting</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda da radiação de raios X
θ	Ângulo de deflexão
$\alpha, \beta, \varepsilon \gamma$	Ângulos entre os lados da célula unitária
$\alpha(hkl)$	Ângulo de fase
ρ	Densidade eletrônica
δ	Deformação angular no plano
β	Deformação angular fora do plano
v_{ass}	Estiramento vibracional assimétrico
v_s	Estiramento vibracional simétrico
ε	Absortividade molar
ρ	Densidade eletrônica
χ_{MT}	Susceptibilidade magnética molar vezes temperatura
A	Constante de acoplamento hiperfino
$a, b \text{ e } c$	Comprimentos dos lados da célula unitária
$d(CC)$	Distância de centroide-centroide
f_j	Fator de espalhamento
$F(hkl)$	Fator de estrutura
g	Constante de acoplamento giromagnético
hkl	Índices de Miller
I	Intensidade da radiação difratada
J	Constante de troca magnética
k	Constante de Boltzmann
n	Ordem de reflexão
V	Volume da célula unitária

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	INTERAÇÕES NÃO COVALENTES COMO FERRAMENTAS ÚTEIS NA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS	28
2.1.1	Íon-íon, Íon-dipolo e Dipolo-dipolo	28
2.1.2	Ligação de Hidrogênio	30
2.1.3	Interações π	34
2.2	CONSTRUÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO A PARTIR DE INTERAÇÕES NÃO COVALENTES	36
2.3	DIFRATOMÉTRIA DE RAIOS X DE MONOCRISTAL: PRINCÍPIOS DA TÉCNICA	45
2.3.1	Processo de Difração de Raios X	48
2.3.2	Difração de Raios X: do Cristal à Estrutura Molecular	50
3	OBJETIVOS	58
3.1	OBJETIVO GERAL	58
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	58
4	PARTE EXPERIMENTAL	59
4.1	DESCRIÇÕES DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	59
4.1.1	Difratometria de Raios X de Monocristal, DRX de Monocristal	59
4.1.2	Difratometria de Raios X de Pó, DRX de Pó	60
4.1.3	Análise Elementar (Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio)	60
4.1.4	Dosagens de Metal	61
4.1.5	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho, IV	61
4.1.6	Espectroscopia Vibracional de Espalhamento Raman	61
4.1.7	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica, RPE	62
4.1.8	Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta-Visível, UV/Vis	62
4.1.9	Medidas Magnéticas	62
4.1.9.1	Medidas magnéticas à temperatura ambiente	62
4.1.9.2	Medidas magnéticas com variação de temperatura	63
4.1.10	Análise Termogravimétrica, TGA	63
4.2	REAGENTES E SOLVENTES	63
4.3	SÍNTESES	64
4.3.1	Reação entre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (<i>Hbzt</i>), $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (<i>H₂ox</i>) e $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (<i>bipi</i>) – Produto A , Fluxograma 1	64
4.3.2	Reação entre $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = cobalto(II) ou manganês(II)) e $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ (<i>Hdhb</i>) – Produtos B (cobalto(II)) e C (manganês(II)), Fluxograma 2	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	ESTUDOS ENVOLVENDO A COMBINAÇÃO DE PRÉ-LIGANTES N- E O-DOADORES NA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS MANTIDAS POR INTERAÇÕES NÃO COVALENTES	68
5.1.1	Caracterização Estrutural e Estudo das Interações Não Covalentes na Formação e Manutenção da Estrutura do Produto A	70
5.1.1.1	Difratometria de raios X de monocristal, DRX de monocristal	70

5.1.1.2	Análise elementar (C, H, N, Cu) e difratometria de raios X de pó, DRX de pó	80
5.1.2	Correlação Entre Estrutura e Propriedades Espectroscópicas, Magnéticas e Termogravimétricas para o Produto A	82
5.1.2.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, IV	82
5.1.2.2	Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman	85
5.1.2.3	Análise termogravimétrica, TGA	87
5.1.2.4	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, RPE	89
5.1.2.5	Medidas de susceptibilidade magnética	91
5.1.2.6	Estudos em solução: espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, RPE, e espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível, Uv/Vis	96
5.1.3	Estudos Adicionais Sobre o Sistema Envolvendo os Produtos A e AS	99
5.1.3.1	Caracterização parcial do sólido azul escuro (AS) e tentativa de recristalização	99
5.1.3.2	Estudo da influência das condições sintéticas sobre o caminho da reação	108
5.2	ESTUDOS ENVOLVENDO PRÉ-LIGANTES ÁCIDOS ORGÂNICOS AROMÁTICOS NA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS MANTIDAS POR INTERAÇÕES NÃO COVALENTES	112
5.2.1	Caracterização Estrutural e Estudo das Interações Não Covalentes na Formação e Manutenção das Estruturas dos Produtos B e C	114
5.2.1.1	Difratometria de raios X de monocristal, DRX de monocristal	114
5.2.1.2	Análise elementar (C, H, Co, Mn) e difratometria de raios X de pó, DRX de pó	127
5.2.2	Correlação Entre Estrutura E Propriedades Espectroscópicas, Magnéticas E Termogravimétricas para os Produtos B e C	129
5.2.2.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, IV	129
5.2.2.2	Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman	131
5.2.2.3	Espectroscopia de ressonância paramagnética Eletrônica, RPE, e medidas magnéticas	133
5.2.2.4	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, Uv/Vis	139
5.2.2.5	Análise termogravimétrica, TGA	143
5.2.3	Estudo Comparativo da Reatividade de Pré-Ligantes Aromáticos do Tipo Hidroxicarboxílicos Frente aos Íons Cobalto(II) e Manganês(II)	146
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	153
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158
	ANEXOS	179

1 INTRODUÇÃO

Embora as ligações covalentes determinem a disposição dos átomos em uma molécula (sua estrutura primária), as interações não covalentes, como as ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, íon-dipolo, interações π ¹⁻⁴, e a cooperatividade entre elas, controlam a conformação da molécula e o grau de agregação no estado sólido e em solução^{5; 6}. As interações não covalentes têm sido exploradas em diferentes áreas da química que envolvem desde a síntese de compostos orgânicos, inorgânicos, compostos de coordenação, desenvolvimento de novos materiais até a engenharia de cristais.

A maneira como as forças fracas podem influenciar o caminho seguido por uma reação, a estabilidade do produto e as propriedades magnéticas e catalíticas, principalmente de compostos de coordenação, tem sido correlacionada com suas estruturas de raios X de monocristal e cálculos teóricos⁷⁻¹⁰. No entanto, questões sintéticas que envolvam a combinação racional de diferentes tipos de ligantes capazes de realizar interações não covalentes em um mesmo complexo ainda permanece um campo de intenso estudo. Normalmente estas estruturas são consideradas auto-organizadas e sua formação é atribuída a um processo de automontagem que conduz à formação do produto termodinâmico. Aspectos que ainda não foram exaustivamente explorados são: (i) como a formação das interações não covalentes, seja através dos contatos inter- ou intramoleculares, relacionam-se com as condições de reação e (ii) como utilizar destas informações no planejamento de novos compostos de coordenação.

Neste trabalho, pré-ligantes que apresentam estruturas favoráveis à formação de interações π e ligações de hidrogênio (ácido oxálico, ácido benzoico, ácido 2,6-dihidróxibenzoico e 2,2'-bipiridina) foram avaliados em sua reatividade com sais de cobre(II), cobalto(II) e manganês(II). Os produtos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas, difratométricas, termogravimétricas e magnéticas. A análise de difratometria de raios X de monocristal mostrou-se fundamental para avaliar as interações covalentes e não covalentes presentes nos produtos, bem como avaliar a formação de estruturas agregadas no retículo cristalino.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTERAÇÕES NÃO COVALENTES COMO FERRAMENTAS ÚTEIS NA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS

Indiscutivelmente, as interações não covalentes, conhecidas também como interações intermoleculares, têm um papel importante na formação e manutenção dos compostos de coordenação. Ainda que estas interações sejam comumente consideradas fracas, a Tabela 1, a qual apresenta alguns exemplos mais comuns deste tipo de interação, mostra que a força delas cobre uma faixa significativa de energia, iniciando em poucos kJ mol^{-1} (empilhamento π) até centenas de kJ mol^{-1} (interação íon-íon). Estas interações possibilitam a comunicação entre as entidades químicas formadoras do cristal e podem trabalhar de forma aditiva e cooperativa concedendo maior estabilidade ao arranjo molecular¹¹.

Tabela 1. Interações não covalentes mais comuns em termos de força e direcionalidade

Interação	Energia da interação (kJ mol^{-1})	Direcionalidade
Íon-íon	200-300	Não direcional
Íon-dipolo	50-200	Fracamente direcional
Dipolo-dipolo	5-50	Fracamente direcional
Ligação de hidrogênio	4-120	Direcional
Empilhamento π	0-50	Direcional

Fonte: Adaptado de Steed, J. *et al.* (2007)¹².

2.1.1 Íon-íon, Íon-dipolo e Dipolo-dipolo

As interações do tipo íon-íon, íon-dipolo e dipolo-dipolo são regidas pela atração eletrostática entre cargas opostas. Considerada o extremo em termos de força

de interação, a interação íon-íon é não direcional e tem sua força comparada à de uma ligação simples C-C (aproximadamente, 350 kJ mol^{-1})¹². As interações íon-íon são importantes porque determinam a distância entre as partes interagentes e podem influenciar as orientações das subunidades num processo de automontagem¹³. Um exemplo de empacotamento molecular envolvendo este tipo de interação é a do cátion $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{N}^+$ com o ânion Cl^- formando $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NCl}$, Figura 1-a.

As interações do tipo íon-dipolo e dipolo-dipolo resultam da atração eletrostática entre um íon e uma molécula neutra polar ou duas moléculas polares, respectivamente. Estas interações são consideradas fracamente direcionais pois, nestes casos, há a necessidade de que as moléculas se alinhem de tal forma que a interação das cargas negativas, por exemplo, com as cargas positivas seja otimizada. A grande extensão de valores para ambos os tipos de interação, 50 a 200 kJ mol^{-1} para íon-dipolo e 5 a 50 kJ mol^{-1} para dipolo-dipolo, implica que a força da interação está relacionada com a espécie envolvida em relação à densidade de carga sobre o átomo ou grupo de átomos.

A interação íon-dipolo é aquela que ocorre, por exemplo, na interação de éteres coroa com cátions, e em casos específicos com ânions ou moléculas neutras de baixa massa molecular. A Figura 1-b mostra um exemplo da formação de $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]\text{I}_3$, no qual o éter coroa interage com o íon K^+ através da atração eletrostática do somatório das cargas parciais negativas dos átomos de oxigênio presentes na estrutura, aprisionando-o dentro da estrutura cíclica¹⁴.

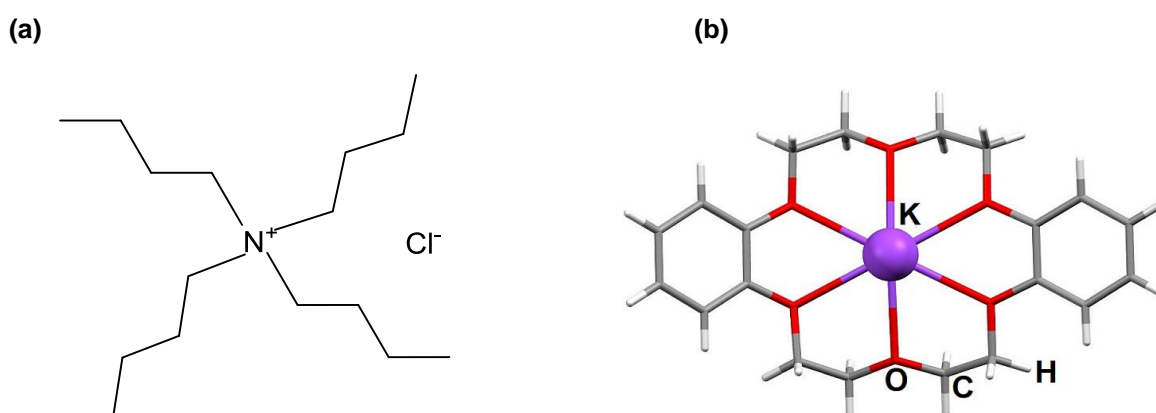


Figura 1. Exemplos de entidades moleculares e/ou iônicas envolvidas em interações não covalentes. **(a)** interação íon-íon; **(b)** interação íon-dipolo.

Fonte: Figura **(a)**, Steed J. *et al.* (2007)¹²; figura **(b)**, construída com o programa Mercury a partir do arquivo CIF de código CSD: ZITSUQ de Blake, A. *et al.* (1996)¹⁴.

Na interação dipolo-dipolo ocorre o alinhamento de um dipolo com outro mais próximo formando um par passível de interagir com outro par formado no meio, como no caso de solventes polares apróticos (Figura 2-a). No entanto, na cristalização de complexos solvatados, devido à maior força da ligação de hidrogênio frente à interação dipolo-dipolo (Tabela 1), a formação da interação dipolo-dipolo entre as moléculas do solvente é desfavorecida, sendo preferível, na maioria dos casos, a ocorrência de ligações de hidrogênio (Figura 2-b) ^{15; 16}.

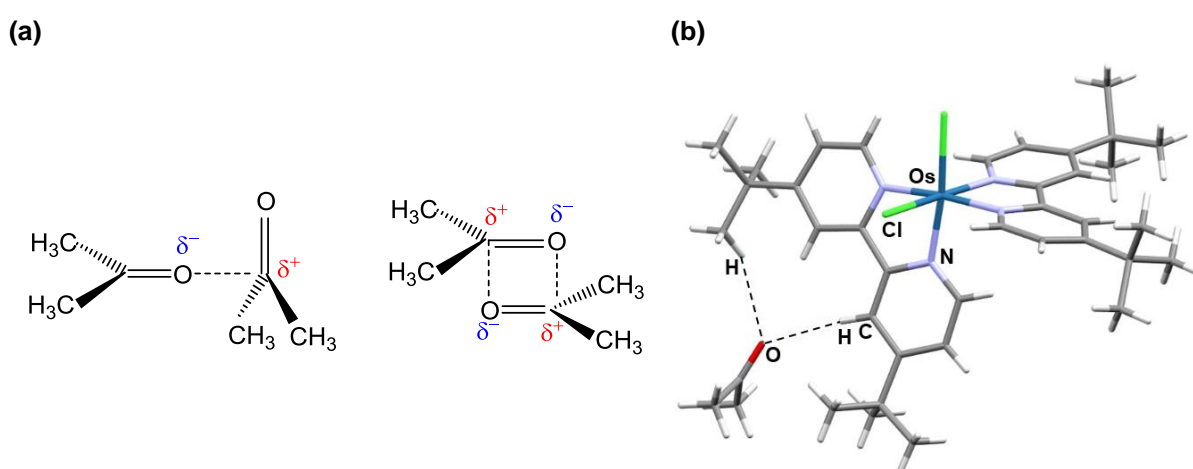


Figura 2. (a) Representação da interação dipolo-dipolo em moléculas de propanona; (b) representação estrutural de $[\text{Os}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$, *tbbpy* sendo a 4,4'-di-terc-butil-2,2'-bipiridina. Dois átomos de hidrogênio pertencentes ao ligante *tbbpy* realizam ligações de hidrogênio (linha pontilhada em preto) com o átomo de oxigênio da molécula de propanona.

Fonte: Figura (a), adaptada de Steed, J. e Atwood, J. (2009) ¹¹; figura (b), construída com o programa Mercury a partir do arquivo CIF de código CSD: ARIMEV de Habermehl, J. *et al.* (2016) ¹⁵.

2.1.2 Ligação de Hidrogênio

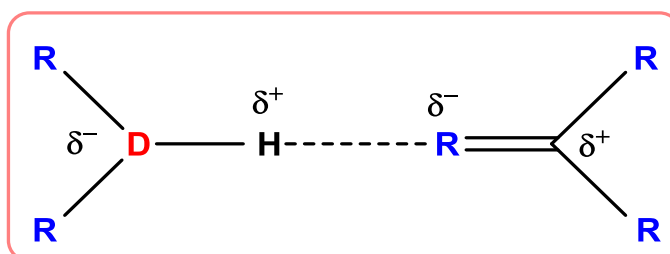
As ligações de hidrogênio têm notável importância frente às demais interações não covalentes. Elas são encontradas na natureza, como por exemplo, na água, e pode ser considerada como uma das interações básicas no controle e formação de organismos vivos. O grande destaque para a importância das ligações de hidrogênio nas estruturas biológicas ocorreu em 1951 com a descoberta das estruturas da α -hélice e folha- β por L. Pauling e R. Corey^{17; 18} e em 1953 com a descoberta da dupla hélice, estrutura formadora do ácido desoxirribonucleico por J. D. Watson e F. Crick²⁰ baseado no trabalho da química Rosalind Franklin²⁰. Sua

importância é tal que o conceito se estendeu para quase todas as áreas do conhecimento correlatas a química e a biologia²¹⁻²³.

Na química sintética, diversas moléculas utilizadas nos processos de construção de estruturas estendidas, através de interações não covalentes, possuem átomos de hidrogênio hábeis a formar ligações de hidrogênio importantes no que diz respeito à força e ao número de ligações formadas. Como consequência, o conjunto das ligações de hidrogênio existentes no sistema pode controlar a disposição das moléculas tanto em solução quanto no estado sólido²⁴⁻²⁸.

O conceito da ligação de hidrogênio foi introduzido por Linus Pauling em 1939, em seu trabalho sobre a descrição na natureza da ligação química. Pauling descreveu esta interação como sendo uma ligação formada quando um átomo A é capaz de retirar densidade eletrônica de H numa ligação covalente A-H deixando o próton H⁺ com baixíssima densidade eletrônica. Assim, o átomo de hidrogênio em A-H seria capaz de formar uma ligação de hidrogênio com um átomo B, por atração eletrostática, caso B possuísse um par de elétrons livres ou nuvem eletrônica polarizável²⁹.

Atualmente, a ligação de hidrogênio pode ser representada por D-H...R. Ela envolve um átomo de hidrogênio ligado covalentemente a um átomo ou grupo de átomos mais eletronegativo do que H como, por exemplo, o átomo de oxigênio, o qual age como o átomo doador, D. O átomo receptor, R, é eletronegativo e fornece a densidade eletrônica necessária à ligação, como mostra o Esquema 1^{11; 30; 31}. Nessa representação D e R referem-se às espécies doadoras e receptoras, respectivamente, do átomo H que fará a ligação de hidrogênio.



Esquema 1. Representação genérica da formação de uma ligação de hidrogênio, onde D representa o átomo doador e R o átomo receptor do átomo de hidrogênio que faz a ligação. A linha pontilhada representa a formação da ligação de hidrogênio distinguindo-a das outras ligações, consideradas as mais fortes presentes nas estruturas (linhas cheias)¹².

A força das ligações de hidrogênio depende da eletronegatividade do átomo ou grupo de átomos envolvidos na interação. Portanto, elas podem ser classificadas, em termos energéticos (energia requerida para quebrar a interação), em relação à sua força³². A Tabela 2 apresenta a classificação das ligações de hidrogênio em três categorias: forte, moderada e fraca.

Tabela 2. Propriedades das ligações de hidrogênio

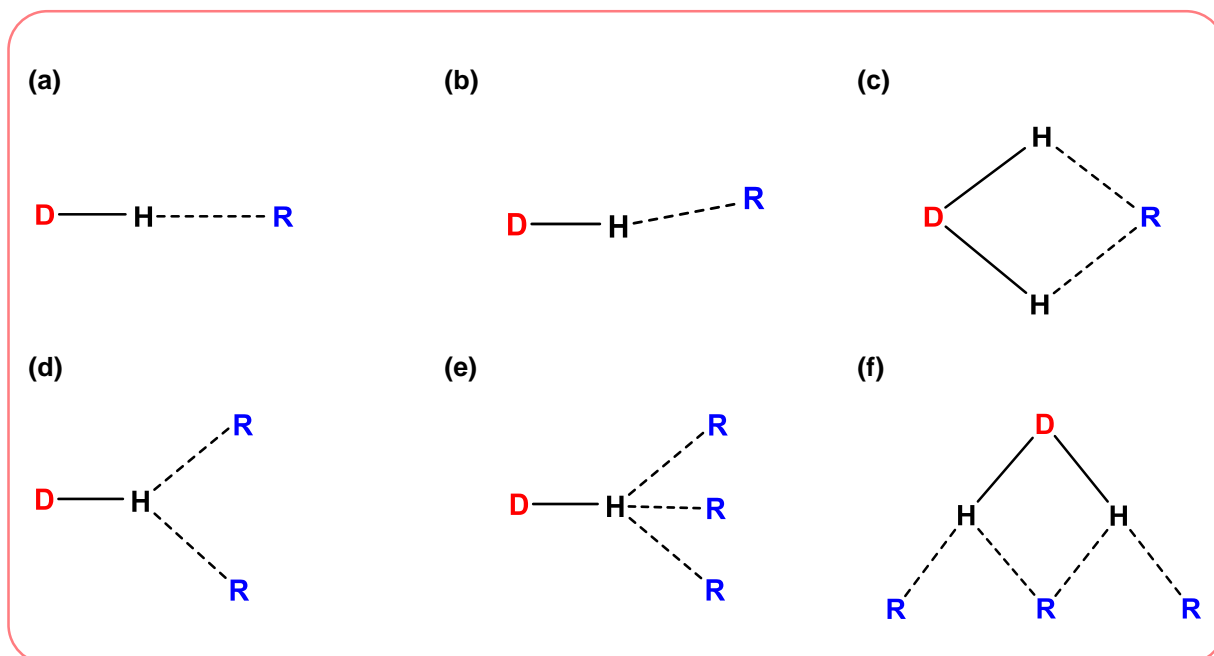
Propriedade	Forte	Moderada	Fraca
Caráter da ligação	Fortemente covalente	Altamente eletrostática	Eletrostática
Energia de ligação (kJ mol⁻¹)	60-120	16-60	<12
Comprimento da ligação (Å)			
H...R	1,2-1,5	1,5-2,2	2,2-3,2
D...R	2,2-2,5	2,5-3,2	3,2-4,0
Ângulo da ligação D-H...R (°)	175-180	130-180	90-150

Fonte: Adaptado de Steed, J. *et al.*(2007)¹².

As ligações de hidrogênio fortes se formam através da interação de um átomo (ou grupo de átomos) doador, D, muito deficiente em densidade eletrônica com um átomo (ou grupo de átomos) receptor, R, com excesso de elétrons, como ocorre na entidade aniônica $[\text{H}-\text{F}\cdots\text{H}]^-$. As ligações de hidrogênio moderadas originam-se de átomos R contendo um par de elétrons não ligantes como, por exemplo, a ligação de hidrogênio $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ formada em sistemas contendo ácido carboxílico e álcoois. Por fim, as ligações de hidrogênio fracas são formadas quando o átomo doador possui eletronegatividade fraca, como, por exemplo, em $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ ^{11; 32}.

Ainda pode-se fazer considerações de força da ligação de hidrogênio formada a partir da direcionalidade com que a interação ocorre. Segundo os dados da Tabela 2 deduz-se que a força da ligação de hidrogênio será maior quanto maior for a proximidade entre os átomos envolvidos na interação, assim como quanto mais próximo a 180 ° for o ângulo de ligação formado entre as espécies. Com base nestas informações, pode-se classificar as ligações de hidrogênio a partir da geometria da

ligação formada entre os átomos D e R. Alguns exemplos são apresentados no Esquema 2.

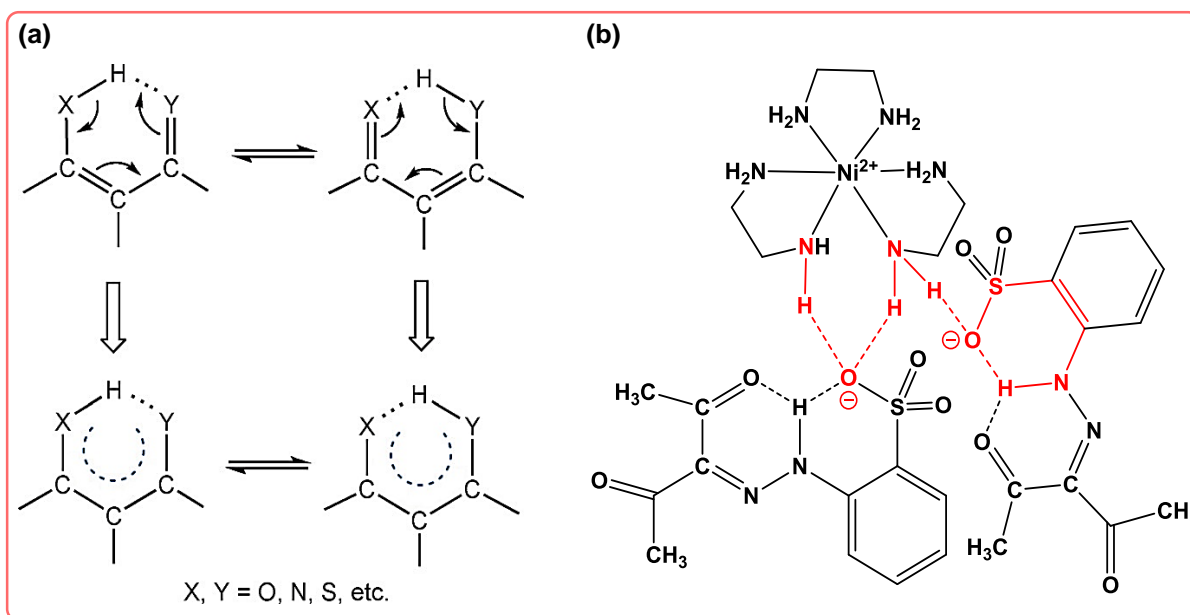


Esquema 2. Representações dos diferentes tipos de ligações de hidrogênio que podem ser formados entre o átomo receptor, R, e o átomo doador D. **(a)** linear ou normal; **(b)** angular; **(c)** recepção bifurcada; **(d)** doação bifurcada; **(e)** doação trifurcada; **(f)** bifurcada de três centros^{11; 12}.

Existem ainda outros dois tipos de ligações de hidrogênio que influenciam diretamente a reatividade das espécies no meio reacional e são muito importantes também no direcionamento da organização do estado sólido e líquido. O primeiro deles refere-se ao conceito de ligação de hidrogênio assistida por ressonância (LHAR), introduzido por Gilli *et al.*³³ em 1989, e está relacionado à ligação de hidrogênio que ocorre quando o átomo doador e o receptor participam de um único sistema conjugado, que usualmente pode ser um anel de 6, 8 ou 10 membros. A estabilização adicional da interação LHAR surge da combinação entre a deslocalização parcial dos elétrons π dentro do anel que é formado e o consequente aumento da força da ligação de hidrogênio formada²⁵ (Esquema 3-a).

Diferente dos outros tipos de ligação de hidrogênio já discutidos, a ligação de hidrogênio assistida por carga (LHAC) é a interação que ocorre quando o átomo receptor pertence a uma unidade aniônica e o átomo doador pertence a uma unidade

catiônica, ou seja, uma interação do tipo $X^{(+)}-H \cdots Y^{(-)}$. A interação LHAC pode ser do tipo inter- ou intramolecular (Esquema 3-b) e costuma ser mais forte do que uma ligação de hidrogênio convencional devido à adição da força da interação eletrostática promovida pelas cargas opostas⁵.



Esquema 3. (a) Representação genérica da estrutura de ressonância promovida pela interação LHAR; (b) representação da interação não covalente do tipo LHAC entre a espécie catiônica $[Ni(en)_3]^{2+}$ (en = etilenodiamina) e as espécies aniônicas HL^- (HL = 2-(2-(2,4-dioxopentan-3-ilideno)hidrazina)benzenossulfonato) no complexo $\{[Ni(en)_3](HL)_2\}$. Os grupos de átomos participantes da interação LHAC do tipo inter- e intramolecular estão destacados em vermelho.

Fonte: Figura (a), adaptada de Mahmudov, K. T. e Pombeiro A. J. L. (2016)²⁵; figura (b), adaptada de Mahmudov K. T. *et al.* (2016)⁵.

2.1.3 Interações π

As interações π podem ser divididas em dois grupos: *i*) empilhamento π e *ii*) cátion- π e ânion- π sendo que, de forma geral, a força de interação para o primeiro grupo é menor do que no segundo, estando elas na faixa de 0 a 50 kJ mol^{-1} e 5 a 80 kJ mol^{-1} , respectivamente¹².

Nas interações de empilhamento π os anéis aromáticos tendem a se auto organizar de três formas principais: face a face, face a face com deslocamento e face-aresta³⁴. As diferentes orientações, apresentadas na Figura 3, estão

relacionadas com as forças de Van der Waals e efeitos eletrostáticos. Considera-se que a interação entre os sistemas π decorre da atração entre a nuvem eletrônica carregada negativamente de um dos anéis aromáticos com a entidade de carga parcial positiva do outro anel aromático. Por sua vez, a orientação relativa de um sistema em relação ao outro é dirigida pela repulsão entre as nuvens π dos anéis aromáticos envolvidos.

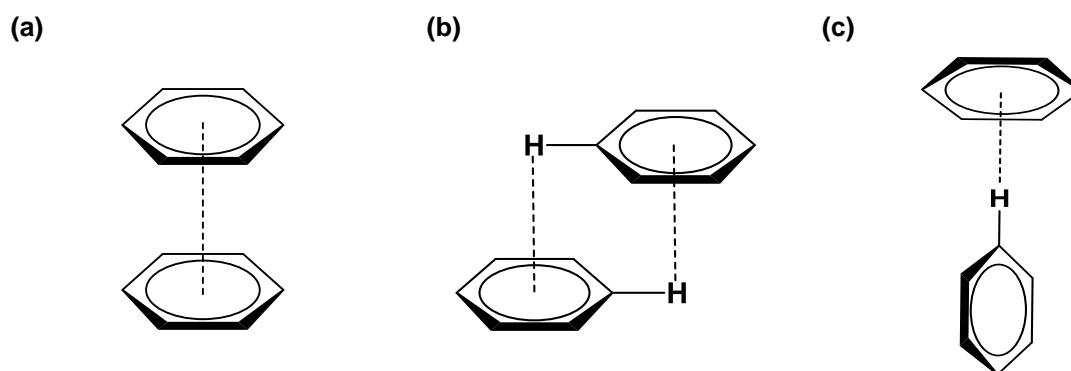


Figura 3. Representações dos três tipos principais de empilhamento π . **(a)** face a face; **(b)** face a face com deslocamento **(c)** face-aresta.
Fonte: Adaptado de Jennings, W. *et al.* (2001)³⁴.

Assim, na Figura 3-a, ocorre uma repulsão entre os sistemas aromáticos, pois as nuvens eletrônicas negativas e positivas estão sobrepostas entre si. Já na Figura 3-b, com o deslocamento de um dos anéis em relação ao outro, é possível que a nuvem eletrônica carregada negativamente de um dos anéis aromáticos interaja com a carga parcial positiva do átomo de hidrogênio ligado ao sistema aromático paralelo ao primeiro. Na Figura 3-c ocorre algo parecido, porém, a disposição entre os anéis na forma de T leva à interação de apenas um dos átomos de hidrogênio, de um dos anéis aromáticos, com a nuvem eletrônica carregada negativamente do outro anel aromático. Como resultado, há também uma atração entre os sistemas, porém, de menor força quando comparada ao tipo face a face com deslocamento^{11; 12; 34}.

Para que se considere a existência de empilhamento π (face a face e face a face com deslocamento) faz-se necessário que a distância centroide-centroide, $d(CC)$, esteja entre 3,3 a 3,8 Å, e no caso da interação de empilhamento π com deslocamento, o valor do ângulo de deslocamento deve ser de 20°, aproximadamente^{11; 35; 36}.

2.2 CONSTRUÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO A PARTIR DE INTERAÇÕES NÃO COVALENTES

O processo de construção das estruturas ditas auto-organizadas é denominado como processo de automontagem, no qual duas ou mais entidades moleculares e/ou iônicas associam-se de forma espontânea e reversível¹¹. Como resultado desta associação, são formadas estruturas de maior complexidade do que as entidades moleculares e/ou iônicas utilizadas em sua construção, de acordo com a informação intrínseca contida nas próprias entidades químicas. Neste tipo de sistema não há um controle direto sobre o processo de construção estrutural, o que ocorre são rearranjos no sistema químico a fim de se formar o produto mais estável termodinamicamente^{11; 12}.

Apesar da dificuldade em se ter controle sobre a formação estrutural nas reações de automontagem, um estudo minucioso das entidades moleculares e/ou iônicas a serem combinadas fornece uma ideia inicial de como elas irão interagir entre si e, portanto, da direcionalidade de crescimento da arquitetura molecular a ser formada. Assim, o conhecimento sobre o ambiente de coordenação preferencial do íon metálico de interesse, sua labilidade frente aos pré-ligantes escolhidos, e os possíveis modos de coordenação do(s) pré-ligante(s), pode ser considerado o ponto de partida para se tentar prever a arquitetura final do agregado molecular¹¹.

A tentativa de prever a arquitetura da estrutura a ser formada é baseada, principalmente, em observações empíricas. Neste sentido, o CSD, *Cambridge Structural Database*, é uma ótima ferramenta de pesquisa, pois nele são depositados os arquivos CIF (*Crystallographic Information File*). Estes arquivos contêm informações como valores de comprimento e ângulo de ligação, formação de ligações de hidrogênio e posições atômicas de pequenas estruturas orgânicas e inorgânicas (neste caso que contenham átomos de carbono em sua composição) e que tiveram sua estrutura determinada pela técnica de difratometria de raios X de monocristal (DRX de monocristal)^{12; 37}.

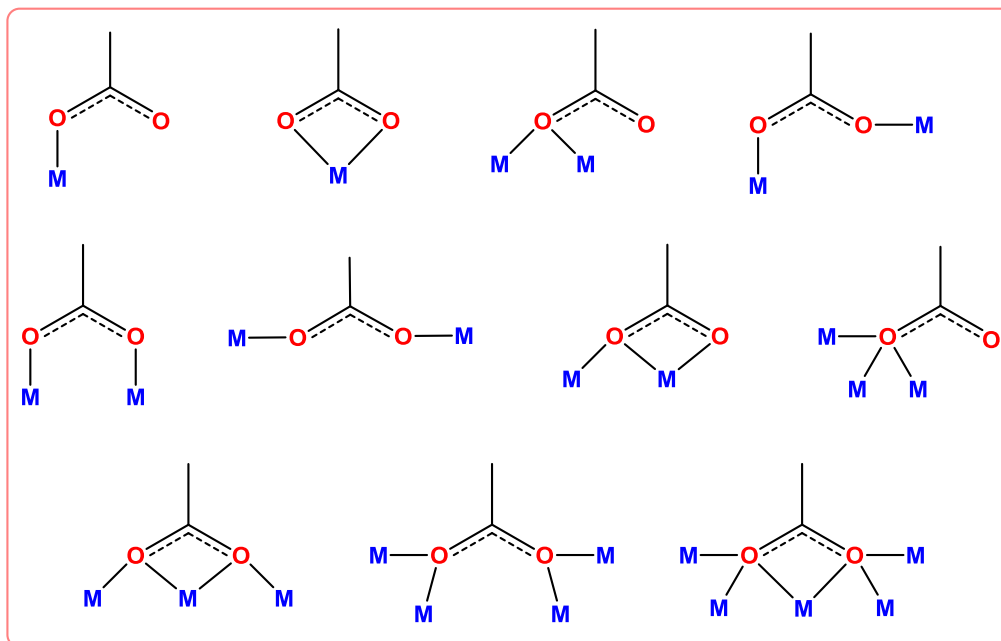
No âmbito da química de coordenação, a construção dos compostos de coordenação de estruturas estendidas em uma, 1D, duas, 2D, ou três dimensões, 3D, pode ocorrer a partir da comunicação entre as unidades discretas de coordenação através das interações não covalentes já discutidas. Alternativamente, as unidades

de coordenação podem levar à formação dos polímeros de coordenação (PCs). Os PCs, segundo Batten *et al.*³⁸, podem ser vistos como um composto de coordenação no qual as unidades discretas de coordenação são conectadas covalentemente num arranjo infinito 1D, 2D, ou 3D³⁹⁻⁴².

Com o intuito de construir compostos de coordenação a partir de uma das formas mencionadas anteriormente, ou da combinação entre elas, a escolha dos pré-ligantes é uma das principais estratégias sintéticas utilizadas. Com ênfase na formação de compostos que tenham sua estrutura formada e mantida a partir das ligações de hidrogênio e empilhamento π , o pré-ligante deve ter grupos funcionais que possibilitem a formação dessas interações não covalentes.

Neste contexto, os ácidos carboxílicos são muito empregados como pré-ligantes, pois o(s) átomo(s) de oxigênio do grupo carboxilato -COO^- pode atuar como átomo receptor de ligação de hidrogênio. Caso o ligante não seja desprotonado, o grupo -OH da carboxila pode atuar como um grupo doador de H para uma ligação de hidrogênio e o grupo -C=O pode atuar como receptor desta ligação. O uso de pré-ligantes carboxilatos viabiliza o estabelecimento de várias tipos ligações de hidrogênio com outras moléculas orgânicas funcionalizadas que possam estar presentes no meio de reação, e que estejam aptas a atuar como ligantes para o metal ou como solventes de cristalização^{1; 43-47}. Além disso, estes ligantes se mostram vantajosos dentro desta química por permitirem a formação de diferentes modos de coordenação aos íons metálicos, como mostra o Esquema 4, o que abre um vasto leque de possibilidades de arquiteturas robustas que podem ser formadas.

O número de possibilidades estruturais que pode ser alcançado, tanto em relação aos modos de coordenação quanto à formação de diferentes tipos de ligação de hidrogênio, pode ser ainda ampliado com o uso de pré-ligantes do tipo ácido policarboxílico ou hidroxicarboxílico, por exemplo, sendo ambos os casos favorecendo a formação de redes estendidas em até três dimensões⁴⁸.



Esquema 4. Representação de alguns possíveis modos de coordenação de um ligante genérico, contendo o grupo carboxilato, em relação a um íon metálico M.

Fonte: Adaptado de Zheng *et al.* (2014)⁴⁹.

Com o intuito de favorecer a formação de redes cristalinas mantidas por contribuição das interações π , é necessário que ao menos um dos pré-ligantes escolhidos possua um anel aromático⁵⁰⁻⁵². Comumente ocorre a ação cooperativa entre a interação π e as ligações de hidrogênio na estabilização dos sistemas contendo este tipo de pré-ligantes^{53; 54}.

Um exemplo que apresenta a combinação de diferentes interações não covalentes é o complexo $(H_3ntb)_2[Fe(Br_4cat)_3](ClO_4)_3 \cdot 4CH_3OH \cdot 4H_2O$, com ntb = tris(2-benzimidazolmetil)amina e Br_4catH_2 = tetrabromocatecol (Figura 4-a). Nesta estrutura o íon $[Fe(Br_4cat)_3]^{3-}$ (Figura 4-b) encontra-se no centro de duas unidades H_3ntb^{3+} . Além da atração eletrostática sofrida por estes íons, H_3ntb^{3+} promove interação de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento, com o sistema π de Br_4cat (Figura 4-c), com $d(CC)$ na faixa de 3,574 a 4,216 Å. Por sua vez, os átomos de hidrogênio, ligados aos átomos de nitrogênio protonados de H_3ntb^{3+} , fazem ligação de hidrogênio com os átomos de oxigênio do ânion $[Fe(Br_4cat)_3]^{3-}$ (Figura 4-d), com valores de $H \cdots R$ na faixa de 1,880 a 2,040 Å e de $D-H \cdots R$ na faixa de 151 a 166⁵⁵.

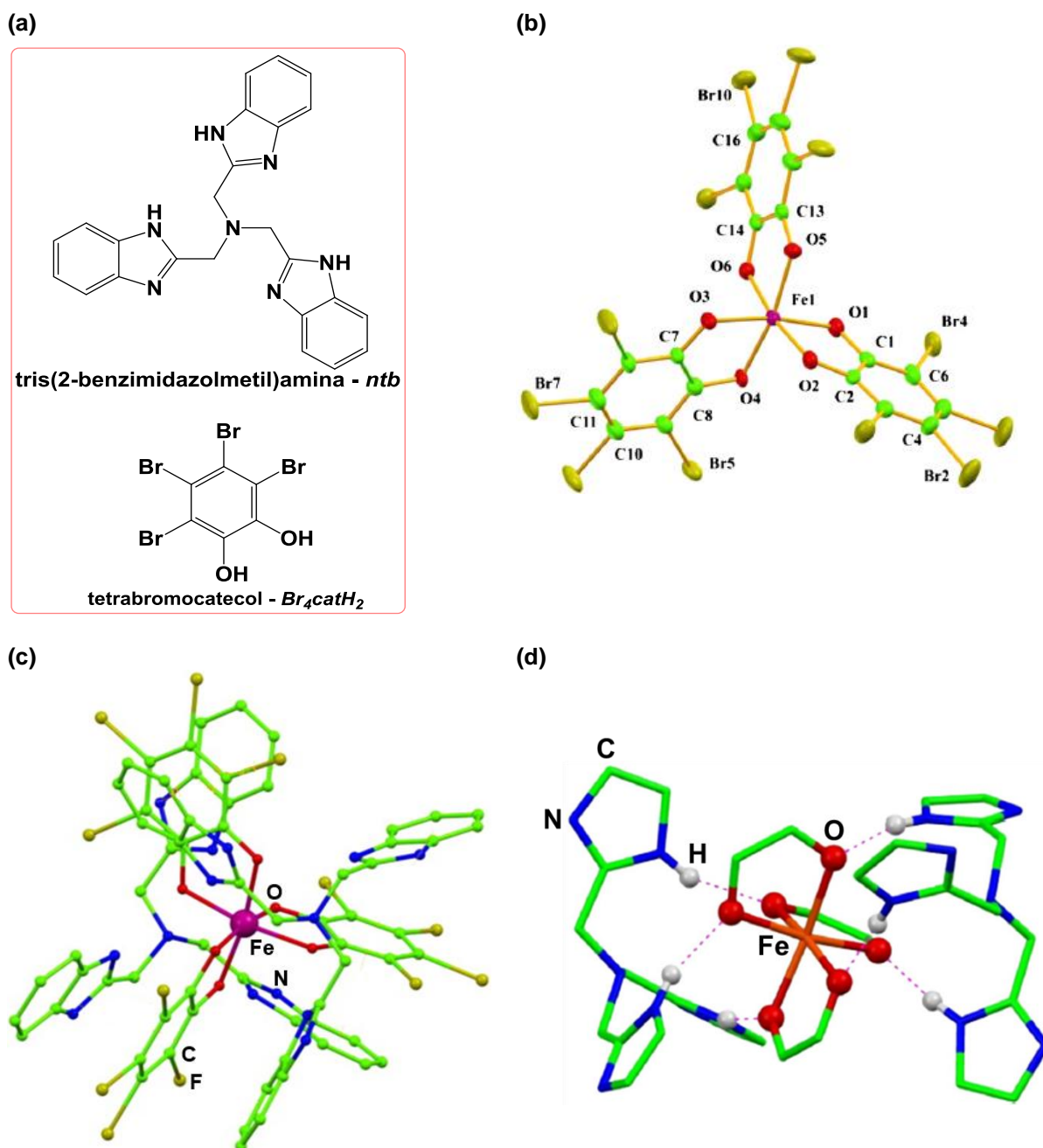


Figura 4. (a) Representação esquemática dos pré-ligantes *ntb* e Br_4catH_2 ; representação do ambiente de coordenação do íon ferro(III) em $[Fe(Br_4cat)_3]^{3-}$; (c) representação da estrutura tipo sanduíche formada pela interação de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento entre os sistemas π de *ntb* e Br_4cat ; (d) representação do fragmento de $(H_3ntb)_2[Fe(Br_4cat)_3](ClO_4)_3 \cdot 4CH_3OH \cdot 4H_2O$ envolvido na formação das ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas) formadas envolvendo os íons *ntb* e Br_4catH_2 .

Fonte: Adaptado de Panja, A. (2013)⁵⁵.

Em vista do que foi discutido nos parágrafos anteriores, pré-ligantes do tipo ácido benzeno carboxílico e seus derivados atendem todas as condições necessárias mencionadas, podendo levar ao alcance de ambos objetivos: a formação de ligações

de hidrogênio e também de interação de empilhamento π , as quais podem ser estudadas através da técnica de DRX de monocristal.

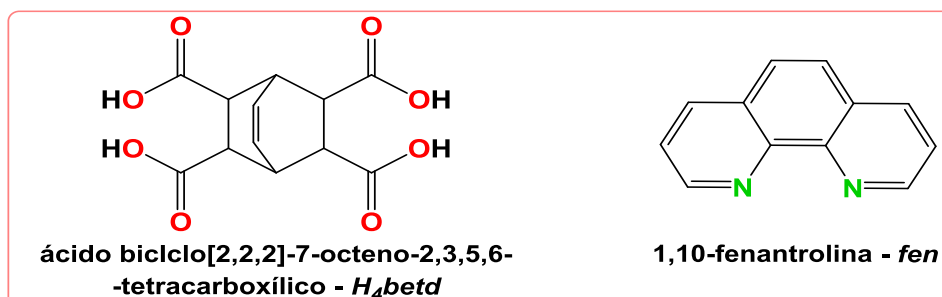
Com o intuito de favorecer a formação de redes estendidas em até três dimensões, os pré-ligantes do tipo ácido benzeno policarboxílico desempenham um papel significativo influenciando expressivamente na possibilidade de formação de cavidades e poros das chamadas redes de coordenação⁵⁶⁻⁵⁹. Estes ligantes podem atuar como pontes entre os centros de coordenação e dirigir o arranjo e a geometria da arquitetura molecular devido ao seu tamanho e aos diversos modos de coordenação que podem adotar^{49; 60-64}.

Ainda, a esfera externa de um complexo desempenha um papel importante no que diz respeito à possibilidade de formar ligações de hidrogênio quando constituída, por exemplo, por moléculas de solvente de cristalização que propiciam tal formação, como moléculas de água de cristalização. Em meio reacional aquoso ou onde os solventes não foram previamente secos há também a possibilidade do íon se coordenar a moléculas de água para atingir a geometria preferencial. Ambas características são muito vantajosas, pois resulta em uma possibilidade em potencial de estabilização e extensão das entidades de coordenação em seu arranjo tridimensional⁵³.

Os complexos $\{[\text{Co}(\text{betd})(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Cu}_2(\text{betd})(\text{fen})_4] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cd}_4(\text{betd})_2(\text{fen})_8] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁵, são exemplos da importância das moléculas de água, aquelas pertencentes à esfera interna e/ou à esfera externa de coordenação, frente à formação de ligações de hidrogênio. Em cada caso a escolha dos íons cobalto(II), cobre(II) e cádmio(II) também influenciou singularmente a morfologia das estruturas primárias formadas. Tal influência está relacionada à propensão que cada íon tem de adotar determinada geometria.

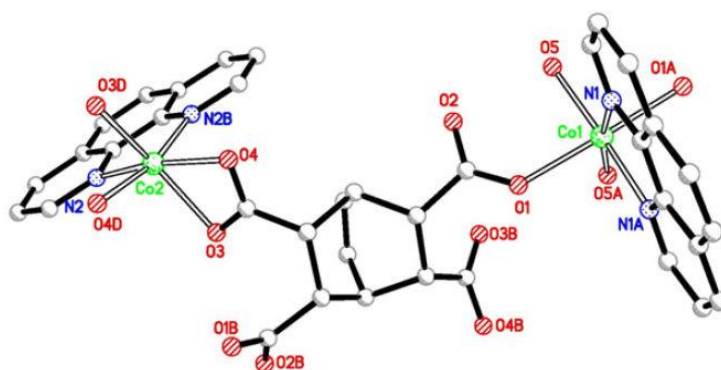
Na construção dos complexos mencionados acima, os ligantes ácido biciclo[2,2,2]-7-octeno-2,3,5,6-tetracarboxílico, $H_4\text{betd}$, e 1,10-fenantrolina, fen , (Esquema 5) foram mantidos fixos, assim como as condições de reação. Em cada caso, tanto o ligante betd como os íons metálicos adotaram modos de coordenação distintos em cada estrutura gerada. Como resultado, ocorreu a formação de compostos de diferentes nuclearidades: (i) um polímero de coordenação quando o íon metálico é cobalto(II), (ii) um complexo dinuclear contendo cobre(II), e (iii) uma espécie tetranuclear contendo cádmio(II). Para todos os casos, a estabilização adicional do arranjo tridimensional é promovida pelos ligantes fen através da interação

de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento. Os ambientes de coordenação, assim como os arranjos estendidos, são apresentados nas Figuras 5, 6, e 7, respectivamente.



Esquema 5. Representação estrutural dos pré-ligantes utilizados na formação dos complexos apresentados nas Figuras 5 a 7.

(a)



(b)

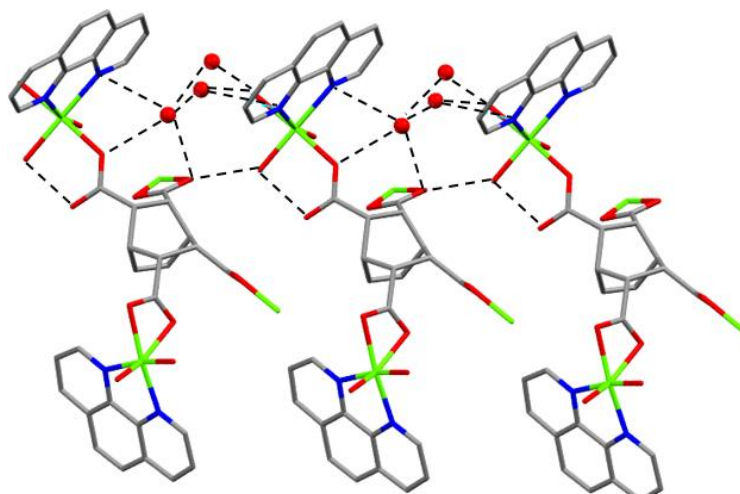


Figura 5. (a) Representação do ambiente de coordenação do íon cobalto(II) no PC $\{[\text{Co}_2(\text{betd})(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$; (b) representação de algumas ligações de hidrogênio (linhas pretas pontilhadas) formadas, entre três fragmentos poliméricos, a partir das moléculas de água de cristalização (esferas em vermelho), moléculas de água coordenadas e átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: Figura (a) Chen, X. *et al.* (2013)⁶⁵; figura (b) construída com o programa Mercury a partir do arquivo CIF de código CSD: NIGCEN de Chen *et al.* (2013)⁶⁵.

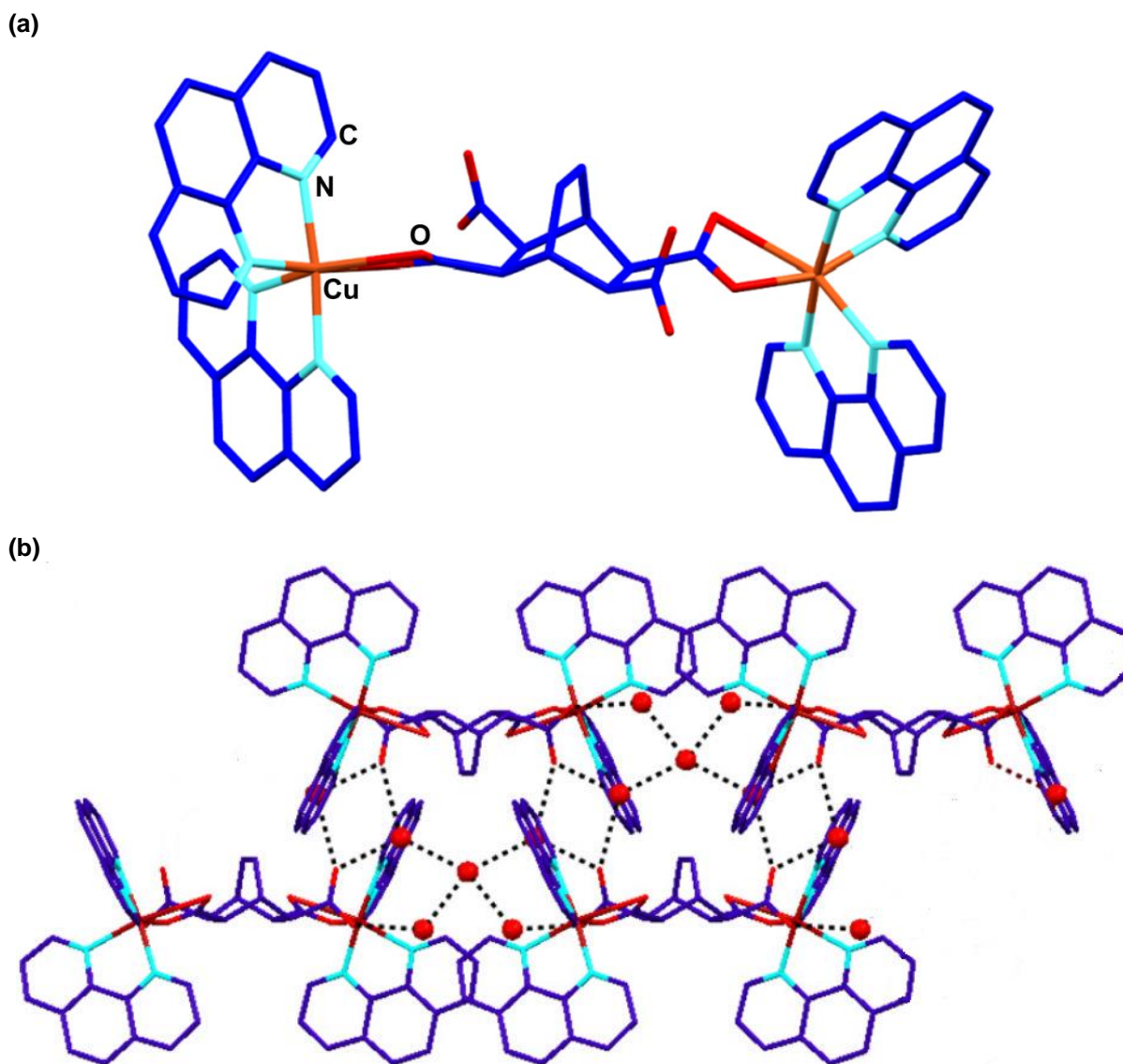
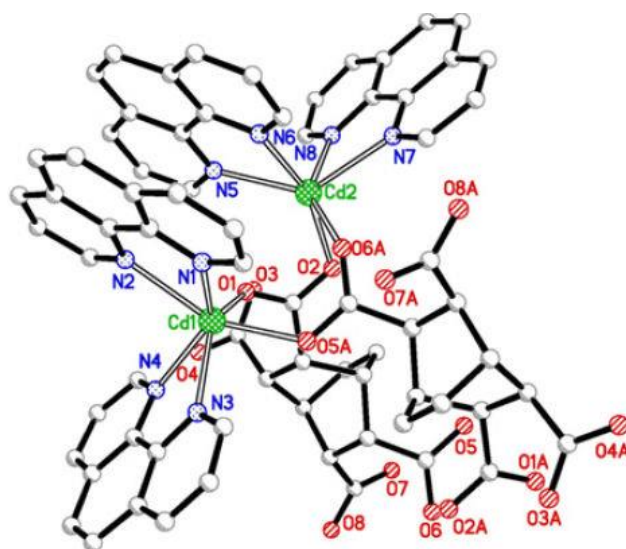


Figura 6. (a) Representação do ambiente de coordenação do íon cobre(II) no complexo dimérico $[\text{Cu}_2(\text{betd})(\text{fen})_4] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; (b) representação das ligações de hidrogênio (linhas pretas pontilhadas) formadas entre as próprias moléculas de água de cristalização (esferas em vermelho) e entre estas moléculas e os átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos não coordenados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: Figura (a) Construída com o programa Mercury a partir do arquivo CIF de código CSD: NIGCOX de Chen, X. *et al.* (2013)⁶⁵; (b) Chen, X. *et al.* (2013)⁶⁵.

(a)



(b)

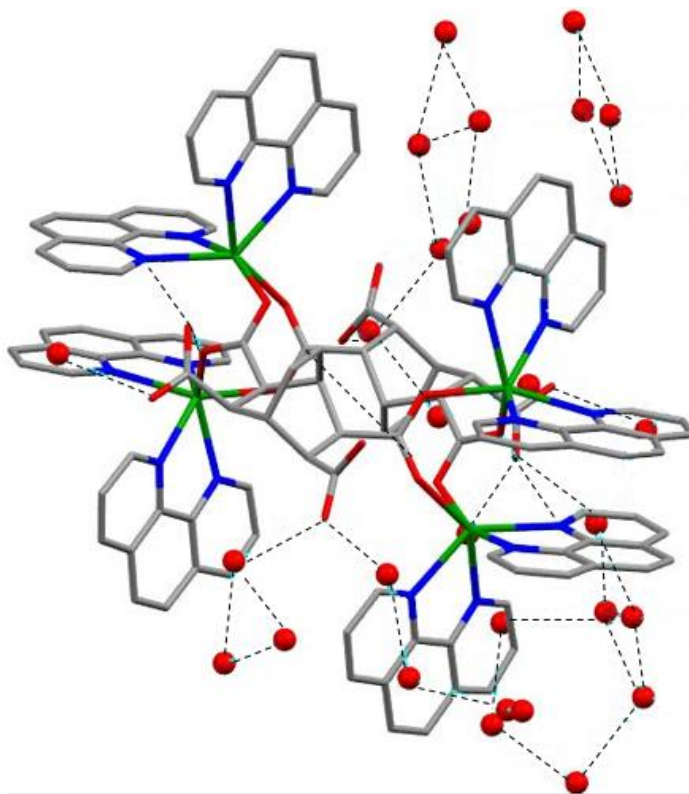


Figura 7. (a) Representação do ambiente de coordenação do íon cádmio(II) no complexo $[\text{Cd}_4(\text{beta})_2(\text{fen})_8] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$; (b) representação do arranjo 2D formado pela contribuição da interação não covalente por empilhamento π (linhas pretas pontilhadas) entre os ligantes *fen*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: Figura (a) Chen, X. *et al.* (2013)⁶⁵; Figura (b) construída com o programa Mercury a partir do arquivo CIF de código CSD: NIGCIR de Chen *et al.* (2013)⁶⁵.

Outro exemplo que demonstra a importância das interações não covalentes na formação dos arranjos tridimensionais é o polímero de coordenação $[\text{Mn}(\text{bc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bime})]_n$ ⁵⁴ que contém os ligantes *bc* (4-hidróxibenzoato) e *bime*

(1,2-bis(1-imidazol)etano). Nesta estrutura, o carboxilato atuou como um ligante monodentado, com dois ligantes *bc* ocupando duas posições da esfera de coordenação do manganês(II), duas moléculas de água ocupam outras duas posições, e dois ligantes *bime*, através de um dos átomos de nitrogênio do grupo imidazol, ocupam as outras duas posições, Figura 8-a. O ligante *bime*, em conformação tipo *gauche*, liga dois centros adjacentes de manganês(II), sendo então responsável pela formação de uma cadeia polimérica 1D, Figura 8-b.

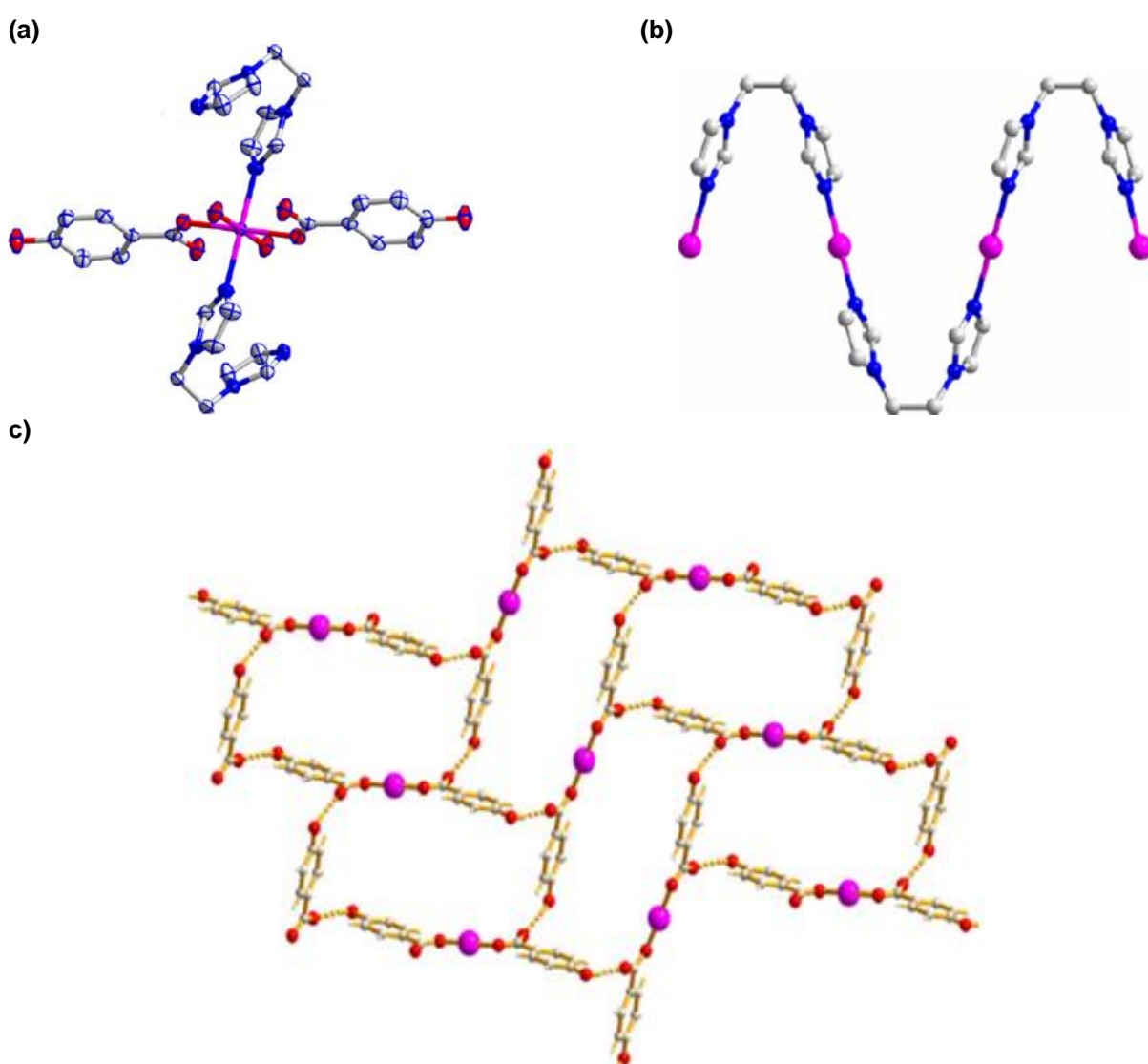


Figura 8. (a) Representação do ambiente de coordenação do íon manganês(II) no qual estão coordenados os ligantes *bime*, *bc* e *aqua*; (b) representação de porção da cadeia polimérica 1D, onde o ligante *bime* em conformação *gauche* faz ponte entre centros de manganês(II); (c) representação da rede estendida bidimensionalmente por ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas) entre os grupos hidroxila do ligante *bc* e os átomos de oxigênio não coordenados do ligante *bc* em posição adjacente. Vermelho: oxigênio; azul: nitrogênio; rosa: manganês; cinza claro: carbono.

Fonte: Guo, X. *et al.* (2012)⁵³.

As interações envolvidas na formação deste PC ocorrem através da formação de ligações de hidrogênio envolvendo o grupo hidroxila, de *bc*, o qual faz uma ligação de hidrogênio com o átomo de oxigênio não coordenado de outro ligante *bc* em posição adjacente, levando à formação da estrutura estendida 2D apresentada na Figura 8-c. Por sua vez a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água coordenadas e os átomos de oxigênio do grupo carboxilato estendem a rede 2D para uma arquitetura 3D. Além destas interações, o arranjo também mostra que há uma ligação C-H do anel imidazol que aponta perpendicularmente ao centro do anel fenil de *bc*, gerando um empilhamento π tipo face-aresta (distância H... π igual a 2,190 Å) que ajuda na estabilização da rede tridimensional⁵³.

A escolha dos íons metálicos também está relacionada com a propriedade que se deseja alcançar. Neste sentido, o emprego de íons metálicos paramagnéticos da primeira série de transição, como cobalto(II), manganês(II) e cobre(II), pode levar à formação de estruturas que exibam propriedades magnéticas interessantes⁶⁶⁻⁷⁰. O estudo de tais propriedades é interesse do nosso grupo de pesquisa. Como a eficiência das interações de troca que levam às propriedades magnéticas de ferromagnetismo, antiferromagnetismo ou ferrimagnetismo, depende da distância entre os centros paramagnéticos, os ligantes têm como principal função adequar a distância entre estes centros a fim de promover uma sobreposição orbital adequada em termos de distância e simetria do orbital.

2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE MONOCRISTAL: PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

A técnica de difratometria de raios X de monocristal (DRX de monocristal) é considerada um dos métodos mais eficazes para a determinação da estrutura molecular no estado sólido. Esta técnica fornece informação detalhada sobre o retículo cristalino, tal como parâmetros reticulares, comprimentos e ângulos de ligação

Além da determinação estrutural da(s) entidade(s) químicas formadoras do cristal, a técnica de DRX de monocristal também se faz muito útil como uma ferramenta analítica para o entendimento da formação dos compostos de coordenação.

Sumariamente, a radiação de raios X foi descoberta em 1895 por W. C. Röntgen⁷¹, que descreveu uma forma de radiação com propriedade de penetrar corpos opacos denominada de raios X (por não ter sua natureza conhecida). A natureza da radiação de raios X foi desvendada em 1912 por Max von Laue, Prêmio Nobel de Física em 1914, que observou o primeiro padrão de difração de raios X a partir de um cristal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ⁷². Em 1913, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, ambos laureados com o Prêmio Nobel de Física em 1924, propuseram a conhecida Lei de Bragg. Ela possibilita calcular as posições dos átomos a partir do padrão de difração construído pela entidade química analisada⁷³.

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética de mesma natureza que a radiação na região do visível, infravermelho ou ultravioleta. O que a distingue das outras radiações citadas é seu comprimento de onda, entre, aproximadamente, 0,1-1,5 Å. O comprimento de 1 Å é muito próximo ao valor da distância interatômica que ocorre nas moléculas (e cristais). Por esta razão, ela se torna muito adequada para aplicação em uma técnica de determinação estrutural, como a difratometria de raios X de monocristal⁷⁴.

A produção dos fótons de raios X segue três passos gerais: (i) em um tubo à vácuo (conhecido como tubo de raios X), os elétrons são emitidos por um cátodo aquecido; (ii) os elétrons são então acelerados por uma alta diferença de potencial; (iii) os elétrons acelerados atingem um anteparo metálico, o ânodo, o qual pode ser de cobre, molibdênio e prata, levando à produção de raios X de comprimento de onda característico do ânodo utilizado e, então, as ondas eletromagnéticas são emitidas em todas as direções. O tubo selado possui janelas finas de berílio pelas quais os raios X são focalizados no material a ser analisado^{75; 76}. Aproximadamente 95 % da energia cinética dos elétrons é perdida na forma de calor, os 5 % restantes são convertidos em radiação de raios X; dos quais aproximadamente somente 1 % atingem o cristal a ser analisado, sendo que o restante é dissipado pelas janelas de berílio.

Quando os elétrons são acelerados, eles colidem com os átomos do ânodo, este processo gera dois tipos de raios X. Primeiramente, o impacto pode desacelerar os elétrons, pois o elétron incidente penetra o campo elétrico entre os elétrons e o núcleo do átomo do ânodo e é desviado e desacelerado por ele ao mesmo tempo. Neste caso a energia cinética dos elétrons é convertida em energia radiante, incluindo a de raios X. As ondas de raios X geradas desta forma são chamadas de radiação

contínua ou *Bremsstrahlung* termo em alemão que significa “radiação de frenagem” pois, a partir delas ocorre a formação de um espectro contínuo⁷⁴.

O segundo tipo de raios X gerado é chamado de radiação característica. Os fótons deste tipo de radiação possuem comprimentos de onda característico do tipo de ânodo utilizado, 1,5418 Å para ânodo de cobre, 0,7107 Å para o ânodo de molibdênio e 2,2910 Å para o ânodo de cromo. Aqui, o elétron incidente colide com um elétron da camada eletrônica mais interna do átomo pertencente ao ânodo, como a camada K, e ejeta este elétron de sua camada eletrônica. A fim de restaurar a estabilidade energética do sistema, ocorre a transição de um elétron de uma camada energética superior, como o elétron da camada L, para o espaço vazio deixado pelo elétron ejetado. Quando isto ocorre, um fóton de raio X é emitido com comprimento de onda representativo da diferença de energia que há entre o nível de energia do elétron ejetado e o do elétron que ocupou o espaço vazio. Esta transição é acompanhada por uma perda de energia liberada na forma de raios X⁷⁶.

A radiação de raios X característica, Figura 9-a, é classificada a partir da camada da qual o elétron é ejetado e a partir do número de camadas pelas quais o elétron que substituirá aquele que foi ejetado deverá passar até chegar na camada de onde o elétron foi ejetado. Como exemplo, a radiação característica $K\alpha$ refere-se àquela emitida quando um elétron da camada K foi ejetado e um elétron da camada L o substitui; seguindo o raciocínio, na radiação característica $K\beta$, um elétron da camada M substitui um elétron ejetado da camada K, Figura 9-b⁷⁶.

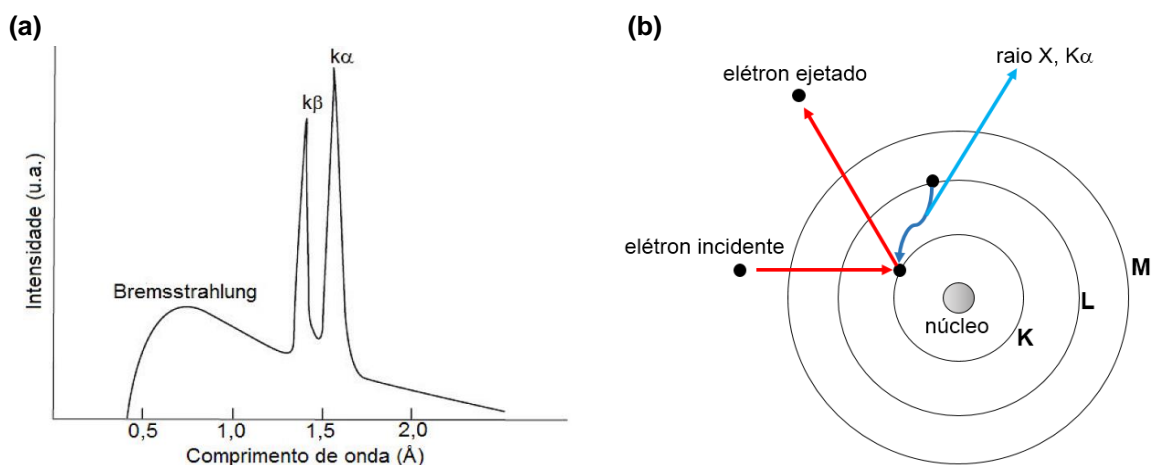


Figura 9. (a) Espectro da radiação de raios X com contribuição do espectro contínuo (*Bremsstrahlung*) e da radiação característica de cobre produzida por um ânodo de cobre no tubo de raios X; (b) representação simplificada do processo de geração da radiação característica.

Fonte: Figura (a), adaptada de Glusker, J. (2010)⁷⁶; figura (b), adaptada de Atkins, P. (2010)⁷⁵

2.3.1 Processo de Difração de Raios X

A base da geometria do processo de difração de raios X, equação de Bragg, é oriunda da demonstração experimental de que os raios X são possíveis de serem difratados por materiais cristalinos. Bragg comprovou através de cálculos que o processo de difração de raios X é análogo, geometricamente, ao que ocorre quando um feixe de luz é refletido por um plano espelhado. Devido à periodicidade tridimensional do retículo cristalino, uma série de planos imaginários paralelos entre si, igualmente espaçados pela distância d , e que contenha o mesmo arranjo atômico, podem ser construídos. Assim, quando um feixe de raios X incidente atinge os planos formando um ângulo θ , o mesmo ângulo é formado pelo o feixe refletido⁷⁵.

Para a difração de raios X, o que é chamado de reflexão é na verdade o espalhamento dos raios X (o feixe de raios X difratado) pela nuvem eletrônica que envolve os átomos no cristal levando à formação de um padrão de difração. Este padrão observado é consequência das interferências construtivas e destrutivas que ocorrem ao longo do espalhamento da radiação eletromagnética, considerada então uma onda eletromagnética. A analogia com o processo de reflexão clássica só é possível graças à regularidade do arranjo atômico no cristal^{76; 77}.

Num cristal há diversos planos paralelos entre si envolvidos no processo de espalhamento da radiação. Como a radiação está sendo considerada uma onda eletromagnética, as reflexões irão interferir entre si. A interferência construtiva decorre da interação entre reflexões que estejam em fase, ou seja, quando a diferença no comprimento do caminho entre os raios de planos sucessivos for igual a um múltiplo inteiro de comprimento de ondas⁷⁸.

Na Figura 10, a radiação de raios X incide sobre a superfície do cristal em um ângulo θ . O plano X reflete o mesmo ângulo θ AB em BC, de forma análoga, o plano W reflete EF em FG mantendo o ângulo θ . Observa-se que o caminho EFG do feixe incidente, de comprimento de onda λ , e do feixe difratado, também de comprimento λ , para o plano W é maior que o caminho ABC em $MF + FN$. Isto é chamado de diferença de caminho. As reflexões estarão em fase se a Equação 1 for satisfeita⁷⁸.

$$MF + FN = n\lambda \quad (1)$$

Onde n é um múltiplo inteiro chamado de ordem de reflexão e λ é o comprimento de onda da radiação de raios X.

Da geometria elementar tem-se que:

$$MF = FN = d(\sin\theta) \quad (2)$$

Os raios refletidos irão interferir entre si construtivamente quando a diferença de caminho for igual ao comprimento de onda λ ou um múltiplo de λ . Assim, chega-se a Equação 3, que é a conhecida lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d(\sin\theta) \quad (3)$$

Onde d é a distância entre os planos cristalográficos e θ é o ângulo de deflexão.

Uma vez que o ângulo θ é determinado ele pode ser utilizado, juntamente o valor conhecido de λ para calcular a distância d , e portanto, a geometria da célula unitária formadora do retículo cristalino.

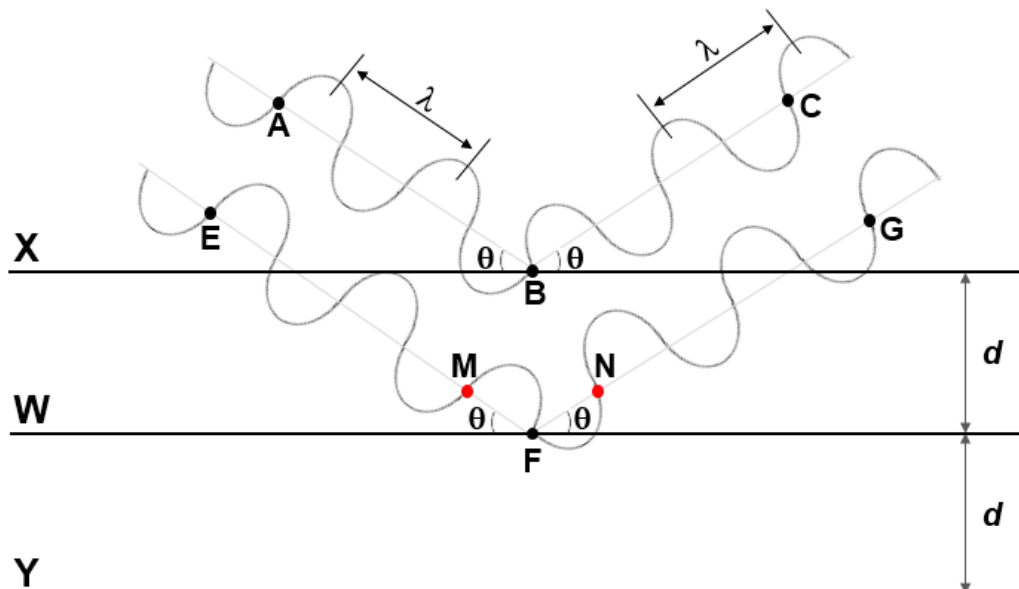


Figura 10. Representação simplificada da interação da radiação de raios X com as famílias de planos cristalográficos X, W e Y, os quais estão separados pela distância d .

Fonte: Adaptado de D8 Venture - User Manual (2012) ⁷⁹.

2.3.2 Difração de Raios X: do Cristal à Estrutura Molecular

O primeiro passo para determinação da estrutura molecular é a obtenção de um cristal apropriado para a realização da análise. Por apropriado, entende-se que, para a análise por DRX de monocristal, o cristal deve ter de 0,1 a 0,5 mm, no caso de cristais maiores é possível retirar um fragmento cristalino e realizar a análise normalmente. Ele também não pode apresentar deformações em sua estrutura interna, pois tais deformações (como fissuras) provocam o desalinhamento das células unitárias que o compõe. Porém, na realidade do trabalho laboratorial, isto é algo praticamente impossível de acontecer. Todo cristal tem um certo grau de desalinhamento em suas células unitárias, a este é dado o nome de mosaicidade, a qual é medida em graus (pelo próprio equipamento). De forma geral, valores de mosaicidade menores que um grau não geram problemas no decorrer da análise⁷⁴.

O cristal é formado pelo chamado retículo cristalino. O retículo cristalino é uma representação abstrata, representado por um padrão geométrico formado por pontos que indicam a posição das entidades estruturais (átomos, íons, moléculas), como mostra a Figura 11-a. Assim, o retículo cristalino representa um arranjo infinito tridimensional de pontos o qual define a estrutura básica do cristal^{75; 78}.

A célula unitária pode ser definida como um paralelepípedo imaginário que contém uma unidade do padrão de repetição translacional. Ela é formada pela união dos pontos vizinhos do retículo cristalino. Assim, o cristal pode ser descrito por unidades de construção padronizadas repetidas através de deslocamentos puramente translacionais. Os parâmetros reticulares que definem o tamanho e formato da célula unitária são divididos em dois grupos: comprimentos dos lados da célula unitária, os quais são denominados a , b e c e os ângulos entre eles, os quais são denominados de α , β , e γ , como mostra a Figura 11-b^{75; 78}.

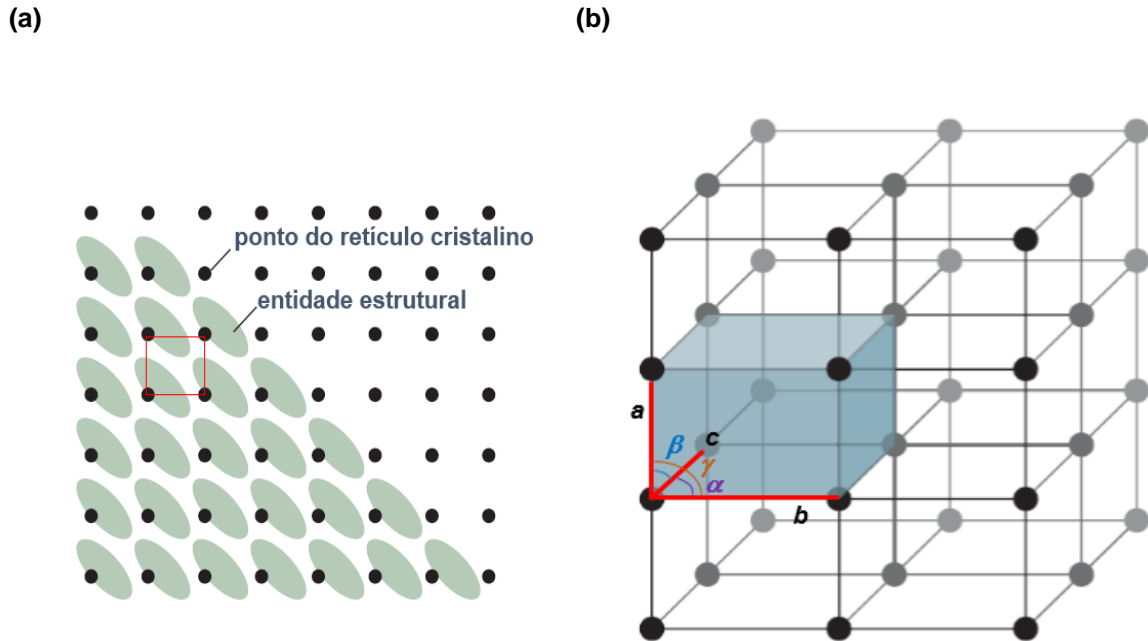


Figura 11. (a) Representação do retículo cristalino formado pelos pontos do retículo os quais especificam a localização da entidade estrutural (átomos, íons, moléculas etc.); (b) representação da construção do arranjo cristalino formado pela translação tridimensional da célula unitária escolhida (paralelepípedo em azul).

Fonte: Adaptado de Atkins, P. (2010)⁷⁵.

Com base nos parâmetros do retículo, há 7 diferentes tipos de sistemas cristalinos: *i)* triclinico, *ii)* monoclinico, *iii)* ortorrômbico, *iv)* tetragonal, *v)* cúbico, *vi)* trigonal e *vii)* hexagonal. Esses são considerados os 7 retículos primitivos, pois os pontos do retículo encontram-se nos vértices da célula unitária. A centralização da célula unitária (adição dos pontos do retículo no centro de todas as faces, ou no centro de faces paralelas ou no centro da célula unitária) leva aos chamados 14 retículos de Bravais. Como para um objeto finito, todos os elementos de simetria passam através de um ponto, definindo a simetria total do objeto, há 32 grupos pontuais permitidos para o cristal (que são compatíveis com o padrão de repetição do retículo cristalino), o que origina as 32 classes do cristal. A combinação das 32 classes cristalinas com os 14 retículos de Bravais levam às 230 diferentes formas de replicar um objeto finito (no caso a entidade chamada de ponto do retículo) no espaço tridimensional. Esses são os chamados 230 grupos espaciais⁸⁰

A orientação de um plano (plano imaginário de átomos) do retículo cristalino é descrita com o uso dos índices de Miller, os índices hkl , portanto, a notação (hkl) refere-se a um plano individual. Considerando-se um retículo tridimensional, as

coordenadas das entidades formadoras do retículo, por exemplo, dos átomos, são expressas em unidade de a , b e c , os quais são também os comprimentos dos dois eixos da célula unitária. Considerando o caso mais simples, de uma célula unitária cúbica primitiva com origem, O , localizada no ponto $0a, 0b, 0c$ o índice de Miller descrito para este ponto específico é $(0,0,0)$. Ao mover ao longo do eixo a uma distância de a com início na origem, chega-se ao ponto do retículo descrito por $1a, 0b, 0c$ ou $(1,0,0)$. Os demais pontos do retículo são apresentados na Figura 12-a⁷⁸.

A periodicidade do retículo cristalino facilita a visualização de sua forma sendo composta por uma série de planos paralelos igualmente espaçados por uma distância d , como mostrado anteriormente. Esta distância está diretamente relacionada com o padrão de difração obtido experimentalmente, pois relaciona as distâncias e ângulos de ligação entre os átomos e moléculas no cristal. A relação matemática entre a distância d e o índice de Miller é dada na Equação 4⁷⁸.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

Considerando agora um plano que intersecta os eixos a , b e c de uma célula unitária nos pontos a' , b' e c' . Os planos (losango preto) paralelos intersectam o eixo a em $1a$, o eixo b em $1b$ e são paralelos ao eixo c , o que significa que o plano intersecta o eixo c no infinito, ∞c . Assim a' , b' e c' , para este exemplo, são representados por 1 , 1 e ∞ . Os índices de Miller são as recíprocas das distâncias de intersecção (h é definido pela razão entre o comprimento do eixo a e o ponto de intersecção a' , definição análoga para k e l , porém para os eixos b e c , respectivamente) e são associados com a família de planos paralelos separados pela distância a/h ao longo do eixo a , b/k ao longo do eixo b e c/l ao longo do eixo c . Neste caso o plano (11∞) é igual a $h = 1$, $k = 1$ e $l = 0$, (110) , como o exemplo mostrado na Figura 12-b. A notação (hkl) refere-se a um plano individual. A notação $\{hkl\}$ especifica uma série de planos⁷⁸.

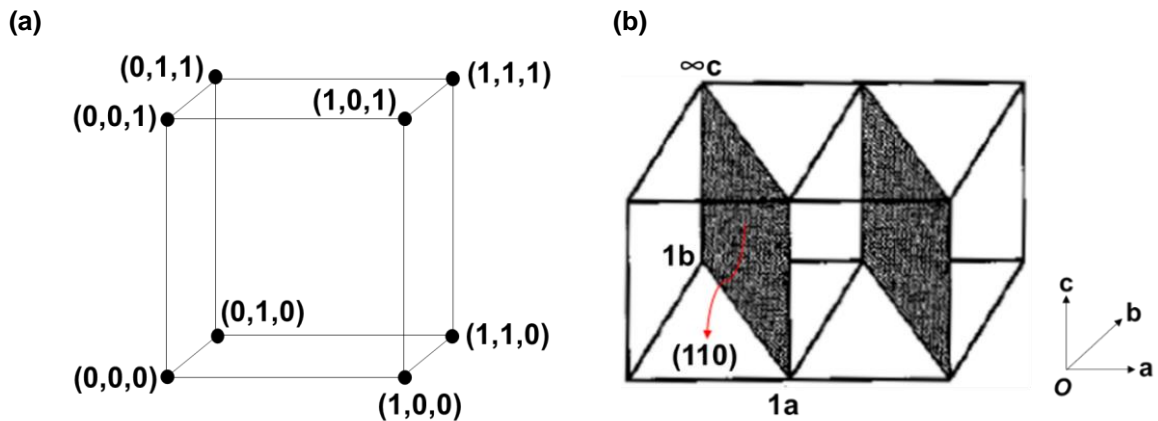


Figura 12. (a) Índices de Miller que indicam a posição dos pontos do retículo cristalino (esferas pretas) que compõe a célula unitária do tipo primitiva a partir da origem, O , de coordenada $(0a, 0b, 0c)$ descrito pelo índice de Miller $(0,0,0)$; (b) representação dos planos paralelos (110) igualmente espaçados em um retículo cristalino cúbico primitivo.

Fonte: Adaptado de McQuarrie, D. (1997)⁷⁸.

A análise inicia-se com a incidência dos raios X sobre o cristal. Para tal, o cristal é posicionado de forma a estar o mais centrado possível em relação ao feixe de raios X incidente que entrará em contato com ele por um determinado período de tempo. O posicionamento do cristal é feito por um dispositivo chamado de goniômetro, como mostra a Figura 13. Ele permite que o cristal seja movimentado durante a sua exposição ao feixe de raios X⁷⁵.

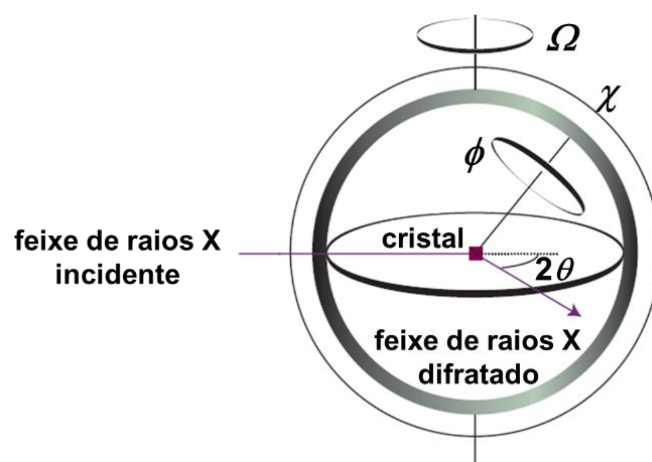


Figura 13. Representação de um goniômetro de quatro círculos. As orientações do cristal (Ω , ϕ , χ e θ) são controladas pelo próprio difratômetro.

Fonte: Adaptado de Atkins, P. (2010)⁷⁵.

Com o objetivo de se obter uniformidade de dados, o posicionamento do cristal é alterado diversas vezes, pelo próprio equipamento, e as coletas de reflexões são feitas para cada posição, etapa esta chamada de coleta de dados de reflexão. Portanto, o tempo de análise está diretamente relacionado com o tempo de exposição em cada posição que o cristal é disposto, mas também depende de fatores como: qualidade do cristal e quantidade de dados coletados (reflexões). Como a habilidade de espalhamento dos raios X é proporcional ao número atômico, o tempo de análise é função do tipo de átomo presente na estrutura a ser determinada, podendo necessitar de mais ou menos tempo de exposição.

O resultado da exposição do cristal à radiação de raios X é o padrão ou mapa de difração, Figura 14. Ele consiste da sobreposição das ondas da radiação de raios X espalhadas de amplitude e fase variável. Esta radiação é geralmente fraca e é absorvida pelo próprio cristal, portanto, a importância das ondas de radiação de raios X espalhadas estarem em fase está em que elas se reforçam mutuamente (interferência construtiva), e é isso que permite que um sinal de alta intensidade escape da absorção e seja medido pelo detector. Cada reflexão pode ser atribuída a uma série dos índices (hkl) que indicam sua localização no padrão de difração, que é o espaço recíproco. A partir das posições e intensidades dos pontos de difração, o modelo atômico pode ser determinado^{74; 76}.

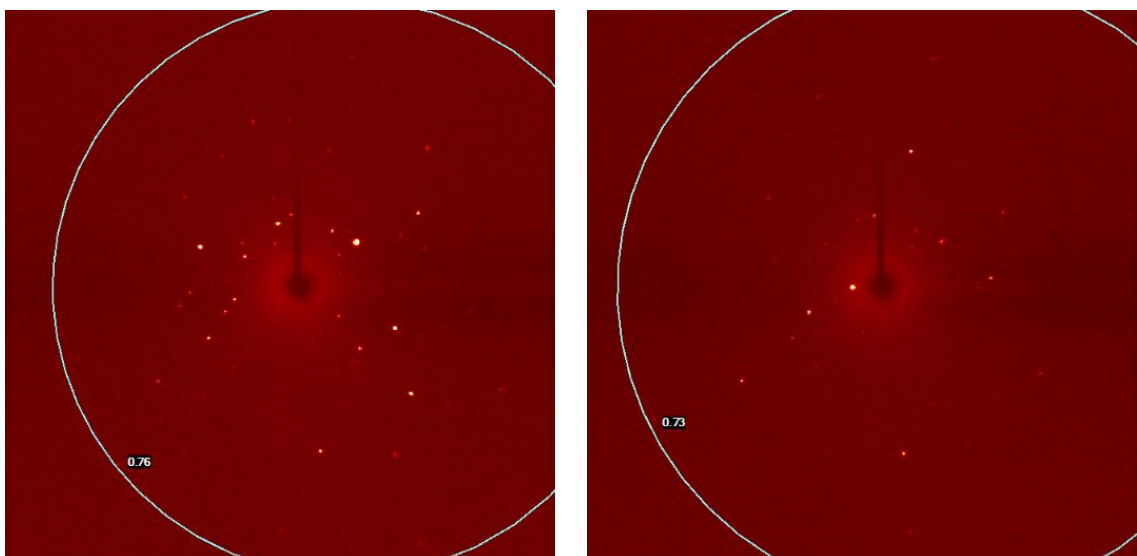


Figura 14. Mapa de difração obtido a partir da exposição por 10 segundos à radiação de raios X de um monocristal de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{dmb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, descrito neste trabalho. A imagem à direita (resolução de 0,76 Å) foi obtida com variação de um grau em relação à imagem da esquerda (resolução de 0,73 Å).

As intensidades do padrão de difração e o arranjo dos átomos na célula unitária da estrutura cristalina estão relacionados pela transformada de Fourier. Isto significa que o padrão de difração é a transformada de Fourier da densidade eletrônica, e a densidade eletrônica é a própria ela mesma a transformada de Fourier do padrão de difração⁷⁶. Considerando uma célula unitária contendo diversos átomos com fatores de espalhamento f_j , que levam em consideração os diferentes potenciais de espalhamento com que os elétrons dos átomos j espalham a radiação de raios X, e coordenadas $(x_j a, y_j b, z_j c)$, a amplitude total da onda difratada pelos planos $\{hkl\}$ é dado segundo a Equação 5. A somatória é feita sobre todos os átomos contidos na célula unitária em uma dada direção. Estas magnitudes, uma para cada feixe difratado, são chamadas de fatores de estrutura, $F(hkl)$ ⁷⁵.

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{i\alpha_{hkl}(j)} \quad (5)$$

Onde, $\alpha_{hkl}(j) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ e $i = (-1)^{1/2}$.

Como os fatores de estrutura $F(hkl)$ são ondas, eles podem ser representados por vetores com amplitudes $|F(hkl)|$ e fases $\alpha(hkl)$. A relação entre a amplitude $|F(hkl)|$ e a intensidade, I , da radiação difratada, que é a informação obtida experimentalmente através do mapa de difração (espaço recíproco), é dada pela Equação 6⁷⁸.

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 \quad (6)$$

Como dito anteriormente, o espalhamento de raios X no cristal é devido à densidade eletrônica, representada por ρ , que é a solução direta de uma função matemática a qual é definida em cada ponto na célula unitária. Como a densidade eletrônica de um cristal varia continuamente e periodicamente nas três dimensões do espaço, a densidade eletrônica $\rho(xyz)$ em um ponto de coordenadas fracionárias x, y, z numa célula unitária de volume V pode ser expressa como uma serie de Fourier tridimensional, conforme a Equação 7. Se esta equação fosse resolvida seria possível então “visualizar” a estrutura química formadora do cristal⁷⁵.

$$\rho(xyz) = V \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos [2\pi(hx + ky + lz)\alpha(hkl)] \quad (7)$$

Onde, V é o volume da célula unitária.

A Equação 7 representa a transformada de Fourier entre o espaço direto, no qual os átomos são representados pela função ρ , e o espaço recíproco (mapa de difração) representado pela amplitude da radiação difratada $|F(hkl)|$ e suas fases $\alpha(hkl)$. A Figura 15 apresenta um esquema resumido deste conceito⁸¹.

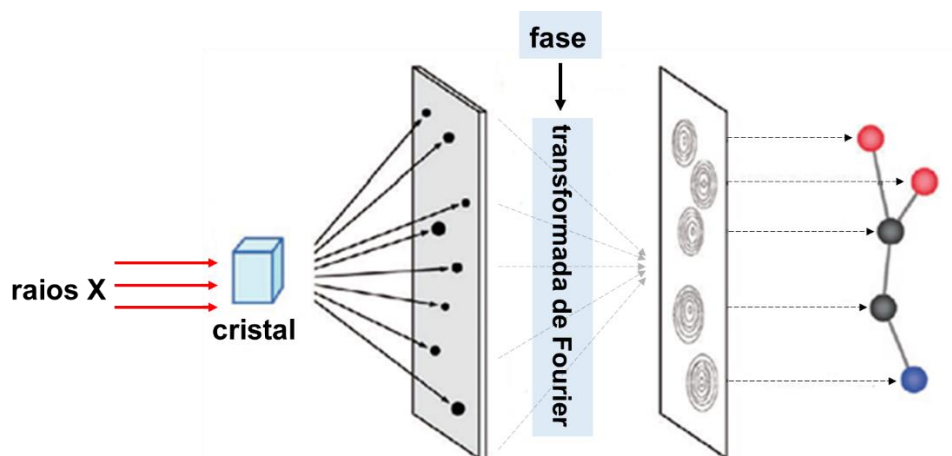


Figura 15. Representação esquemática e resumida da técnica de difratometria de raios X concebida idealmente.

Fonte: Adaptado de Hasegawa, K. (2012)⁸¹.

Porém, a Equação 7 não pode ser resolvida, pois a fim de se saber a posição dos átomos dentro da célula unitária é necessário ter conhecimentos das fases $\alpha(hkl)$ dos diferentes feixes de raios X difratados e esta informação é perdida durante o experimento de difração. Isso porque ainda não há uma técnica experimental capaz de fazer as medidas dos ângulos de fase. Este é o chamado problema de fase.

O problema de fase é contornado pela utilização de métodos que determinam as fases de forma indireta. A primeira solução para o problema de fase foi desenvolvida por Arthur Lindo Patterson (1902-1966) através da chamada função de Patterson. Nesta função, considera-se que todas as ondas estão em fase, para isso as fases na transformada de Fourier de $|F(hkl)|^2$ são consideradas igual a zero⁷⁴.

Como resultado, é produzido o mapa de Patterson, que não se trata do mapa de densidade eletrônica, e sim de um mapa de vetores interatômicos, com a altura de seu máximo sendo proporcional ao número de elétrons do átomo. Para cada par de átomos nas posições (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2) há um pico no mapa de Patterson nas

posições $(x_1-x_2, y_1-y_2, z_1-z_2)$ e outro do mesmo tamanho em $(x_2-x_1, y_2-y_1, z_2-z_1)$. Isto significa que, para cada pico visualizado no mapa de Patterson em (u, v, w) deve haver dois átomos na estrutura cujas coordenadas x diferem por u , as coordenadas y por v e as coordenadas z por w . Os picos de Patterson mostram a posição relativa dos átomos, mas não a posição deles na célula unitária⁷⁴.

Outro método é o método direto. Neste método as reflexões mais importantes são selecionadas elaborando as relações prováveis entre suas fases, e tentando diferentes possibilidades de fases para ver o quão bem as relações de probabilidade são satisfeitas. Para as combinações mais promissoras, as transformadas de Fourier são calculadas a partir das amplitudes observadas e das fases avaliadas (experimento de difração), e são examinadas para características moleculares reconhecíveis. Este método funciona muito bem para moléculas de pequeno a médio tamanho (até mil átomos na estrutura)⁷⁴. Um método relativamente recente (2014), o qual tem sido bem difundido é o método das fases intrínsecas, no qual a determinação do grupo espacial e da estrutura ocorre de forma integrada⁸².

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito de ligantes capazes de promover interações não covalentes na formação de complexos contendo metais da primeira série de transição, correlacionando dados estruturais com propriedades termogravimétricas, magnéticas e espectroscópicas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Promover reações entre sais de cobre(II), manganês(II) e cobalto(II) com ligantes N- e O-doadores tais como 2,2'-bipiridina e ácidos carboxílicos;
- Desenvolver vias sintéticas para a obtenção dos produtos de interesse em alto grau de pureza e bons rendimentos;
- Caracterizar os produtos de síntese por análise elementar e por técnicas difratométricas (difratometria de raios X de monocristal e de pó), termogravimétricas (TGA), espectroscópicas (IV, Raman, RPE, espectroscopia eletrônica UV/Vis) e magnéticas (método modificado de Gouy e susceptometria SQUID, *Superconducting Quantum Interference device*);
- Tratar dados de reflexão obtidos através da técnica de difratometria de raios X de monocristal; solucionar e refinar as estruturas, gerar tabelas cristalográficas e diagramas ORTEP.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 DESCRIÇÕES DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

As análises de espectroscopia eletrônica (UV/Vis) e espectrofotometria de absorção atômica foram realizadas no Departamento de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A composição elementar (C, H e N) dos complexos preparados foi determinada no laboratório MEDAC (*Analytical and Chemical Consultancy Services*) – Inglaterra ou na Universidade de São Paulo (USP). As medidas de susceptibilidade magnética com variação de temperatura foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IF/UFRJ). As demais análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (DQUI/UFPR).

4.1.1 Difratomia de Raios X de Monocristal, DRX de Monocristal

O aprendizado da técnica de difratometria de raios X de monocristal foi um dos objetivos a serem cumpridos durante o desenvolvimento deste trabalho. Sendo assim, a coleta e tratamento dos dados foram realizados pela autora deste trabalho.

Os dados de difração foram coletados empregando um difratômetro Bruker – D8 Venture equipado com detector de área Photon 100 CMOS, duas fontes de radiação monocromática de Mo-K α ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) e Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e dispositivo Kryoflex II, para realização de coletas à baixa temperatura. Todas as análises reportadas neste trabalho foram realizadas a 300 K utilizando-se a fonte de molibdênio. Para a realização de cada análise foi selecionado um cristal ou fragmento de cristal, de uma porção de cristais imersos em óleo mineral, o qual foi transferido cuidadosamente para um *micro-mount* que foi fixado no goniômetro do difratômetro. Os dados foram processados utilizando o programa APEX3⁸³. As estruturas foram determinadas com o auxílio do programa WinGX⁸⁴ pelo método de fases intrínsecas no programa SHELXT^{82; 85}. Todas as estruturas foram refinadas pelo método de

mínimos quadrados de matriz completa (*full-matrix least-squares*) com o programa SHELXL – 2015⁸⁶. Os diagramas para cada estrutura foram construídos com o auxílio dos programas ORTEP-3 para Windows⁸⁴ e Mercury^{87; 88}.

As figuras identificadas com código do CSD (*Cambridge Structural Database*) foram feitas com base em seus respectivos arquivos CIFs depositados neste banco de dados. As informações de células unitárias utilizadas para se fazer comparação de dados estruturais e a pesquisa detalhada para estruturas de cobre(II) com ligante oxalato (tópico 5.2.1) foram obtidos a partir de pesquisa utilizando o programa Conquest⁸⁹ na versão 5.38, atualizada em fevereiro de 2017. Para pesquisa de compostos inorgânicos, sem átomos de carbono na estrutura, foi utilizado a base de dados *online* do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*)⁹⁰.

4.1.2 Difractometria de Raios X de Pó, DRX de Pó

As análises foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e empregando pó de silício como padrão interno. Os experimentos foram realizados com tensão elétrica de 40 kV e corrente de 30 mA. As simulações dos difratogramas de DRX de pó foram realizadas pelo programa Mercury^{87; 88} a partir dos dados estruturais obtidos por DRX de monocristal.

4.1.3 Análise Elementar (Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio)

As análises dos teores de C, H e N foram realizadas utilizando um analisador elementar Thermo Fisher Scientific, modelo FlashEA – CHNS-O 1112 series (Laboratório MEDAC – Inglaterra) ou um analisador elementar Perkin Elmer – CHN 2400 series II (Centro Analítico de Instrumentação do Instituto de Química da USP).

4.1.4 Dosagens de Metal

As dosagens de cobalto e manganês foram realizadas por gravimetria a partir do tratamento térmico das amostras a 900 °C por 2 h; a identificação dos óxidos obtidos foi realizada por comparação com as fichas-padrão JCPDF (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). A dosagem de cobre foi feita por espectrofotometria de absorção atômica da amostra digerida a 100 °C em solução de H₂SO₄/HNO₃ 1:2; a análise foi realizada em um espectrofotômetro GBC - Avanta com atomizador de chama.

4.1.5 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho, IV

Os espectros de absorção na região do infravermelho, 400 a 4000 cm⁻¹, foram registrados com o emprego de um espectrômetro BIORAD FTS 3500GX a partir de pastilhas de KBr. O KBr, que foi previamente seco em estufa a 120 °C por 48 horas, recebeu a adição de uma pequena quantidade de amostra. Após a completa homogeneização, a mistura foi submetida a uma pressão de 8 kbar em prensa uniaxial. Os espectros foram registrados com uma resolução de 4 cm⁻¹ perfazendo-se um total de 32 varreduras.

4.1.6 Espectroscopia Vibracional de Espalhamento Raman

Os espectros Raman foram registrados na região de 100 a 4000 cm⁻¹ num espectrômetro Renishaw Raman Image acoplado a um microscópio óptico Leica. O microscópio foca a radiação incidente em uma área de amostra de 1 μm² com laser He-Ne (632,8 nm) e potência de 0,2 mW.

4.1.7 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica, RPE

Os espectros de RPE foram obtidos com o emprego de um espectrômetro Bruker ELEXSYS MX-micro operando em banda X (9,5 GHz). Os espectros foram registrados à temperatura ambiente e a 77 K nas amostras sólidas pulverizadas e/ou em solução. O tratamento dos dados e a simulação dos espectros foram realizados pelo Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro do DQUI/UFPR, empregando o programa EASYSpin⁹¹.

4.1.8 Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta-Visível, UV/Vis

Os espectros UV/Vis na região de 190 a 800 nm foram registrados em um espectrofotômetro UV/Vis Varian – Cary 50. Para as análises, que foram realizadas à temperatura ambiente, as amostras foram solubilizadas em água e dispostas em cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm.

4.1.9 Medidas Magnéticas

4.1.9.1 Medidas magnéticas à temperatura ambiente

As análises foram realizadas nas amostras sólidas pulverizadas, na temperatura de 295,2 a 296,2 K, através do método modificado de Gouy⁹² utilizando uma balança de susceptibilidade magnética MSB-AUTO, modelo MKII da Johnson-Matthey. Para a calibração das susceptibilidades foi empregada água deionizada e $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram usados como padrões. O diamagnetismo das amostras foi corrigido empregando as constantes de Pascal⁹³, para os íons metálicos, ligantes, contraíons e solventes de cristalização.

4.1.9.2 Medidas magnéticas com variação de temperatura

As medidas de susceptibilidade magnética DC foram conduzidas na faixa de temperatura de 2 a 300 K com um magnetômetro PPMS – Quantum Design. A amostra microcristalina, contida numa cápsula de gelatina, foi submetida a um campo magnético aplicado (H) de 1 kOe e 10 kOe. Correções diamagnéticas foram estimadas com o uso de constantes de Pascal⁹³, considerando também as contribuições do porta-amostra, e aplicadas no cálculo de χ_{MT} (o diamagnetismo da amostra foi calculado como sendo a metade da massa molar do produto analisado vezes 10^{-6} emu mol⁻¹). O tratamento dos dados foi realizado pelo Prof. Dr. Rafael Alves Allão Cassaro do IF/UFRJ.

4.1.10 Análise Termogravimétrica, TGA

As análises termogravimétricas foram conduzidas em um equipamento NETZSCH-STA 449 F3 Jupiter com forno de carvão de silício. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de mistura dos gases oxigênio e nitrogênio (fluxo de 50 mL min⁻¹), empregando aproximadamente 4 mg de amostra em cadinho de alumina, utilizando uma rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ em uma faixa de 20 a 900 °C.

4.2 REAGENTES E SOLVENTES

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem purificação prévia. A água empregada nas reações foi previamente deionizada em um purificador de água MiliQ com resistividade de 18,2 M Ω cm. As informações de pureza e procedência dos reagentes e solventes utilizados estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3. Listagem dos reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos produtos descrito neste trabalho

Nome	Fórmula química	Grau de pureza (%)	Fabricante
Cloreto de manganês(II) tetra-hidratado	MnCl ₂ ·4H ₂ O	99,0	Vetec
Cloreto de cobalto(II) hexa-hidratado)	CoCl ₂ ·6H ₂ O	98,0	Êxodo científica
Acetato de cobre(II) mono-hidratado	Cu(CH ₃ COO)·H ₂ O	98,0	Vetec
Ácido 2,6-di-hidróxibenzoico	(HO) ₂ C ₆ H ₃ CO ₂ H	98,0	Sigma-Aldrich
Ácido oxálico di-hidratado	HO ₂ CCO ₂ H·2H ₂ O	99,5	Merck
Ácido benzoico	C ₆ H ₅ CO ₂ H	99,5	Sigma-Aldrich
2,2'-bipiridina	C ₁₀ H ₈ N ₂	99,5	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	97,0	Isofar
Trietanolamina	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	*	Colleman
Metanol	H ₃ COH	98,8	Alphatec
Dietilamina	(C ₂ H ₅) ₂ NH	99,0	Sigma-Aldrich
Trietilamina	(C ₂ H ₅) ₂ N	99,0	Vetec

* Dado não fornecido pelo fabricante.

4.3 SÍNTESES

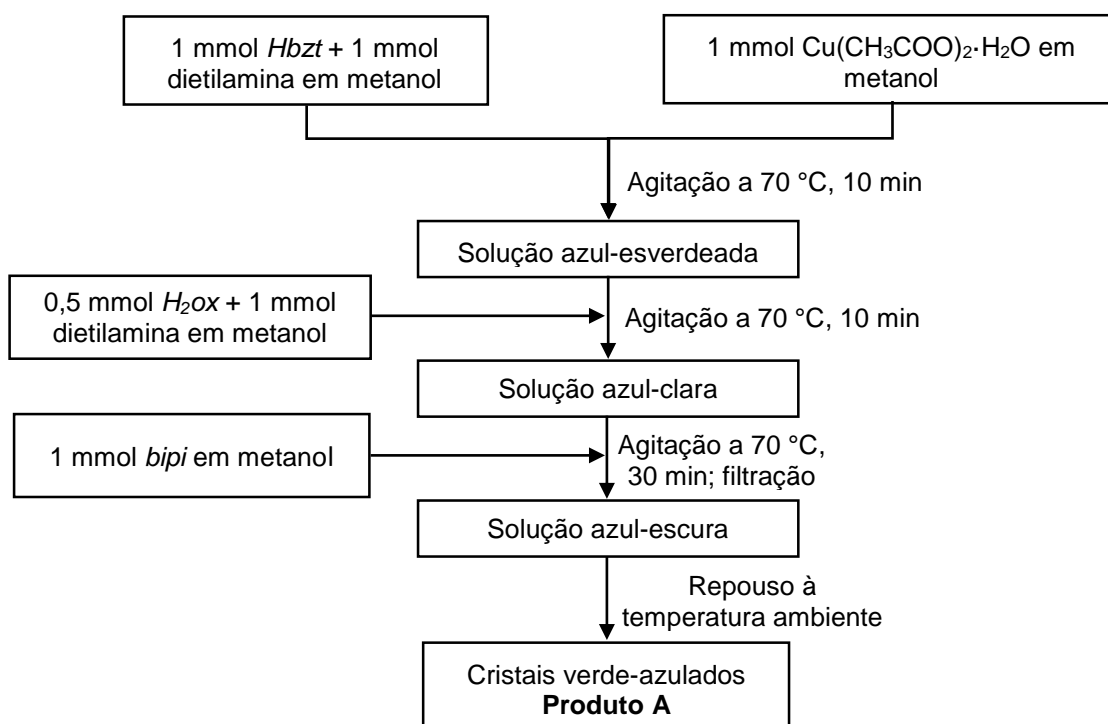
4.3.1 Reação entre Cu(CH₃COO)₂·H₂O, C₆H₅COOH (*Hbzt*), HO₂CCO₂H·2H₂O (*H₂ox*) e C₁₀H₈N₂ (*bipi*) – Produto **A**, Fluxograma 1

Uma solução incolor contendo 0,1221 g (1,0 mmol) do pré-ligante *Hbzt* e 105 µL (1,0 mmol) de dietilamina em 10 mL de metanol foi adicionada sobre uma suspensão azul-esverdeada contendo 0,1996 g (1,0 mmol) de Cu(CH₃COO)₂·H₂O em 40 mL de metanol a 70 °C. Houve a formação de uma solução azul-esverdeada, a qual ficou em agitação por 10 min. Após este período, a mistura de reação recebeu a adição de uma solução incolor contendo 0,0630 g (0,5 mmol) do pré-ligante *H₂ox* e 105 µL de dietilamina em 10 mL de metanol, levando à formação de uma solução azul-clara que permaneceu em agitação por 10 min. Em seguida, sobre esta solução, foi adicionada uma solução amarelo-clara contendo 0,1562 g (1,0 mmol) de *bipi* em 10 mL de metanol, levando à formação de uma solução azul-escura, que permaneceu em agitação por 30 min. Após este período, a solução resultante foi deixada em

repouso à temperatura ambiente e após 36 dias foram obtidos cristais verde-azulados, translúcidos e no formato de paralelepípedo, denominados produto **A**. O rendimento de **A** foi de 0,3640 g (90 % com base no cobre(II) para a formulação $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$).

Testes de Solubilidade:

Produto **A**: solúvel em água e metanol a quente; pouco solúvel em tetra-hidrofurano a quente; insolúvel (a quente e a temperatura ambiente) em clorofórmio, acetona, 1,2-diclorometano, etanol, acetonitrila, dioxano, dimetilformamida, tolueno e ciclo-hexano.



Fluxograma 1. Procedimento experimental para a obtenção do produto **A**.

4.3.2 Reação entre $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = cobalto(II) ou manganês(II)) e $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ (*Hdhb*) – Produtos **B** (cobalto(II)) e **C** (manganês(II)), Fluxograma 2

Uma suspensão de 0,3082 g (2,0 mmol) do pré-ligante *Hdhb* em 30 mL de água destilada recebeu a adição de gotas de NaOH 1 mol L⁻¹ até valor de pH igual a

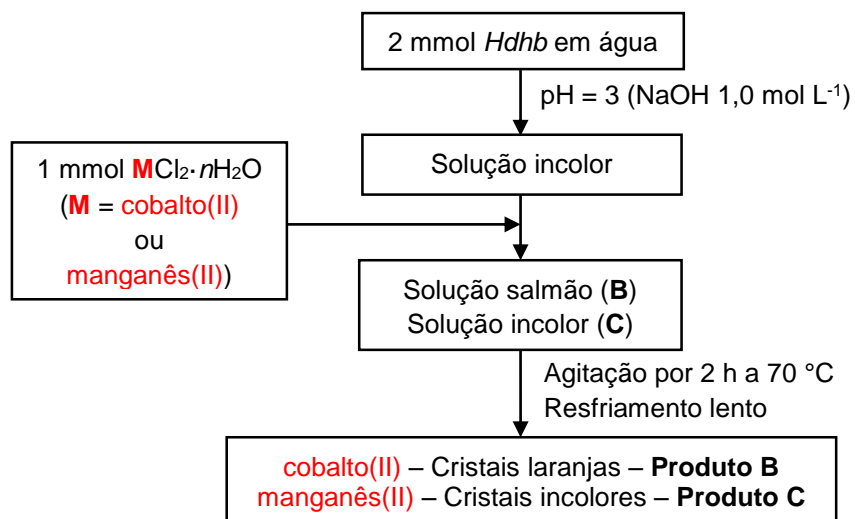
3, o que levou à solubilização do pré-ligante gerando uma solução incolor. Sobre esta solução foram adicionados 0,2379 g (1,0 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A solução resultante de coloração salmão, foi mantida por 2 h a 70°C . O resfriamento lento da solução, até a temperatura ambiente, por aproximadamente 3 h, levou ao início da formação de cristais laranja, translúcidos e no formato de paralelepípedo. A solução, contendo uma pequena quantidade de cristais, ficou em repouso à temperatura ambiente. Após 48 h houve formação de mais cristais, os quais foram isolados por filtração e denominados produto **B**. O rendimento do produto **B** foi de 0,4930 g (97 % com base no cobalto(II) para a formulação $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

O procedimento para o preparo do produto **C** é análogo ao descrito para o produto **B**. A massa empregada de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi de 0,1979 g (1,0 mmol) e do pré-ligante *Hdhb* foi de 0,3082 g (2,0 mmol); a mistura da solução do pré-ligante com o sal de manganês(II) levou à formação de uma solução incolor. Os primeiros cristais incolores, translúcidos e no formato de prisma, foram obtidos a partir do abaixamento gradativo da temperatura desta solução incolor, por aproximadamente 3 h, até a temperatura ambiente. A solução, contendo uma pequena quantidade de cristais, ficou em repouso à temperatura ambiente. Após 5 dias houve formação de maior quantidade de cristais, os quais foram isolados por filtração e denominados produto **C**. O rendimento do produto **C** foi de 0,4980 g (99 % com base no manganês(II) para a formulação $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Testes de Solubilidade:

Produto **B**: solúvel à temperatura ambiente em metanol, etanol, acetonitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetona, 1,4-dioxano, tetra-hidrofurano; pouco solúvel em *n*-propanol, *n*-butanol e isopropanol; solúvel a quente em água; insolúvel a frio e a quente em tolueno e ciclo-hexano.

Produto **C**: solúvel à temperatura ambiente em metanol, etanol, *n*-propanol, *n*-butanol, isopropanol, acetonitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetona, 1,4-dioxano, tetra-hidrofurano; solúvel a quente em água; insolúvel a frio e a quente em tolueno e ciclo-hexano.



Fluxograma 2. Procedimento experimental para a obtenção dos produtos B e C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e discussão dos resultados de caracterização dos produtos obtidos neste trabalho foi dividida em duas Seções. Esta separação foi feita uma vez que os pré-ligantes e metais utilizados nos estudos de reatividade são distintos.

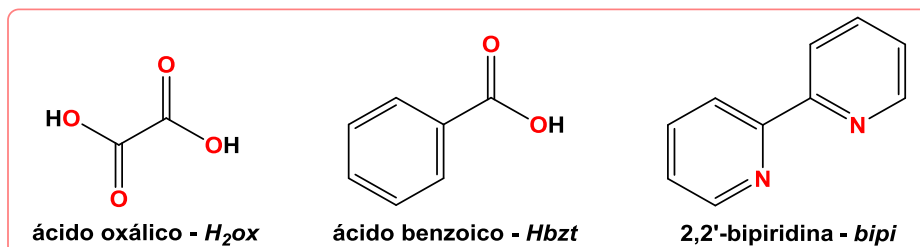
A Seção 5.1 discorre sobre os estudos envolvendo a reatividade de uma combinação de pré-ligantes *N*- e *O*-doadores frente ao cobre(II), cuja síntese é descrita na Seção 4.3.1. A Seção 5.2 traz os estudos de reatividade de pré-ligantes ácidos orgânicos aromáticos frente ao cobalto(II) ou manganês(II), referente à metodologia de síntese descrita na Seção 4.3.2.

5.1 ESTUDOS ENVOLVENDO A COMBINAÇÃO DE PRÉ-LIGANTES *N*- E *O*-DOADORES NA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS MANTIDAS POR INTERAÇÕES NÃO COVALENTES

O sistema descrito nessa seção foi planejado com o intuito de estudar a reatividade de pré-ligantes *N*- e *O*-doadores frente ao cobre(II). Os pré-ligantes foram escolhidos de modo a favorecer a formação de ponte entre os íons cobre(II) e a formação de interações não covalentes. Neste sentido, a escolha do ácido oxálico, *H*₂*ox*, que é um ácido dicarboxílico, satisfaz a condição necessária ao meio de reação para a agregação dos íons cobre(II). A literatura apresenta diversos compostos inorgânicos contendo o ligante oxalato, *ox*, atuando na formação de estruturas mono-⁹⁴⁻⁹⁶, bi-⁹⁷⁻⁹⁹ ou polinucleares¹⁰⁰⁻¹⁰³, estrutura do tipo gaiola¹⁰⁴ e também de polímeros de coordenação de diferentes dimensões^{102; 105-107}. Além disso, este ligante também pode participar da formação de ligações de hidrogênio, onde o átomo de oxigênio do grupo carboxilato atua como átomo receptor¹⁰⁸⁻¹¹⁰.

A escolha dos pré-ligantes contendo sistemas aromáticos, ácido benzoico, *Hbzt*, e 2,2'-bipiridina, *bipi*, foi feita para fornecer ao meio reacional as condições necessárias para a formação de espécies químicas que pudessem se organizar através de interações do tipo π para a formação de arranjos tridimensionais. As

estruturas dos três pré-ligantes utilizados, ácido oxálico, H_2ox , ácido benzoico, $Hbzt$, e 2,2'-bipiridina, $bipi$, são mostradas no Esquema 6.

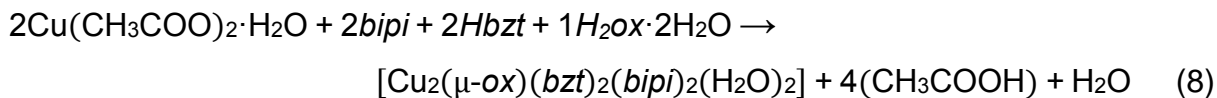


Esquema 6. Representação das estruturas dos pré-ligantes utilizados no sistema contendo cobre(II).

O emprego de pré-ligantes *N*- e *O*-doadores em conjunto é interessante em termos sintéticos porque a combinação do cátion metálico com o carboxilato em proporção adequada pode evitar a necessidade de contraíons para o balanço de carga. No entanto, se o cátion metálico requerer mais pontos de coordenação do que apenas aqueles necessários ao balanço de carga, feito por um número específico de moléculas do carboxilato, é possível que se forme um arcabouço metálico carregado negativamente e que necessitará de um contraíon positivo. Para que isso seja evitado, ligantes nitrogenados neutros podem ser usados em conjunto com os carboxilatos para que possam se coordenar ao íon metálico, completando sua esfera de coordenação e impedindo a formação de espécies aniônicas¹¹¹⁻¹¹³.

Em diversas estruturas relatadas, de entidades discretas de coordenação, observa-se que moléculas do solvente também podem ajudar neste aspecto, prevenindo a coordenação de ligantes carregados e, principalmente, auxiliando a completar a esfera de coordenação do íon metálico quando, por exemplo, a entrada de ligantes mais volumosos é dificultada¹¹⁴⁻¹¹⁷.

Inicialmente, a reação entre H_2ox , $Hbzt$ e $bipi$ com $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ formou o produto binuclear de interesse, $[Cu_2(\mu-ox)(bzt)_2(bipi)_2(H_2O)_2]$ (**A**), e uma pequena quantidade de um sólido azul escuro (**AS**). O produto **A** foi obtido puro e em alto rendimento (90 %) através da reação dos ácidos desprotonados, $Hbzt$ e H_2ox , e da $bipi$, nesta ordem de adição, sobre uma solução de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ a 70 °C (Equação 8). A caracterização de **A** será apresentada nas Seções 5.1.1 e 5.1.2, já a caracterização parcial de **AS** é descrita na Seção 5.1.3.



5.1.1 Caracterização Estrutural e Estudo das Interações Não Covalentes na Formação e Manutenção da Estrutura do Produto **A**

5.1.1.1 Difractometria de raios X de monocristal, DRX de monocristal

A reação entre *H₂ox*, *Hbzt*, *bipi* e cobre(II) (1:2:2:2), produziu cristais verde-azulados, produto **A**, em 90 % de rendimento. Os cristais foram submetidos à análise por DRX de monocristal, revelando a formação do complexo dimérico $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, cuja estrutura é apresentada na Figura 16. A representação da célula unitária é apresentada na Figura 17.

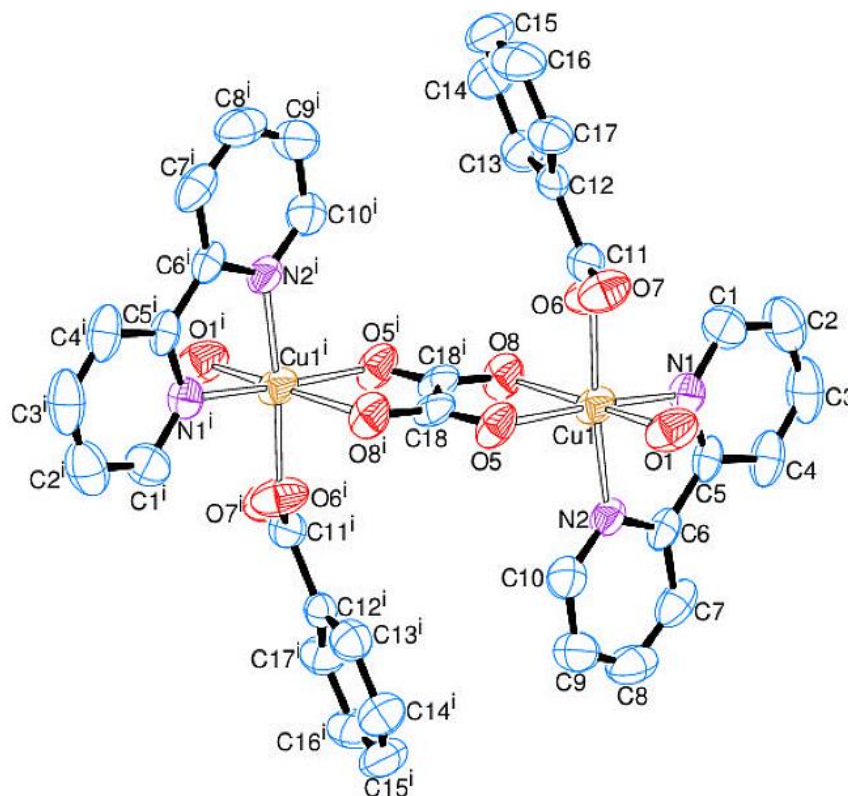


Figura 16. Representação ORTEP da estrutura molecular de $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, **A**, com o esquema de numeração dos átomos. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os elipsoides térmicos são descritos com 50 % de probabilidade de deslocamento. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: $-x, -y, -z$.

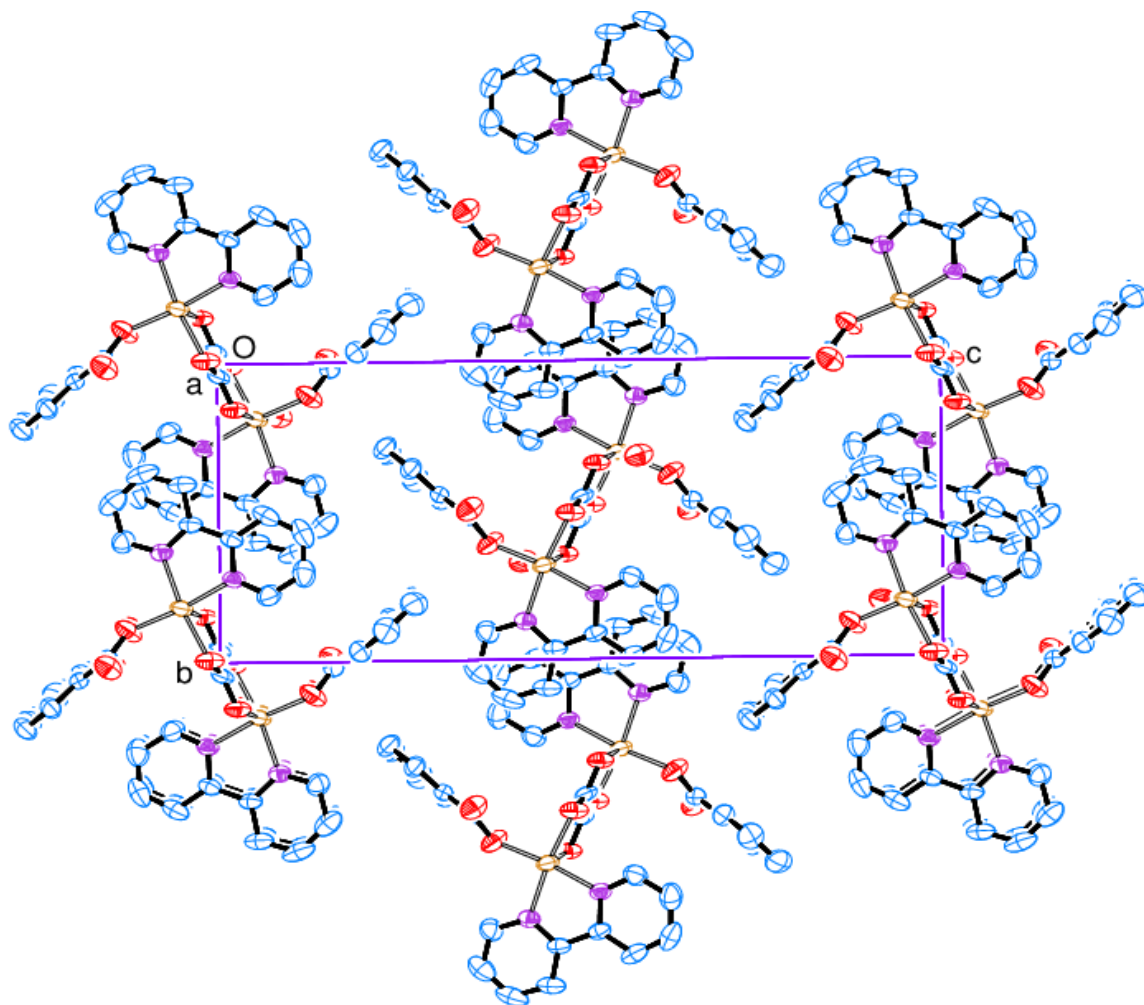


Figura 17. Representação ORTEP da célula unitária para **A** vista ao longo do eixo *a*. Os elipsoides térmicos foram descritos com 50 % de probabilidade de deslocamento. Azul: carbono; vermelho: oxigênio; alaranjado: cobre; lilás: nitrogênio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: $-x, -y, -z$; $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$.

A estrutura pertence ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ (nº 14). A unidade assimétrica compreende a metade da molécula formadora de **A**, $\{\text{Cu}(\text{ox})_{0,5}(\text{bzt})(\text{bipi})(\text{H}_2\text{O})\}$, com um dos centros de inversão localizado sobre a ligação C18-C18ⁱ (no ligante oxalato). Não há átomos em posição especial, ou seja, aqueles localizados exatamente sobre um elemento de simetria. Os principais dados cristalográficos da determinação e refinamento da estrutura estão listados nas Tabelas 4 e 5 e os dados cristalográficos completos estão descritos no Anexo 1.

Tabela 4. Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo dimérico $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, produto **A**

Fórmula unitária	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$
Massa molar	805,72 g mol ⁻¹
Temperatura da coleta de dados	302(2) K
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å (Mo $K\alpha$)
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/n$
Parâmetros reticulares	$a = 7,1994(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 10,0894(4)$ Å $\beta = 94,385(2)^\circ$. $c = 23,1941(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume da célula unitária	1679,83(12) Å ³
Nº de formulas unitárias na célula, Z	2
Densidade calculada	1,593 Mg m ⁻³
F(000)	824
Coeficiente de absorção (μ)	1,333 mm ⁻¹
Cor e forma do cristal	Verde, paralelepípedo
Tamanho do cristal	0,175 x 0,087 x 0,067 mm
Sobre o difratômetro	
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	2,9 a 25,0 °.
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -27 \leq l \leq 27$
Completeza dos dados coletados	99,9 %
Correção de absorção	Multiscan
Nº de reflexões coletadas	51601
Nº de reflexões independentes	2952 [R(int) = 0,069]
Nº de reflexões observadas ($I > 2\sigma$)	2293
Método de determinação da estrutura:	Método da fase intrínseca no SHELXT
Método de refinamento:	Método dos quadrados mínimos de matriz completa sobre F^2
Nº de dados / nº restrições / nº de parâmetros	2952 / 0 / 295
Goodness-of-fit (S) sobre F^2	1,040
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma$	$R_1 = 0,033, wR_2 = 0,076$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,051, wR_2 = 0,082$
	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0431 * P)^2 + 0,5605 * P], P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3 \Sigma$

$$R(\text{int}) = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum |F_o^2|}^{-1};$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}^{-1};$$

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [F_o^2]} \right\}^{1/2}$$

$$S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 (N_R - N_P)^{-1}]}{N_R - N_P} \right\}^{1/2}, N_R = \text{nº de reflexões independentes}, N_P = \text{nº de parâmetros refinados};$$

Nota: Os programas utilizados nos tratamentos dos dados de coleta são especificados no tópico 4.1.

Tabela 5. Parâmetros geométricos selecionados para $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, produto **A**

Comprimentos de ligação (Å)		
Cu-O _{aqua}	Cu(1)-O(1)	2,425(3)
Cu-O _{μ-ox}	Cu(1)-O(5)	1,9734(18)
	Cu(1)-O(8)	2,378(2)
Cu-O _{bzt}	Cu(1)-O(6)	1,9418(19)
Cu-N _{bipi}	Cu(1)-N(1)	2,008(2)
	Cu(1)-N(2)	2,006(2)
O _{bzt} -C _{bzt}	O(6)-C(11)	1,264(3)
	O(7)-C(11)	1,230(3)
C _{μ-ox} -O _{μ-ox}	C(18)-O(5)	1,260(3)
	C(18) ⁱ -O(8)	1,230(3)
Cu-Cu*	Cu(1)-Cu(1) ⁱ	5,602
Ângulos de ligação (°)		
O _{μ-ox} -Cu-O _{μ-ox}	O(5)-Cu(1)-O(8)	76,60(7)
O _{aqua} -Cu-O _{bzt}	O(6)-Cu(1)-O(1)	89,48(10)
O _{aqua} -Cu-O _{μ-ox}	O(1)-Cu(1)-O(5)	94,32(8)
	O(1)-Cu(1)-O(8)	170,04(7)
O _{μ-ox} -Cu-O _{bzt}	O(6)-Cu(1)-O(5)	92,76(9)
	O(6)-Cu(1)-O(8)	86,91(8)
O _{bzt} -Cu-N _{bipi}	O(6)-Cu(1)-N(1)	93,00(9)
	O(6)-Cu(1)-N(2)	173,56(9)
O _{μ-ox} -Cu-N _{bipi}	O(5)-Cu(1)-N(1)	169,74(9)
	O(5)-Cu(1)-N(2)	93,66(8)
	O(6)-Cu(1)-N(1)	93,00(9)
	O(6)-Cu(1)-N(2)	173,56(9)
N _{bipi} -Cu-N _{bipi}	N(1)-Cu(1)-N(2)	80,58(9)
O _{aqua} -Cu-N _{bipi}	N(1)-Cu(1)-O(1)	94,22(9)
	N(2)-Cu(1)-O(1)	90,54(9)
H _{aqua} -O _{aqua} -H _{aqua}	H(1B)-O(1)-H(1A)	103(4)
O _{μ-ox} -C _{μ-ox} -O _{μ-ox}	O(8) ⁱ -C(18)-O(5)	124,4(2)
O _{bzt} -C _{bzt} -O _{bzt}	O(7)-C(11)-O(6)	125,7(2)

* Valores obtidos através do programa ORTEP a partir dos dados de DRX de monocristal.

Nota: Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes, $i = -x+1, -y+1, -z+1$.

A unidade binuclear consiste de duas subunidades $\{\text{Cu}(\text{bzt})(\text{bipi})(\text{H}_2\text{O})\}^{1+}$ conectadas por um ligante oxalato no modo de coordenação bis(bidentado). O plano

equatorial de cada centro de cobre(II) contém dois átomos de nitrogênio provenientes do ligante *bipi*, no modo de coordenação bidentado e em conformação coplanar *cis*, N(1) e N(2), um átomo de oxigênio proveniente do ligante oxalato, O(5) e um átomo de oxigênio proveniente do ligante benzoato, O(6), no modo de coordenação monodentado. As posições axiais estão ocupadas pelo outro átomo de oxigênio do ligante oxalato, O(8), e pelo átomo de oxigênio da molécula de água coordenada, O(1).

A presença do ligante bidentado, *bipi*, e bis(bidentado), *ox*, provoca tensões nos ângulos de ligação da estrutura, fazendo com que cada centro de cobre(II) esteja em um ambiente octaédrico distorcido. A variação nos valores de ângulos de ligação evidencia a distorção, pois eles se distanciam significativamente do esperado para um octaedro regular, principalmente, em relação às ligações $N_{bipi}\text{-Cu-N}_{bipi}$ [$N(1)\text{-Cu}(1)\text{-N}(2) = 80,58(9)^\circ$], $O_{\mu\text{-ox}}\text{-Cu-O}_{bzt}$ [$O(6)\text{-Cu}(1)\text{-O}(8) = 86,91(8)^\circ$], $O_{\text{agua}}\text{-Cu-O}_{\mu\text{-ox}}$ [$O(1)\text{-Cu}(1)\text{-O}(5) = 94,32(8)^\circ$], $O_{\text{agua}}\text{-Cu-O}_{\mu\text{-ox}}$ [$O(1)\text{-Cu}(1)\text{-O}(8) = 170,04(7)^\circ$] e $O_{\mu\text{-ox}}\text{-Cu-O}_{\mu\text{-ox}}$ [$O(5)\text{-Cu}(1)\text{-O}(8) = 76,60(7)^\circ$] (Tabela 5). Estes valores são próximos aos de compostos de coordenação de cobre(II), em ambiente octaédrico, que têm em sua composição estrutural o ligante *bipi* e/ou *ox*^{118; 119}. Por exemplo, para o complexo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipi})_2]$ os valores dos ângulos das ligações $N_{bipi}\text{-Cu-N}_{bipi}$ e $O_{\mu\text{-ox}}\text{-Cu-O}_{\mu\text{-ox}}$ são $82,4(2)^\circ$ e $85,0(1)^\circ$, respectivamente⁷⁰.

O comprimento médio das ligações Cu-N_{bipi} , $\text{Cu}(1)\text{-N}(1)$ e $\text{Cu}(1)\text{-N}(2)$, é de $2,006 \text{ \AA}$ e das ligações $\text{Cu-O}_{\mu\text{-ox}}$, $\text{Cu}(1)\text{-O}(5)$, e Cu-O_{bzt} , $\text{Cu}(1)\text{-O}(6)$, é de $1,9575 \text{ \AA}$. Para as duas ligações remanescentes $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$ e $\text{Cu}(1)\text{-O}(8)$, os comprimentos de ligação são $2,431(2) \text{ \AA}$ e $2,377(2) \text{ \AA}$, respectivamente, valores que refletem o efeito de distorção tetragonal que ocorre na estrutura.

A distância entre os centros de cobre(II) em **A** é de $5,602 \text{ \AA}$, valor relativamente próximo aos descritos na literatura para complexos diméricos de cobre(II) com ponte oxalato no modo de coordenação bis(bidentado)^{109; 120}. Para o complexo dimérico citado anteriormente, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipi})_2]$, esta distância é significativamente menor, $5,143 \text{ \AA}$, devido ao efeito de distorção tetragonal neste complexo não estar relacionado aos eixos contendo os átomos doadores do ligante *ox*. Os valores dos comprimentos de ligação envolvendo o cobre(II) e os átomos de oxigênio do ligante *ox* neste complexo são de $1,964(3)$ e $1,986(3) \text{ \AA}$. A distorção tetragonal em $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipi})_2]$ é evidenciada pelo aumento no

comprimento das ligações Cu-O_{nitrate} e Cu-O_{aqua}, de 2,755(4) e 2,351(3) Å, respectivamente⁷⁰.

As unidades binucleares em **A** estão organizadas e mantidas por interações não covalentes de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento e ligações de hidrogênio. Na Tabela 6 estão listados os valores de comprimento e ângulo para as ligações de hidrogênio formadas, assim como a distância e ângulo entre os centroides, valores esses que caracterizam as possíveis interações π existentes em **A**.

Tabela 6. Valores de comprimento (d, em Å) e ângulo (DHR e P-(CC), em °) de ligação de hidrogênio e interação de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento

Ligações de hidrogênio				
D-H...R	d(D-H)	d(H...R)	d(D...R)	(DHR)
O(1)-H(1B)...O(8) ⁱⁱ	0,75(4)	2,27(4)	2,955(3)	151(4)
O(1)-H(1A)...O(7)	0,79(4)	1,98(4)	2,724(3)	155(3)
C(4)-H(4)...O(8) ⁱ	0,92(3)	2,31(3)	3,098(4)	144(3)
Empilhamento π do tipo face a face com deslocamento				
CC^(a)	d(CC)^(b)	P-(CC)^(b)		
<i>bipi(1)-bipi(2)</i>	3,8	20,5		
<i>bipi(2)-bipi(3)</i>	3,9	-		
<i>bipi(4)-bipi(5)</i>	7,2	-		
<i>bzt(1)-bzt(2)</i>	10,1	-		

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes, i = -x+1,-y+1,-z+1, ii = x-1,y,z;

(a) CC, centroide-centroide;

(b) d(CC) e P-(CC), calculados através do programa Mercury.

As ligações de hidrogênio conectam três unidades binucleares de **A** através da formação de duas ligações de hidrogênio intermoleculares independentes. A primeira delas é a ligação O(1)-H(1B)...O(8)ⁱⁱ, a qual envolve os ligantes *ox* e *aqua*, de valor de ângulo e comprimento de ligação de 151(4) ° e 2,27(4) Å, respectivamente. A segunda é a ligação C(4)-H(4)...O(8)ⁱ, a qual também relaciona o ligante *ox* e o ligante *bipi*, de valor de ângulo e comprimento de ligação de 144(3) ° e 2,31(3) Å, respectivamente. Estes valores refletem uma força moderada das ligações de

hidrogênio formadas. Valores de ângulo e de comprimento de ligação que evidenciam uma ligação de hidrogênio considerada forte estão na faixa entre 170 a 180 ° e 2,2 a 2,5 Å, respectivamente^{11; 35; 36}. Como os valores de ângulos de ligação de 151(4) ° e 144(3) ° distanciam-se significativamente de 180 °, as ligações de hidrogênio intermoleculares existentes em **A** são consideradas de força média.

Há também a formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular independente, O(1)-H(1A)···O(7), a qual envolve o átomo de oxigênio não coordenado do grupo carboxilato no ligante *bzt*, O(7), e o ligante *aqua*, de valor de ângulo e comprimento de ligação de 155(3) ° e 1,98(4) Å, respectivamente. Esta ligação intramolecular forma um anel distorcido de seis membros envolvendo O(1), H(1A), O(7), C(11), O(6) e Cu(1). As ligações de hidrogênio descritas são representadas na Figura 18.

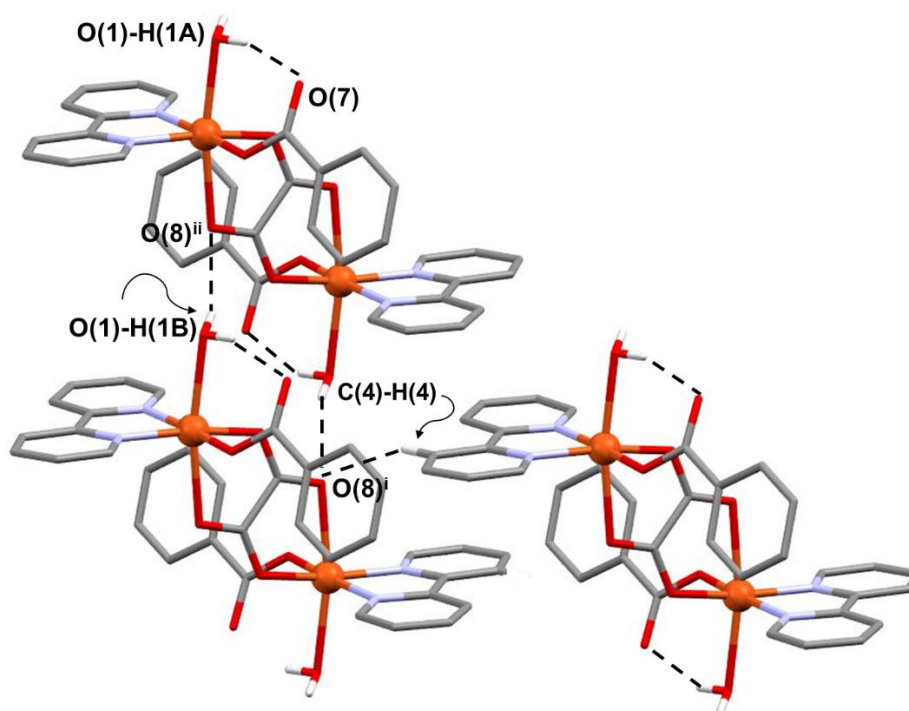


Figura 18. Representação das ligações de hidrogênio independentes formadas em **A** (linhas pretas pontilhadas). Cinza: carbono; branco: hidrogênio; vermelho: oxigênio; alaranjado: cobre; azul claro: nitrogênio. Os átomos de hidrogênio que não participam das ligações de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria para gerar átomos equivalentes: i = -x+1, -y+1, -z+1; ii = x-1, y, z.

A interação não covalente envolvendo as estruturas de ressonância em **A** é do tipo empilhamento π do tipo face a face com deslocamento. Ela é representada, na

Figura 19, pela distância entre os centroides dos anéis aromáticos. Valores de distância entre os centroides na faixa de 3,2 a 3,8 Å são considerados aceitáveis para confirmação deste tipo de interação^{11; 35; 36}.

No produto **A**, quando os ligantes *bipi* de duas unidades diméricas próximas entre si estão deslocados uns dos outros, as distâncias entre os centroides, *d*(CC), são de 3,8 Å (entre *bipi*(1) e *bipi*(2)) e 3,9 Å (entre *bipi*(2) e *bipi*(3)) (Figura 19). Esta pequena variação entre os valores de *d*(CC) é devido às diferenças nos ambientes estruturais que unem os centroides. De maior importância são os comprimentos das ligações pertencentes ao eixo *z* alongado: Cu(1)-O(8)_{ox} (2,378(2) Å), que encontra-se entre os centroides de *bipi*(1) e *bipi*(2), e Cu(1)-O(1)_{aqua} (2,425(3) Å), entre os centroides *bipi*(2) e *bipi*(3).

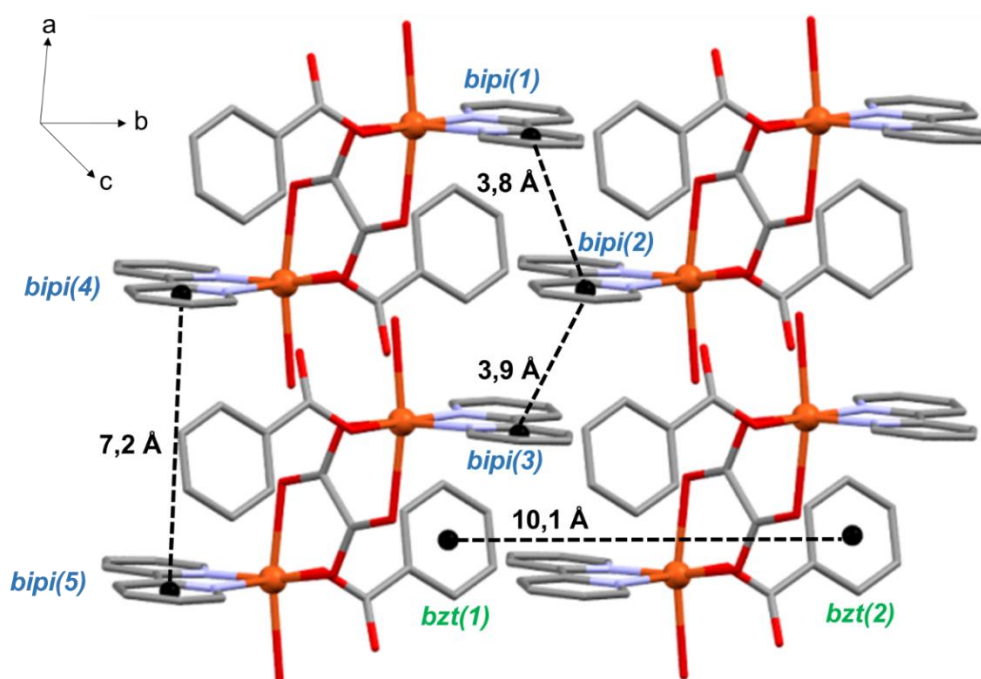


Figura 19. Representação das distâncias entre os centroides (esferas pretas) que estão dispostos nos centros dos anéis aromáticos dos ligantes *bipi* e *bzt*. Cinza: carbono; vermelho: oxigênio; alaranjado: cobre; azul claro: nitrogênio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A distância centroide entre os ligantes benzoato (*bzt*(1) e *bzt*(2)) e os ligantes 2,2'-bipiridina (*bipi*(4) e *bipi*(5)), quando estão sobrepostos entre si, é de 10,1 Å e 7,20 Å, respectivamente (Figura 19). Assim, a interação de empilhamento π do tipo face a face é considerada real apenas quando envolve os ligantes *bipi* que estão a

uma distância de 3,8 Å um do outro (*bipi(1)* e *bip1(2)*). Portanto, os ligantes *bipi* participam da formação do agregado molecular tanto por favorecer a formação de ligações de hidrogênio quanto por levar à interação de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento.

Outro fator que evidencia a interação de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento é o valor do ângulo de deslocamento, denominado neste trabalho de P-CC. Este ângulo é definido como aquele entre o vetor que une os centroides e o vetor normal ao plano do sistema aromático ao qual pertence um dos centroides. A Figura 20 mostra uma representação detalha do ângulo P-CC em **A**, cujo valor de 20,48 ° é próximo aos descritos na literatura para este tipo de interação^{11; 35; 36}. O complexo polimérico $\{[\text{Cu}(\textit{bipi})(\textit{ox})] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$, por exemplo, também apresenta interação de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento, com valores de $d(\text{CC})$ igual a 3,7 Å e P-(CC) igual a 21,6 ° para os centroides relacionados aos ligantes *bipi*, os quais estão arranjados espacialmente da mesma forma que os ligantes *bipi* em **A**⁹⁴.

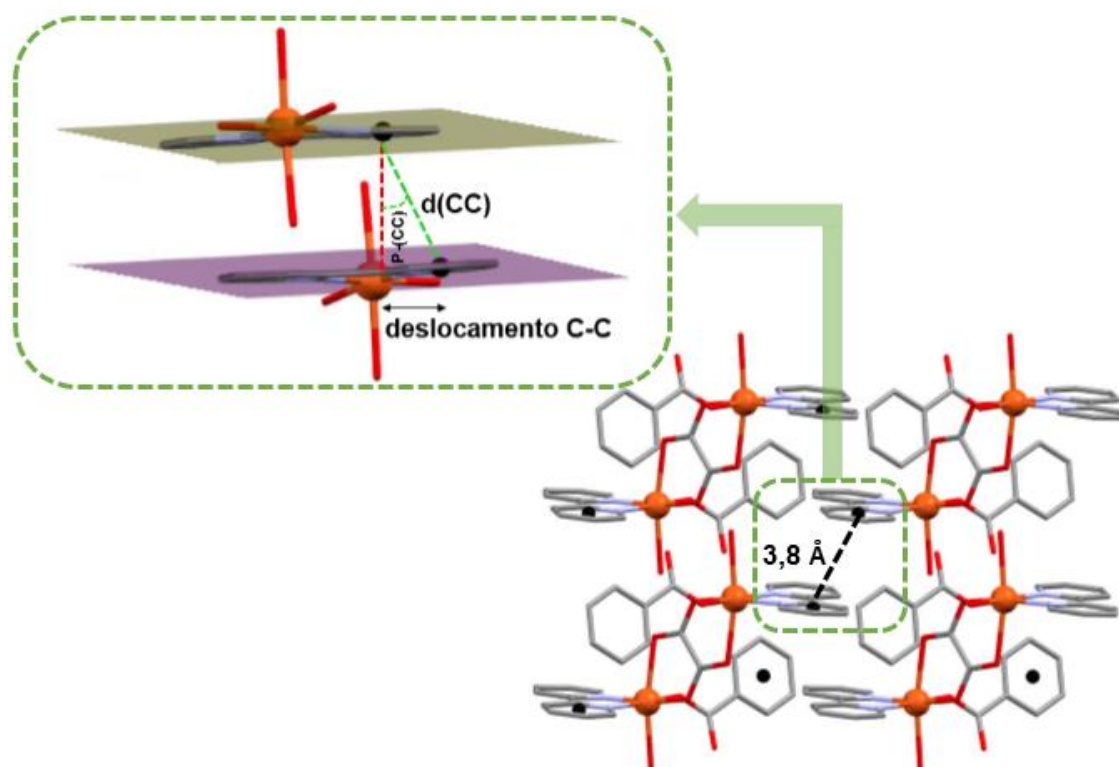


Figura 20. Representação detalhada da formação do ângulo P-CC, definido como o ângulo entre o vetor que une os centroides (linha verde pontilhada) e o vetor normal ao plano, de cor lilás. Cinza: carbono; vermelho: oxigênio; alaranjado: cobre; azul claro: nitrogênio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A representação espacial do arranjo tridimensional formado pela união entre unidades de $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, através das interações não covalentes discutidas, é mostrado nas Figuras 21-a e 21-b (mesma representação estrutural, porém com vista em diferentes eixos). Em ambas as figuras verifica-se que a interação entre as entidades diméricas ocorre ao longo dos eixos *a* e *b* mas não ocorre ao longo de *c*. Portanto, as interações não covalentes estendem o arranjo molecular de **A** bidimensionalmente no espaço.

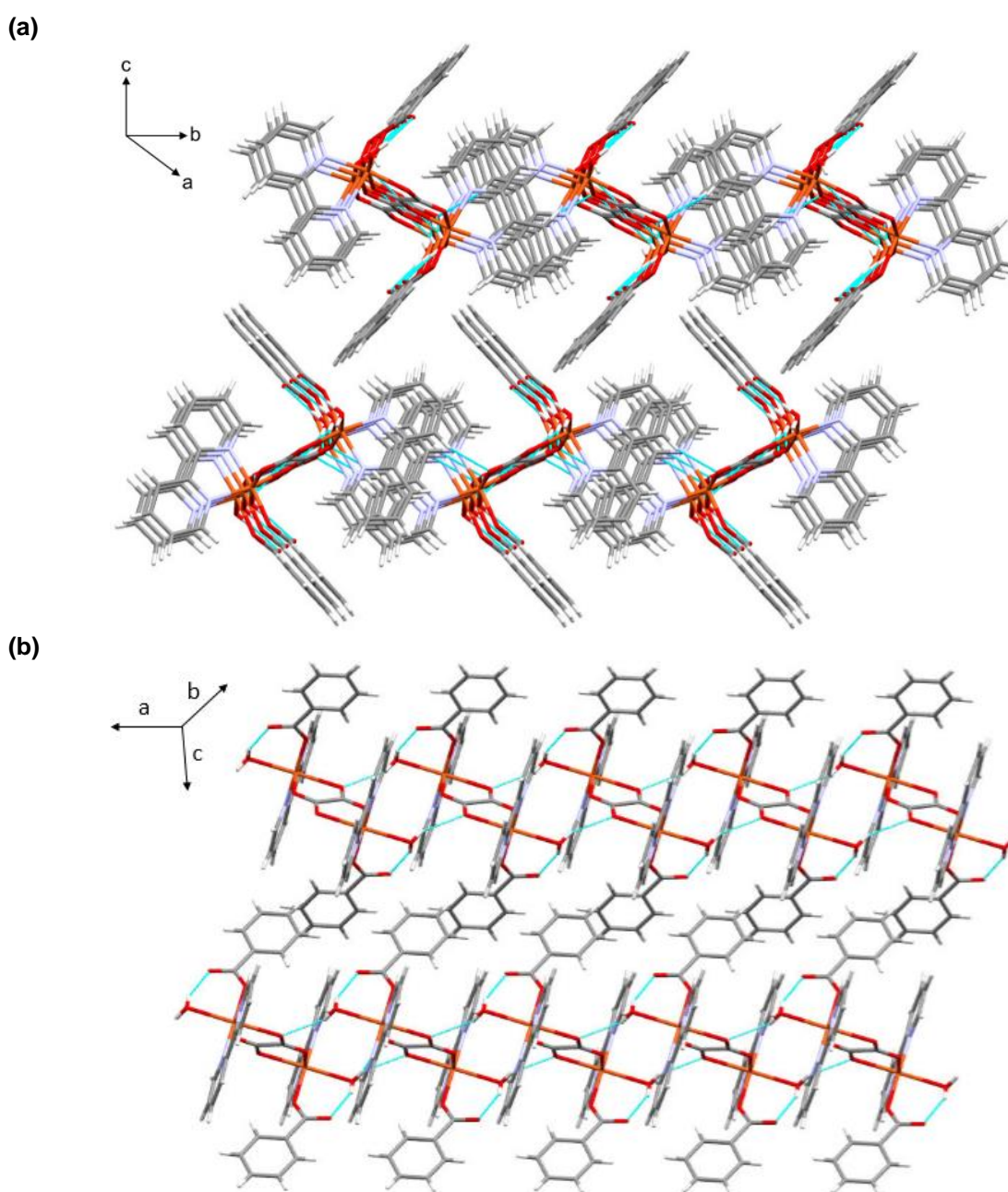
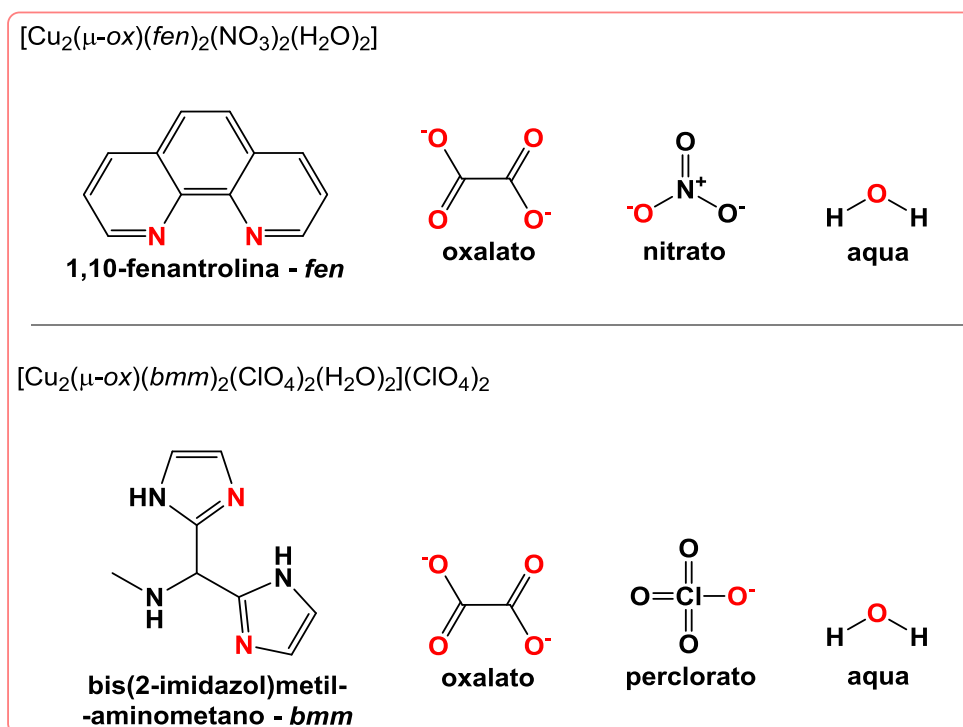


Figura 21. Representação do arranjo 3D em **A**. **(a)** visão ao longo eixo *a*; **(b)** visão ao longo do eixo *b*. As ligações de hidrogênio são representadas pelas linhas azuis. Cinza: carbono; branco: hidrogênio; vermelho: oxigênio; alaranjado: cobre; azul claro: nitrogênio.

Atualmente encontram-se descritas 181 estruturas contendo cobre(II) hexacoordenado e ligante ox. Dentre elas, 106 são poliméricas, 42 são binucleares com o ligante ox em ponte entre os centros de cobre(II) e 18 são mononucleares. Entre as 42 estruturas binucleares, apenas os complexos $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{fen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ¹¹⁹ e $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bmm})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ¹⁰⁸ apresentam uma combinação de quatro ligantes diferentes (Esquema 7). O primeiro complexo foi obtido em rendimento inferior a 15 %, enquanto que **A** foi obtido com 90 % de rendimento de produto cristalino. O segundo complexo foi isolado, a partir do ajuste entre as proporções dos ligantes, após 5 meses de cristalização. Para este complexo o rendimento não foi relatado.



Esquema 7. Representação estrutural de dois conjuntos de ligantes formadores de diferentes complexos binucleares de cobre(II) descritos na literatura: (i) $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-ox})]$ ¹¹⁹, (ii) $[\text{Cu}(\text{bmm})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-ox})](\text{ClO}_4)_2$ ¹⁰⁸.

5.1.1.2 Análise elementar (C, H, N, Cu) e difratometria de raios X de pó, DRX de pó

Com o intuito de verificar a pureza de **A**, o produto foi submetido à análise elementar por um método de combustão e o teor de cobre foi determinado por

espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados estão dentro do erro esperado para o produto binuclear de cobre contendo os três ligantes empregados na síntese e duas moléculas de água (Tabela 7).

Tabela 7. Resultados da análise elementar para o produto **A**

Teores (% m/m)	C	H	N	Cu
Calculados para $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	53,66	3,75	6,95	15,77
Obtidos para A	53,26	3,77	7,14	16,39

O difratograma de raios X de pó registrado para o produto **A** foi comparado com o difratograma teórico gerado a partir dos dados da estrutura de $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ refinada (Figura 22). A boa correlação entre dados de análise elementar, e os dados de DRX de pó teórico e experimental suportam que **A** foi obtido em alto grau de pureza.

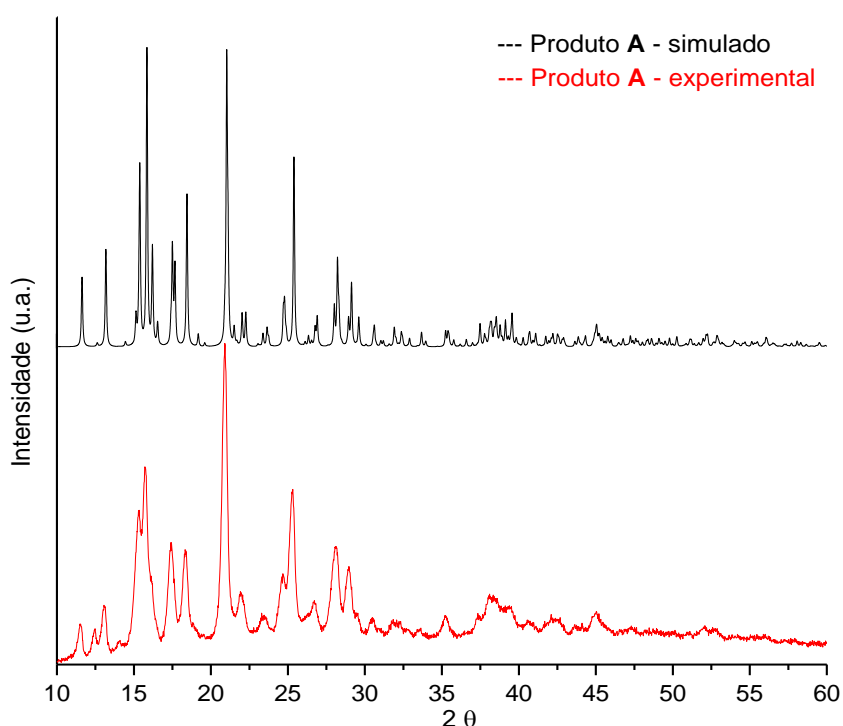


Figura 22. Comparação entre os difratogramas registrado e simulado para o produto **A**. Velocidade de varredura no experimento: $0,005 \text{ }^\circ\text{s}^{-1}$. Difratograma simulado através do programa Mercury com os dados da coleta das difrações para o monocristal.

5.1.2 Correlação Entre Estrutura e Propriedades Espectroscópicas, Magnéticas e Termogravimétricas para o Produto **A**

5.1.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, IV

A técnica de IV é bastante utilizada pelos químicos sintéticos porque auxilia na identificação de grupos funcionais presentes nas amostras. Por exemplo, o modo de coordenação do ânion carboxilato gera absorções características na região do infravermelho. A presença de ligações de hidrogênio é, geralmente, responsável por deslocar estas mesmas bandas de absorção para regiões de menor energia em relação ao esperado caso estas interações não estivessem presentes na estrutura¹²¹; ¹²². Os espectros de IV registrados para o produto **A**, assim como para os materiais de partida empregados na sua síntese, são mostrados na Figura 23. As atribuições tentativas das bandas de absorção mais informativas são apresentadas na Tabela 8.

O perfil do espectro de **A** difere significativamente dos perfis espectrais dos materiais de partida. Dentre as principais mudanças, ocorreu o desaparecimento das bandas de absorção atribuídas à deformação angular no plano, $\delta(\text{OH})_{\text{COOH}}$, em 1264 cm^{-1} e deformação angular fora do plano, $\beta(\text{OH})_{\text{COOH}}$, em 936 cm^{-1} para *H₂ox* e *Hbzt*, respectivamente, assim como a extinção da banda de absorção atribuída à deformação angular no plano, $\delta(\text{COH})_{\text{COOH}}$ em 1424 cm^{-1} para *Hbzt*. O desaparecimento destes modos vibracionais é um forte indício da desprotonação dos pré-ligantes.

A incorporação de ligantes O-doadores aos centros de cobre(II) foi evidenciada pela diminuição da frequência de absorção da banda atribuída ao estiramento assimétrico, $\nu_{\text{ass}}(\text{CO})$, o qual encontra-se em 1685 cm^{-1} e 1689 cm^{-1} para o *H₂ox* e *Hbzt*, respectivamente. Em **A**, a banda referente a este estiramento, agora considerando o grupo COO^- , pode ser observada em 1648 cm^{-1} . Outra evidência da incorporação dos ligantes ácidos foi o surgimento no espectro de **A** da banda de absorção atribuída ao estiramento simétrico, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$, do grupo carboxilato em 1379 cm^{-1} .

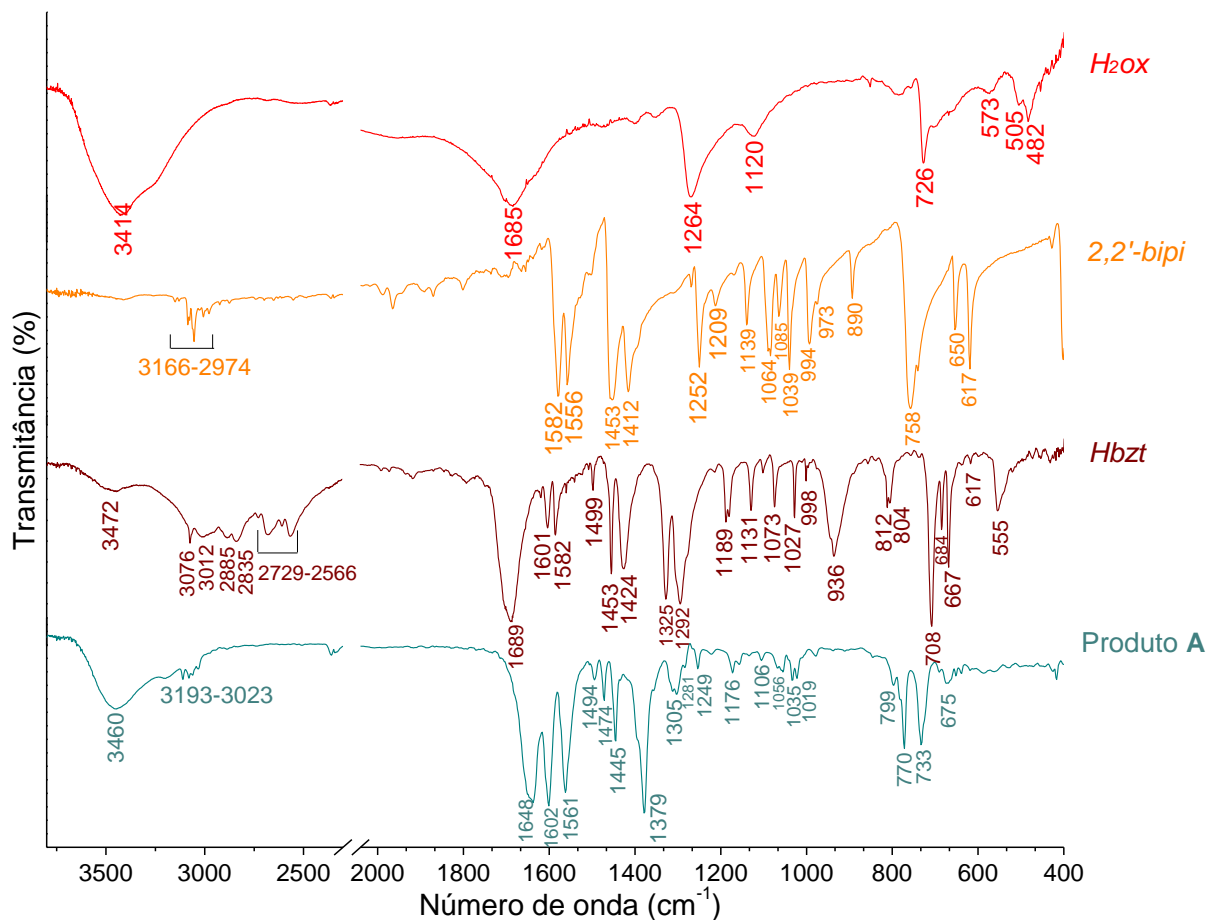


Figura 23. Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para o produto A e seus materiais de partida, $H_2ox \cdot 2H_2O$, $Hbzt$ e $bipi$.

Tabela 8. Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para o produto A e seus materiais de partida $H_2ox \cdot 2H_2O$, $Hbzt$, e $bipi$ ¹²¹⁻¹²⁴

Atribuições tentativas ^a	Produto A	$H_2ox \cdot 2H_2O$	$Hbzt$	$bipi$
$\nu_{ass,s}(OH)$	3460	3414	3472-2835	-
$\nu_{ass}(CH)$	3193-3023	-	3076-3012	3166-2974
$\nu_s(CH)$	-	-	2885-2566	-
$\nu_{ass}(CO)COOH$	-	1685	1689	-
$\nu_{ass}(CO)COO^-$	1648	-	-	-
$\nu_s(CC \text{ e } CN)$	1602-1412	-	1601-1453	1582-1412
$\nu_s(CO)COO^-$	1379	-	-	-
$\delta(CH)$	1305-1019	1120; 726	1424-998	1252-973
$\beta(CH)$	779-675	-	812-555	890-617
$\beta(CC)$	-	726	-	-

Tabela 8. Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para o produto **A** e seus materiais de partida $H_2Ox \cdot 2H_2O$, *Hbzt*, e *bipi*¹²¹⁻¹²⁴

Atribuições tentativas ^a	Produto A	$H_2Ox \cdot 2H_2O$	<i>Hbzt</i>	<i>bipi</i>
$\beta(\text{OH})_{\text{COOH}}$	-	-	936	-
$\delta(\text{OH})_{\text{COOH}}$	-	1264	1424	-

(a) ν_{ass} , estiramento assimétrico; ν_s , estiramento simétrico; δ , deformação angular no plano; β , deformação angular fora do plano.

Em relação ao ligante *bipi*, as bandas na região de alta frequência são pouco sensíveis à coordenação com o íon metálico, pois, em sua maioria, elas são originárias do anel aromático. Elas também encontram-se em regiões muito próximas as das bandas dos demais ligantes, o que torna difícil distingui-las no espectro do produto **A**. Para este ligante, a região de absorção de maior importância é a região de baixa frequência, onde aparece $\nu_s(\text{CuN})$ e outras vibrações sensíveis ao íon metálico. Porém, como o estiramento $\nu_s(\text{CuN})$ encontra-se na região do infravermelho distante, em 267 cm^{-1} , aproximadamente, a dificuldade em identificar a coordenação dos ligantes *bipi* aos centros de cobre(II) permanece. O mesmo ocorre para o estiramento $\nu_s(\text{CuO})$ com valor de absorção na região de 350 cm^{-1} , aproximadamente^{122; 125}.

Como discutido anteriormente, a força das ligações de hidrogênio em **A** é considerada moderada. As moléculas de água coordenadas aos centros de cobre(II) realizam as ligações de hidrogênio $\text{O}(1)\text{-H}(1\text{B})\cdots\text{O}(8)^{\text{ii}}$ e $\text{O}(1)\text{-H}(1\text{A})\cdots\text{O}(7)$, intermolecular e intramolecular, respectivamente. Estas ligações são responsáveis por alterar a constante de força dos grupos doadores e receptores de ligação de hidrogênio. Como consequência, as frequências dos estiramentos das bandas intensas e alargadas referentes ao estiramento $\nu(\text{OH})$ são deslocadas para região de menor energia¹²¹.

Porém, os pré-ligantes *Hbzt* e $H_2Ox \cdot 2H_2O$ já estão envolvidos em ligações de hidrogênio antes de sua entrada na formação de **A**, no primeiro caso formando dímeros de ácido carboxílico (Figura 24-a), e no segundo caso a formação das ligações de hidrogênio tem contribuição das moléculas de água de cristalização (Figura 24-b). Portanto, em **A** não há alterações significativas em relação ao estiramento $\nu_{\text{ass,s}}(\text{OH})$ quando comparado ao $\nu_{\text{ass,s}}(\text{OH})$ destes pré-ligantes. Dados comparativos entre a força das ligações de hidrogênio (com base nas distância D-H e

D-R e ângulo DHR) envolvendo o ligante *aqua* em **A** e das ligações de hidrogênio formadas para $H_2ox \cdot 2H_2O$ e *Hbzt*, descritas na literatura, são apresentados na Tabela 1H no Anexo 1.

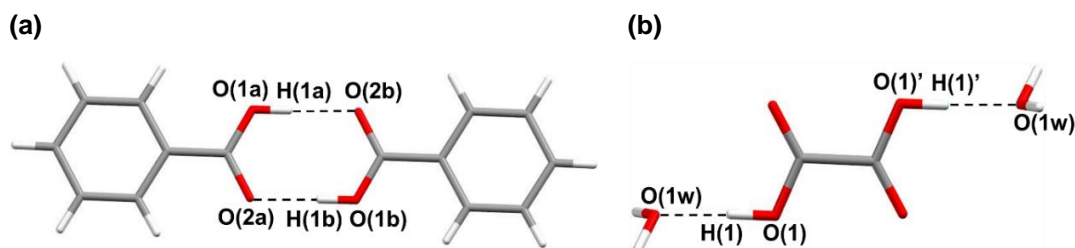


Figura 24. (a) Representação das ligações de hidrogênio (linhas pretas pontilhadas) envolvidas na formação do retículo cristalino de *Hbzt* (figura construída a partir do arquivo CIF de código CSD: BENZAC01 de Bruno, G. (1980)¹²⁶; (b) Representação das ligações de hidrogênio envolvidas na formação do retículo cristalino de $H_2ox \cdot 2H_2O$ (figura construída a partir do arquivo CIF de código CSD: OXACDH54; estrutura não reportada em artigo científico).

5.1.2.2 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

O espectro Raman registrado para o produto **A** é mostrado na Figura 25. As atribuições tentativas das bandas vibracionais mais informativas deste produto são apresentadas na Tabela 9. Os espectros de IV e Raman são compatíveis com a incorporação dos três ligantes ao produto. O espectro Raman apresenta ainda a banda referente ao estiramento simétrico da ligação Cu-O, $\nu_s(\text{Cu-O})$ ¹²⁷.

Devido ao efeito de polarizabilidade ser menos efetivo quando trata-se de grupos de átomos que apresentem momento dipolo significativo, no IV, por exemplo, o estiramento da ligação O-H, resulta numa banda de absorção alargada e de intensidade média que aparece no espectro Raman com baixa intensidade^(a). No entanto, para o produto **A** ao se comparar, por exemplo, no FTIR, a intensidade da banda de absorção referente ao estiramento assimétrico da ligação C-O, $\nu_{\text{ass}}(\text{CO})_{\text{COO}^-}$, em 1648 cm^{-1} , com a intensidade da banda para esta mesma ligação no espectro

^(a) Bandas vibracionais observadas através da técnica IV com alta intensidade deverão ser observadas com intensidades reduzidas quando registradas mediante a espectroscopia Raman. Embora ambas as técnicas forneçam informações vibracionais, devido às regras de seleção serem distintas, a espectroscopia Raman é observada via um espalhamento inelástico da luz do comprimento de onda de excitação Raman com a matéria, ao passo que a espectroscopia IV trata-se de um fenômeno de absorção da radiação que incide sobre a matéria¹²⁸.

Raman, em 1597 cm^{-1} , verifica-se que ambas são muito intensas. Isto pode ser consequência de uma possível sobreposição das bandas referentes ao estiramento assimétrico da ligação C-O, $\nu_{\text{ass}}(\text{CO})_{\text{COO}^-}$, com as bandas referentes ao estiramento simétrico das ligações C-C e C-N dos ligantes *bipi* e *bzt* (bandas de alta intensidade na espectroscopia de espalhamento Raman), pois estes conjuntos de bandas estão em frequências muito próximas.

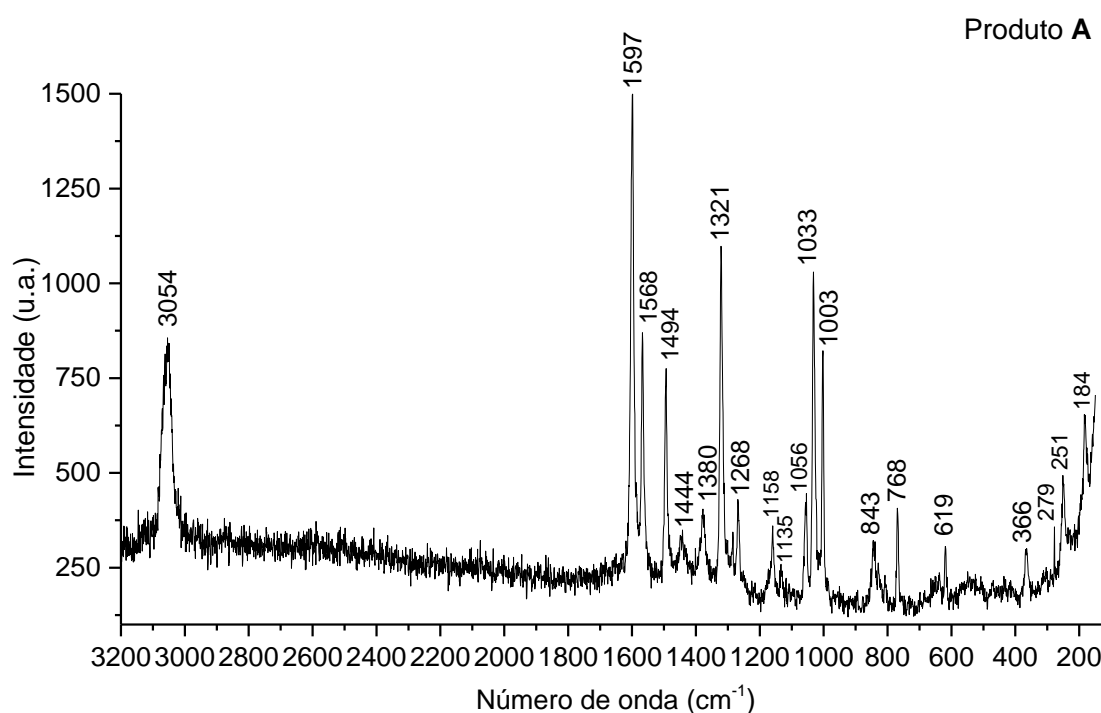


Figura 25. Espectro Raman registrado para o produto **A** com tempo de exposição de 10 s ao laser de He-Ne (632,8 nm) com 50 % de potência (número de acumulações igual a 20).

Tabela 9. Atribuições tentativas das absorções Raman (cm^{-1}) mais informativas registradas para o produto **A**^{125; 127; 129-131}

Atribuições tentativas ^(a)	Produto A
$\nu_s(\text{OH})$	3054
$\nu_{\text{ass}}(\text{CO})_{\text{COO}^-}$	1597
$\nu_s(\text{CC ou CN})$	1597-1494
$\delta(\text{CH})$	1444
$\nu_s(\text{CO})_{\text{COO}^-}$	1380
$\delta(\text{CCH})$	1284
$\delta(\text{CC})_{\text{anel}}$	1056

Tabela 9. Atribuições tentativas das absorções Raman (cm^{-1}) mais informativas registradas para o produto **A**^{125, 127; 129-131}

Atribuições tentativas ^(a)	Produto A
$\delta(\text{OCO})$	843
$\nu(\text{Cu-O, Cu-N})$	619-366

^(a) ν_{ass} , estiramento assimétrico; ν_{s} , estiramento simétrico; δ , deformação angular no plano; β , deformação angular fora do plano.

A mesma situação ocorreu para o estiramento simétrico da ligação O-H do ligante *aqua*, $\nu_{\text{s}}(\text{OH})$, o qual possui uma intensidade média no espectro Raman, provavelmente devido ao seu sinal estar sobreposto com os sinais referentes às ligações C-H, as quais ocorrem com intensidade média nesta região, igualmente no espectro Raman.

5.1.2.3 Análise termogravimétrica, TGA

O comportamento térmico do complexo dimérico de cobre(II) foi estudado a partir das curvas de TG e DTG. O termograma e as características de cada etapa do processo de decomposição são apresentados na Figura 26 e na Tabela 10, respectivamente.

O produto **A** apresenta três etapas principais de decomposição térmica. O primeiro estágio inicia-se em $54,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ com a saída das moléculas de água coordenadas aos centros de cobre(II). O estágio II, no qual a decomposição de um segundo tipo de ligante inicia-se em $135,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresenta um ombro em, aproximadamente, $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que pode indicar o início de decomposição de um terceiro tipo de ligante. Porém, a partir da comparação entre os valores experimentais calculados e teóricos calculados não foi possível distinguir qual é o ligante decomposto neste estágio, ainda que se considere a saída dos ligantes orgânicos na forma de CO_x . Como o modo de coordenação do ligante *bzt* é monodentado, espera-se que sua decomposição inicie-se antes da decomposição dos ligantes *bipi* e *ox* que estão em modo de coordenação bidentado e bis(bidentado), respectivamente^{124; 132}.

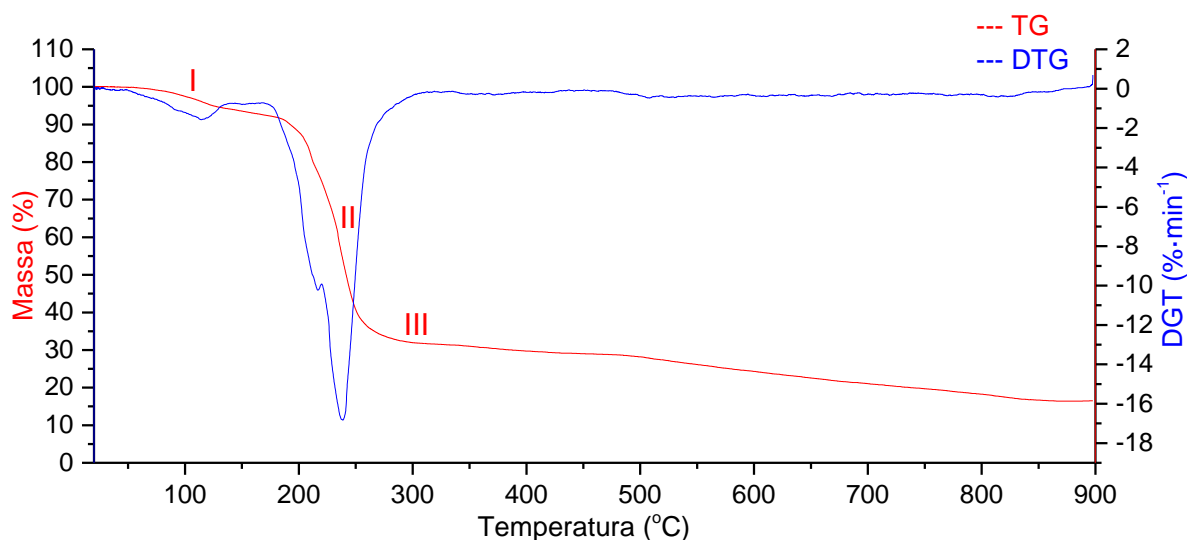


Figura 26. Curvas de TG e DTG para o produto **A** (velocidade de aquecimento 10 °C min⁻¹).

Tabela 10. Dados térmicos e percentuais de perda de massa para cada estágio da decomposição térmica do produto **A**

Estágio	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa – experimental (%)	Perda de massa – teórico (%)
I	54,8-135,8	5,6	4,5 (2 H ₂ O)
II	135,8-305,2	62,5	68,9 (2 <i>bzt</i> + 2 <i>bipi</i>)
III	305,2-900	15,3	10,9 (<i>ox</i>)
Total	-	83,4	84,3

O estágio final, estágio III, inicia-se em 305,2 °C e apresenta uma queda moderada no valor percentual de massa em, aproximadamente, 510 °C. O valor experimental calculado para a decomposição dos ligantes *bzt* e *bipi* no estágio II, 62,5 %, está abaixo do valor teórico calculado, 68,9 %, podendo ser um indicativo de que estes ligantes, ou um deles, ainda está sendo decomposto no estágio III. Isto corrobora o valor experimental calculado para a decomposição do ligante *ox*, 15,3 %, estar acima do valor teórico calculado, 10,9 %, pois sugere que o valor de 15,3 % engloba a porcentagem de perda de massa relativa ao ligante *ox* e a massa restante dos ligantes *bzt* e/ou *bipi*.

Apenas no final do processo, em 900 °C, a partir da comparação entre o valor percentual teórico, 84,3 %, e do experimental, 83,4 %, da perda de massa total, infere-

se que o complexo foi totalmente decomposto, e neste caso o valor experimental e teórico são muito próximos (erro de 1,1 %).

Segundo a literatura, a decomposição do ligante oxalato inicia-se em aproximadamente 300 °C, temperatura na qual também inicia-se o processo de formação do CuO, considerado o produto final da decomposição térmica (confirmado por análise de DRX de pó do sólido formado após tratamento térmico de uma amostra de **A** a 900 ° C sem elevação gradual de temperatura). A comparação entre o valor total de massa decomposta até esta temperatura, 68 %, com o valor teórico, 72 %, é um indicativo de que o ligante oxalato é o último a ser decomposto e que a partir deste evento térmico a produção de CuO é mais relevante. O valor experimental de CuO foi de 16,4 %, valor muito próximo ao esperado, 15,8 % (erro de 3,8 %).

5.1.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, RPE

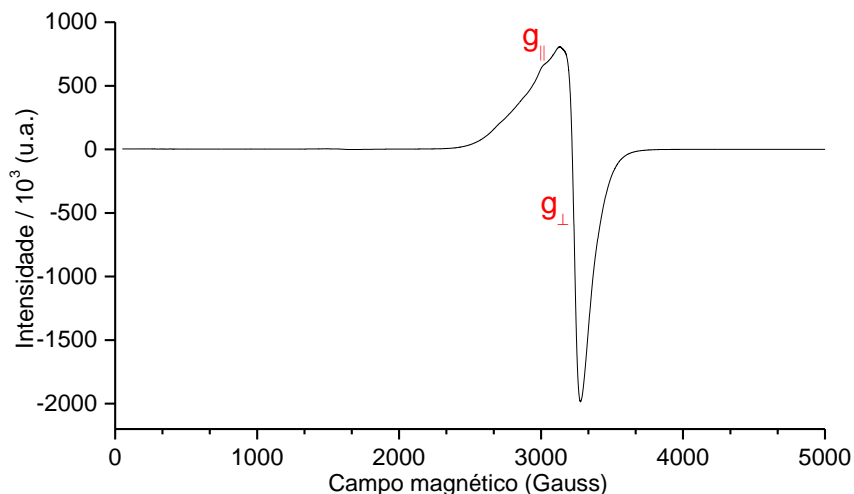
A técnica de RPE fornece informações a respeito de espécies paramagnéticas. Em se tratando de íons de metais de transição, traz informações estruturais importantes em relação ao ambiente de coordenação e a possíveis interações de troca magnética entre estes centros paramagnéticos^{(b)133}. Os espectros de RPE de **A** foram registrados no sólido pulverizado e em solução H₂O/glicerol 9:1, à temperatura ambiente e a 77 K. As informações mais relevantes foram retiradas dos espectros à baixa temperatura, para os quais os dados serão discutidos aqui.

O padrão espectral registrado para **A** no estado sólido a 77 K é axial, com $g_{\perp} (2,09) < g_{\parallel} (2,26)$, ver Figura 27-a. Como esperado para complexos de cobre(II), $3d^9$, valores g_{\perp} menores do que g_{\parallel} sugerem que a distorção tetragonal ocorre com alongamento ao longo do eixo z, posição axial e, conseqüentemente, compressão nos eixos x e y¹³⁴. Estes dados estão de acordo com as distâncias de ligação observadas em torno dos íons cobre(II) em **A**, onde a média dos valores de comprimento de

^(b) O parâmetro g (constante de acoplamento giromagnético) fornece informações sobre o estado de oxidação, ambiente de coordenação e da simetria molecular. A menos que um sistema tenha simetria cúbica (T_d , O_h ou I_h , "sistemas isotrópicos"), o parâmetro g depende da orientação do eixo molecular principal com respeito ao campo magnético externo, sendo estes sistemas então chamados de "sistemas anisotrópicos". Nestes casos, os sistemas anisotrópicos podem ser axial ($g_x = g_y \equiv g_{\parallel} \neq g_z \equiv g_{\perp}$) ou rômico ($g_x \neq g_y \neq g_z$)¹³³.

ligação no plano equatorial xy , de 1,982 Å, é menor do que o valor médio de comprimento de ligação nas posições axiais, de 2,402 Å (Tabela 5).

(a)



(b)

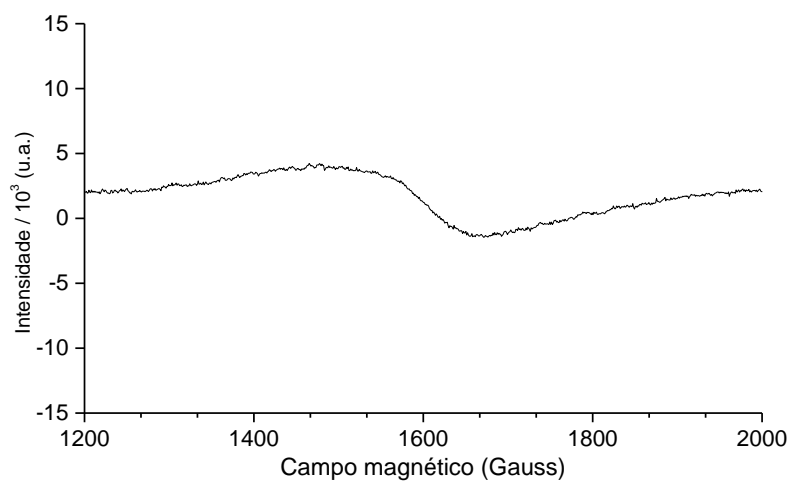


Figura 27. (a) Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o produto **A** (sólido pulverizado); (b) espectro ampliado na região de meio-campo.

A presença do sinal alargado centrado em 3230 G, relativo às transições permitidas, $\Delta M_s = \pm 1$, sugere a ocorrência de interação magnética entre os centros de cobre(II) (Figura 27-a). A natureza dimérica de **A** é confirmada pela presença de uma transição de meio campo de baixa intensidade centrada em 1600 G, relativa à transição proibida, $\Delta M_s = \pm 2$, como mostra Figura 27-b¹³⁵.

A distância entre os centros de cobre(II) de 5,602 Å está dentro da faixa (5,4 a 5,7 Å)^{109; 136; 137} observada para complexos binucleares que apresentam interações

magnéticas. Estudos magnéticos para complexos diméricos de cobre(II) com ponte oxalato mostram que a natureza da interação magnética pode ser antiferromagnética, com o estado fundamental destes complexos sendo o estado singlete ($S = 0$)^{109; 138; 139} ou ferromagnética, quando o estado fundamental é o estado tripleto ($S = 1$)^{118; 136; 137; 140}.

5.1.2.5 Medidas de susceptibilidade magnética

Medidas de magnetização e cálculos de susceptibilidade magnética foram realizados para o produto **A** no estado sólido à temperatura ambiente (295,2 K) através do método modificado de Gouy⁹³. Foram também realizadas medidas com variação de temperatura na faixa de 2 a 270 K por magnetometria SQUID¹⁴¹. À temperatura ambiente, o valor obtido para o produto $\chi_M T$ (susceptibilidade magnética molar vezes temperatura) foi igual a $0,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este valor é maior do que o calculado pela lei de Curie para dois íons cobre(II) ($S = \frac{1}{2}$) isolados, sem interação magnética ($0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$)^{109; 142}. Valores de $\chi_M T$ superiores a este último, como no caso de **A**, podem indicar que existe interação de troca ferromagnética entre os centros de cobre(II). Valores inferiores de $\chi_M T$, por outro lado, indicam que a natureza da interação entre os centros é antiferromagnética¹⁴³⁻¹⁴⁶. Portanto, este resultado registrado à temperatura ambiente sugere inicialmente a existência de interação de troca ferromagnética em **A**.

As medidas de magnetização com variação de temperatura também avaliaram a magnitude e a natureza da interação magnética entre os centros de cobre(II). A dependência do valor do produto $\chi_M T$ com a temperatura absoluta é mostrada na Figura 28, juntamente com a variação da magnetização da amostra com a intensidade do campo aplicado.

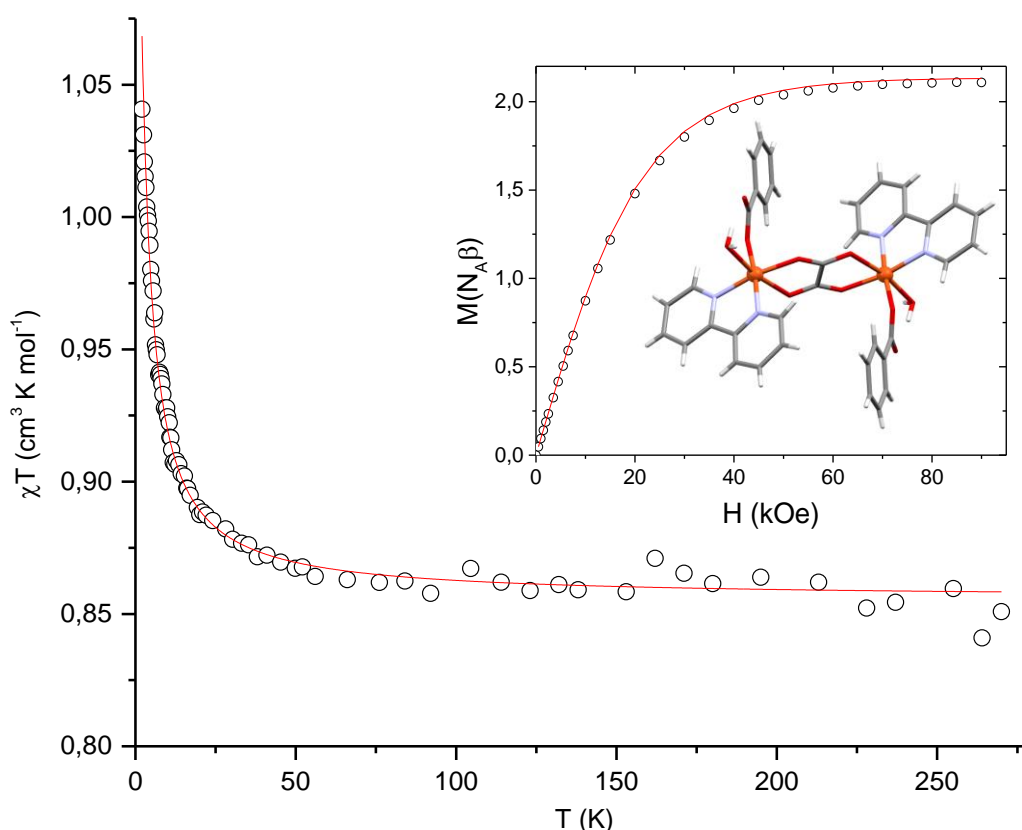


Figura 28. Dependência do valor do produto $\chi_M T$ (susceptibilidade magnética molar vezes temperatura) com a temperatura para $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (produto **A**). O inserto mostra a variação da magnetização, M , com o campo magnético aplicado, H . As linhas sólidas correspondem ao melhor ajuste teórico.

No gráfico da Figura 28, o valor de $\chi_M T$ registrado à temperatura ambiente é muito próximo ao obtido pelo método modificado de Gouy, aproximadamente $0,86 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Com o abaixamento da temperatura ocorreu o aumento gradual de $\chi_M T$ com um valor máximo em $1,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $2,8 \text{ K}$, confirmando a existência de interação de natureza ferromagnética. No gráfico da magnetização *versus* intensidade do campo magnético externo (inserto da Figura 28), a condição de saturação da amostra é atingida com a relação $M/N\beta$ levemente superior a 2, o que também é compatível com uma espécie química com $S_{\text{total}} = 1$ no estado fundamental, como é o caso do produto **A**.

Considerando a natureza dinuclear de $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, os dados de susceptibilidade magnética foram analisados pela equação de Bleaney-Bowers⁹³, Equação 9, para espécies dinucleares de cobre(II) em que $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$. A equação de Bleaney-Bowers, por sua vez, é obtida a partir das energias dos estados de *spin*

eletrônico do dímero, definidas com base no Hamiltoniano de troca isotrópica de Heisenberg, segundo a Equação 10. O melhor ajuste para os dados experimentais gera um valor de $J = 3,26 \pm 0,07 \text{ cm}^{-1}$ e $g_m = 2,136 \pm 0,001$. O fator de concordância, R , definido pela Equação 11, é igual a $3,5038 \cdot 10^{-5}$. Este valor foi afetado pela oscilação das medidas nas temperaturas acima de 60 K, mas, a despeito disso, o ajuste nas temperaturas mais baixas mostra-se muito bom.

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT \left[3 + e^{\left(\frac{-J}{kT}\right)} \right]} \quad (9)$$

$$\hat{H} = -J\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \quad (10)$$

$$R = \frac{\sum [(X_M T)_{\text{obs}} - (X_M T)_{\text{calc}}]^2}{\sum (X_M T)_{\text{obs}}^2} \quad (11)$$

Na Equação 9, J é a constante de troca magnética entre os centros de cobre(II), N é a constante de Avogadro, g é o fator giromagnético, β é o magneton de Bohr do elétron e k é a constante de Boltzmann.

O valor positivo de J igual a $3,26 \text{ cm}^{-1}$, determinado para **A** através do ajuste da curva experimental de χT versus T ao modelo teórico da Equação 9, corrobora os dados obtidos à temperatura ambiente sobre a existência de um acoplamento ferromagnético fraco entre os centros de cobre(II). Esta interação magnética pode ser entendida com base em considerações de simetria dos orbitais magnéticos dos dois centros de cobre(II) nos quais encontram-se os elétrons desemparelhados do dímero. A magnitude e a natureza da sobreposição entre estes orbitais podem levar ao surgimento de interações magnéticas entre estes íons, mediadas pelas pontes oxalato^{147; 148}. Se os orbitais magnéticos forem ortogonais, o composto pode exibir interação do tipo ferromagnética¹⁴⁹.

No produto **A**, cada centro de cobre(II) apresenta geometria octaédrica distorcida e, como mostrado anteriormente, as ligações Cu(1)-O(5) e Cu(1)-O(8) têm comprimentos diferentes ($1,937 \text{ \AA}$ e $2,378 \text{ \AA}$, respectivamente), ou seja, a ponte

oxalato está coordenada assimetricamente aos íons cobre(II). Os orbitais $d_{x^2-y^2}$ dos centros metálicos estão localizados no plano formado pelos átomos O(5), pertencente à ponte ox; O(6), pertencente ao ligante *bzt*; e N(1) e N(2), ambos pertencentes ao ligante *bipi*. Neste caso, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ dos dois íons cobre(II) são paralelos entre si e perpendiculares ao plano do ligante ox, no qual estão envolvidos os átomos O(5), O(5)ⁱ, O(8), O(8)ⁱ, C(18) e C(18)ⁱ. O valor do ângulo formado entre os dois planos (θ) é 85,1° (valor calculado pelo programa Mercury), como mostra a Figura 29.

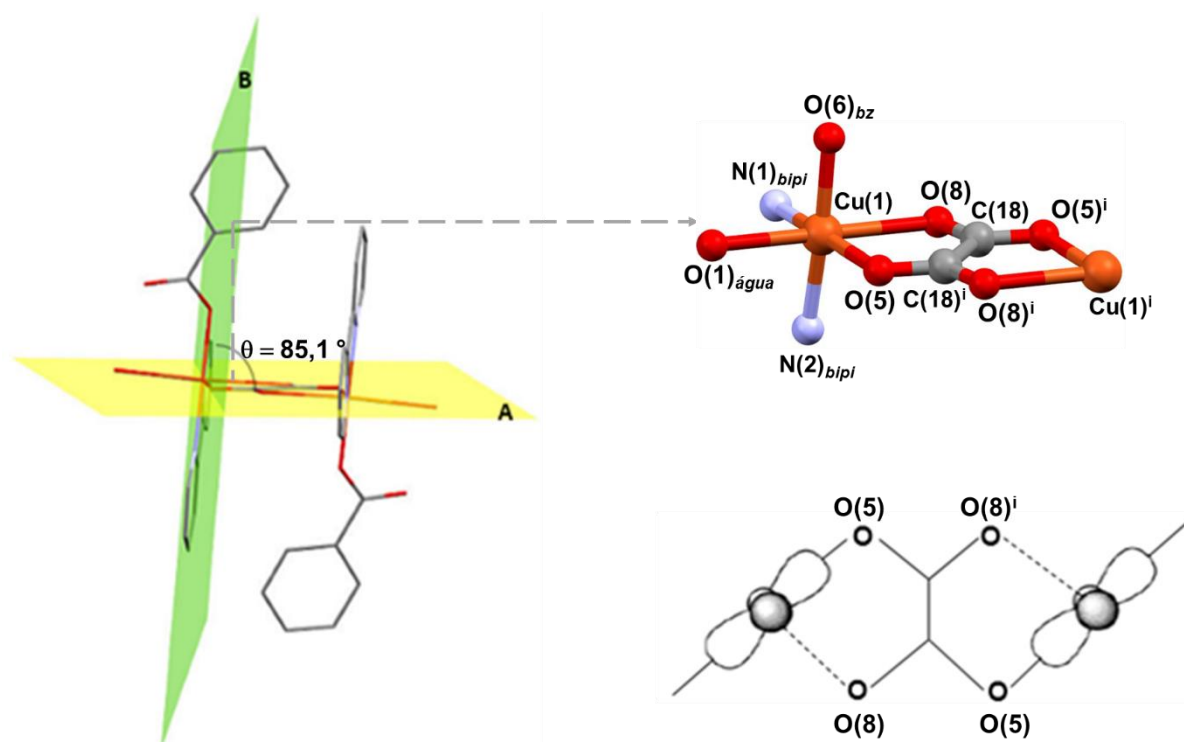


Figura 29. À esquerda, representação do ângulo θ formado entre o plano do ligante ox, A, e o plano do orbital $d_{x^2-y^2}$, B, com destaque do ambiente de coordenação do íon cobre(II); abaixo à direita: representação esquemática da orientação dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ em relação ao plano do ligante ox. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: Figura abaixo à direita, adaptada de Pal P. *et al.* (2015)¹⁴⁹.

De acordo com Pal *et al.*¹⁴⁹, análises magnetoestruturais detalhadas de diversos complexos de cobre com pontes oxalato já estabeleceram que as interações de troca magnética nestes compostos de coordenação são fortemente dependentes da geometria em torno do centro metálico, da orientação do orbital magnético de cada íon cobre(II) em relação ao plano do ligante oxalato e do modo de ligação deste diânion. Quando uma das distâncias Cu-O na ponte ox é longa, ou seja, quando a

ponte é assimétrica, os dois orbitais magnéticos são paralelos (como no diagrama à direita na Figura 29) e a interação entre eles é pobre, o que resulta num acoplamento magnético fraco (J entre +3 e -45 cm^{-1}). Este é o caso do produto **A** neste trabalho.

Ainda com relação à interação magnética exibida em **A** ser do tipo ferromagnética, dados da literatura indicam que o valor do ângulo de ligação Cu-O_{axial}-C (ângulo α , Figura 30) em complexos com ligante oxalato em ponte está fortemente relacionado com o tipo de interação magnética existente^{136; 140}. No produto **A**, o átomo de oxigênio do ligante ox que está em posição axial é o O(8). De acordo com a literatura, se o valor de α for menor ou igual a $109,5^\circ$ a interação poderá ser ferromagnética; se, por outro lado, o valor de α for maior do que $109,5^\circ$ ela será antiferromagnética. Em **A**, que exibe comportamento ferromagnético, o valor do ângulo α , Cu(1)-O(8)-C(18)ⁱ é igual $107,7^\circ$ (Figura 30), o que corrobora esta discussão.

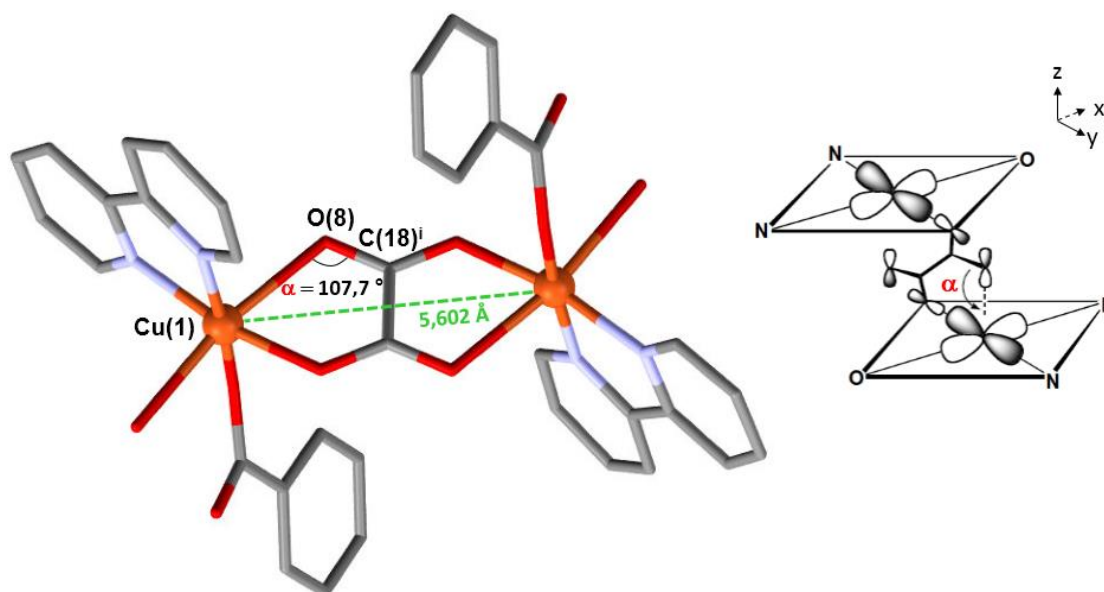


Figura 30. Representação do ângulo α formado entre os átomos C(18)ⁱ-O(8)-Cu(1). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: A figura à direita, Calatayud, M. *et al.* (2000)¹⁰⁹.

A Tabela 11 apresenta diversos exemplos de complexos de cobre(II) com ligantes ox em ponte, nos quais o caminho de troca magnética é similar ao observado no produto **A** (Figura 30). Nela estão listados os valores do ângulo α e o tipo de interação de troca determinados por medidas de susceptibilidade magnética com

variação de temperatura. A partir destes dados pode-se observar que, embora as interações magnéticas observadas sejam em geral fracas neste tipo de arranjo estrutural, o produto **A** é um dos que apresentam os maiores valores da constante de troca J dentre os compostos listados.

Tabela 11. Dados selecionados de complexos de cobre(II) envolvendo a ponte oxalato

Natureza do complexo	$d_{\text{Cu}\cdots\text{Cu}}$ (Å) ^(a)	J (cm ⁻¹) ^(b)	Valor de g	α (°)	Referência
Dimérica	5,60	3,26	2,14	107,7	Produto A
Dimérica	5,46	3,22	2,13	107,4	[140]
Dimérica	5,63	1,0	2,12	106,8	[109]
Dimérica	5,44	1,1	2,10	107,4	[137]
Dimérica	5,68	0,75	2,14	106,6	[136]
Polimérica	5,59	1,14	2,08	106,9	[142]
Polimérica	5,56	1,22	2,18	108,3	[150]
Polimérica	5,63	2,0	2,16	107,8	[148]
Polimérica	5,66	-1,1	2,10	109,7	[148]
Polimérica	5,46	-1,3	2,13	111,0	[148]

^(a) Distância entre os centros de cobre(II) mediados pela ponte oxalato;

^(b) Valores de J positivos correspondem a interações de troca ferromagnética, enquanto valores negativos indicam interações antiferromagnéticas.

5.1.2.6 Estudos em solução: espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, RPE, e espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível, Uv/Vis

O espectro de RPE registrado para **A**, a 77 K em solução de H₂O/glicerol 9:1, mostra a sobreposição esperada dos espectros paralelo e perpendicular gerados por centros de cobre(II) em simetria axial (Figura 31). A estrutura hiperfina pode ser observada pelas quatro linhas geradas pela interação do elétron desemparelhado do cobre(II) ($S = 1/2$) e o seu *spin* nuclear ($I = 3/2$). A ausência do sinal em meio-campo indica que a estrutura binuclear não está sendo mantida nestas condições. A simulação dos parâmetros g e A foi realizada considerando a formação de uma espécie mononuclear formada a partir da quebra da estrutura dimérica em solução.

Os valores de g_x , g_y (2,05 e 2,08) < g_z (2,26), Tabela 12, indicam a simetria axial alongada do tensor magnético. Estes valores estão de acordo com o esperado para complexos de cobre(II) contendo os ligantes *ox* e *aqua* em simetria axial^{108; 145}.

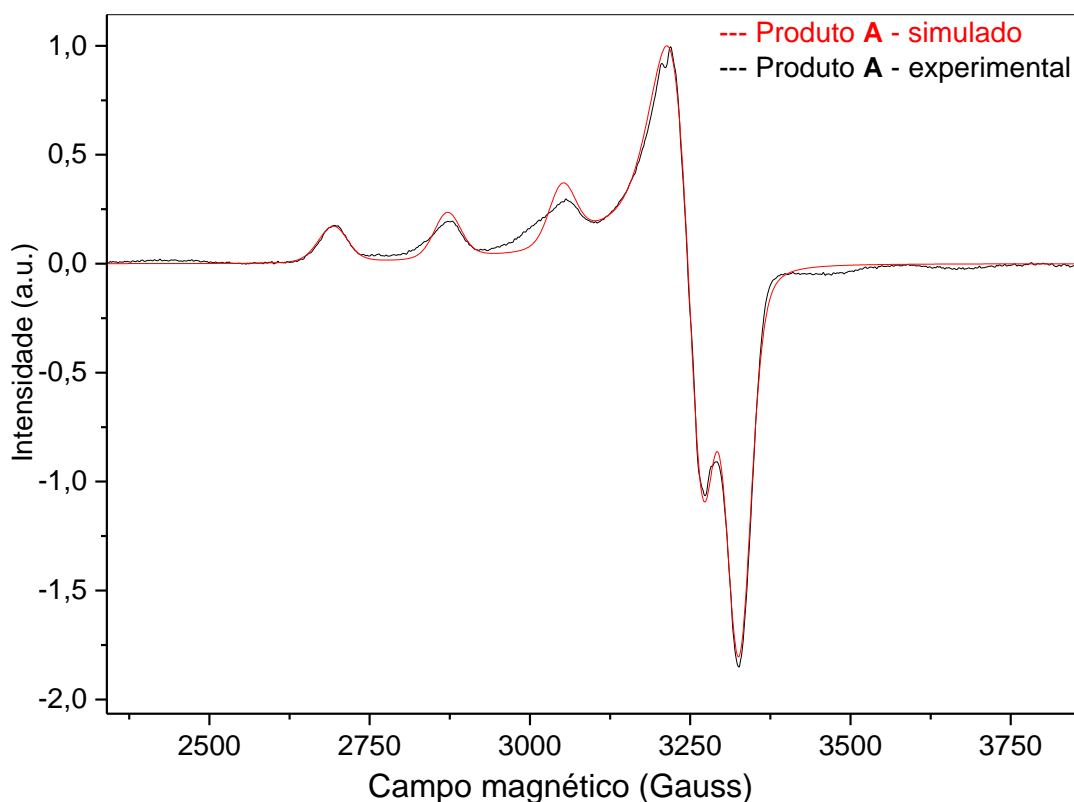


Figura 31. Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K em solução (3,0 mmol L⁻¹) de H₂O/glicerol 9:1 (linha preta) e simulado (linha vermelha) para o produto **A**.

Tabela 12. Constantes de acoplamento giromagnético, g , e hiperfino, A , simuladas para o produto **A** em solução (3 mmol L⁻¹) de H₂O/glicerol 9:1

Constantes de acoplamento hiperfino /			Constantes de acoplamento			Média dos valores de g
MHz			giromagnético			
A_x	A_y	A_z	g_x	g_y	g_z	$g_m^{(a)}$
< 100	< 100	555,1	2,0532	2,0776	2,2622	2,1310

^(a) $g_m = (g_x + g_y + g_z)/3$

A tentativa de se propor as possíveis estruturas existentes em solução, provenientes da quebra da estrutura de $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ é dificultada devido à variabilidade de ligantes que o compõe. Devido à proporção estequiométrica

entre o ligante ox e os outros ligantes não ser a mesma em **A**, infere-se inicialmente que mais de um tipo de estrutura pode estar sendo formada quando em solução.

Os espectros eletrônicos de **A** em solução aquosa apresentaram as características esperadas no que diz respeito à formação de dois conjuntos de bandas distintos, um conjunto de bandas na região do visível, (Figura 32) e o outro na região do ultravioleta (Figura 33).

Na região do visível, o espectro possui uma banda assimétrica alargada (o que pode ser consequência da sobreposição de duas ou mais bandas) na região de 600 a 800 nm. Esta banda pode ser relacionada às transições *d-d* e, como mencionado anteriormente, pela dificuldade de se prever quais estruturas são formadas em solução, não foram feitos cálculos dos valores de absorvidade molar ou atribuições sobre as transições energéticas que ocorrem por absorção na região do visível.

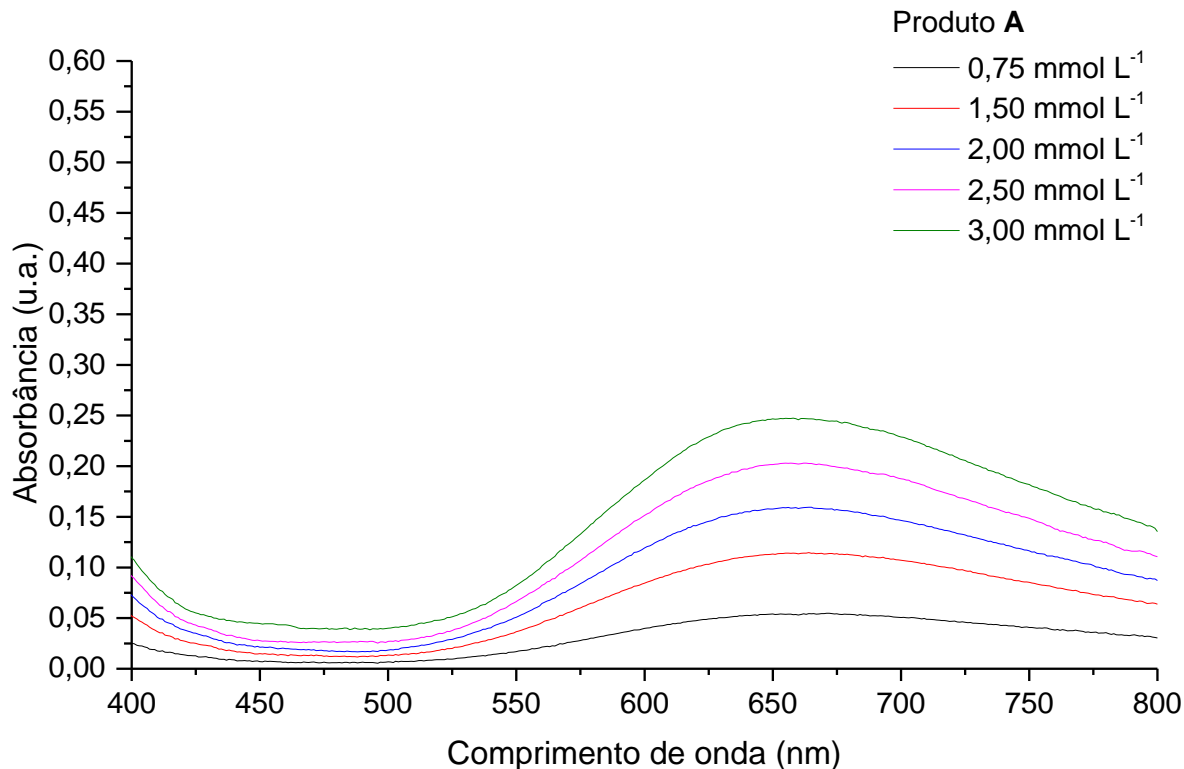


Figura 32. Espectros eletrônicos (região do visível) registrados para o produto **A** em solução aquosa nas seguintes concentrações: 0,75 mmol L⁻¹, 1,50 mmol L⁻¹, 2,00 mmol L⁻¹, 2,50 mmol L⁻¹ e 3,00 mmol L⁻¹.

Na região do ultravioleta, Figura 33, aparecem bandas de absorção na região de 300 a 310 nm e bandas pouco definidas, na região de aproximadamente 200 a 250 nm. Estas bandas aparecem em região característica de transições de transferência de carga, mas suas atribuições também são dificultadas pelos mesmos motivos já discutidos acima.

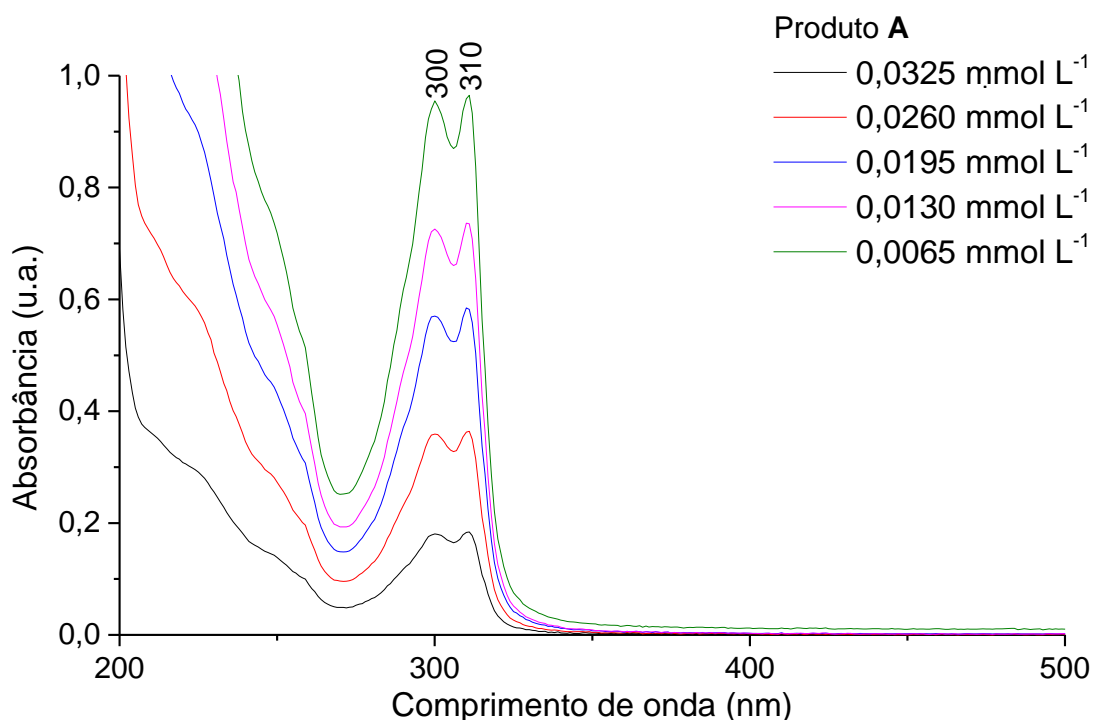


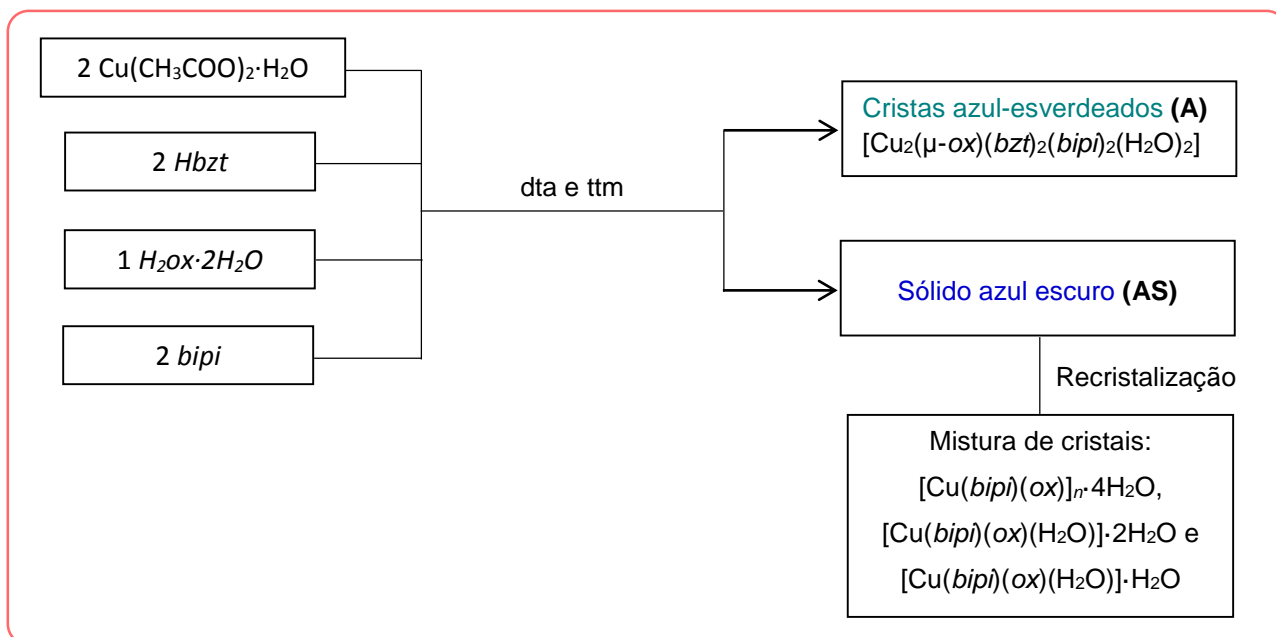
Figura 33. Espectros eletrônicos (região do ultravioleta) registrados de **A** em solução aquosa nas seguintes concentrações: 0,0065 mmol L⁻¹, 0,0130 mmol L⁻¹, 0,0195 mmol L⁻¹, 0,0260 mmol L⁻¹ e 0,0325 mmol L⁻¹.

5.1.3 Estudos Adicionais Sobre o Sistema Envolvendo os Produtos **A** e **AS**

5.1.3.1 Caracterização parcial do sólido azul escuro (**AS**) e tentativa de recristalização

Na primeira síntese realizada empregando os reagentes Cu(CH₃COO)₂·H₂O, *bipi*, *Hbzt* e *H₂ox* (Esquema 8) obteve-se um sólido microcristalino azul escuro, **AS**, como subproduto de reação que gerou o produto [Cu₂(μ-ox)(*bzt*)₂(*bipi*)₂(H₂O)₂], **A**. No

entanto, enquanto o sólido **A** foi completamente caracterizado, conforme apresentado nas Seções 5.1.1 e 5.1.2, a caracterização de **AS** se mostrou difícil devido à obtenção de cristais que não possuíam tamanho e qualidade adequados para serem analisados por difratometria de raios X de monocristal.



Esquema 8. Esboço da metodologia de reação realizada à temperatura ambiente entre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Hbzt*, $\text{H}_2\text{ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e *bipi*, nesta ordem de adição (ttm = trietanolamina; dta = .dietilamina).

Os difratogramas de raios X de pó registrados para **A** e **AS** evidenciam a diferença de natureza cristalográfica dos dois produtos, pois não há correspondência entre os seus perfis de difração (Figura 34). A baixíssima solubilidade de **AS** nos solventes comumente empregados em nosso laboratório restringiu as tentativas de recristalização realizadas.

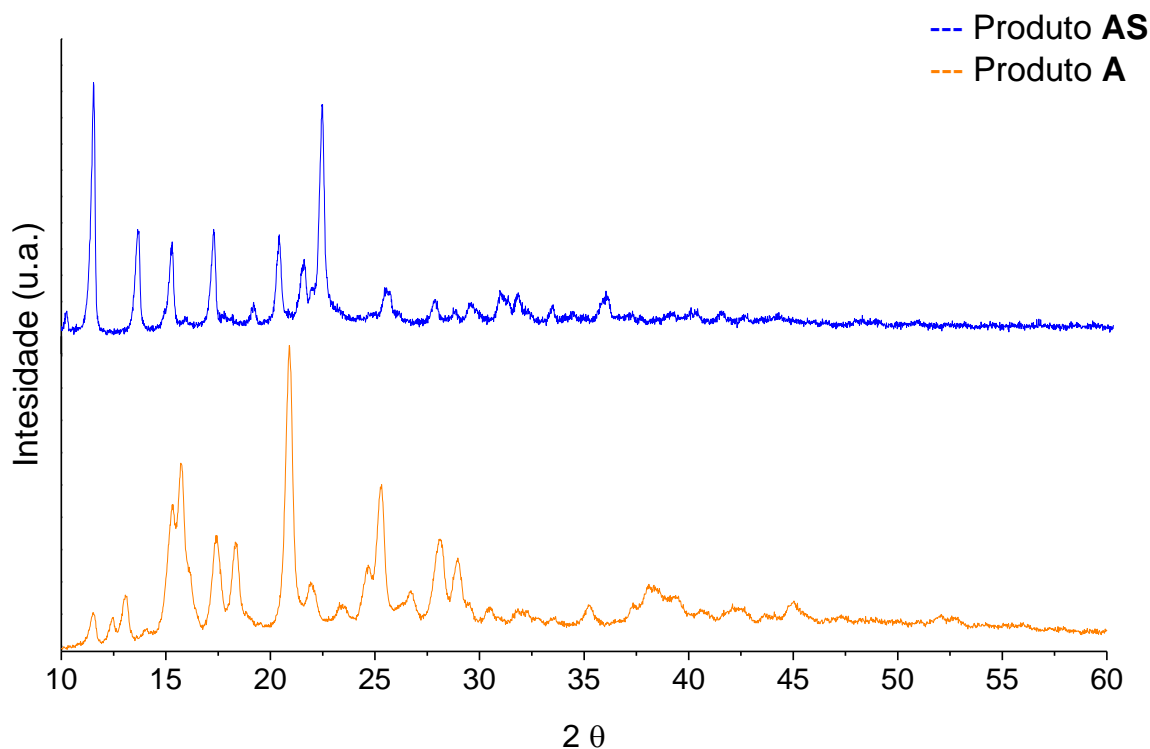


Figura 34. Difratomogramas experimentais comparativos registrados para os produtos **AS** e **A**. Velocidade de varredura: $0,02\text{ }^\circ\text{s}^{-1}$.

Com o objetivo de melhor entender a natureza de **AS**, este sólido microcristalino foi submetido às análises espectroscópicas por absorção na região do infravermelho, IV, e por ressonância paramagnética eletrônica, RPE.

Os espectros de IV, registrados para os produtos **A** e **AS**, assim como para os materiais de partida empregados na síntese, são mostrados na Figura 35. As atribuições tentativas das bandas de absorção mais informativas são apresentadas na Tabela 13.

As bandas de absorção registradas para os produtos **A** e **AS** são semelhantes entre si, tendo como principais diferenças àquelas observadas nas regiões de $1700\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ e $1408\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$, atribuídas tentativamente aos estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{CO})_{\text{COO}^-}$ e $\nu(\text{CC ou CN})$, respectivamente. Isto pode ser um indicativo de que o ambiente de coordenação do íon cobre(II) em **AS** difere daquele em **A**.

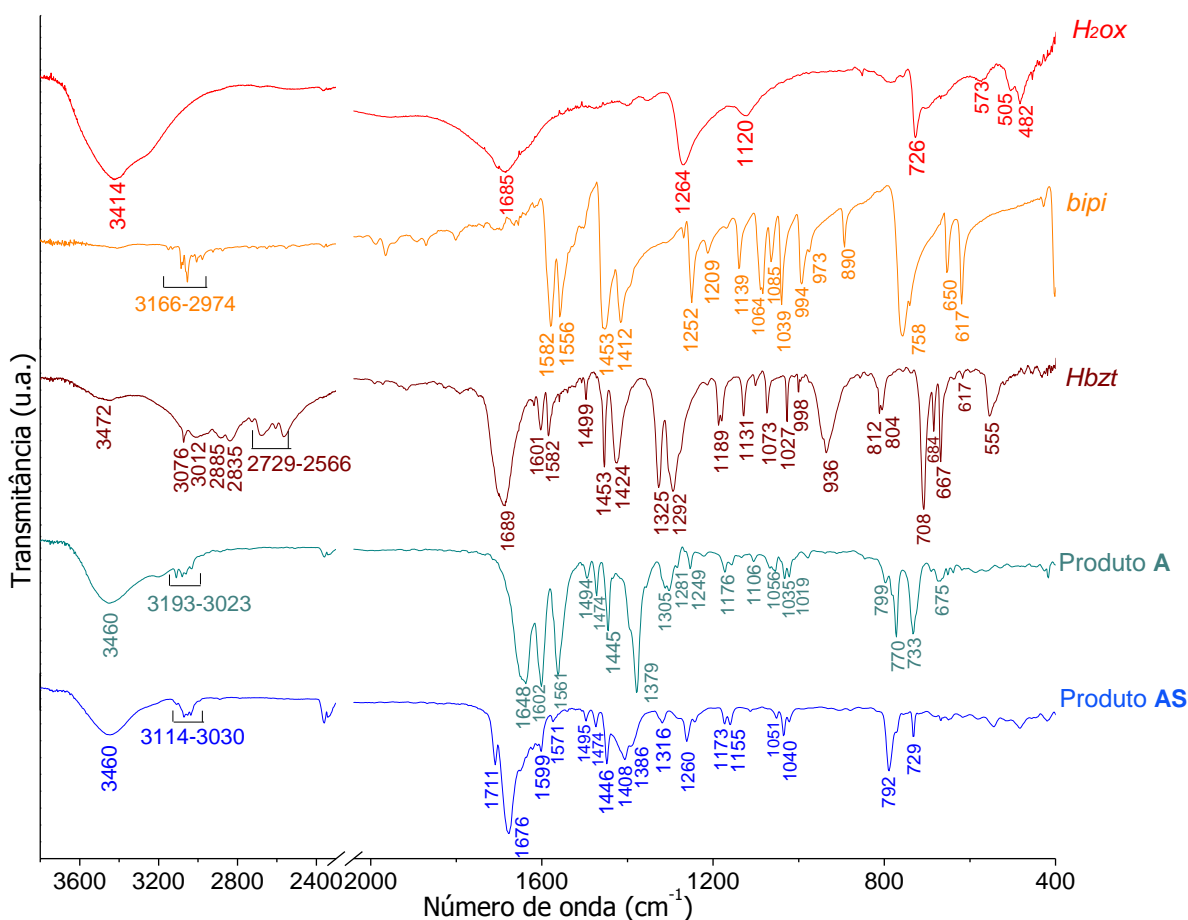


Figura 35. Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para os produtos **A** e **AS** em comparação com os materiais de partida empregados nas sínteses.

Apesar da dificuldade em se distinguir as bandas de absorção referentes a estes estiramentos, $\nu_{\text{ass}}(\text{CO})_{\text{COO}^-}$ e $\nu(\text{CC}$ ou $\text{CN})$, devido à sobreposição que ocorre nessa região, dados da literatura para complexos que apresentam o ligante *bipi* coordenado ao centro de cobre(II), e não apresentam ligantes contendo o grupo carboxilato, mostram que não há bandas na região de, aproximadamente, 1680 cm⁻¹ referente ao estiramento $\nu_{\text{ass}}(\text{CO})$, e sim na região de 1600 cm⁻¹ referentes ao estiramento $\nu(\text{CN})$ ¹⁵¹⁻¹⁵³, sugerindo que **AS** deve conter ao menos um dos ligantes *bzt* ou *ox*, além do ligante *bipi*.

Tabela 13. Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para os produtos **A** e **AS** em comparação com aquelas registradas para os materiais de partida $H_2Ox \cdot 2H_2O$, *Hbzt*, *bipi*^{119; 121-124; 154}

Atribuições tentativas ^a	Produto A	Produto AS	$H_2Ox \cdot 2H_2O$	<i>Hbzt</i>	<i>bipi</i>
$\nu_{\text{ass}}, \nu_s(\text{OH})$	3460	3460	3414	3472-2835	-
$\nu_{\text{ass}}(\text{CH})$	3193-3023	3114-3030	-	3076-3012	3166- 2974
$\nu_s(\text{CH})$	-	-	-	2885-2566	-
$\nu_{\text{ass}}(\text{CO})_{\text{COOH}}$	-	-	1685	1689	-
$\nu_{\text{ass}}(\text{CO})_{\text{COO}^-}$	1648	1711-1676	-	-	-
$\nu_s(\text{CC e CN})$	1602-1412	1599-1408	-	1601-1453	1582-1412
$\nu_s(\text{CO})_{\text{COO}^-}$	1379	1408; 1386	-	-	-
$\delta(\text{CH})$	1305-1019	1316-1040	1120; 726	1424-998	1252-973
$\beta(\text{CH})$	779-675	792-729	-	812-617	890-617
$\beta(\text{CC})$			726		
$\beta(\text{OH})_{\text{COOH}}$	-		-	936	-
$\delta(\text{OH})_{\text{COOH}}$	-		1264	1424	-

(a) ν_s , estiramento simétrico; ν_{ass} , estiramento assimétrico; δ , deformação angular no plano; β , deformação angular fora do plano.

As estruturas obtidas por recristalização de **AS** sugerem inicialmente que o ligante *bzt* não está presente neste produto. Portanto, a partir do valor de $\Delta [\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)]$, o qual está na faixa de 300 a 325 cm^{-1} , propõem-se dois prováveis modos de coordenação do ligante *ox* em **AS**: modo unidentado ou modo bidentado assimétrico¹²².

Os estudos por RPE para **AS** foram realizados com o intuito de se obter informações sobre a nuclearidade e o ambiente de coordenação dos centros de cobre(II) neste produto. Os espectros de RPE registrado para **AS** a 77 K, no sólido pulverizado e em solução de H_2O /glicerol 9:1, são apresentados nas Figuras 36 e 37, respectivamente.

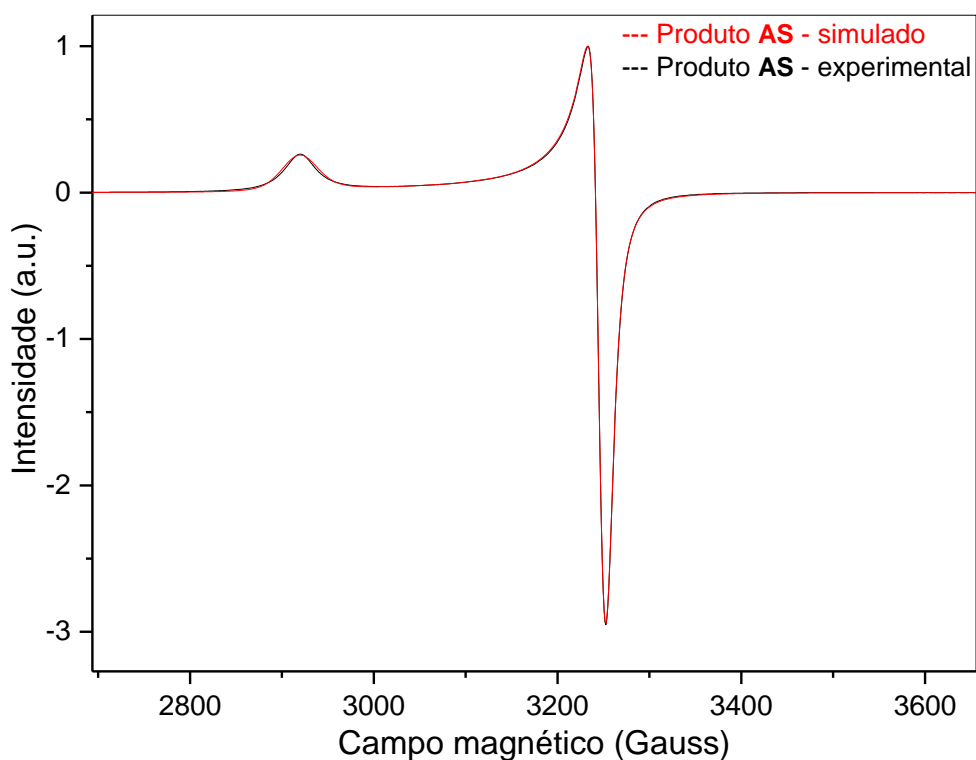


Figura 36. Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o produto **AS** (sólido pulverizado) em comparação com o espectro simulado.

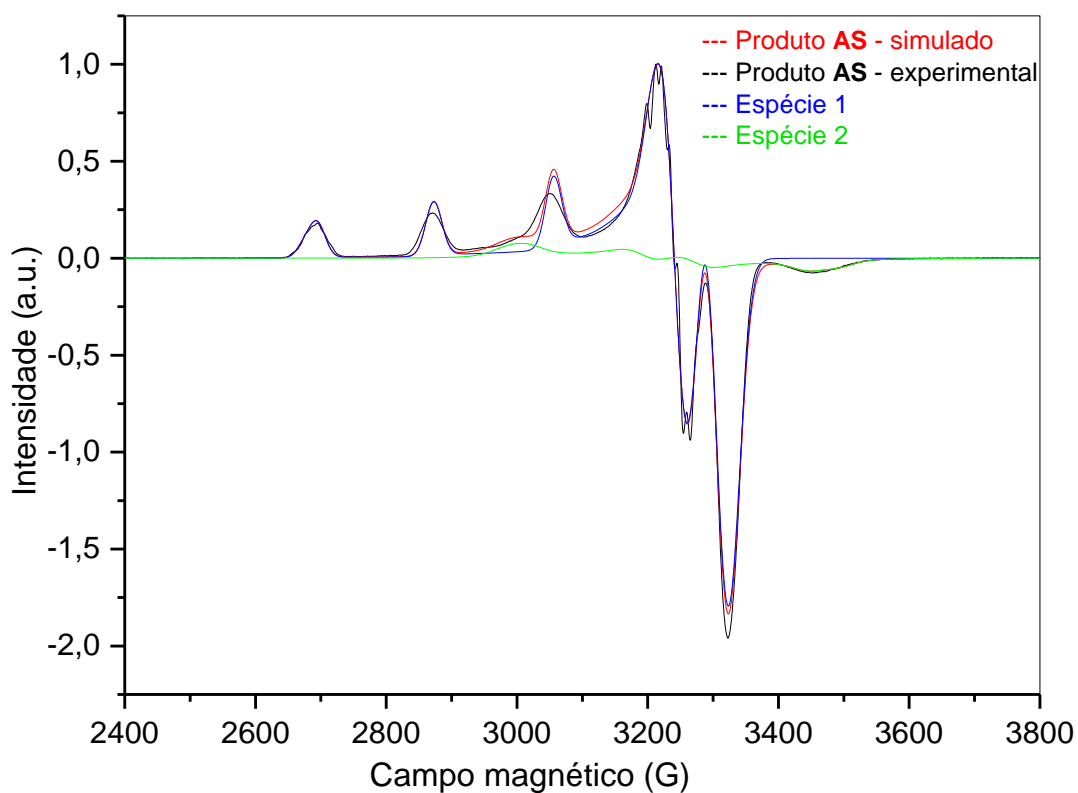


Figura 37. Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para **AS**, em solução ($0,012 \text{ g L}^{-1}$) de H_2O /glicerol 9:1 em comparação com os espectros simulados.

Os dois espectros (no sólido pulverizado e em solução) são característicos de centros de cobre(II) que apresentam distorção tetragonal com alongamento do eixo $z^{124; 154; 155}$, com valores de g_x e g_y (g_{\perp}) menores e diferindo expressivamente do valor de g_z (g_{\parallel}), como mostra a Tabela 14.

Tabela 14. Constantes de acoplamento giromagnético, g , e hiperfino, A , simuladas para o produto **AS** no sólido pulverizado e em solução (0,012 g L⁻¹) de H₂O/glicerol 9:1

Constantes de acoplamento hiperfino / MHz			Constantes de acoplamento giromagnético			Média dos valores de g
Produto AS no sólido pulverizado						
A_x	A_y	A_z	g_x	g_y	g_z	$g_m^{(a)}$
-	-	-	2,0626	2,0674	2,2982	2,1427
Produto AS em solução						
A_x	A_y	A_z	g_x	g_y	g_z	$g_m^{(a)}$
< 100	< 100	566,3	2,0491	2,0729	2,2540	2,1253

^(a) $g_m = (g_x + g_y + g_z)/3$

O espectro de **AS** no estado sólido não apresenta a resolução do padrão hiperfino esperado para a interação do elétron desemparelhado com o *spin* nuclear do cobre(II) ($S = 1/2$, $I = 3/2$) (Figura 37), o que pode ser um indicativo da formação de uma espécie bi- ou polinuclear. Ao mesmo tempo, o padrão espectral é diferente daquele obtido para espécie dimérica $[Cu_2(\mu\text{-ox})(bzt)_2(bipi)_2(H_2O)_2]$, produto **A** (Figura 27), pois não mostra o sinal em meio campo ($\Delta M_s = \pm 2$). Sendo assim, caso a estrutura em **AS** seja também dimérica, a comunicação entre os centros paramagnéticos pode estar sendo feita de modo a gerar uma espécie antiferromagnética, tendo como estado fundamental o estado singleto, com $S = 0^{156}$. A simulação do espectro mostra uma boa correlação entre os dados experimentais e teóricos, indicando que no estado sólido há uma única espécie em **AS**.

Para o espectro registrado em solução (Figura 38), observa-se os sinais característicos do acoplamento hiperfino e os resultados da sua simulação mostram a presença de ao menos duas entidades químicas distintas nestas condições.

O sólido azul escuro foi solubilizado em água 0,012 g L⁻¹ e a solução foi deixada em ebulição por 1 h na tentativa de recristalizar o produto **AS**. Após 4 dias,

houve a formação de uma mistura de cristais adequados para a análise de DRX de monocristal. A observação visual, com o auxílio de um microscópio, mostrou que se tratava de uma mistura de cristais com diferentes formatos e cores similares (em tons de azul e verde).

A determinação das células unitárias para estes diferentes cristais permitiu identificá-los como o polímero de coordenação $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ox})]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵⁷ e o complexo $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$, contendo uma e duas águas de cristalização no retículo cristalino ($[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹²⁴ e $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ver Tabela 15. Todas estas espécies, apresentadas na Figura 38, já haviam sido descritas em literatura a partir de rotas sintéticas diferentes.

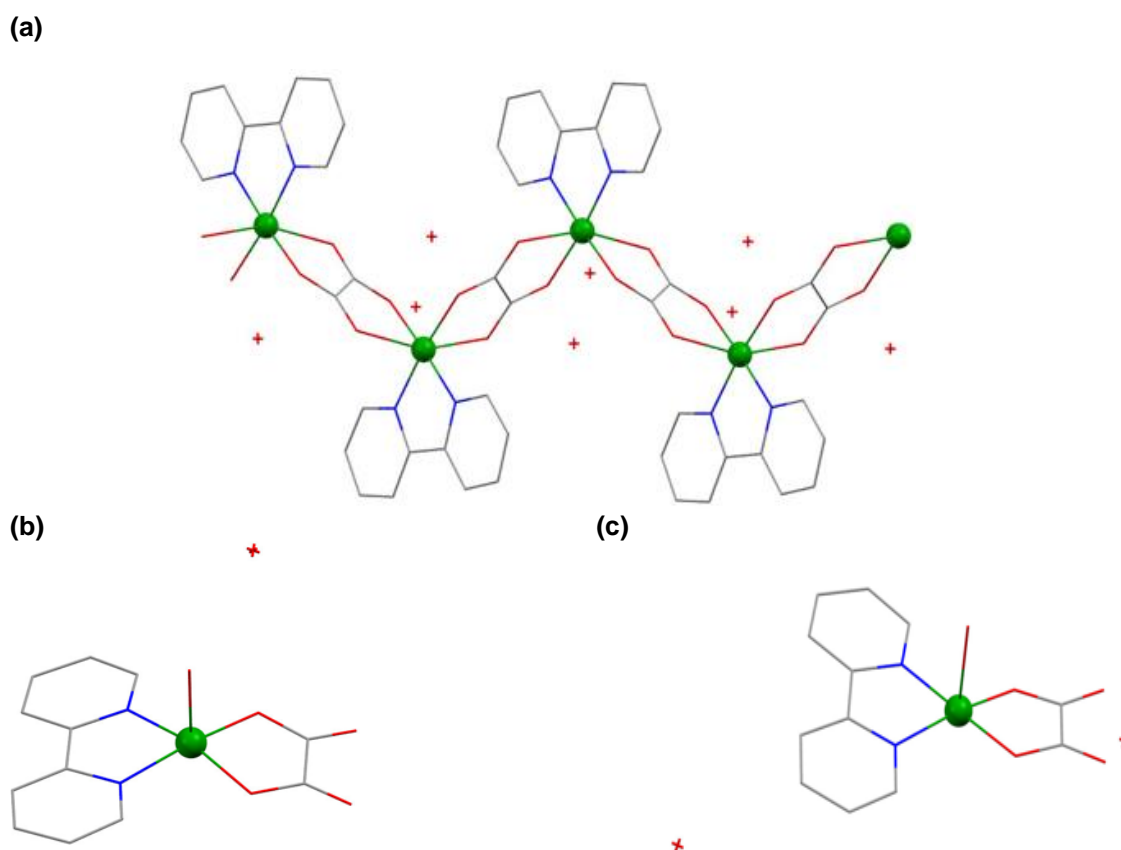


Figura 38. Representação das estruturas, advindas da recristalização de **AS**, de **(a)** $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ox})]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, **(b)** $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e **(c)** $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cobre, verde; nitrogênio, azul; vermelho, oxigênio; cinza, carbono. Figuras construídas a partir dos arquivos CIFs de códigos CSD: **(a)** B1SWOP03 de Ghosh, P. *et al.* (2014)¹⁵⁷; **(b)** TURZIQ, de Androš, L. *et al.* (2010)¹²⁴; **(c)** B1SWUV01, de Chen, X. *et al.* (2001)¹⁵⁴.

Tabela 15. Informações cristalográficas das espécies obtidas a partir da recristalização de **AS**

Fórmula molecular / Código CSD	Parâmetros reticulares		
[Cu(<i>bipi</i>)(<i>ox</i>) _n ·4H ₂ O / BISWOP03 ¹⁵⁷ (1)	a = 8,9220(4) Å b = 9,0950(5) Å c = 9,6560(4) Å	α = 110,318(3) ° β = 97,529(3) ° λ = 105,768(3) °	Grupo espacial: P-1 (n° 2) V = 684,733 Å ³
[Cu(<i>bipi</i>)(<i>ox</i>)(H ₂ O)]·H ₂ O / TURZIQ ¹²⁴ (2)	a = 8,6012(6) Å b = 17,0224(14) Å c = 9,6205(8) Å	α = 90 ° β = 109,785(7) ° λ = 90 °	Grupo espacial: P2 ₁ /c (n° 14) V = 1325,418 Å ³
[Cu(<i>bipi</i>)(<i>ox</i>)(H ₂ O)]·2H ₂ O / BISWUV01 ¹⁵⁴ (3)	a = 7,2554(10) Å b = 10,5712(14) Å c = 10,8178(15) Å	α = 62,086(2) ° β = 77,478(3) ° λ = 81,773(3) °	Grupo espacial: P-1 (n° 2) V = 1325,418 Å ³

A partir destes resultados, foram gerados os difratogramas de raios X de pó teóricos para as espécies de **(1)** a **(3)**, com o emprego do programa Mercury, e os dados foram comparados com o difratograma experimental de **AS**, Figura 39. A análise dos dados mostra que não há correspondência entre o padrão de difração de **AS** e aqueles observados para as espécies de **(1)** a **(3)** obtidas a partir da sua recristalização. Estes resultados sugerem que **AS** possui estrutura química distinta daquelas observadas nos produtos oriundos do processo de recristalização.

Os dados obtidos até o momento para o sólido azul escuro sugerem que este seja constituído por um único composto de natureza oligomérica e que contém os centros de cobre(II) em ambiente axial. No entanto, a estrutura do produto não foi mantida em solução, gerando pelo menos três outros compostos que se formaram a partir de combinação de partes de **AS**, formando estruturas distintas que puderam ser isoladas e identificadas por DRX de monocristal. A partir das análises realizadas pode-se dizer que **AS** possui os ligantes *ox* e *bipi*. No entanto, nada pode-se afirmar quanto a presença do ligante *bzt*, pois este poderia estar sendo perdido no processo de recristalização.

Este resultado está de acordo com a baixa estabilidade de **A** em solução aquosa. Por outro lado, quando uma solução de **A** foi deixada para recristalizar por 15 dias, novamente formaram-se cristais verde-azulados. A análise por DRX de monocristal confirmou a formação do produto **A** no estado sólido, evidenciando que um processo de auto-organização entre os ligantes *bzt*, *ox* e *bipi*, promovido pelas

interações não covalentes, levou à formação apenas de unidades de $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

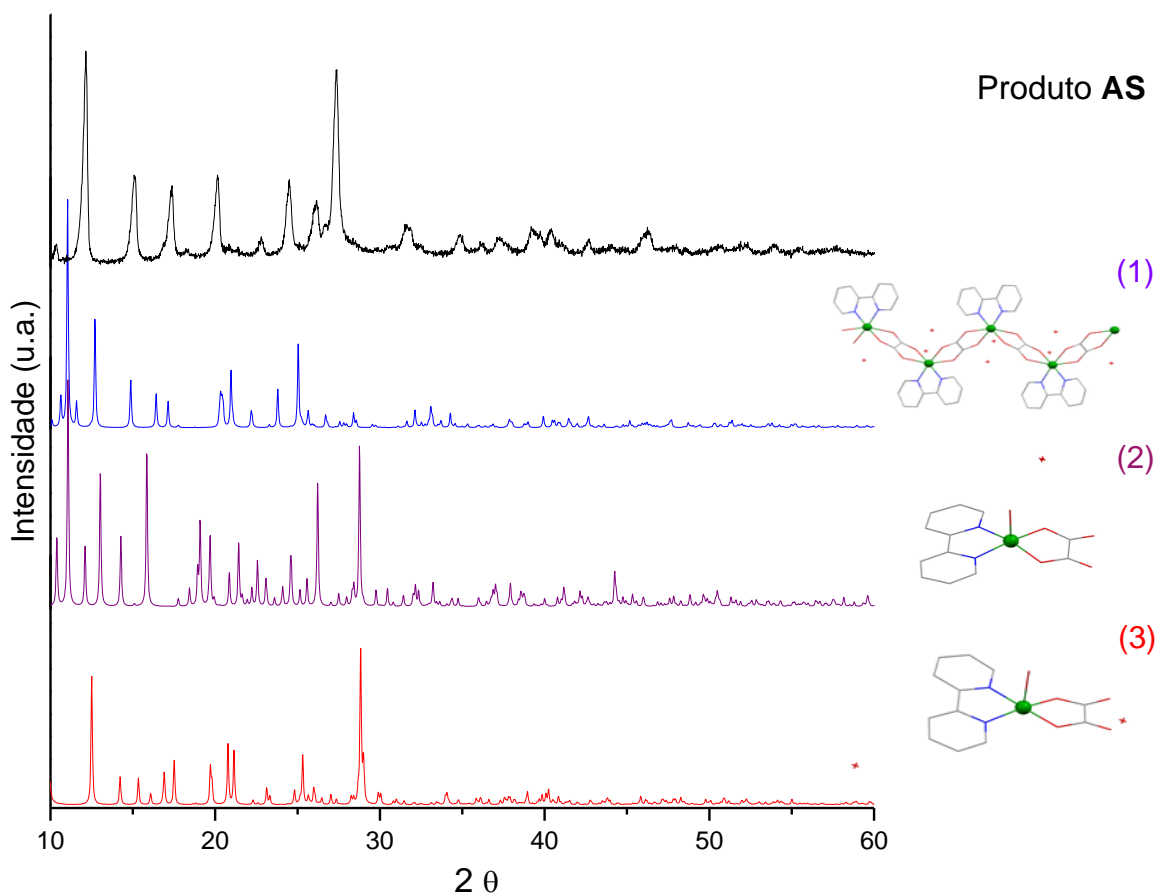


Figura 39. Comparação entre o difratograma experimental do produto **AS** e os difratogramas teóricos para as espécies químicas formadas a partir de sua recristalização.

5.1.3.2 Estudo da influência das condições sintéticas sobre o caminho da reação

Uma vez conhecida a formulação de **A**, diversas tentativas foram realizadas, nas quais a proporção de cada material de partida foi mantida fixa, 2cobre(II) : 2**Hbzt** : 2**bipi** : 1ox, com variações sendo feitas nas condições sintéticas, a fim de se chegar a uma rota sintética tendo **A** como único produto de reação e com bom rendimento. As tentativas realizadas são sumarizadas na Tabela 16.

Tabela 16. Reações conduzidas entre cobre(II), *bipi*, *Hbzt* e *H₂ox*, produtos e rendimentos obtidos devido às variações realizadas nas rotas sintéticas numeradas de 1 a 7

Reação	Varição ^(a)	Produto obtido	Rendimento ^(b)
1	Temperatura: ambiente Ordem adição de MP: 1°: Cu ^{II} ; 2°: <i>H₂ox</i> + <i>Hbzt</i> ; 3°: <i>bipi</i> Agente desprotonante: ttm ^(d) e dta ^(e)	Produto A Sólido azul escuro, AS	A = 50 % AS = 19 %
2	Temperatura: 70 °C Ordem adição de MP: 1°: Cu ^{II} ; 2°: <i>H₂ox</i> + <i>Hbzt</i> ; 3°: <i>bipi</i> Agente desprotonante: dta ^(c)	[Cu(<i>bipi</i>)(<i>ox</i>)] _n , S1	Poucos cristais
3	Temperatura: ambiente Ordem adição de MP: 1°: Cu ^{II} ; 2°: <i>Hbzt</i> ; 3°: <i>bipi</i> ; 4°: <i>H₂ox</i> Agente desprotonante: dta ^(d)	[Cu(<i>bzt</i>) ₂ (<i>bipi</i>)(H ₂ O)], S2 Sólido azul escuro, AS	S2 = 43 % AS = 14 %
4	Temperatura: 70 °C Ordem adição de MP: 1°: Cu ^{II} ; 2°: <i>Hbzt</i> ; 3°: <i>H₂ox</i> ; 4°: <i>bipi</i> Agente desprotonante: dta ^(e)	Produto A Sólido azul escuro, AS	A = 28 % AS = 22 %
5	Temperatura: 70 °C Ordem adição de MP: 1°: Cu ^{II} ; 2°: <i>Hbzt</i> ; 3°: <i>H₂ox</i> ; 4°: <i>bipi</i> Agente desprotonante: tta ^(d)	Produto A Sólido azul escuro, AS	A = 30 % AS = 24 %
6	Temperatura: 70 °C Ordem adição de MP: 1°: Cu ^{II} ; 2°: <i>Hbzt</i> ; 3°: <i>H₂ox</i> ; 4°: <i>bipi</i> Agente desprotonante: ttm ^(d)	Produto A Sólido azul escuro, AS	A = 32 % AS = 22 %
7	Temperatura: 70 °C Ordem adição de MP: 1°: Cu ^{II} ; 2°: <i>Hbzt</i> ; 3°: <i>H₂ox</i> ; 4°: <i>bipi</i> Agente desprotonante: dta ^(d)	Produto A	A = 69 %

^(a) MP = material de partida; dta = dietilamina; tta = trietilamina; ttm = trietanolamina;

^(b) Rendimentos calculados em relação à massa total de reagentes (Cu(CH₃COO)₂·H₂O, *H₂ox*·2H₂O, *bipi* e *Hbzt*);

^(c) Reação conduzida em dietilamina;

^(d) Adição em quantidade estequiométrica;

^(e) Adição em excesso.

Em todas as reações onde se observou a formação do produto **AS**, ele foi isolado da solução-mãe por filtração antes que ela fosse deixada em repouso para a cristalização de **A**. Análises por IV e DRX de pó confirmaram que o sólido **AS** isolado nestas reações (1 e de 3 a 7) tem a mesma composição química. Algumas considerações a respeito da quantidade em massa de formação de **A** e **AS** podem ser feitas:

- (i) As Reações 1 e 7 foram as que chegaram mais próximas ao valor de 74 %, que é o percentual teórico de conversão total dos reagentes em produto de 74 % m/m (69 % em ambos os casos), sendo que para a Reação 7 a base dietilamina foi utilizada em quantidade estequiométrica. Já para a Reação 1, a base dietilamina foi utilizada em excesso. Portanto, o excesso de base parece influenciar a formação de **AS**. Algo semelhante ocorre para a Reação 4, na qual a base dietilamina também foi utilizada em excesso, e ocorreu a formação de **AS**;
- (ii) Os valores percentuais de **A** e **AS** para as Reações 5 e 6 são muito próximos, o que indica que utilizar uma base mais forte (trietilamina, $pK_a = 10,8$, trietanolamina, $pK_a = 7,9$) não eleva significativamente a formação de **A** em relação à de **AS**;
- (iii) A formação de **A** é dependente da ordem de adição dos pré-ligantes sobre a solução contendo cobre(II) (*Hbzt*, *H₂ox* e *bipi*, nesta ordem), pois quando esta ordem não foi seguida, ocorreu a formação de outros produtos (Reação 2 e 3): o polímero de coordenação $[Cu(bipi)(ox)]_n$ (**S1**)¹²⁰ e o complexo mononuclear $[Cu(bzt)_2(bipi)(H_2O)]$, (**S2**)¹⁵⁸. As espécies **S1** e **S2** (Figura 40), já descritas na literatura, não apresentam o ligante *bzt* e *ox*, respectivamente. Portanto, a síntese otimizada mostrada na seção 4.3.1 seguiu a ordem de adição: 1° cobre(II), 2° *Hbzt*, 3° *H₂ox* e 4° *bipi* de forma a tentar garantir a entrada de todos os ligantes no produto formado, o que foi alcançado com sucesso conforme os resultados já apresentados (produto **A**);
- (iv) A formação **A** como único produto de reação na Reação 7 parece ter sido possível, graças à ordem de adição dos reagentes, como já mencionado, e pela utilização de uma base mais forte. Pois, na Reação 6 os parâmetros sintéticos são iguais aos da Reação 7, porém a base utilizada foi a trietilamina, a qual é mais fraca do que a dietilamina (dietilamina, $pK_a = 11,1$).

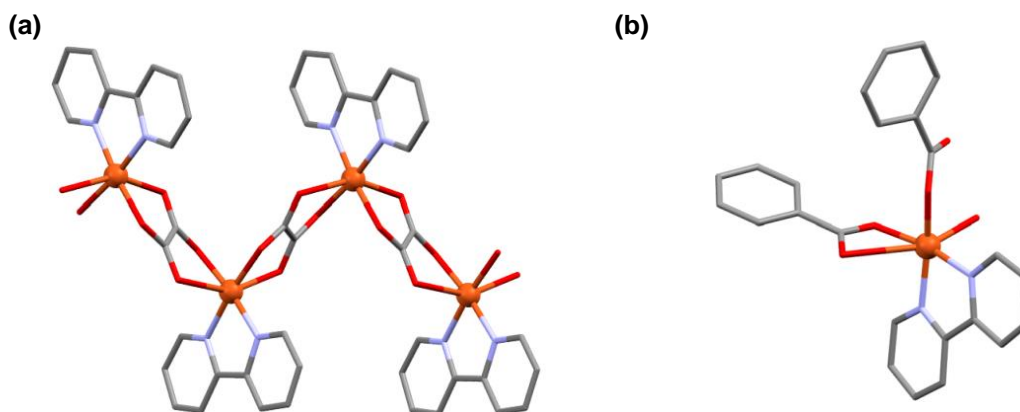
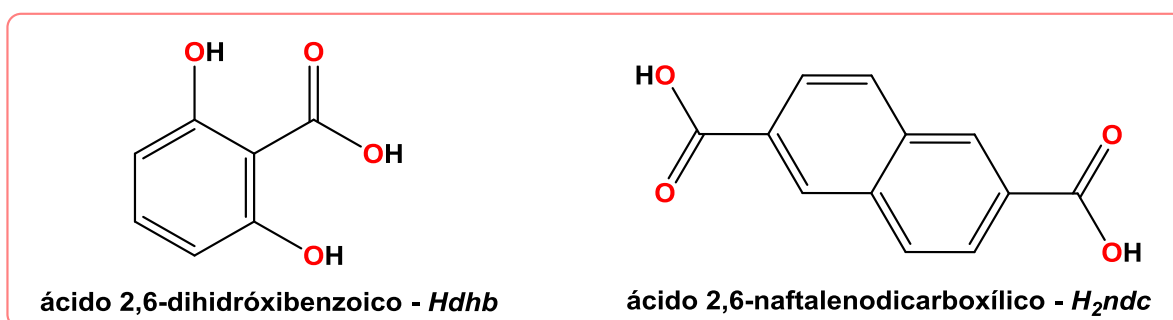


Figura 40. Representação das estruturas de (a) $[\text{Cu}(\text{bip})(\text{ox})]_n$, **S1** (código CSD: NELMOG)¹²⁰ e de (b) $[\text{Cu}(\text{bzt})_2(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})]$, **S2** (código CSD: HEBFEZ02)¹⁵⁸. Alaranjado: cobre; azul: nitrogênio; vermelho: oxigênio; cinza: carbono. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Os ajustes dos parâmetros sintéticos descritos na Tabela 16 levaram à formação do produto **A** como único produto de reação e em ótimo rendimento (90 % em relação à $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$). A nível de comparação, Recio, A. *et al.*¹⁰⁸ reportou algo semelhante em relação à obtenção das duas estruturas $\{[\text{Cu}(\text{bmm})(\text{ox})][\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$ e $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bmm})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (*bmm* = bis(2-imidazol)metilaminobutano, Esquema 7). Estes produtos, os quais não tiveram seus rendimentos reportados, foram obtidos de um mesmo conjunto de reagentes a partir do ajuste da proporção entre os mesmos. No caso, a mudança foi feita para o pré-ligante H_2ox . Como resultado, o primeiro complexo é formado por unidade mononucleares de cobre(II) e o segundo é um complexo dimérico de cobre(II). Portanto, ainda que pequenas modificações nas rotas sintéticas possam aumentar a variabilidade de produtos, estas mudanças também ajudam a regular o sistema a fim de se obter o produto de interesse como único produto de reação. Desta forma, o produto **A** é obtido puro e em bom rendimento através da Reação 7 (Tabela 16).

5.2 ESTUDOS ENVOLVENDO PRÉ-LIGANTES ÁCIDOS ORGÂNICOS AROMÁTICOS NA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS MANTIDAS POR INTERAÇÕES NÃO COVALENTES

Nos sistemas que serão discutidos nesta Seção, a reatividade dos íons cobalto(II) e manganês(II) foi testada frente aos pré-ligantes ácido 2,6-dihidróxibenzoico, *Hdhb*, e ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, *H₂ndc* (Esquema 9). Da mesma forma como discutido na Seção 5.1, nestes sistemas os pré-ligantes foram escolhidos de modo a favorecer a formação de estruturas estendidas e de interações não covalentes, predominantemente através de ligações de hidrogênio e interações do tipo π .



Esquema 9. Representação estrutural dos pré-ligantes utilizados nos sistemas contendo cobalto(II) e manganês(II).

Foram realizadas diversas tentativas de síntese com o intuito de se formar espécies heteroléticas. Utilizou-se meio reacional aquoso e a proporção entre os materiais de partida foi mantida constante, sendo: $1M^{II} : 1Hdhb : 1H_2ndc$, onde o agente desprotonante empregado foi o NaOH. As mudanças envolveram apenas a condição energética do sistema, sendo as reações conduzidas à temperatura ambiente, em sistema de refluxo ou em sistema fechado a 140 °C (em reator de Teflon®).

As reações envolvendo o íon manganês(II) levaram à formação comum de dois sólidos. O primeiro deles, um pó, aparentemente amorfo e de coloração amarela bem clara, foi isolado por filtração a partir da solução-mãe e se mostrou insolúvel em

todos os solventes testados, ainda que a quente. O segundo, um sólido cristalino de coloração laranja, foi isolado a partir da evaporação lenta da solução-mãe após aproximadamente 20 dias de repouso.

A análise do sólido laranja por DRX de monocristal revelou a formação do polímero de coordenação $[\text{Mn}(\text{ndc})(\text{H}_2\text{O})]_n$, já descrito na literatura¹⁵⁹, cuja estrutura é representada na Figura 41. O melhor rendimento obtido nas tentativas de síntese mencionadas foi para a reação conduzida a 140 °C em sistema fechado, 9,1 % em relação à formulação apresentada, valor este bem abaixo do reportado na literatura, de 57 %, sugerindo que este não é o principal produto da reação.

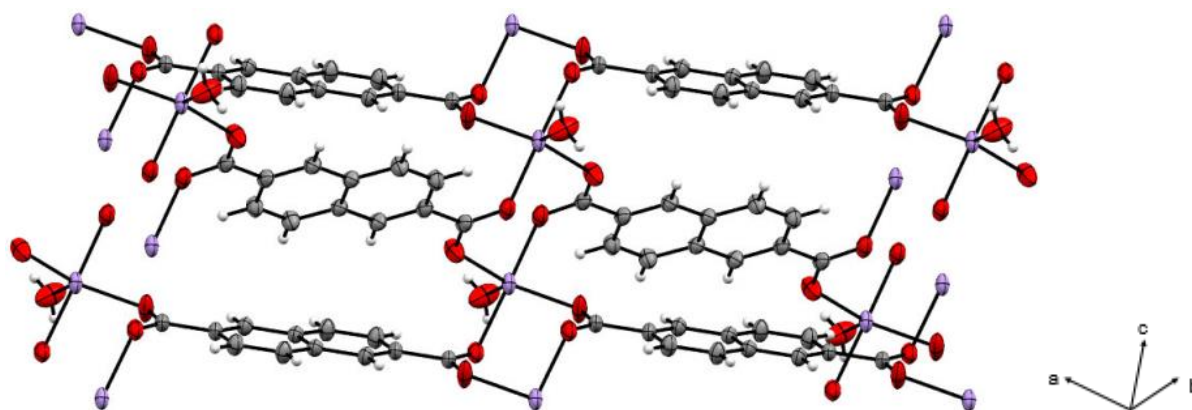


Figura 41. Representação ORTEP de porção da estrutura polimérica formadora de $[\text{Mn}(\text{ndc})(\text{H}_2\text{O})]_n$. Figura construída a partir do arquivo CIF de código CSD: EGUHET, de Fjellvåg, H. e Kongshaug, K.(2002)¹⁵⁹. Lilás: manganês; vermelho: oxigênio; cinza: carbono; branco: hidrogênio.

O fato do íon manganês(II) se coordenar preferencialmente ao ligante *ndc* à revelia da presença de *dhb* no meio reacional levou à formulação de duas hipóteses:

- i)* a formação do polímero pode ser bastante favorecida em termos energéticos nas condições sintéticas empregadas, o que impediria a entrada do ligante *dhb* na esfera de coordenação do metal;
- ii)* o ligante *dhb* não é reativo frente ao manganês(II).

Na tentativa de responder a segunda questão, foi feita uma vasta pesquisa no banco de dados do CSD com o intuito de se observar as características estruturais dos compostos de coordenação com *dhb*. Foram encontrados somente 11 resultados para estruturas com os seguintes íons: prata(I), manganês(II/III), zinco(II), cobre(II), e cromo(III), sendo que em 7 destas o ligante *dhb* está coordenado ao centro

metálico¹⁶⁰⁻¹⁶³. Também foram encontrados resultados onde os centros de coordenação são íons de lantanídeos¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ ou actinídeos¹⁶⁷. A análise destas estruturas revelou que não existe uma tendência de reatividade aparente em relação à preferência de *dhb* em se coordenar a ácidos de Pearson duros ou macios. Como exemplo, constata-se que existem espécies relatadas contendo os íons manganês(II) ou samário(III) coordenados a este ligante.

Nesta pesquisa no CSD encontrou-se um pseudo polímero de coordenação de cobre(II) contendo o ligante *dhb*. A metodologia sintética que levou à formação desta espécie é parcialmente descrita e, com base nela, optou-se por testar a reatividade deste ligante frente aos íons cobalto(II) e manganês(II). A metodologia adaptada é descrita na Seção 4.3.2, da qual foram isolados os produtos **B** (cristais laranja) e **C** (cristais incolores) das reações com cobalto(II) e manganês(II), respectivamente.

5.2.1. Caracterização Estrutural e Estudo das Interações Não Covalentes na Formação e Manutenção das Estruturas dos Produtos **B** e **C**

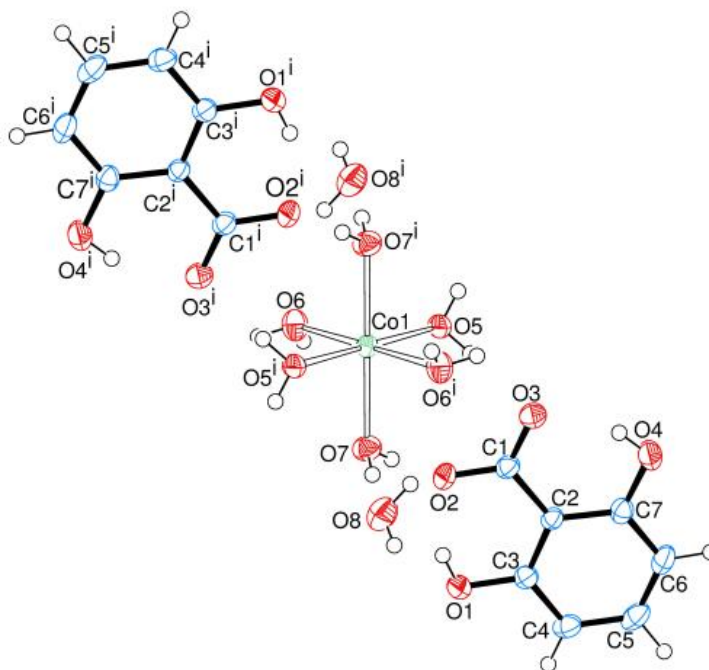
5.2.1.1 Difractometria de raios X de monocristal, DRX de monocristal

A análise por DRX de monocristal para os cristais laranja (produto **B**) e para os cristais incolores (produto **C**) revelou a formação de estruturas mononucleares análogas, de fórmula molecular genérica $[M(H_2O)_6](dhb)_2 \cdot 2H_2O$, onde M = cobalto(II) em **B** e manganês(II) em **C**, cujas estruturas são representadas nas Figura 42-a e 42-b, respectivamente. As representações das células unitárias de **B** e **C** são mostradas nas Figuras 43-a e 43-b, respectivamente.

Ambas estruturas pertencem ao sistema cristalino monoclinico de grupo espacial *P*-1 (n^o 2) e ambos os centros de coordenação se encontram em posição especial ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) por se situarem sobre um centro de inversão. Os principais dados cristalográficos da determinação e refinamento de **B** e **C** estão listados nas Tabelas 17 e 18 e os parâmetros geométricos selecionados para estes produtos estão

dispostos na Tabela 19. Os dados cristalográficos completos de **B** e **C** encontram-se descritos no Anexo 2 e 3, respectivamente.

(a)



(b)

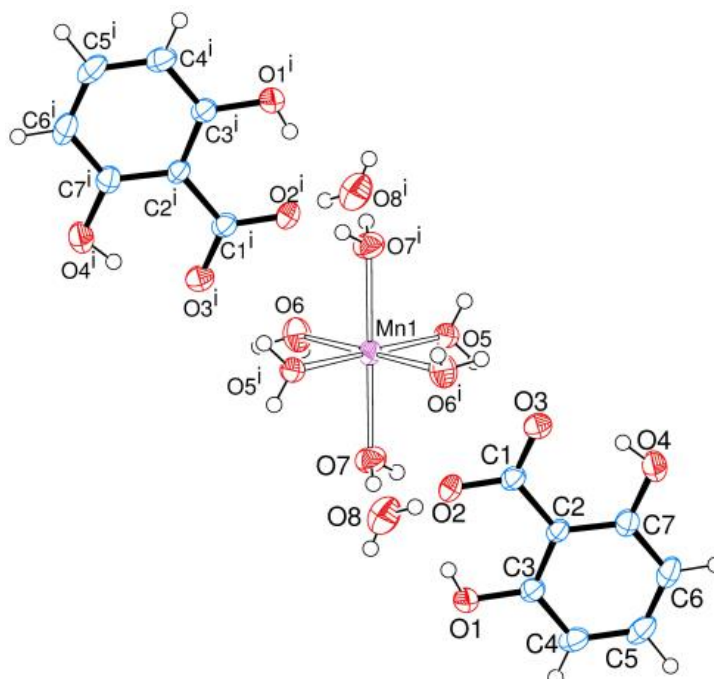
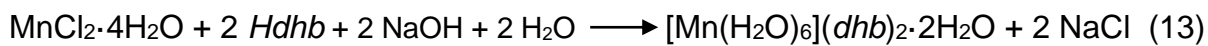
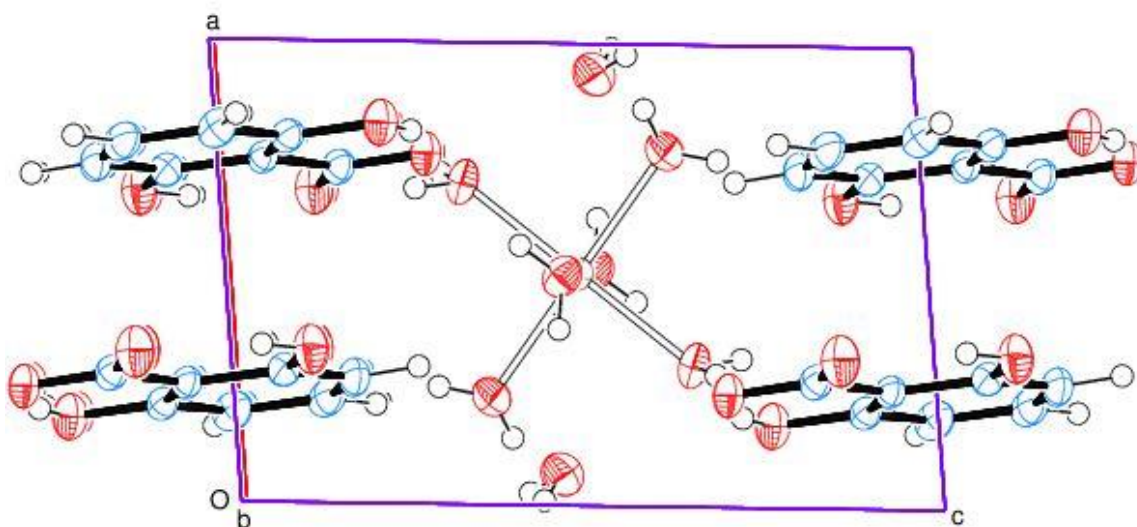


Figura 42. Representação ORTEP com o esquema de numeração dos átomos da estrutura molecular de **(a)** $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{dhb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, produto **B**; **(b)** $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{dhb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, produto **C**. Os elipsoides térmicos são descritos com 50% de probabilidade de deslocamento. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: $-x, -y, -z$.

As Equações 12 e 13 são as equações de reação para a formação de **B** e **C**, respectivamente.



(a)



(b)

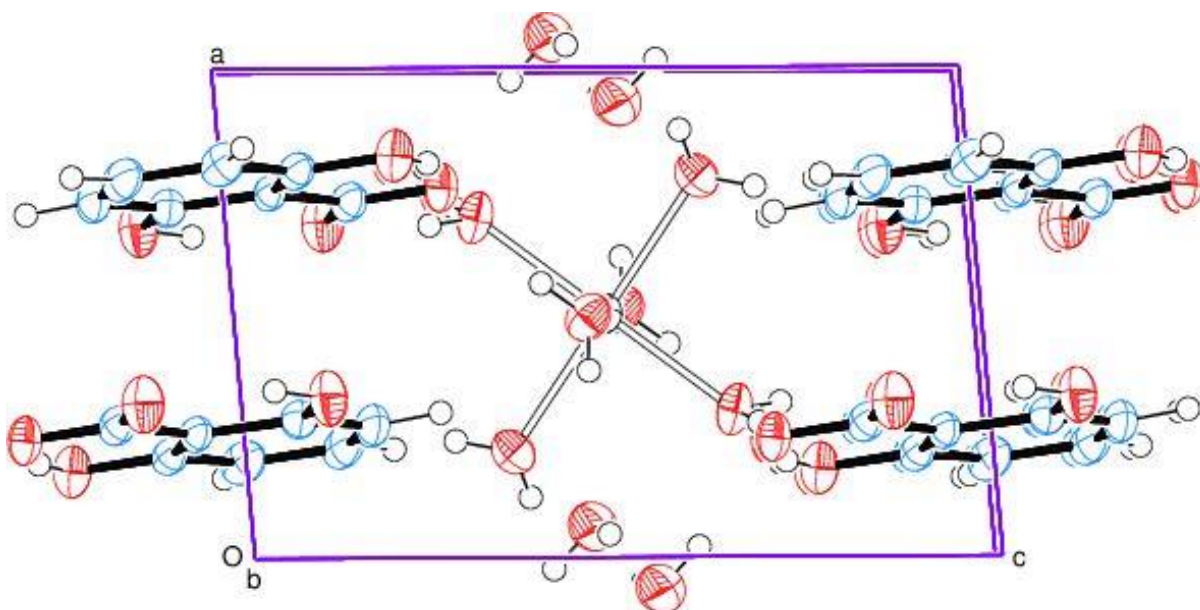


Figura 43. Representação ORTEP da célula unitária para (a) produto **B**, e (b) produto **C**, vista ao longo do eixo *b*. Os elipsóides térmicos são descritos com 50 % de probabilidade de deslocamento. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: $-x, -y, -z$.

Tabela 17. Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, produto **B**

Fórmula unitária	$\text{CoH}_{12}\text{O}_6, 2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4), 2(\text{H}_2\text{O})$
Massa molar	509,28 g mol ⁻¹
Temperatura da coleta de dados	299(2) K
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å (Mo K α)
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> -1
Parâmetros reticulares	$a = 6,5860(4) \text{ \AA} \quad \alpha = 96,285(2)^\circ$ $b = 7,9376(4) \text{ \AA} \quad \beta = 93,709(2)^\circ$ $c = 9,8849(5) \text{ \AA} \quad \lambda = 100,925(2)^\circ$
Volume da célula unitária	502,40(5) Å ³
Nº de fórmulas unitárias na célula, Z	1
Densidade calculada	1,683 Mg m ⁻³
F(000)	265
Coeficiente de absorção (μ)	0,937 mm ⁻¹
Cor e forma do cristal	Laranja, paralelepípedo
Tamanho do cristal	0,190 x 0,171 x 0,093 mm
Sobre o difratômetro:	
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,2 a 30,0 °
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 13$
Completeza dos dados coletados	99,9 %
Correção de absorção	Multiscan
Nº de reflexões coletadas	29945
Nº de reflexões independentes	2922 [R(int) = 0,037]
Nº de reflexões observadas ($I > 2\sigma$)	2644
Método de determinação da estrutura:	Método da fase intrínseca no SHELXT
Método de refinamento:	Método dos quadrados mínimos de matriz completa sobre F ²
Nº de dados / restrições / parâmetros	2922 / 0 / 194
Goodness-of-fit sobre F ²	1,077
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento:	
Índice R final, para reflexões com $I > 2\sigma$	$R_1 = 0,027, wR_2 = 0,067$
Índice R final (todos os dados)	$R_1 = 0,033, wR_2 = 0,069$
	$w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0360 * \text{P})^2 + 0,1225 * \text{P}]^{-1}, \text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2) / 3$

$$R(\text{int}) = \frac{\sum |F_o^2 - (F_c^2)|}{(\sum F_o^2)^{-1}};$$

$$R_1 = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{(\sum F_o)^{-1}};$$

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{[\sum (F_o^2)]^{-1}} \right\}^{1/2};$$

$$S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 (N_R - N_P)^{-1}]^{1/2}}{N_R} \right\}, \text{N}_R = \text{n}^\circ \text{ de reflexões independentes, N}_P = \text{n}^\circ \text{ de parâmetros refinados;}$$

Nota: Os programas utilizados nos tratamentos dos dados de coleta de **B** e **C** são especificados no tópico 4.1.

Tabela 18. Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, produto **C**

Fórmula elementar	$\text{MnH}_{12}\text{O}_6, 2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4), 2(\text{H}_2\text{O})$
Massa molar	505,29 g mol ⁻¹
Temperatura da coleta de dados	299(2) K
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> -1
Parâmetros reticulares	$a = 6,6151(4) \text{ \AA} \quad \alpha = 96,038(3)^\circ$ $b = 7,9829(5) \text{ \AA} \quad \beta = 93,588(3)^\circ$ $c = 9,9526(6) \text{ \AA} \quad \gamma = 100,064(3)^\circ$
Volume da célula unitária	512,85(5) Å ³
Nº de fórmulas unitárias na célula, Z	1
Densidade calculada	1,636 Mg m ⁻³
F(000)	263
Coeficiente de absorção (μ)	0,725 mm ⁻¹
Cor e forma do cristal	Incolor, paralelepípedo
Tamanho do cristal	0,219 x 0,157 x 0,082 mm
Sobre o difratômetro:	
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	2,6 a 30,0 °
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 13$
Completeza dos dados coletados	99,6 %
Correção de absorção	Multiscan
Nº de reflexões coletadas	26588
Nº de reflexões independentes	2938 [R(int) = 0,038]
Nº de reflexões observadas ($I > 2\sigma$)	2595
Método de determinação da estrutura:	Método da fase intrínseca no SHELXT
Método de refinamento:	Método dos quadrados mínimos de matriz completa sobre F^2
Nº de dados / restrições* / parâmetros	2983 / 2 / 194
<i>Goodness-of-fit</i> sobre F^2	1,061
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento:	
Índice R final, para reflexões com $I > 2\sigma$,	$R_1 = 0,032, wR_2 = 0,081$
Índice R final (todos os dados)	$R_1 = 0,041, wR_2 = 0,084$
	$w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0472 * \text{P})^2 + 0,1060 * \text{P}]^{-1}, \text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$

$$R(\text{int}) = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum |F_o^2|}^{-1};$$

$$R_1 = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum |F_o|}^{-1};$$

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum (F_o^2)} \right\}^{-1/2};$$

$$S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{(N_R - N_P)} \right\}^{1/2}, \quad N_R = \text{n}^\circ \text{ de reflexões independentes}, \quad N_P = \text{n}^\circ \text{ de parâmetros refinados};$$

* Restrição relacionada ao uso dos comandos DFIX (0,82 Å) e DANG (1,45 Å).

Tabela 19. Parâmetros geométricos selecionados para os produtos **B** e **C**

	Produto B		Produto C	
Comprimentos de ligação (Å)	Co(1)-O(5)	2,0817(9)	Mn(1)-O(5)	2,1465(10)
M-O_{aqua}	Co(1)-O(6)	2,1884(10)	Mn(1)-O(6)	2,2070(11)
	Co(1)-O(7)	2,0981(10)	Mn(1)-O(7)	2,1893(11)
Comprimentos de ligação (Å)	H(8A)-O(8)	0,89(4)	H(8A)-O(8)	0,83(19)
H-O (solvente de cristalização)	H(8B)-O(8)	0,68(3)	H(8B)-O(8)	0,72(17)
Ângulos de ligação (°)	O(5) ⁱ -Co(1)-O(5)	180,0	O(5) ⁱ -Mn(1)-O(5)	180,0
O_{aqua}-M-O_{aqua}	O(7) ⁱ -Co(1)-O(7) ⁱ	180,0	O(7) ⁱ -Mn(1)-O(7)	180,0
	O(6) ⁱ -Co(1)-O(6)	180,0	O(6) ⁱ -Mn(1)-O(6)	180,0
	O(5) ⁱ -Co(1)-O(6)	92,94(4)	O(5) ⁱ -Mn(1)-O(6)	92,64(5)
	O(5)-Co(1)-O(6)	87,06(4)	O(5)-Mn(1)-O(6)	87,36(5)
	O(5) ⁱ -Co(1)-O(7)	89,22(4)	O(5) ⁱ -Mn(1)-O(7)	89,20(4)
	O(5)-Co(1)-O(7)	90,78(4)	O(5)-Mn(1)-O(7)	90,80(4)
	O(7) ⁱ -Co(1)-O(6)	88,93(4)	O(7) ⁱ -Mn(1)-O(6)	89,05(5)
	O(7)-Co(1)-O(6)	91,07(4)	O(7)-Mn(1)-O(6)	90,95(5)
	Ângulos de ligação (°) H-O-H (solvente de cristalização)	H(8A)-O(8)-H(8B)	106(3)	H(8A)-O(8)-H(8B)
Distância entre o centro metálico e o contra-íon M-C(1)_{dhb}*	Co(1)-C(1)	4,542	Mn(1)-C(1)	4,593

Nota: Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: i = -x,-y,-z;

* Valores obtidos através do programa ORTEP.

Os centros de cobalto(II) e manganês(II) encontram-se em ambiente octaédrico distorcido com as seis posições de coordenação sendo ocupadas por moléculas de H₂O. Duas moléculas do ânion 2,6-dihidróxibenzoato, *dhb*, provenientes da desprotonação do pré-ligante *Hdhd* atuam como contraíons para o balanço de carga e há ainda duas moléculas de água livre que atuam como solvente de cristalização.

Os ângulo de ligação (Tabela 19) que mais se desviam do esperado para um octaedro regular são [O(5)ⁱ-Co(1)-O(6) = 92,94(4) °] e [O(5)-Co(1)-O(6) = 87,06(4) °], para **B** e [O(5)ⁱ-Mn(1)-O(6) = 92,64(5) °] e [O(5)-Mn(1)-O(6) = 87,36(5) °], para **C**. Estes valores corroboram os dados da literatura para complexos de cobalto(II) e manganês(II) contendo ao menos uma molécula de água coordenada. O mesmo é possível dizer em relação aos comprimentos das ligações M-O_{aqua}, com um valor

médio de comprimento de ligação de 2,1277 Å para **B** e 2,1809 Å para **C**¹⁶⁸⁻¹⁷². Para **B** verifica-se que o valor do comprimento da ligação Co(1)-O(6) (2,1884(10) Å) é relativamente maior do que para as ligações Co(1)-O(5) e Co(1)-O(7) (2,017(9) e 2,098(10) Å, respectivamente). Esta é uma evidência da distorção tetragonal, de baixa magnitude, que ocorre para o complexo [Co(H₂O)₆](dhb)₂·2H₂O.

Em **B** e **C** existem interações não covalentes do tipo ligação de hidrogênio intra- e intermolecular, ligação de hidrogênio assistida por carga (LHAC) intramolecular e empilhamento π do tipo face a face com deslocamento. A formação dos complexos e a manutenção dos seus empacotamentos estruturais resultou de uma ação combinada entre todos estes tipos de forças. Na Tabela 20 estão listados os valores de comprimento e ângulo de ligação para todas as interações não covalentes em **B** e **C**.

Tabela 20. Parâmetros de comprimento (d, em Å) e ângulo ((DHA) ou P-(CC), em °) de ligação para as interações não moleculares observadas nos produtos **B** e **C**

Ligações de hidrogênio, produto B				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	(DHA)
O(5)-H(5A)...O(3)	0,83(2)	1,84(2)	2,6645(13)	173(2)
O(5)-H(5B)...O(1) ⁱⁱ	0,79(2)	1,96(2)	2,7410(14)	168(2)
O(6)-H(6A)...O(4) ⁱⁱⁱ	0,79(3)	1,95(3)	2,7419(15)	173(2)
O(6)-H(6B)...O(8) ^{iv}	0,80(3)	2,26(3)	3,0143(17)	157(2)
O(7)-H(7A)...O(2)	0,79(2)	1,94(2)	2,7300(14)	172(2)
O(7)-H(7B)...O(8)	0,82(2)	2,04(2)	2,8254(17)	162(2)
O(8)-H(8A)...O(5) ^v	0,89(4)	2,33(4)	3,0122(17)	133(3)
O(8)-H(8A)...O(6) ⁱ	0,89(4)	2,53(4)	3,1549(19)	128(3)
O(8)-H(8B)...O(2) ^v	0,68(3)	2,26(3)	2,9044(16)	158(3)
O(1)-H(1O1)...O(2)	0,80(2)	1,76(2)	2,5041(13)	154(2)
O(4)-H(1O4)...O(3)	0,82(2)	1,77(2)	2,5330(14)	152(2)
Ligações de hidrogênio, produto C				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	(DHA)
O(5)-H(5A)...O(3)	0,78(3)	1,88(3)	2,6579(15)	172(2)
O(5)-H(5B)...O(1)#2	0,79(2)	1,94(2)	2,7304(15)	174(2)
O(6)-H(6A)...O(4)#3	0,82(3)	1,93(3)	2,7523(17)	173(2)
O(6)-H(6B)...O(8)#4	0,78(3)	2,31(4)	3,004(2)	148(3)
O(7)-H(7A)...O(2)	0,83(2)	1,92(3)	2,7424(16)	170(2)

Tabela 20. Parâmetros de comprimento (d, em Å) e ângulo ((DHA) ou P-(CC), em °) de ligação para as interações não moleculares observadas nos produtos **B** e **C**

Ligações de hidrogênio, produto C				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	(DHA)
O(7)-H(7B)...O(8)	0,78(2)	2,07(2)	2,8174(19)	159(2)
O(8)-H(8A)...O(5)#5	0,83(19)	2,31(4)	3,074(2)	153(6)
O(1)-H(1O1)...O(2)	0,77(2)	1,80(2)	2,5026(14)	152(2)
O(4)-H(1O4)...O(3)	0,85(3)	1,75(3)	2,5291(15)	150(2)
Empilhamento π face a face com deslocamento, produto B				
C-C^(a)	d(CC)^(b)	P-(CC)^(b)		
<i>dhb(1)-dhb(2)</i>	3,52	23,55		
Empilhamento π face a face com deslocamento, produto C				
C-C^(a)	d(CC)^(b)	P-(CC)^(b)		
<i>dhb(1)-dhb(2)</i>	3,54	23,37		

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: i: $-x+1, -y+1, -z+1$; ii = $x, y-1, z$; iii = $x, y, z+1$; iv = $x+1, y, z$; v = $x-1, y, z$;

^(a) CC, centroide-centroide;

^(b) d(CC) e P-(CC), distância centroide-centroide e ângulo de deslocamento centroide-centroide, respectivamente, calculados através do programa Mercury.

O empilhamento π do tipo face a face com deslocamento emerge a partir dos ânions *dhb* que encontram-se deslocados uns dos outros a uma distância centroide-centroide [d(CC)] de aproximadamente 3,5 Å e o valor do ângulo P-(CC) para **B** e **C** é de 23,55 ° e 23,37 °, respectivamente. Estes valores estão próximos aos descritos na literatura para este tipo de interação^{11; 35; 36}. A visualização da interação nos produtos **B** e **C** é mostrada na Figura 44.

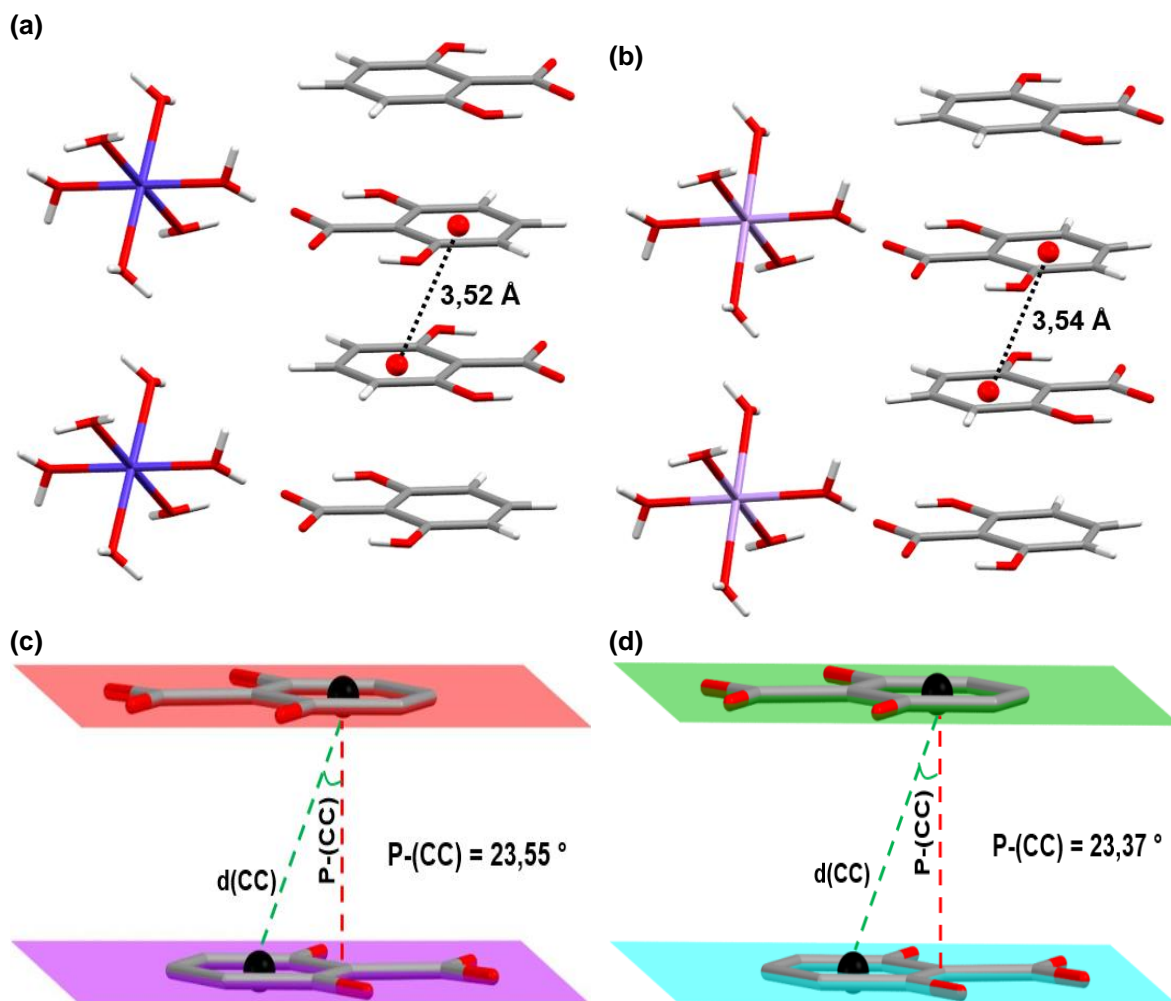


Figura 44. Representação esquemática da interação de empilhamento π com deslocamento para (a) e (c) produto **B**; (b) e (d) produto **C**. Azul escuro: cobalto; lilás: manganês; cinza: carbono; vermelho: oxigênio; branco: hidrogênio.

O empacotamento estrutural de ambos os produtos tem contribuição significativa das moléculas de água presentes na estrutura, tanto daquelas que atuam como solvente de cristalização como daquelas que estão coordenadas ao íon metálico, além da participação dos íons *dhb*. Os dados da Tabela 20 mostram que todas as moléculas de água existentes em **B** e **C** participam da formação de ligações de hidrogênio intermoleculares.

Tanto em **B** quanto em **C**, apesar do ligante *dhb* ter sido desprotonado nas condições de síntese, ele não entrou na esfera de coordenação dos metais. A análise da estrutura de *dhb* nos produtos mostra a formação de duas interações não covalentes do tipo LHAC intramoleculares. Este tipo de interação não covalente ocorre quando o átomo aceptor carrega uma carga negativa, como no caso dos átomos de oxigênio O(2) e O(3) do grupo carboxilato no ânion *dhb* (Figura 45) e costumam ser

mais fortes do que ligações de hidrogênio comuns. Adicionalmente, há uma estabilização termodinâmica importante relacionada à formação dos dois anéis de seis membros promovida pelas interações do tipo LHAC intramoleculares em *dhb*⁵.

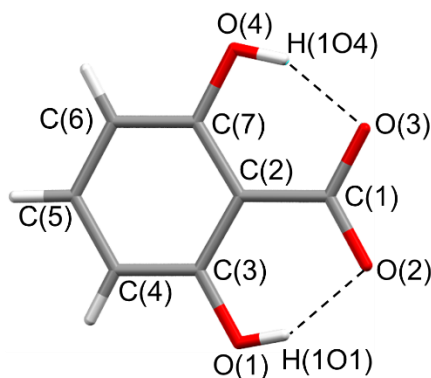


Figura 45. Representação das interações não covalentes do tipo ligação de hidrogênio intramolecular assistida por carga (LHAC) (linhas pretas pontilhadas) presentes nos íons *dhb*. Estas interações geram anéis de 6 membros, o que contribui significativamente para a estabilização da estrutura.

As interações não covalentes que diferenciam **B** e **C** estão relacionadas às ligações de hidrogênio envolvendo os átomos doadores O(8) (Tabela 20). Em **B** há a ocorrência da ligação de hidrogênio de doação bifurcada $O(8)-H(8A)\cdots O(5)^v$ e $O(8)-H(8A)\cdots O(6)^i$, já em **C**, o átomo H(8A) faz uma ligação de hidrogênio simples $O(8)-H(8A)\cdots O(5)^v$. Em **B** há também uma recepção trifurcada, que envolve o átomo receptor O(2) dos grupos doadores O(8)-H(8B), O(1)-H(1O1) e O(7)-H(7A). Já em **C**, ao invés da recepção trifurcada ocorre a recepção bifurcada envolvendo o átomo receptor O(2) e tendo como grupos doadores O(1)-H(1O1) e O(7)-H(7A). Sendo assim, H(8B) não participa de ligações de hidrogênio em **C**. As representações detalhadas das ligações de hidrogênio envolvendo o átomo O(8) em **B** e **C** são mostradas na Figura 46 (apenas um exemplo de cada ligação de hidrogênio foi representado para maior clareza).

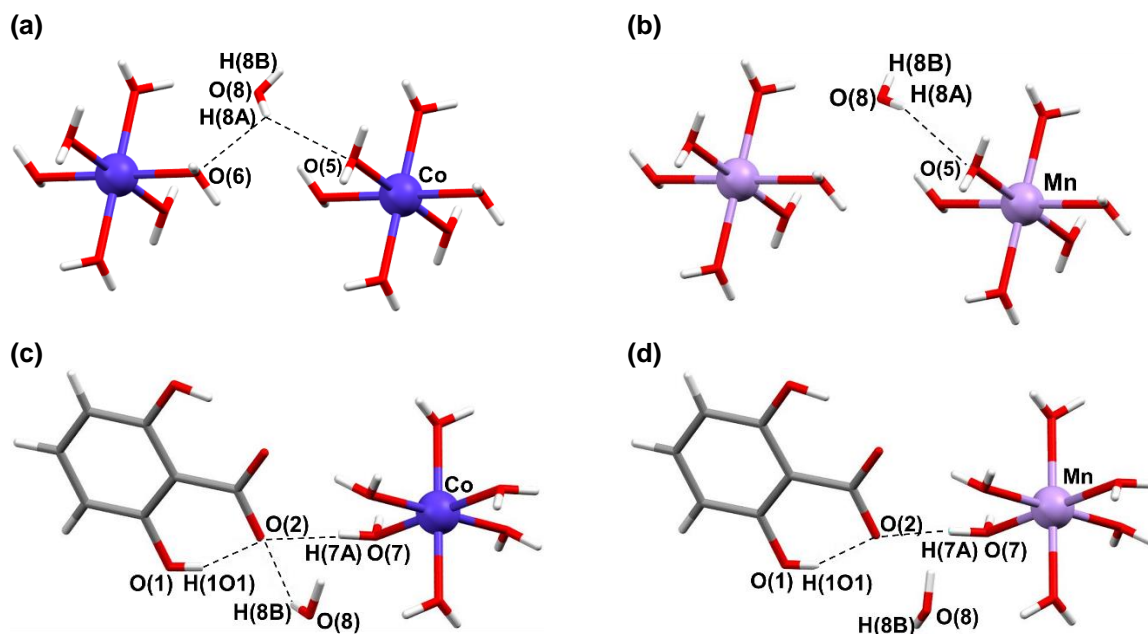


Figura 46. Representação detalhada das diferenças observadas entre as ligações de hidrogênio intermoleculares (linhas pretas pontilhadas) presentes em **(a)** e **(c)** produto **B**; **(b)** e **(d)** produto **C**.

Em **C**, a posição de H(8B) só foi possível de ser fixada utilizando os comandos DFIX e DANG no processo de refinamento da estrutura. Estes comandos fixam, respectivamente, a distância entre dois átomos, no caso O(8) e H(8B), e o ângulo da ligação que corresponde à distância 1,3, ou seja, a distância entre H(8A) e H(8B). Mesmo fazendo uso destas restrições, o valor do ângulo exibido para H(8A)-O(8)-H(8B), de 119(4)°, difere significativamente do esperado para uma molécula de água (104,5°). Quando os comandos DFIX e DANG não são utilizados o valor para este ângulo é de 68° e a posição do átomo H(8A) praticamente não varia, levando à mesma formação da ligação de hidrogênio O(8)-H(8A)⋯O(5)^v.

Estes dados sugerem alguma desordem envolvendo esta molécula de água, o que é muito comum de ocorrer com moléculas de solventes de cristalização, ainda mais ao se considerar que a coleta de dados de difração foi realizada à temperatura ambiente. Como o átomo de hidrogênio está quase sempre em posição terminal, ele é mais susceptível aos efeitos térmicos e o grau de precisão de sua localização no mapa de Fourier é muito mais baixa¹⁷³. Portanto, devido à imprecisão da localização de H(8B) em **C** não é possível afirmar que a ligação de hidrogênio de doação bifurcada presente em **B** não está presente em **C**.

Por fim, a análise estrutural de **B** e **C** mostra que as ligações de hidrogênio intermoleculares fazem conexão nas três dimensões entre as unidades catiônicas

$[M(H_2O)_6]^{2+}$, aniônicas $[C_7H_5O_4]^{1-}$ e as moléculas de água de cristalização. A cooperação entre estas forças e aquelas relativas ao empilhamento π do tipo face a face com deslocamento mantém a estrutura do estado sólido. A representação esquemática que mostra a agregação das espécies químicas em **B** e **C** promovida pelas interações não covalentes é mostrada nas Figuras 47 e 48, respectivamente.

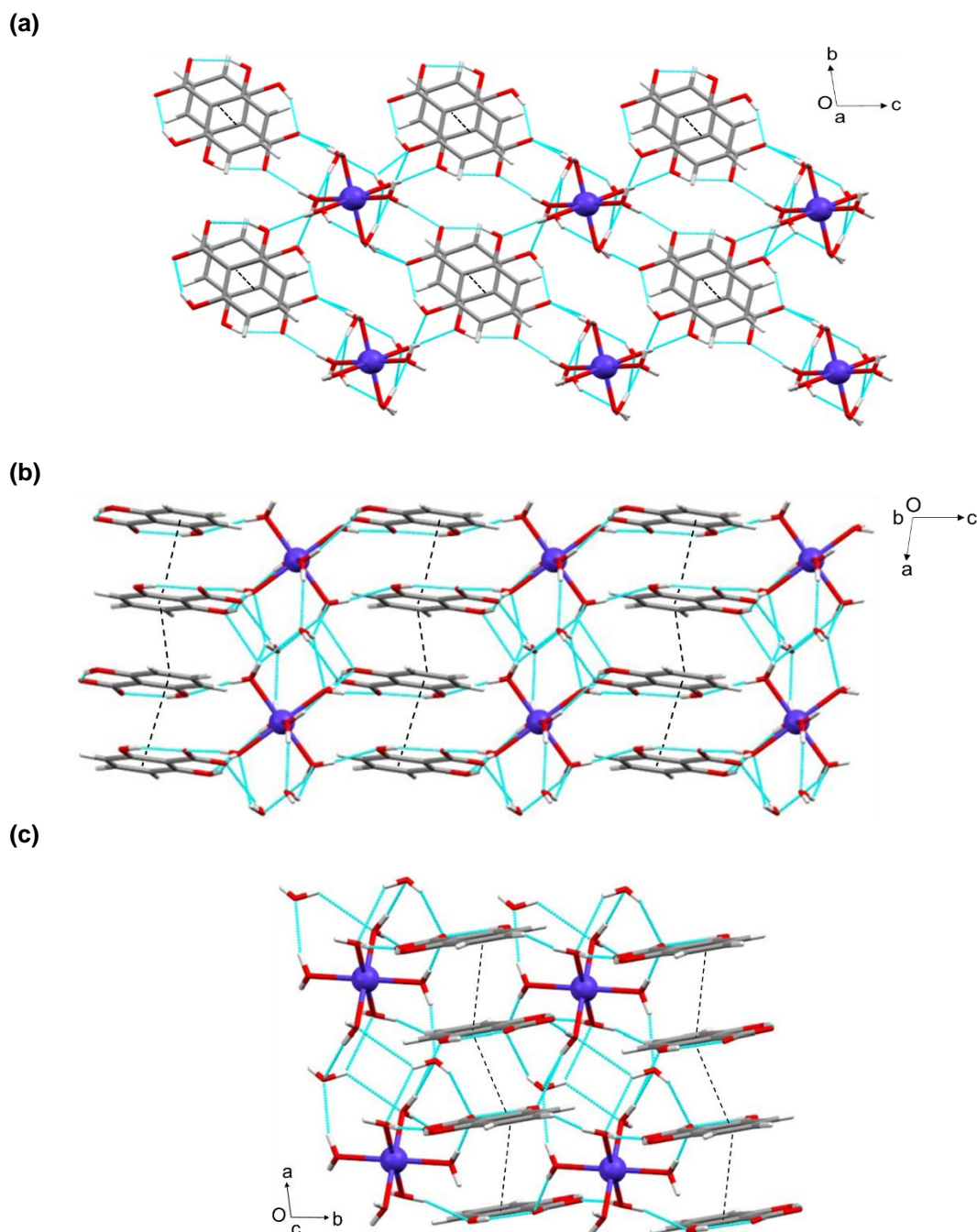


Figura 47. Representação esquemática da formação da estrutura estendida de **B** com contribuição das interações de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento (linhas pretas pontilhadas) e das ligações de hidrogênio (linhas azuis) com vista em direção aos eixos **(a)** a; **(b)** b; **(c)** c. Roxo: cobalto; vermelho: oxigênio; cinza: carbono; branco: hidrogênio.

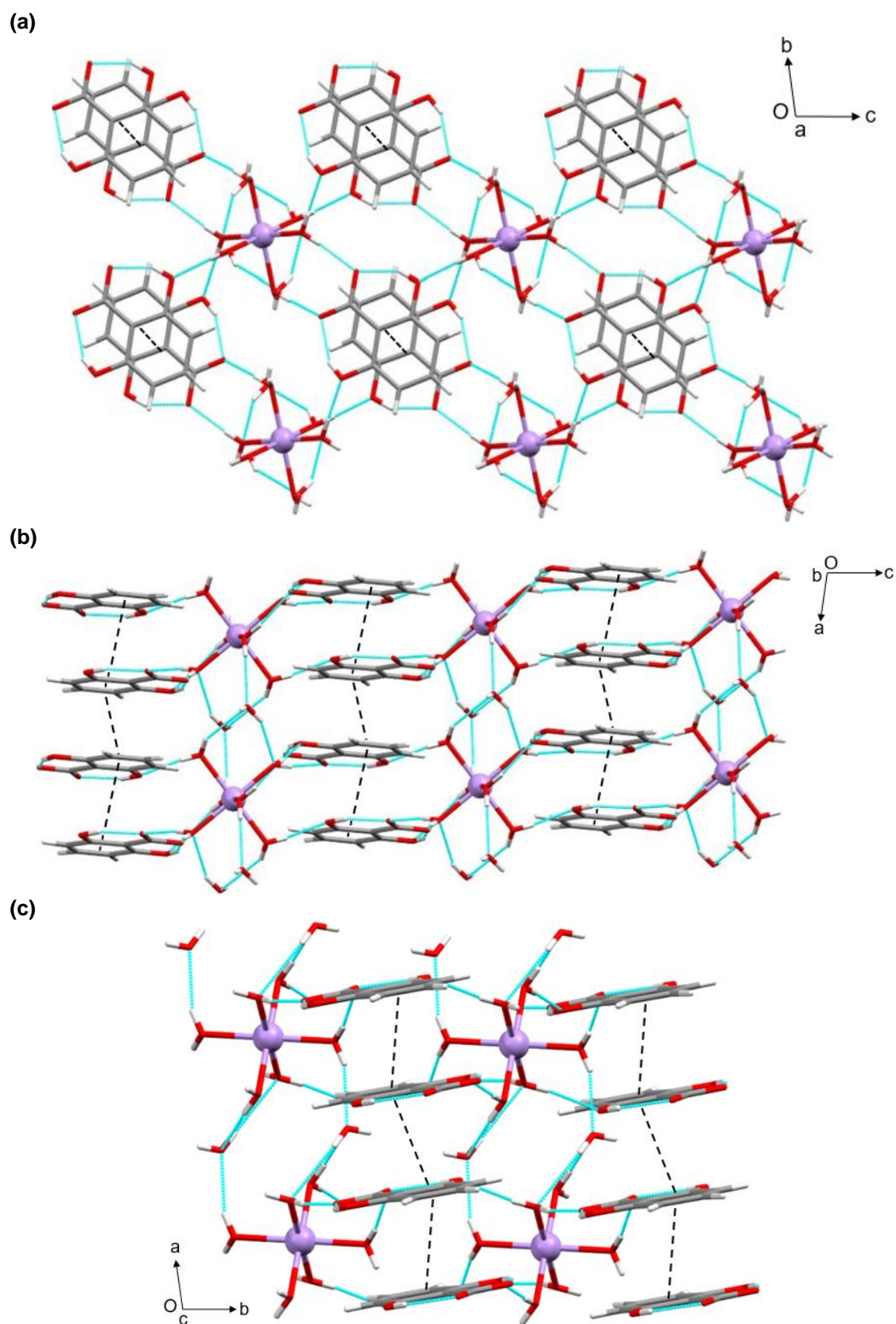


Figura 48. Representação esquemática da formação da estrutura estendida de **C** com contribuição das interações de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento (linhas pretas pontilhadas) e das ligações de hidrogênio (linhas azuis) com vista em direção aos eixos **(a)** *a*; **(b)** *b*; **(c)** *c*. Lilás: manganês; vermelho: oxigênio; cinza: carbono; branco: hidrogênio.

5.2.1.2 Análise elementar (C, H, Co, Mn) e difratometria de raios X de pó, DRX de pó

A pureza dos produtos **B** e **C** foi avaliada por análise elementar (C e H) e gravimetria (Co e Mn). Para a dosagem dos metais, as amostras foram submetidas à temperatura de 900 °C, onde os óxidos esperados para **B** e **C** são Co_3O_4 e Mn_2O_3 , respectivamente^{174; 175}. Com esta informação, calculou-se a porcentagem esperada e obtida de metal. Os resultados das análises estão dentro do erro esperado para os produtos mononucleares **B** e **C** (Tabela 21).

Tabela 21. Teores de carbono, hidrogênio e de metal, calculados e obtidos, para os produtos **B** e **C**

Teores (% m/m)	C	H	Co	Mn
Calculados para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33,02	5,15	-	-
Calculado para Co_3O_4	-	-	73,5	-
Obtidos para B	33,33	5,18	72,8	-
Calculados para $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33,28	5,19	-	-
Calculado para Mn_2O_3	-	-	-	69,6
Obtidos para C	33,50	5,00	-	65,6

Os produtos **B** e **C** foram analisados por difratometria de raios X de pó e os difratogramas foram comparados com aqueles simulados pelo programa Mercury a partir dos dados das estruturas reveladas para **B** e **C** por difração de monocristal (Figuras 49 e 50).

A boa correlação entre os dados da análise elementar e entre os difratogramas simulados e experimentais e indicam que **B** e **C** são obtidos com elevada pureza.

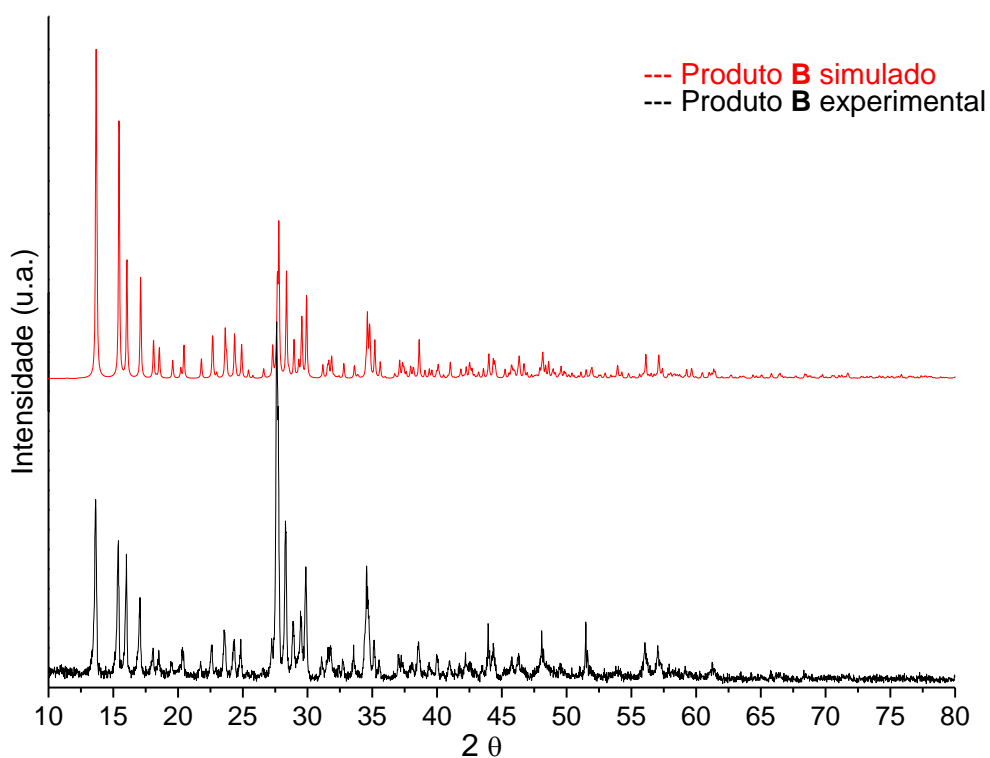


Figura 49. Comparação entre os difratogramas registrado e simulado para o produto B. Velocidade de varredura no experimento: $0,02\text{ }^\circ\text{s}^{-1}$. Difratograma simulado através do programa Mercury com os dados da coleta das difrações para o monocristal.

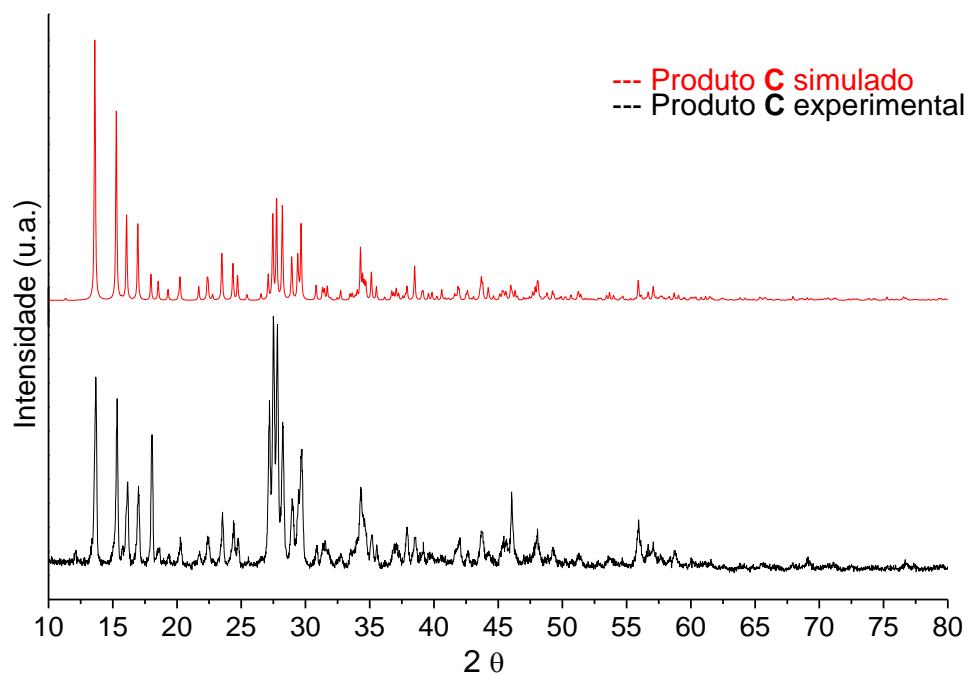


Figura 50. Comparação entre os difratogramas registrado e simulado para o produto C. Velocidade de varredura no experimento: $0,02\text{ }^\circ\text{s}^{-1}$. Difratograma simulado através do programa Mercury com os dados da coleta das difrações para o monocristal.

5.2.2 Correlação entre Estrutura e Propriedades Espectroscópicas, Magnéticas e Termogravimétricas para os Produtos **B** e **C**

5.2.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, IV

Os espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os produtos **B** e **C**, em comparação com o espectro para *Hdhb*, são mostrados na Figura 51. As atribuições tentativas das bandas de absorção mais informativas são apresentadas na Tabela 22.

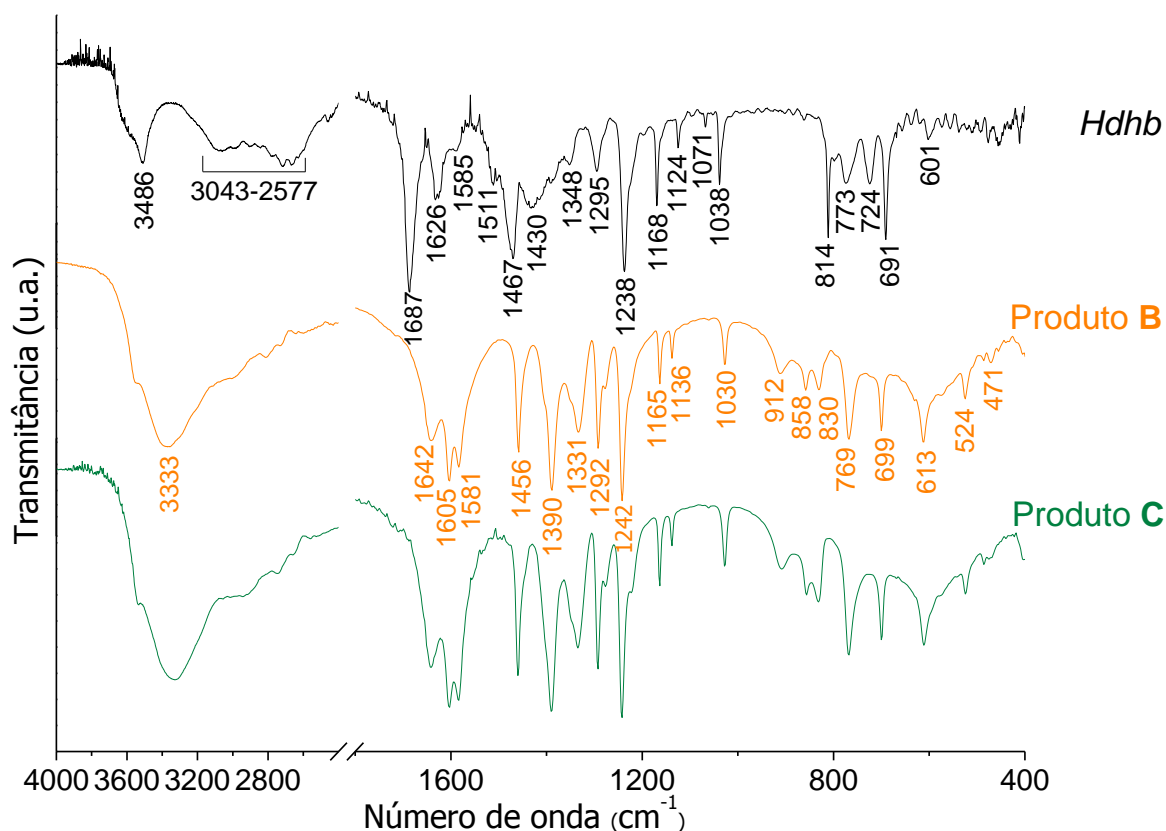


Figura 51. Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para os produtos **B** e **C** em comparação com aquele para o material de partida, *Hdhb*.

Tabela 22. Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para os produtos **B** e **C** e para o material de partida, *Hdhb*^{121; 122; 165}

Atribuições tentativas ^a	Produtos B e C	<i>Hdhb</i>
$\nu_{\text{ass,s}}(\text{OH})$	3333	3486
$\nu_{\text{ass}}(\text{CH})$	3100-2577	3043-2577
$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$	2800-2590	2800-2577
$\nu_{\text{s}}(\text{CC})$	1605-1456	1642-1467
$\nu_{\text{ass}}(\text{CO})_{\text{COOH}}$	-	1687
$\nu_{\text{s}}(\text{CO})_{\text{COOH}}$	-	1295
$\nu_{\text{ass}}(\text{CO})_{\text{COO}^-}$	1642	-
$\nu_{\text{s}}(\text{CO})_{\text{COO}^-}$	1581	-
$\delta(\text{CH})$	1390-1030	1430-1038
$\delta(\text{OH})$	1331	1348
$\beta(\text{CH})$	912-613	814-601
$\delta(\text{COH})_{\text{COOH}}$	-	1430

(a) ν_{s} , estiramento simétrico; ν_{ass} : estiramento assimétrico; δ , deformação angular no plano; β , deformação angular fora do plano.

Os perfis espectrais dos produtos **B** e **C** são totalmente sobreponíveis e apresentam bandas semelhantes às registradas para *Hdhb* na faixa entre, aproximadamente, 1350 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . O surgimento da banda de absorção atribuída ao estiramento $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$ do grupo carboxilato nos espectros de **B** e **C**, em 1581 cm^{-1} , indica que o pré-ligante foi desprotonado. As principais diferenças estão na região de absorção das ligações dos grupos carboxila, para *Hdhb*, e carboxilato, para **B** e **C**. Para estas regiões, ocorreu uma significativa diminuição de frequência da banda de absorção atribuída ao estiramento $\nu_{\text{ass}}(\text{CO})$ do grupo carboxila de *Hdhb*, em 1687 cm^{-1} , em relação ao estiramento $\nu_{\text{ass}}(\text{CO})$ do grupo carboxilato do pré-ligante desprotonado em **B** e **C** em 1642 cm^{-1} . Esta diminuição pode estar relacionada com as ligações intra e intermoleculares envolvendo o íon *dhb*.

Ainda que em menor intensidade, também ocorreu a diminuição de frequência das bandas de absorção atribuídas à $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{OH})$, as quais para *Hdhb* encontram-se em 3486 cm^{-1} e 1348 cm^{-1} , respectivamente, e para **B** e **C** encontram-se em 3333 cm^{-1} e 1331 cm^{-1} , respectivamente. Isto é um indicativo de que as ligações de hidrogênio envolvendo as moléculas de água (coordenadas e de solvente de

cristalização) e o grupo hidroxila de *dhb* levam a um aumento de estabilidade estrutural de **B** e **C**¹⁶⁵. De modo geral, o deslocamento para regiões de menores frequências é acompanhado de aumento na intensidade e alargamento da respectiva banda de absorção, o que ocorreu para todas as bandas de absorção discutidas concernentes às ligações de hidrogênio¹²¹.

As bandas na região de baixa frequência, em 524 e 471 cm^{-1} , para os produtos **B** e **C**, são devido às oscilações rotacionais das moléculas de água. A banda de absorção referente à $\nu(\text{MnO})$ não é observada, pois encontra-se na região do infravermelho distante, em 395 cm^{-1} , aproximadamente¹²⁴. Já a banda de absorção referente à $\nu(\text{CoO})$ encontra-se em, aproximadamente, 530 cm^{-1} , e pode não estar sendo observada por estar sobreposta às bandas de oscilações rotacionais das moléculas de água¹⁷⁶.

5.2.2.2 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Os espectros Raman registrados para os produtos **B** e **C** são apresentados na Figura 52. As atribuições tentativas das bandas de absorção mais informativas são apresentadas na Tabela 23. As atribuições para as bandas de absorção nos espectros de **B** e **C** foram feitas através da comparação com aquelas descritas na literatura para ácidos carboxílicos de estrutura análoga àquela do *Hdhb* ou de seu ânion.

Os espectros são bastantes similares, sendo que em **C** ocorreu um deslocamento significativo das bandas referentes aos estiramentos $\nu_s(\text{OH})_{\text{hidroxila}}$, $\nu_s(\text{OCO})$, $\nu_s(\text{CO})_{\text{COO}^-}$, $\nu(\text{CO})_{\text{hidroxila}}$ e deformações angulares no plano $\delta(\text{OCO})$ e $(\text{CC})_{\text{anel aromático}}$ para a regiões de maior energia. Como os valores de distância e ângulo das ligações de hidrogênio formadas em **B** e **C** são muito próximos (Tabela 20), não é possível afirmar que as ligações formadas em **B** são mais fortes do que aquelas formadas em **C**. Porém, este deslocamento pode ser um indicativo de que em **C** as ligações de hidrogênio realmente ocorrem em menor quantidade do que em **B**, o que corrobora a análise de DRX de monocristal. Portanto, pode haver uma menor cooperatividade desta interação, frente à estabilização da estrutura estendida tridimensionalmente por interações não covalentes em **B** em relação à estrutura estendida de **C**¹⁷⁷.

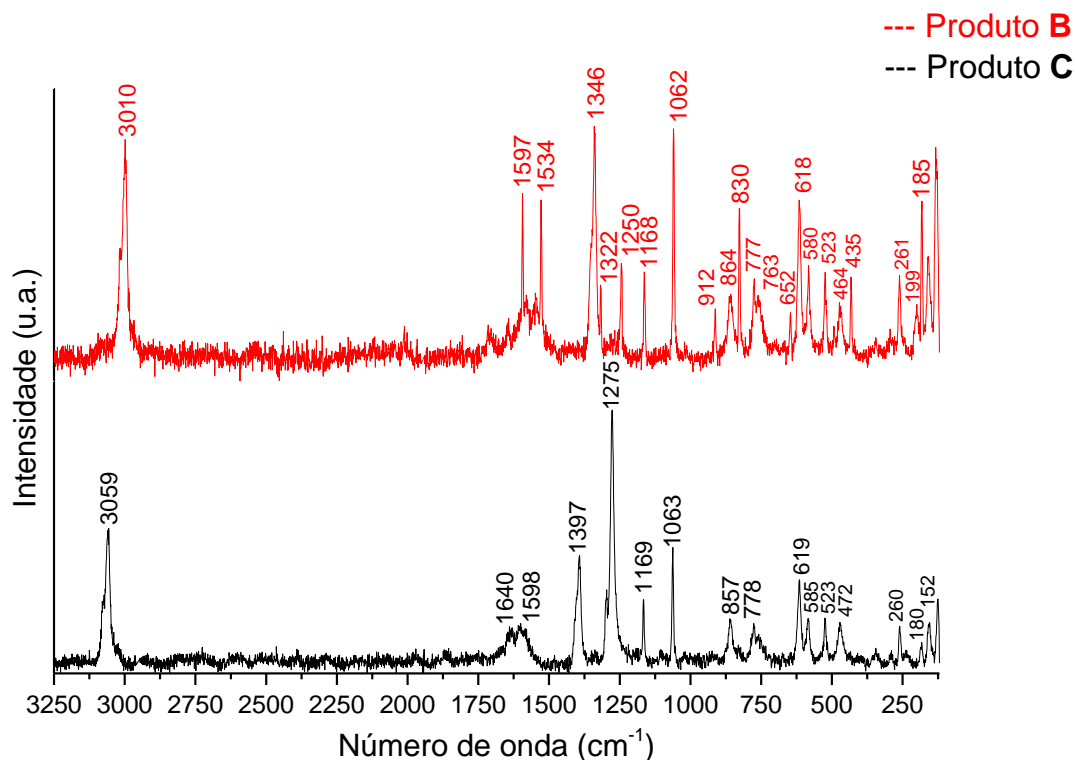


Figura 52. Espectros Raman registrados para os produtos **B** e **C** com tempo de exposição de 10 s ao laser de He-Ne (632,8 nm) com 5 % e 50 % de potência para **B** e **C**, respectivamente (número de acumulações igual a 10).

Tabela 23. Atribuições tentativas das absorções Raman (cm^{-1}) mais informativas registradas para os produtos **B** e **C**^{127; 165; 178; 179}

Atribuições tentativas ^a	Produto B	Produto C
$\nu_s(\text{OH})_{\text{hidroxila}}$	3010	3059
$\nu_{\text{ass}}(\text{CO})_{\text{COO}^-}$	1597-1534	1640-1598
$\nu_s(\text{CO})_{\text{COO}^-}$	1346	1397
$\nu(\text{CO})_{\text{hidroxila}}$	1250	1275
$\nu(\text{CC})$	864	857
$\delta(\text{OH})$	1168	1169
$\delta(\text{OCO}); (\text{CC})_{\text{anel aromático}}$	435-777	472-778

^(a) ν_s , estiramento simétrico; δ , deformação angular no plano; β , deformação angular fora do plano.

5.2.2.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, RPE, e medidas magnéticas

As investigações preliminares sobre o comportamento magnético dos produtos **B** e **C** foram realizadas empregando a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e medidas de susceptibilidade à temperatura ambiente.

Para o íon cobalto(II) livre com configuração eletrônica spin-alto ($S = 3/2$), o estado fundamental é o 4F , que em um campo octaédrico se desdobra nos termos $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$ e $^4A_{2g}$, sendo o $^4T_{1g}$ o termo do estado fundamental. Os dados da resolução estrutura de **B** por DRX de monocristal mostram que o cátion complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tem uma estrutura octaédrica distorcida que para as interpretações que seguem, será considerada como D_{4h} .

O desdobramento dos termos espectroscópicos para complexos de cobalto(II) *spin*-alto em ambiente D_{4h} costumam tornar a estrutura eletrônica bastante complicada, pois este desdobramento ocorre devido a um efeito combinado da simetria do campo ligante, do acoplamento *spin*-órbita e dos componentes vibracionais. A interpretação dos dados costuma ser prejudicada pela incerteza em relação à natureza do estado fundamental, uma vez que o desdobramento do $^4T_{1g}$ nem sempre é inequívoco¹⁸⁰. Muitos estudos já foram feitos neste sentido e propõe-se que o $^4T_{1g}$ se desdobra em $^4A_{2g}$ (estado fundamental) e 4E_g (primeiro estado excitado). Para a interpretação dos espectros de RPE se considera que o $^4A_{2g}$ se desdobra nos dubletos de Kramer $M_s = \pm 1/2$ e $M_s = \pm 3/2$ em campo zero, com a separação entre eles sendo a energia de desdobramento de campo zero (ZFS, *Zero Field Splitting*)^{180;181}.

A Figura 53 mostra um diagrama qualitativo do desdobramento dos níveis de energia para o cobalto(II) com a diminuição da simetria do campo ligante a partir dos termos para a simetria O_h . A Figura também mostra dos dubletos de Kramer desdobrados em campo zero e a separação de seus componentes pela aplicação de um campo magnético externo (B).

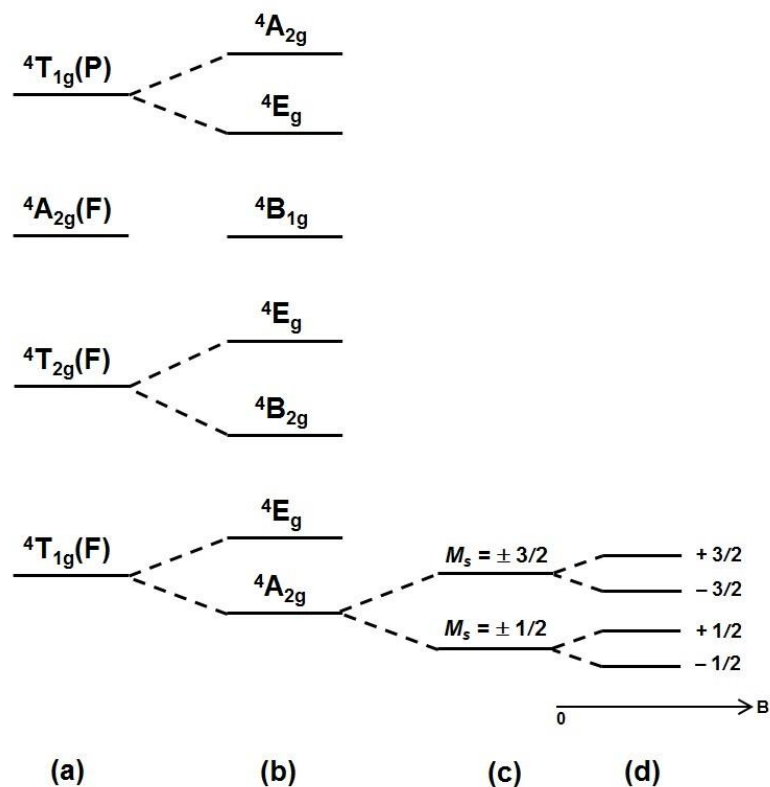


Figura 53. Diagrama qualitativo de desdobramento dos níveis de energia para o íon cobalto(II). **(a)** Simetria O_h ; **(b)** Simetria D_{4h} ; **(c)** desdobramento em campo zero do estado fundamental nos dubletos de Kramer $M_s = \pm 1/2$ e $M_s = \pm 3/2$ devido ao acoplamento *spin*-órbita; **(d)** Separação dos componentes dos dubletos de Kramer devido à aplicação de campo magnético externo (B).

Fonte: Adaptado de Lever¹⁸⁰ com as informações complementares de Neuman, N. *et al.*(2014)¹⁸¹.

Para complexos mononucleares de cobalto(II) *spin*-alto ($S = 3/2$, $I = 7/2$), geralmente somente o dubleto de Kramer do estado fundamental ($M_s = \pm 1/2$) é termicamente populado a baixas temperaturas e espera-se a observação da estrutura hiperfina de 8 linhas de ressonância no espectro de RPE. No entanto, o espectro de **B** no estado sólido a 77 K (Figura 54) apresenta apenas uma linha alargada e pouco resolvida.

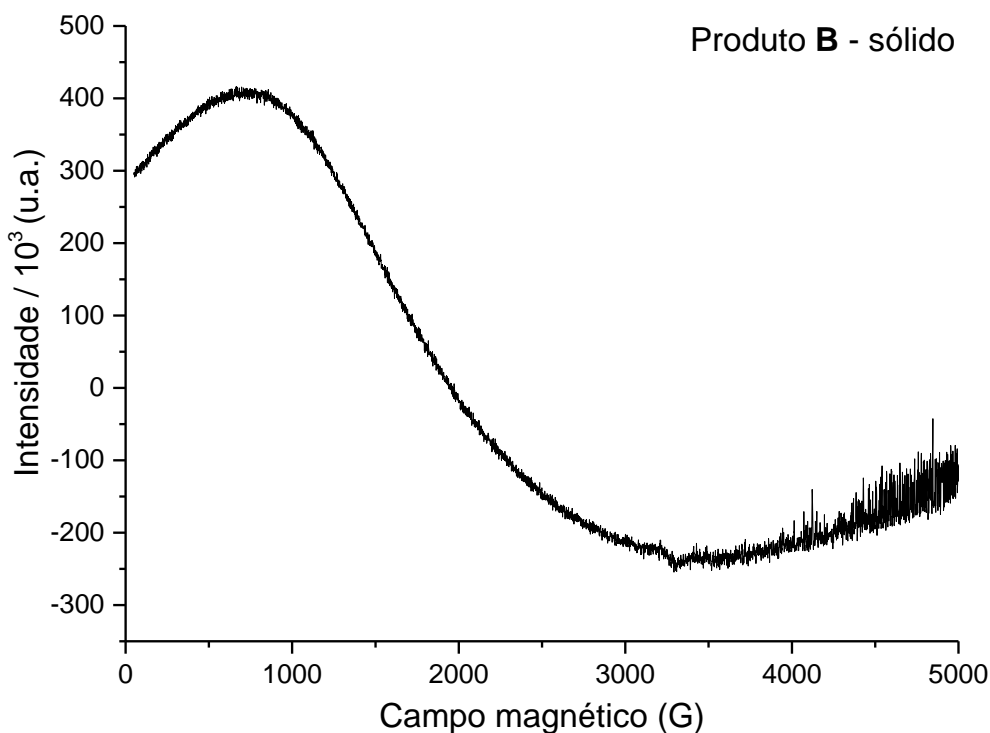


Figura 54. Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o produto **B**, sólido pulverizado.

A literatura mostra que pode haver interação magnética entre espécies de cobalto(II) promovida por interações não covalentes¹⁸². Um exemplo é a agregação das unidades hexaaqua $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ no estado sólido promovida por ligações de hidrogênio, que leva a um sistema com uma pequena interação antiferromagnética entre os centros de cobalto(II) ($J = -0,055(2) \text{ cm}^{-1}$) e que exibe espectro de RPE muito semelhante ao observado para **B**¹⁸¹. Porém, neste exemplo as ligações de hidrogênio são feitas entre as moléculas de água ligadas às unidades de coordenação $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, diferente do que ocorre em **B**, onde a comunicação entre estas estruturas ocorre através de ligações de hidrogênio envolvendo moléculas de água de cristalização. Sendo assim, os centros de cobalto(II) em **B** encontram-se mais distantes uns dos outros e se a interação antiferromagnética estiver ocorrendo, terá uma constante de acoplamento menor do que a relatada para a estrutura análoga.

O alargamento observado na linha de ressonância do espectro de RPE de **B** pode ter influência deste pequeno acoplamento antiferromagnético. Adicionalmente, uma vez que complexos de cobalto(II) exibem uma estrutura eletrônica bastante complicada devido aos fatores já discutidos, sinais alargados e pouco resolvidos são comuns para estas espécies. Outro ponto bastante importante, é que a observação

do espectro de RPE para o cobalto(II) na temperatura de 77 K não é comum. Com o desdobramento dos níveis de energia provocado pela diminuição da simetria, somente o dubleto de Kramer de mais baixa energia é termicamente ocupado e, por isto, muitas vezes os espectros de RPE para os íons cobalto(II) só são observados em temperaturas abaixo de 20 K devido ao tempo de relaxação muito curto deste metal¹⁸¹. Este também pode ser o motivo pelo qual não foi observado sinal de RPE para **B** em solução com thf 3,0 mmol L⁻¹ a 77 K.

Medidas do momento magnético efetivo realizadas para **B** no estado sólido (296,2 K) resultaram num valor médio de 4,83 μ_B e se afasta do esperado para o valor *spin-only* (3,87 μ_B). No entanto, é preciso considerar que para íons *d⁷ spin-alto*, a contribuição orbital para o momento magnético efetivo é importante. Neste caso, $L = 3$ para o cobalto(II) e o valor do momento magnético efetivo levando em consideração a contribuição do *spin* e de L , μ_{LS} , é igual a 5,20 μ_B ¹⁸³. Desta forma, o valor obtido para **B**, 4,83 μ_B , está um pouco abaixo do valor esperado considerando a contribuição orbital e isto pode estar relacionado a um pequeno acoplamento antiferromagnético em **B**, como já discutido. No entanto, somente medidas de susceptibilidade magnética com variação de temperatura podem corroborar estes resultados.

A literatura traz muitos dados de espectroscopia de RPE para compostos de manganês(II), onde é possível observar que o desdobramento dos subníveis magnéticos é dependente de D e de E , que são os parâmetros de ZFS axial e rômico, respectivamente^{184, 185}. Constata-se que até mesmo pequenos desvios da geometria O_h levam a um significativo ZFS, podendo até mesmo gerar espectros de RPE bastante complicados¹⁸⁶. Para complexos de manganês(II) *spin-alto*, a forma dos espectros depende somente do ZFS uma vez que a anisotropia das interações de Zeeman é muito pequena¹⁸⁷. Estudos teóricos para espécies com $S = 5/2$, como o manganês(II), mostram que quando $6D > h\nu$ são esperadas três linhas de ressonância, uma relativa ao espectro paralelo e duas ao espectro perpendicular. No entanto, uma vez que as absorções na direção perpendicular são muito mais intensas do que aquelas na direção paralela ao campo, simulações de espectros de RPE (sólido pulverizado, banda X) mostram que apenas as duas linhas relativas ao espectro perpendicular são observadas, uma de maior intensidade em $g \approx 2$ e a outra, bem menos intensa, em $g \approx 6$ ¹⁸⁴. Somente quando o sistema é livre de interações de

troca ou interações dipolo-dipolo, por exemplo, a observação da estrutura hiperfina ($I = 5/2$) é possível¹⁸⁵.

Para **C**, o espectro de RPE para o sólido pulverizado (77 K) é mostrado na Figura 55. Nele é possível observar duas linhas de ressonância alargadas, uma de maior intensidade centrada em $g = 2,11$ e uma outra, de menor intensidade, em $g = 6,29$. Este padrão é característico de espécies mononucleares de manganês(II) em ambiente O_h distorcido (os parâmetros geométricos para **C** estão listados na Tabela 19), como o cátion complexo em **C**, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Conforme discutido acima, as duas linhas de ressonância observadas são relativas ao espectro perpendicular, indicando que o desdobramento de campo zero axial em **C** é da ordem de $6D > h\nu$ ¹⁸⁴. O padrão alargado das linhas de ressonância observadas para **C** é provavelmente uma consequência das interações intermoleculares de dipolo-dipolo e do ZFS devido à distorção da geometria¹⁸⁷.

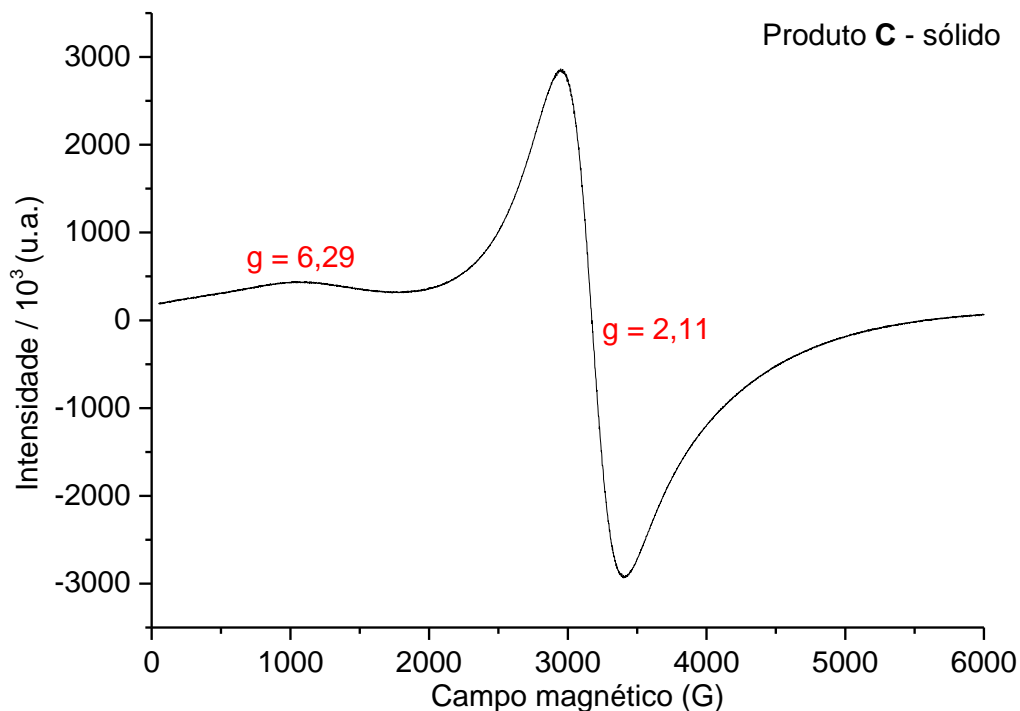


Figura 55. Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o produto **C** (sólido pulverizado).

Acredita-se que em **C** não há interação de troca magnética promovida pelas ligações de hidrogênio, diferente do que pode estar ocorrendo em pequena extensão

em **B**. Esta observação se baseia no valor do momento magnético efetivo, μ_{eff} , de $5,90\mu_{\text{B}}$, calculado para **C** a partir da medida de sua susceptibilidade magnética (sólido pulverizado, 296,2 K). Este valor está de acordo com o esperado para o momento magnético *spin-only* ($5,92\mu_{\text{B}}$) de centros de manganês(II) magneticamente diluídos em simetria O_h e configuração do estado fundamental *spin-alto*¹⁸⁵. Além disso, não foi encontrado suporte na literatura que apontasse para a possibilidade de interação magnética entre espécies mononucleares de manganês(II) mediadas por interações não covalentes, diferente do que foi observado para íons os íons cobalto(II) e cobre(II)^{181; 182; 188; 189}, por exemplo.

O padrão do espectro de RPE do produto **C** em solução de H₂O/glicerol 9:1, na concentração de $3,00 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 56), é bem diferente daquele observado para o estado sólido.

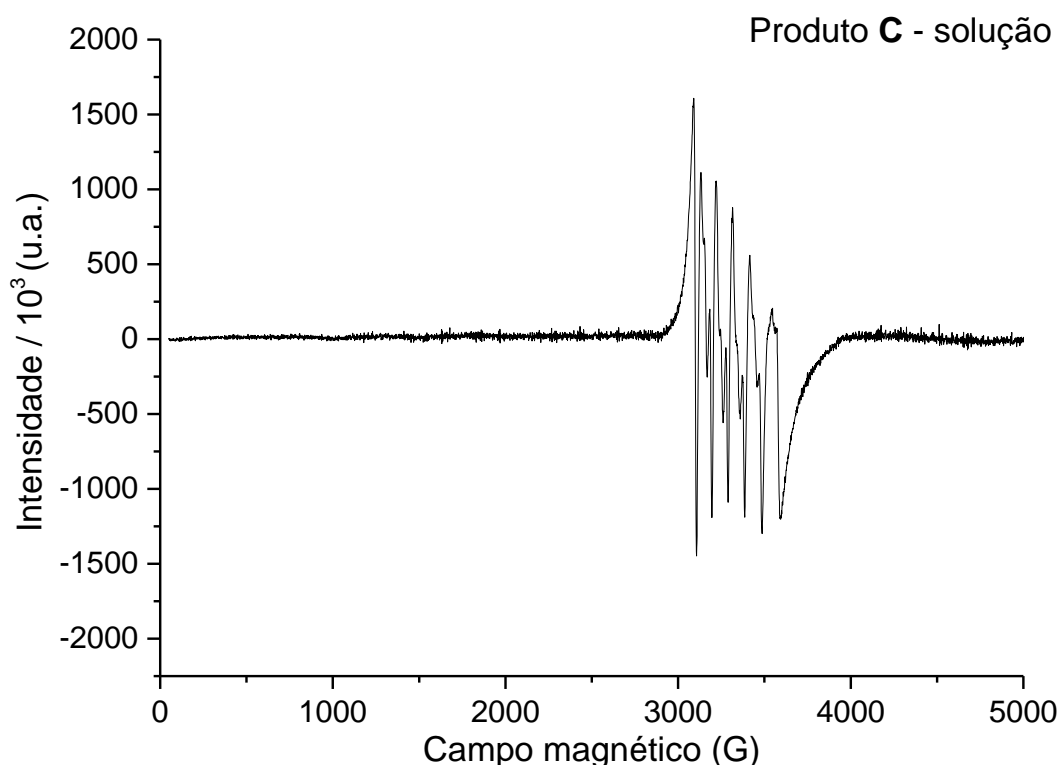


Figura 56. Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o produto **C** em solução ($3,00 \text{ mmol L}^{-1}$) de H₂O/glicerol 9:1.

Em complexos onde o ZFS é a interação dominante, conforme discutido acima para o manganês(II), os três dubletos de Kramer ($|\pm 1/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$, $|\pm 5/2\rangle$) encontram-

se bastante distantes em energia uns dos outros na frequência da banda X. Consequentemente, as transições podem ocorrer apenas dentro de cada um dos dubletos, sendo assim chamadas de transições intradubletos. Em baixas temperaturas, somente o dubleto $|\pm 1/2\rangle$ é termicamente populado para $D > 0$ ¹⁸⁵. Além disso, um aspecto adicional pode aparecer no espectro de RPE devido à interação do elétron desemparelhado ($S = 5/2$) com o *spin* nuclear do ⁵⁵Mn ($I = 5/2$), que dá origem à interação hiperfina¹⁸⁵⁻¹⁸⁷.

Esta característica é observada no espectro de **C** mostrado na Figura 56. As seis linhas mais intensas surgem devido ao fato de que o *spin* nuclear desdobra cada nível M_s em $2I + 1$ níveis nucleares, chamados de M_I , e as transições ocorrem entre dois níveis M_I de modo que $\Delta M_I = 0$. O espectro então se desdobra em $(2nI + 1)$ linhas equidistantes, onde n é o número de núcleos equivalentes^{185; 190; 191}. Desta forma, no caso do complexo mononuclear presente em **C**, o sinal centrado em $g = 2,07$ se desdobrou nas 6 linhas de ressonância.

Adicionalmente, é possível notar que aparentemente existem outras linhas de ressonância sobrepostas as 6 mais intensas no espectro de **C**. Elas podem estar relacionadas à sobreposição dos espectros paralelo e perpendicular, mas isso só pode ser confirmado com a simulação do espectro.

5.2.2.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, Uv/Vis

Os espectros de absorção na região do visível registrados para o produto **B** em solução aquosa são apresentados na Figura 57. As posições das bandas foram assinaladas a partir da deconvolução do espectro registrado para a maior concentração (0,032 mol L⁻¹, Figura 58). Para **C**, não foi observada nenhuma absorção na região visível do espectro, nem mesmo para a maior concentração utilizada, de 0,032 mol L⁻¹. Acima desta concentração, tanto **B** quanto **C** começam a recrystalizar.

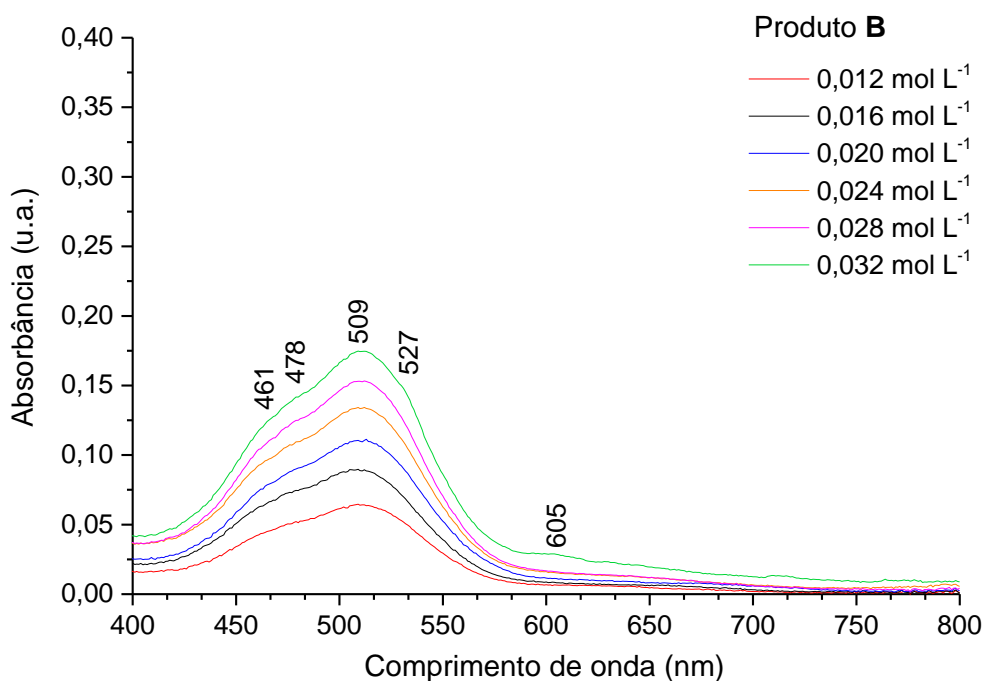


Figura 57. Espectros eletrônicos (região do visível) registrados para o produto **B** em solução aquosa nas seguintes concentrações: 0,012 mmol L⁻¹, 0,016 mmol L⁻¹, 0,020 mmol L⁻¹, 0,024 mmol L⁻¹ e 0,028 mmol L⁻¹ e 0,032 mmol L⁻¹.

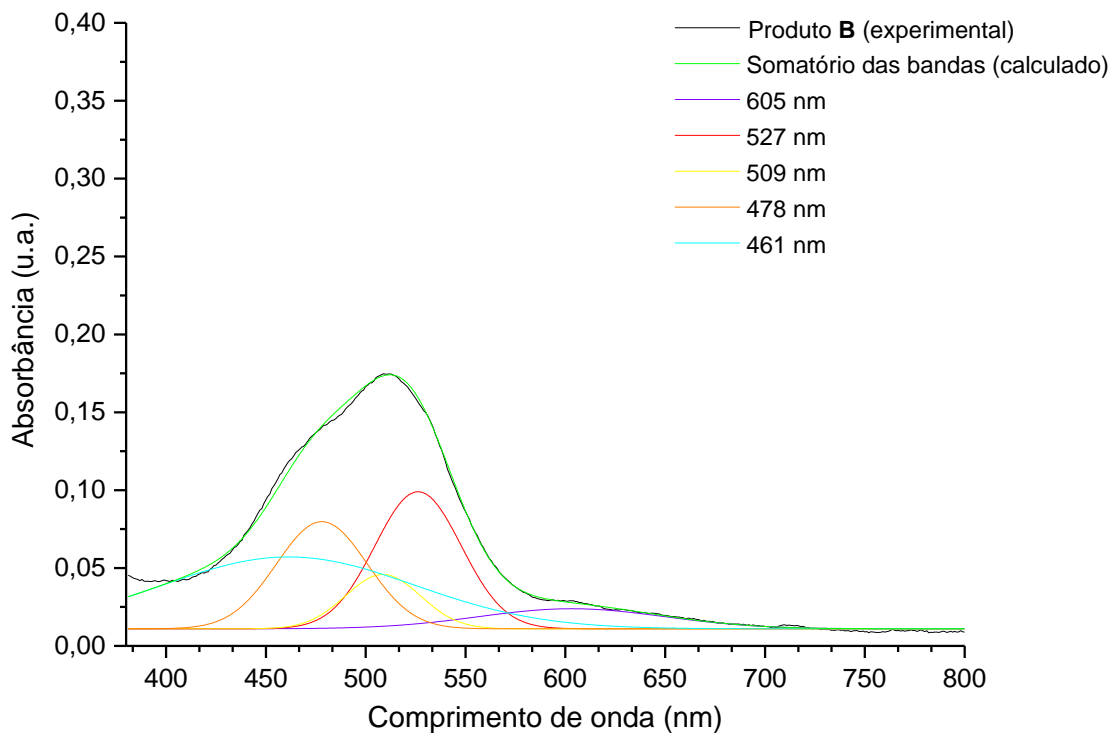


Figura 58. Deconvolução do espectro eletrônico registrado para **B** na concentração de 0,032 mol L⁻¹ (Valor do coeficiente de determinação ajustado, *adj. R-square*, R², para o ajuste da curva não linear, R² = 0,9977).

As atribuições para as bandas de absorção registradas para **B** foram realizadas tomando como base as discussões feitas em *Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica e Medidas Magnéticas* e o diagrama qualitativo do desdobramento dos níveis de energia para o cobalto(II) com a diminuição da simetria do campo ligante a partir dos termos para a simetria O_h que é mostrado na Figura 53. A Tabela 24 traz os dados das atribuições tentativas.

Tabela 24. Parâmetros energéticos e atribuições tentativas para as bandas de absorção deconvoluídas a partir do espectro eletrônico (região do visível) registrado para **B**

Comprimento de onda (nm)	Energia da absorção (cm^{-1})	ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Atribuição tentativa
605	16528	*	${}^4E_g({}^4T_{1g}(\text{F})) \leftarrow {}^4A_{2g}(\text{F})$
527	18975	4,85(\pm 0,67)	${}^4B_{2g}({}^4T_{2g}(\text{F})) \leftarrow {}^4A_{2g}(\text{F})$
509	19646	5,45(\pm 0,13)	${}^4E_g({}^4T_{2g}(\text{F})) \leftarrow {}^4A_{2g}(\text{F})$
478	20920	4,41(\pm 0,13)	${}^4B_{1g}({}^4A_{2g}(\text{F})) \leftarrow {}^4A_{2g}(\text{F})$
461	21692	3,75(\pm 0,14)	${}^4E_g({}^4T_{1g}(\text{P})) \leftarrow {}^4A_{2g}(\text{F})$

* O cálculo não foi possível pois esta banda só é visualizada na concentração de 0,032 mol L⁻¹.

O diagrama qualitativo na Figura 53 mostra a possibilidade de ocorrência de uma sexta banda de absorção envolvendo uma transição eletrônica para o nível de mais alta energia, o ${}^4A_{2g}$, que surge do desdobramento do ${}^4T_{1g}(\text{P})$. A deconvolução do espectro de **B** mostra apenas cinco bandas na região do visível, o que pode ser devido ao deslocamento da transição de maior energia para a região do ultravioleta. Além disso, é sabido que alguns estados eletrônicos podem se misturar devido à diminuição da simetria do campo ligante, levando a desdobramentos adicionais dos níveis de energia, assim como a diminuição da diferença de energia entre alguns termos. Sendo assim, duas ou mais transições eletrônicas podem se sobrepor em energia, levando ao alargamento das bandas no espectro eletrônico. Esta também pode ser uma explicação para a presença de apenas cinco bandas de absorção no espectro deconvoluído de **B**¹⁸⁰.

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta registrados para os produtos **B** e **C** apresentaram perfis semelhantes e podem ser observados nas Figuras 59 e 60, respectivamente.

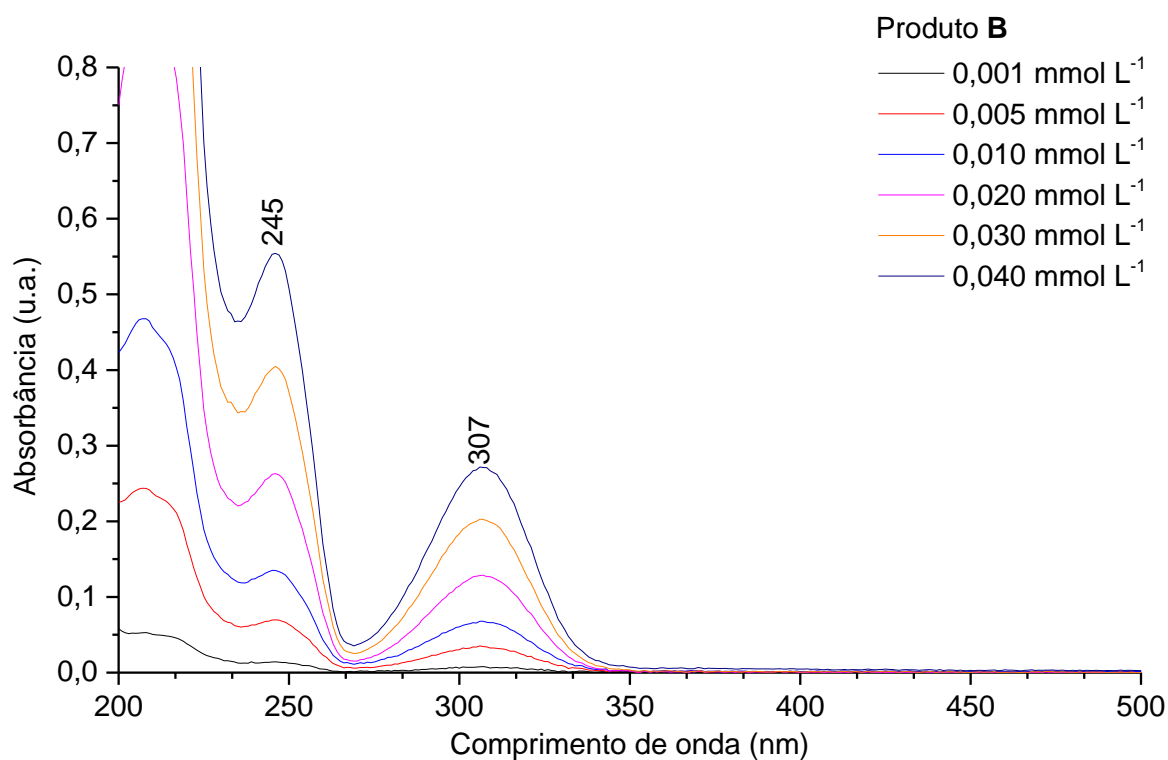


Figura 59. Espectros eletrônicos (região do ultravioleta) registrados para **B** em solução aquosa, nas seguintes concentrações: 0,001 mmol L⁻¹, 0,005 mmol L⁻¹, 0,010 mmol L⁻¹, 0,020 mmol L⁻¹ e 0,030 mmol L⁻¹ e 0,040 mmol L⁻¹.

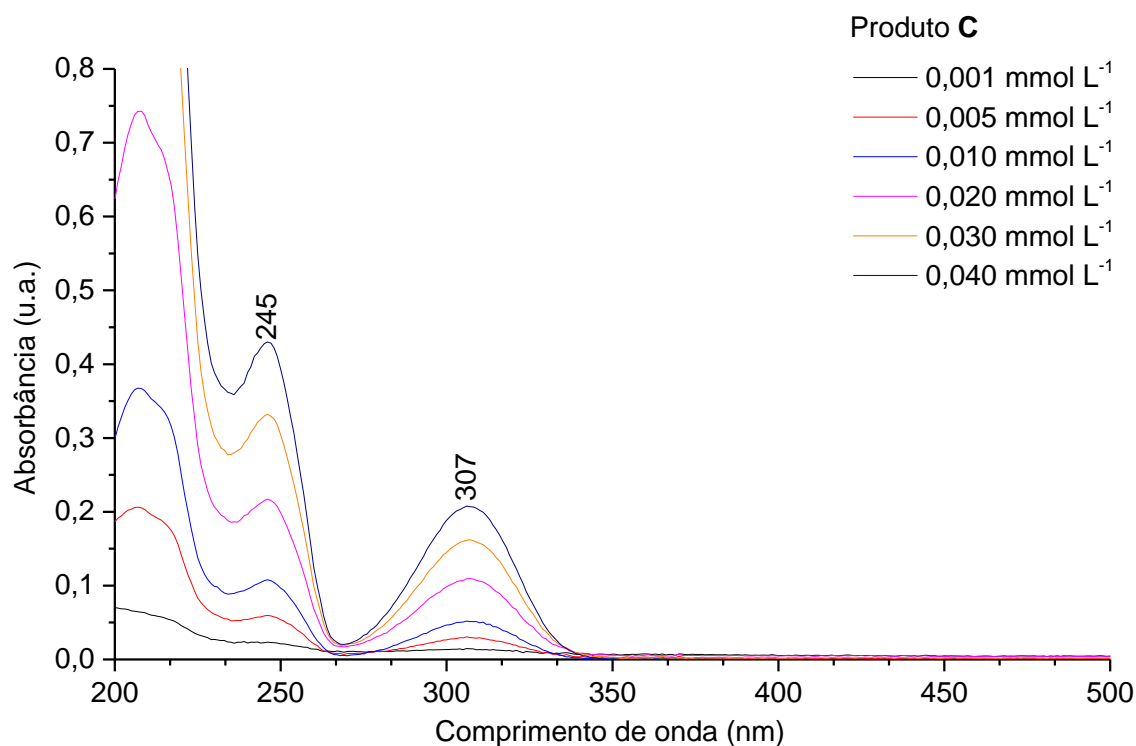


Figura 60. Espectros eletrônicos (região do ultravioleta) registrados para **C** em solução aquosa, nas seguintes concentrações: 0,001 mmol L⁻¹, 0,005 mmol L⁻¹, 0,010 mmol L⁻¹, 0,020 mmol L⁻¹ e 0,030 mmol L⁻¹ e 0,040 mmol L⁻¹.

As bandas de absorção estão localizadas na região de 245 nm (40816 cm^{-1}) e 307 nm (32573 cm^{-1}). Os valores de absorvidade molar, ϵ , para o produto **B** são $13644(\pm 111)\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (245 nm) e $6735(\pm 53)\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (307 nm). Já para **C**, ϵ tem os valores de $10880(\pm 128)\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (245 nm) e $5295(\pm 99)\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (307 nm). Estas bandas são características de transições de transferência de carga do ligante para o metal, LMCT (*ligand to metal charge transfer*)¹⁸⁰.

5.2.2.5 Análise termogravimétrica, TGA

O comportamento térmico dos produtos **B** e **C** foi estudado a partir das curvas de TG e DTG. Os termogramas e as características de cada etapa do processo de decomposição são apresentados nas Figuras 61 e 62 e na Tabela 25, respectivamente.

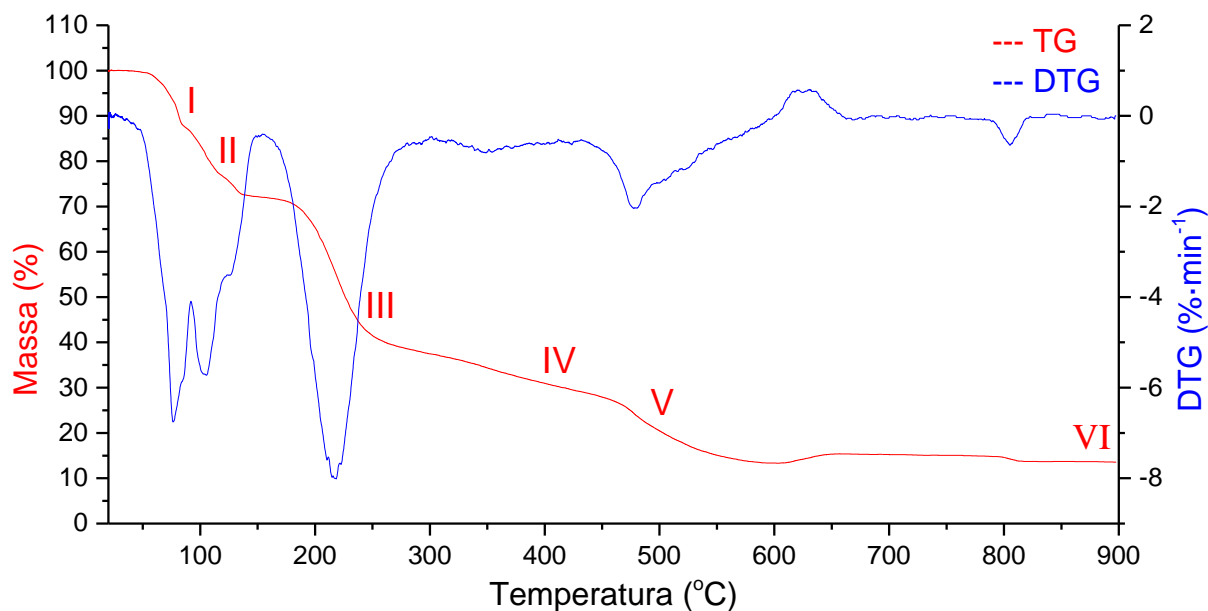


Figura 61. Curvas de TG e DTG para produto **B** (velocidade de aquecimento 10 °C min^{-1}).

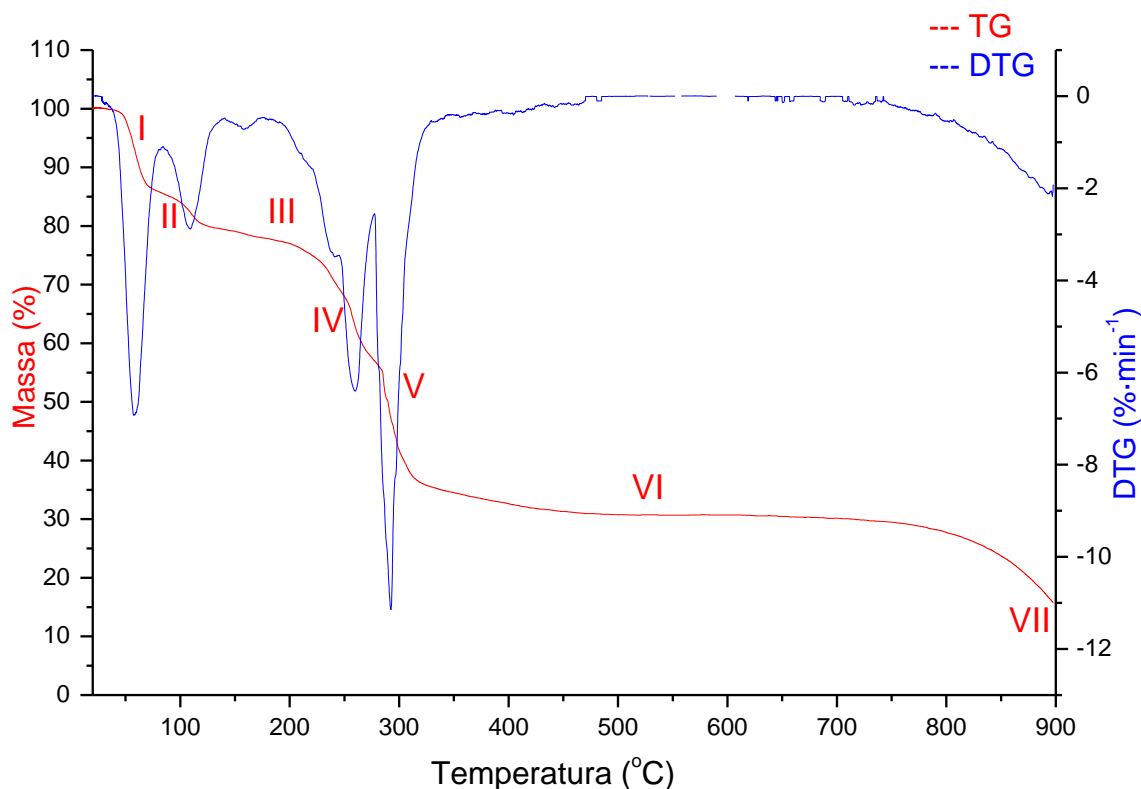


Figura 62. Curvas de TG e DTG para produto C (velocidade de aquecimento 10 °C min⁻¹).

Tabela 25. Dados térmicos, percentuais de perda de massa e tentativa de atribuição das espécies de saída para cada estágio da decomposição térmica dos produtos B e C

Estágio	Faixa de temperatura (°C)		Perda de massa (%) ^(a)		Espécie de saída	
	Produto B	Produto C	Produto B	Produto C	Produto B	Produto C
I	52,2-81,4	41,4-78,0	11,0 (10,6)	14,0 (14,3)	3 H ₂ O	4 H ₂ O
II	81,4-144,9	78,0-134,8	16,6 (17,5)	6,7 (7,1)	5 H ₂ O	2 H ₂ O
III	144,9-274,8	134,8-221,7	33,3 (30,1)	4,8 (7,1)	1 <i>dhb</i>	2 H ₂ O
IV	274,8-442,2	221,7-253,9	10,3 (15,0)	7,5 (7,6)	0,5 <i>dhb</i>	0,25 <i>dhb</i>
V	442,2-616,5	253,9-326,3	15,1 (15,0)	31,2 (30,3)	0,5 <i>dhb</i>	1 <i>dhb</i>
VI	616,5-811,0	326,3-721,9	9,9 (11,6) ^(b)	6,4 (7,6)	-	0,25 <i>dhb</i>
VII	-	721,9-897,7	-	13,8 (15,2)	-	0,5 <i>dhb</i>
Total^(c)	-	-	86,3 (88,3)	84,4 (87,4)	-	-

^(a) O valor dentro dos parênteses refere-se ao valor teórico calculado;

^(b) Estágio da formação do Co₃O₄; o valor refere-se ao teor de cobalto;

^(c) Total referente a saída dos ligantes e contraíons, não se considerou a formação dos óxidos correspondentes.

Embora os complexos **B** e **C** sejam análogos, seus perfis de decomposição térmica são diferentes. A interpretação clara da degradação de ambos os produtos é difícil de ser feita, pois não há a formação de platôs muito bem definidos. Para o produto **B** (Figura 61), os estágios II e III são claramente sobrepostos e indicam a saída de todas as moléculas de água presentes em **B**. As três moléculas de água de saída no estágio I são, possivelmente, as duas moléculas de água de cristalização e o ligante *aqua* que tem menor participação nas ligações de hidrogênio, H(5A)-O(5)-H(5B). A degradação dos contraíons orgânicos ocorre nos estágios de III a V, com a degradação completa de uma molécula de *dhb* em, aproximadamente, 145-245 °C no estágio III, e a degradação parcial da outra molécula de *dhb* nos estágios IV e V em, aproximadamente, 275-617 °C. O estágio VI é atribuído à formação de Co₃O₄ como produto final da decomposição térmica de **B**. Os valores experimentais calculados, tanto para o teor de cobalto (em relação ao Co₃O₄) quanto para a perda de massa total, variam em aproximadamente 2 %, portanto podem ser considerados de acordo com os valores calculados.

Para o produto **C** (Figura 62), os estágios encontram-se mais sobrepostos quando comparados aos estágios para **B**, o que dificulta sua interpretação. O produto **C** é estável termicamente até 41,4 °C, aproximadamente 10 °C a menos do que **B**. Os primeiros três estágios são atribuídos à saída das moléculas de água presentes na estrutura, sendo que as quatro primeiras moléculas podem se tratar daquelas que parecem interagir mais fracamente com o complexo como um todo: as duas moléculas de água de cristalização, H(8A)-O(8)-H(8B) e H(8A)ⁱ-O(8)ⁱ-H(8B)ⁱ, e as duas moléculas de água que apresentam ligações de hidrogênio mais fracas, H(7A)-O(7)-H(7B) e H(7A)ⁱ-O(7)ⁱ-H(7B)ⁱ. Aplicando a mesma relação de força de ligação de hidrogênio com a ordem de saída das moléculas de água, pôde-se inferir que as duas moléculas de água que saem no estágio II referem-se à H(6A)-O(6)-H(6B) e H(6A)ⁱ-O(6)ⁱ-H(6B)ⁱ, com valores de ângulo DHA igual a 173(2) ° e 148(3) °; para o estágio III referem-se à H(5A)-O(5)-H(5B) e H(5A)ⁱ-O(5)ⁱ-H(5B)ⁱ, com valores de ângulo DHA igual a 172(2) ° e 174(2) °; ou seja, esta molécula de água coordenada realiza ligação de hidrogênio mais forte do que as moléculas de água coordenadas H(6A)-O(6)-H(6B) e H(6A)ⁱ-O(6)ⁱ-H(6B)ⁱ.

Em relação à decomposição de *dhb* a mesma discussão feita para o produto **B** é cabível. Porém, em **C** as decomposições ocorrem de forma ainda mais fragmentada. Os estágios VI e VII são atribuídos à continuação da decomposição de

outros fragmentos de *dhb* e ao início da formação do Mn_2O_3 , como produto final da decomposição térmica de **C**. O valor experimental calculado para o teor de manganês, em relação ao Mn_2O_3 , de 11,2 %, está de acordo com o valor teórico calculado de 10,9 %, porém é possível observar no estágio VII que caso o experimento fosse realizado até uma temperatura maior que 900 °, o valor tenderia a diminuir.

De modo geral, os estágios referentes às saídas das moléculas de água de cristalização e das moléculas de água coordenadas para o produto **B** ocorreram com uma menor demanda energética em relação à demanda energética para o produto **C**. Isto pode ser um indício adicional de que em **C** há sim uma menor cooperatividade das interações não covalentes frente à estabilização da estrutura estendida tridimensionalmente por tais interações, levando **C** a ser menos estável termicamente do que **B**.

5.2.3 Estudo Comparativo da Reatividade de Pré-Ligantes Aromáticos do Tipo Hidroxicarboxílicos Frente aos Íons Cobalto(II) e Manganês(II)

Ainda que a literatura traga alguns exemplos de compostos de coordenação onde o ligante *dhb* está na esfera de coordenação do íon metálico^{160-166; 192}, nos sistemas discutidos neste trabalho isso não aconteceu. Os cátions complexos $[M(H_2O)_6]^+$ (M = cobalto(II), **B** ou manganês(II), **C**) podem ter sido formados devido a um efeito conjunto da competição entre as bases de Lewis H_2O e *dhb* no meio de reação e da estabilização termodinâmica de *dhb* promovida pela formação dos anéis de 6 membros a partir das interações não covalentes do tipo LHAC intramoleculares (Figura 45).

Independentemente deste fator, os compostos de coordenação inéditos formados, de fórmula genérica $[M(H_2O)_6](dhb)_2 \cdot 2H_2O$, mostraram uma estrutura tridimensional mantida pelas interações não covalentes do tipo ligação de hidrogênio intra- e intermolecular, LHAC intramolecular e empilhamento π do tipo face a face com deslocamento, o que veio de encontro com os objetivos propostos neste trabalho. Sendo assim, foi possível estudar detalhadamente as estruturas do estado sólido e fazer as correlações com os dados espectroscópicos, magnéticos e

termogravimétricos sem prejuízo à não incorporação deste ligante à esfera de coordenação dos íons metálicos.

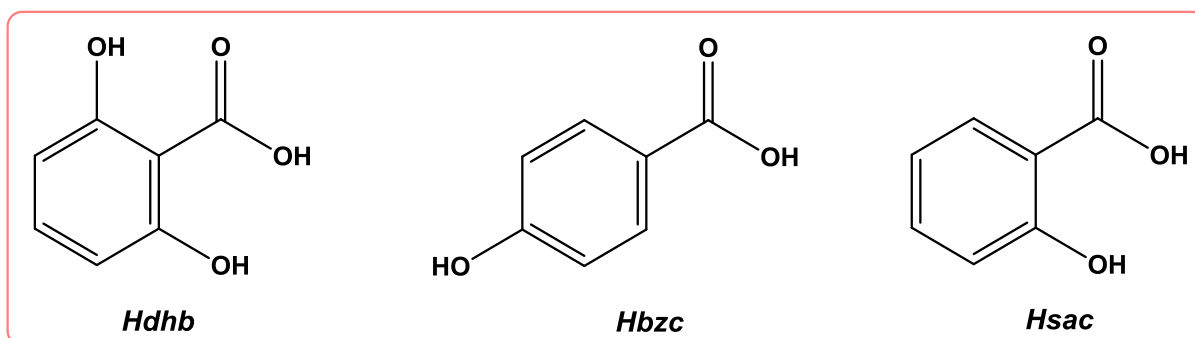
Diante destes resultados, e ainda com o objetivo de verificar a reatividade de *Hdhb* em reações com o cobalto(II) ou o manganês(II), a rota sintética descrita na Seção 4.3.2 foi modificada e uma série de reações foram conduzidas para cada um dos íons variando-se o pH da solução na faixa entre 3 a 11. Somente **B** e **C** foram isolados destas reações, mas seus rendimentos diminuíram gradativamente com o aumento do pH em relação à rota descrita neste trabalho. O menor rendimento nas reações com controle de pH para **B** e **C** foi de 80 e 77 %, respectivamente. Reações também foram conduzidas em pH 13, mas nenhum produto foi isolado. Estas constatações reforçam os resultados já discutidos e apontam no mesmo sentido de que, quando em meio aquoso, o íon *dhb* encontra-se bastante estabilizado e não é capaz de substituir as águas coordenadas dos aquacomplexos de cobalto(II) e manganês(II).

Com o intuito de restringir a quantidade de água no sistema, para verificar se nestas condições o íon *dhb* se ligaria aos centros metálicos, foram conduzidas reações em solventes orgânicos e empregando trietanolamina como agente desprotonante. Uma das dificuldades observadas foi a baixa solubilidade do pré-ligante *Hdhb* nestes solventes, mesmo a quente. Após o término das reações, uma quantidade significativa de *Hdhb* era rapidamente recristalizada a partir das soluções-mãe conforme a temperatura do sistema diminuía. Outro obstáculo nestas sínteses se relaciona ao fato que as reações foram conduzidas ao ar e mesmo com o armazenamento das soluções-mãe em frascos fechados com agente secante durante o processo de evaporação lenta, a água inerente ao sistema e proveniente da atmosfera levou ao isolamento de **B** e **C**.

Apenas um sistema empregando dimetilsulfóxido (*dms**o*) como solvente e cobalto(II) levou a resultados diferentes. Como este solvente apresenta alto ponto de ebulição, esperava-se que no processo de evaporação lenta, as moléculas de água fossem liberadas antes das moléculas de dimetilsulfóxido e, assim, ele estaria em excesso na solução-mãe frente à água, o que poderia favorecer a coordenação de *dhb* ao cobalto(II). Após 60 dias de evaporação lenta da solução-mãe, cristais azuis marinho foram isolados e a análise da célula unitária por DRX de monocristal revelou a formação do complexo $\{[\text{Co}(\text{dms}\text{o})_6][\text{CoCl}_4]\}^{193}$. O resultado mostra que a escolha do solvente foi acertada no sentido de prevenir a incorporação de moléculas de água

na esfera de coordenação do cobalto(II). No entanto, a competição pela coordenação ao cobalto(II) agora foi entre as bases de Lewis *dms* e *dhb*. A pequena disponibilidade do ligante de interesse no meio de reação, devido à sua baixa solubilidade, somada à sua estabilização intrínseca novamente não favoreceu o resultado almejado.

Para que se pudesse reforçar a hipótese de que *dhb* é pouco reativo devido às interações não covalentes do tipo LHAC intramoleculares, fez-se um estudo comparativo da reatividade dos pré-ligantes ácido 4-hidróxibenzoico (*Hbzc*) e o ácido salicílico (*Hsac*), que são análogos ao *Hdhb* (Esquema 10), frente ao cobalto(II) e ao manganês(II).



Esquema 10. Representação estrutural dos pré-ligantes ácido 2,6-dihidróxibenzoico (*Hdhb*), ácido 4-hidróxibenzoico (*Hbzc*) e o ácido salicílico (*Hsac*).

A primeira metodologia sintética testada nas reações envolvendo *Hbzc* ou *Hsac* e os íons de interesse foi a mesma que rendeu **B** e **C** (4.3.2). Porém, para estes pré-ligantes, a rota não se mostrou adequada, pois do resfriamento lento das soluções-mãe houve a recristalização de *Hbzc* ou *Hsac* (aproximadamente 90 % de recuperação em massa). A dificuldade observada deve estar relacionada à acidez destas espécies. Os valores de pKa para *Hdhb*, *Hsac* e *Hbzc* aumentam nesta ordem (1,30, 2,97 e 4,58, respectivamente), mostrando que a menor acidez de *Hsac* e *Hbzc* dificultou a desprotonação e favoreceu suas recristalizações.

Após filtradas, as soluções-mãe foram mantidas em repouso e renderam cristais lilases e incolores das reações contendo cobalto(II) e manganês(II), respectivamente. A análise por DRX de monocristal (determinação da célula unitária) revelou que estes produtos se tratavam dos sais $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Os

parâmetros reticulares observados para as análises de diferentes cristalitos mostrou que uma mistura havia sido formada em cada um dos casos, com a diferença versando no número de moléculas de água de hidratação, com n variando de 1 a 6. A Tabela 26 mostra um resumo das sínteses realizadas.

Tabela 26. Resumo das sínteses envolvendo o estudo de reatividade dos pré-ligantes *Hdhb*, *Hbzc* ou *Hsac* frente aos íons cobalto(II) ou manganês(II)

Íon metálico	Pré-ligante	Temperatura da reação ^(a)	Espécies isoladas do meio reacional
cobalto(II)	<i>Hdhb</i>	TA 100 °C	[Co(H ₂ O) ₆](<i>dhb</i>) ₂ ·2H ₂ O (B) ^(b)
	<i>Hbzc</i>	TA 100 °C	Recristalização dos materiais de partida
	<i>Hsac</i>	TA 100 °C	Recristalização dos materiais de partida e [Co(<i>sac</i>) ₂ (H ₂ O) ₄]
manganês(II)	<i>Hdhb</i>	TA 100 °C	[Mn(H ₂ O) ₆](<i>dhb</i>) ₂ ·2H ₂ O (C) ^(b)
	<i>Hbzc</i>	TA 100 °C	Recristalização dos materiais de partida
	<i>Hsac</i>	TA 100 °C	Recristalização dos materiais de partida e [Mn ₂ (<i>sac</i>) ₄ (H ₂ O) ₄]

^(a) TA: Temperatura Ambiente.

^(b) Produtos **B** e **C** obtidos com o mesmo rendimento nas reações conduzidas nas duas temperaturas.

Em nova tentativa, foi feita uma adaptação na metodologia de síntese, onde a temperatura foi aumentada para 100 °C. Para que as comparações pudessem ser feitas com mais propriedade, repetiu-se nestas mesmas condições as reações entre *Hdhb* e cobalto(II) ou manganês(II). Destas também se isolou **B** e **C** (após 14 dias de repouso da solução-mãe) assim como na reação à temperatura ambiente e sem melhoras nos rendimentos das reações. Para as reações empregando *Hbzc*, os resultados foram semelhantes ao obtidos à temperatura ambiente. Aparentemente, a temperatura mais alta da reação não favoreceu a desprotonação de *Hbzc*.

Somente as reações a 100 °C empregando *H*sac levaram a resultados diferentes quando comparados com as reações conduzidas à temperatura ambiente (Tabela 26). Nestas também ocorreu recristalização expressiva do pré-ligante *H*sac durante o resfriamento lento da solução (aproximadamente, 78 % em massa para a reação com cobalto(II) e 98 % em massa para a reação com manganês(II)). Porém, além disso observou-se a formação de cristais rosas (reação com cobalto(II)) e amarelos-claros (reação com manganês(II)) das soluções de reação. A coloração destes cristais indicava que novas espécies tinham sido obtidas, visto que se diferenciava das colorações dos materiais de partida de cobalto(II) e de manganês(II) empregados nas sínteses, lilás e incolor, respectivamente.

Os cristais rosas obtidos da reação entre cobalto(II) e *H*sac foram analisados por DRX de monocristal, que revelou a formação do complexo mononuclear $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Figura 63), obtido em 15 % de rendimento com base no cobalto para a sua formulação, o qual já foi relatado por Gupta, M. e Mahanta, B.¹⁹⁴ (código CSD: SALAQC10).

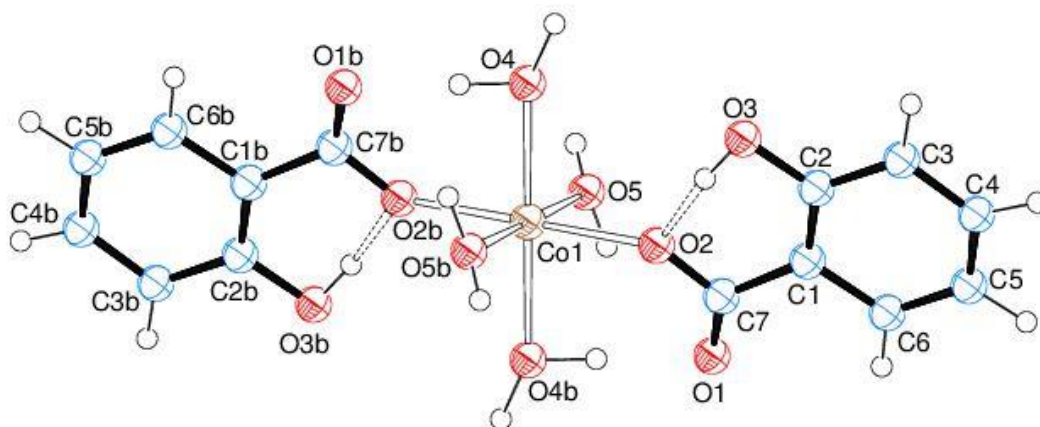


Figura 63. Representação ORTEP com o esquema de numeração dos átomos da estrutura molecular de $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ¹⁹⁴ indicando as ligações de hidrogênio intramoleculares assistidas por carga (LHAC) (linhas pretas pontilhadas). Os elipsoides térmicos são descritos como isotrópicos. Figura gerada a partir do arquivo CIF de código CSD: SALAQC10.

Neste complexo, o centro de cobalto(II) está em ambiente de coordenação octaédrico pouco distorcido. O plano equatorial é ocupado por quatro ligações a moléculas de água. Quatro das seis posições de coordenação são ocupadas por moléculas de água e as duas posições restantes ocupadas por dois ligantes *sac*

monocoordenados através do grupo carboxilato. Uma das interações não covalentes intramoleculares observadas neste complexo é a LHAC envolvendo a estrutura coordenada de *sac*. A coordenação ao centro de cobalto(II) é feita pelo átomo de oxigênio do grupo carboxilato que participa da formação do anel de 6 membros formado por intermédio da LHAC (Figura 63).

A análise por DRX de monocristal dos cristais amarelos-claros obtidos da reação com manganês(II) mostrou que ocorreu a formação de um complexo dimérico de fórmula $[\text{Mn}_2(\text{sac})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Figura 64) já relatado por Deveraux *et al.*¹⁹⁵ (código CSD: FUWCIJ04). Apenas dois cristalitos deste complexo foram isolados do meio reacional, o que não tornou possível o cálculo do seu rendimento de síntese.

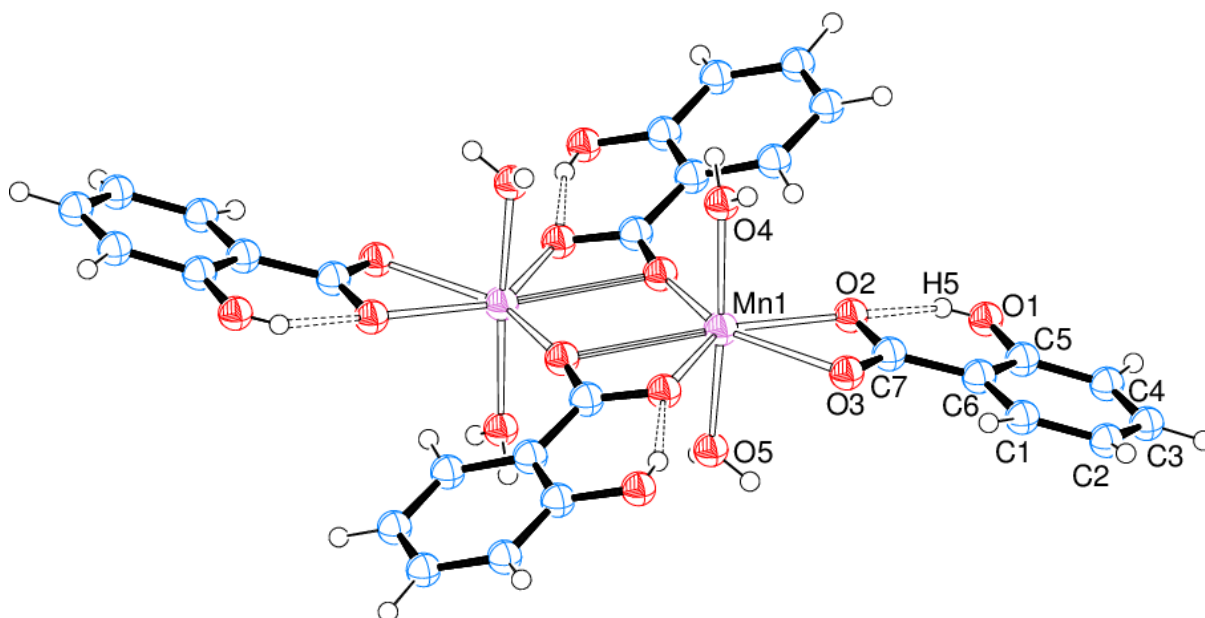


Figura 64. Representação ORTEP com o esquema de numeração dos átomos da estrutura molecular de $[\text{Mn}_2(\text{sac})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ ¹⁹⁵ indicando as ligações de hidrogênio intramoleculares assistidas por carga (LHAC) (linhas pretas pontilhadas). Os elipsoides térmicos são descritos como isotrópicos. Figura gerada a partir do arquivo CIF de código CSD: FUWCIJ04.

Neste complexo dimérico, cada centro de manganês(II) está em um ambiente de coordenação prismático trigonal bem distorcido. Para cada íon manganês(II) duas das sete posições de coordenação são ocupadas por moléculas de água e há um ligante *sac* em modo de coordenação bidentado. Os centros de manganês(II) encontram-se ligados em ponte um ao outro através de dois ligantes *sac*. A coordenação na ponte é bastante interessante, pois um dos átomos de oxigênio do

grupo carboxilato em *sac* se liga aos dois centros de manganês(II). Adicionalmente, o outro átomo de oxigênio se coordena a somente um dos íons manganês(II). O autor atribui como sendo uma pseudo-ligação aquela que envolve os átomos Mn1-O6 (2,574 Å). Todos os ligantes *sac* na estrutura fazem LHAC intramoleculares e os dois átomos de oxigênio do carboxilato participam da coordenação com o metal.

Os estudos mostraram que o pré-ligante *Hsac* é mais reativo frente ao cobalto(II) e ao manganês(II) do que o *Hdhb*. A comparação conjunta com o ligante *Hbzc* foi prejudicada devido à sua força ácida, que dificultou sua desprotonação no meio reacional. Tanto *sac* quanto *dhb* mostram interação não covalente do tipo LHAC intramolecular, mas não em mesmo número. Este pode ser o fator determinante para a maior reatividade de *sac* frente aos íons metálicos testados.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho descrito nesta dissertação esteve focado em dois sistemas bastante distintos. No primeiro deles, a reatividade de uma combinação de pré-ligantes *N*- e *O*-doadores foi explorada frente ao íon cobre(II). O segundo sistema envolveu os estudos de reatividade de pré-ligantes ácidos orgânicos aromáticos frente ao cobalto(II) ou ao manganês(II). Todos os pré-ligantes foram escolhidos de modo a favorecer a formação de estruturas que fossem mantidas através de interações não covalentes.

O produto principal obtido no sistema que envolve a combinação de pré-ligantes nitrogenado (2,2'-bipiridina, *bipi*) e oxigenados (ácido oxálico, *H₂ox* e ácido benzoico, *Hbzt*) frente ao cobre(II) foi o complexo dimérico $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, produto **A**. Conforme foi planejado, o complexo é heteroléptico e mostrou sua manutenção estrutural organizada através de interações não covalentes do tipo ligação de hidrogênio intra- e intermoleculares, interações do tipo LHAC e de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento. Esta gama de interações em **A** enriqueceu os estudos de sua estrutura, de onde foi possível observar que a atuação conjunta entre elas mantém as unidades diméricas organizadas em um arranjo bidimensional no espaço.

As análises espectroscópicas no estado sólido e propriedades termogravimétricas para **A** corroboram os dados estruturais. Já as análises espectroscópicas em solução mostram que a estrutura dimérica não é mantida nos solventes testados, o que dificultou a sua caracterização em solução. Os resultados indicam que nestas condições pelo menos duas novas espécies são formadas e a racionalização sobre suas naturezas químicas foi dificultada pela diversidade de ligantes no meio, o que leva a diversas possibilidades estruturais.

Medidas de susceptibilidade magnética com variação de temperatura em **A** confirmaram os dados obtidos à temperatura ambiente e também os resultados da análise por RPE, mostrando que esta espécie exibe comportamento ferromagnético com *J* igual a $+3,26 \text{ cm}^{-1}$. O ferromagnetismo de **A** é mediado pela ponte oxalato que une os centros de cobre(II) no complexo.

No outro sistema estudado, as reações foram conduzidas entre dois pré-ligantes ácidos orgânicos aromáticos e um sal de cobalto(II) ou manganês(II). O

objetivo norteador deste sistema também foi o uso de pré-ligantes cuja natureza favorecesse a formação de estruturas que fossem mantidas através de interações não covalentes. As explorações iniciais envolveram uma mistura dos pré-ligantes ácido 2,6-dihidróxibenzoico, *Hdhb*, e ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, *H₂ndc*, em reação com manganês(II). Os resultados mostraram que somente o ligante *ndc* entrou na esfera de coordenação do íon metálico, formando o polímero de coordenação $[Mn(ndc)(H_2O)]_n$ já relatado. Dados da literatura não apontavam para uma tendência de estabilidade aparente de *dhb* frente a metais específicos, o que nos fez questionar sobre como seria seu comportamento frente a alguns íons pelos quais temos interesse. Diante disso, optou-se por testar a reatividade do pré-ligante *Hdhb* frente ao cobalto(II) e ao manganês(II).

A metodologia de reação precípua discutida neste sistema emprega o pré-ligante ácido 2,6-dihidróxibenzoico, *Hdhb*, que levou à formação dos produtos **B** e **C**. Eles possuem fórmula genérica $[M(H_2O)_6](dhb)_2 \cdot 2H_2O$, onde M = cobalto(II) para **B** ou manganês(II) para **C**. Ambos são obtidos com alto grau de pureza e com rendimentos de 97 e 99 % para **B** e **C** (em relação às suas formulações), respectivamente.

Os produtos **B** e **C** são ricos no que concerne a diversidade de interações não covalentes observadas no estado sólido. A análise das estruturas mostra a presença de interações por ligação de hidrogênio intra- e intermolecular, interações do tipo LHAC e de empilhamento π do tipo face a face com deslocamento. A atuação conjunta destas forças mantém os cátions, ânions e moléculas de água de cristalização organizados tridimensionalmente em **B** e em **C**. Aparentemente, **B** e **C** possuem pequenas diferenças estruturais, relacionadas às interações por ligação de hidrogênio que envolvem moléculas de água de cristalização. O produto **C** parece ter um número menor destas interações não covalentes, o que poderia criar uma pequena diminuição na estabilidade termodinâmica de **C** em relação à **B**. As análises por espectroscopia de espalhamento Raman e análise termogravimétrica corroboram essas suposições. Todas as análises espectroscópicas para **B** e **C** concordam com os resultados das determinações estruturais. A análise por RPE e as medidas de susceptibilidade magnética à temperatura ambiente para **B** parecem indicar uma pequena interação antiferromagnética entre os íons cobalto(II) mediada pelas interações não covalentes entre as unidades catiônicas $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, o que encontra suporte na literatura. Estes dados precisam ser confirmados por estudos envolvendo variações de temperatura.

Apesar de desprotonado no meio reacional, o ligante *dhb* não entrou na esfera de coordenação do cobalto(II) ou do manganês(II), o que levou à formação dos cátions do tipo $[M(H_2O)_6]^{2+}$ em **B** e **C**. A suposição inicial era de que a espécie hexaaqua se formou devido a um efeito conjunto da competição entre as bases de Lewis H_2O e *dhb* no meio de reação e da estabilização termodinâmica de *dhb* promovida pela formação dos anéis de 6 membros a partir das interações não covalentes do tipo LHAC intramoleculares.

Para comprovar esta hipótese, conduziu-se um estudo comparativo da reatividade de pré-ligantes aromáticos do tipo hidroxicarboxílicos frente aos íons cobalto(II) e manganês(II). Os primeiros testes envolveram o mesmo pré-ligante, *Hdhb*, em duas condições diferentes: (i) com variação de pH na faixa de 3 a 11 e (ii) com restrição de água no sistema pela condução das sínteses em solventes orgânicos. Os resultados mostraram que se há a presença de água no meio reacional, essa irá se coordenar aos íons metálicos à revelia da presença de *dhb*, corroborando a hipótese de que *dhb* encontra-se bastante estabilizado neste meio pela presença das interações por LHAC.

Outros testes foram realizados conduzindo reações com pré-ligantes similares ao *Hdhb*, sendo estes, o ácido 4-hidróxibenzoico (*Hbzc*) e o ácido salicílico (*Hsac*), para que se pudesse observar se realmente seriam as interações por LHAC que interferem diretamente nos resultados de síntese observados. Os resultados mostraram que *Hsac* é mais reativo frente aos íons testados do que o *Hdhb*. Das reações envolvendo este ligante e cobalto(II) ou manganês(II) foram obtidos $[Co(sac)_2(H_2O)_4]$ e $[Mn_2(sac)_4(H_2O)_4]$, respectivamente.

Nos dois grandes sistemas discutidos nesta dissertação atingiu-se os objetivos de trabalho propostos. Conseguiu-se obter três espécies inéditas, **A**, **B** e **C**, as quais possuíam os requisitos estruturais necessários para os estudos do estado sólido. Este estudo envolveu a análise de como as interações não covalentes influenciam a organização entre as unidades diméricas (**A**) ou entre cátions, ânions e moléculas de solvente de cristalização (**B** e **C**). Ainda foi possível fazer algumas comparações preliminares da influência da estrutura mantida por interações não covalentes sobre a estabilidade termodinâmica de **B** em comparação com **C**. A possibilidade de poder trabalhar diretamente com a resolução das estruturas por DRX de monocristal, assim como fazer a análise detalhada das características estruturais destas, foi muito importante para o desenvolvimento do trabalho e para o

enriquecimento profissional e acadêmico da estudante. A correlação entre os resultados estruturais, termogravimétricos, espectroscópicos e magnéticos também foi importante neste sentido, visto que este é um dos requisitos esperados à formação do químico inorgânico sintético.

Um dos objetivos pretendidos quanto à pesquisa que envolve as interações não covalentes está centrado no estudo de como a segunda esfera de coordenação, regulada por estas interações não covalentes, pode influenciar muitos aspectos da química de coordenação como, por exemplo, a geometria de coordenação, a reatividade e seletividade em processos catalíticos mediados por íons metálicos, processos de separação e extração, reconhecimento molecular, dentre outros. A Natureza usa destes caminhos nos processos catalíticos envolvendo enzimas, por exemplo, onde estrutura e função são propriedades consonantes¹⁹⁶.

Dentro da química do estado sólido, é sabido que a ação cooperativa entre diferentes tipos de interações não covalentes pode levar a propriedades diferenciadas daquelas de moléculas isoladas. Um exemplo é a fluorescência induzida pela agregação de moléculas que ocorre com um complexo mononuclear de zinco(II) contendo o ácido 3-aminopiridina-2-carboxílico como ligante¹⁹⁷. A emissão é atribuída às restrições nas rotações e vibrações da molécula impostas pelas interações não covalentes.

Neste sentido, este trabalho abre um vasto campo de pesquisa dentro do nosso grupo de pesquisa. As metodologias estabelecidas podem ser exploradas pela troca de pré-ligantes e/ou íons metálicos visando à obtenção de espécies com características específicas à uma determinada aplicação.

Em relação aos complexos sintetizados neste trabalho, o produto **A**, que é ferromagnético, não mostra uma dependência desta propriedade com a organização espacial das unidades diméricas, uma vez que os cálculos mostram que a interação de troca é mediada somente pela ponte oxalato. Este produto também pode encontrar aplicações interessantes em processos catalíticos, visto que existem diferentes sistemas biológicos contendo cobre(II).

Em relação às espécies mononucleares, o produto **B** pode ter suas propriedades magnéticas investigadas mais acuradamente, já que os resultados preliminares sugerem que esteja ocorrendo uma interação de troca promovida pelas ligações não covalentes. Uma vez que **C** contém manganês(II), ele também pode ser interessante para a aplicação em processos catalíticos. Em vista dos ótimos

rendimentos de síntese de **B** e **C**, estas espécies podem vir a ser testadas em reações envolvendo outros ânions volumosos, como o tetrafenilborato, por exemplo. A troca de *dhb* por este ânion mais volumoso certamente irá gerar um novo padrão de organização estrutural, que além de poder ser comparado ao já obtido, pode trazer propriedades interessantes aos produtos formados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BAUER, Jonathan *et al.* Direct Synthesis of Symmetrical Azines from Alcohols and Hydrazine Catalyzed by a Ruthenium Pincer Complex: Effect of Hydrogen Bonding. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 12, p. 8415-8419, Dec. 2016.
- 2 CARSÍ, M. *et al.* Effect of the Dipole–Dipole Interactions in the Molecular Dynamics of Poly(vinylpyrrolidone)-Based Copolymers. **Macromolecules**, v. 47, n. 15, p. 5334-5346, 2014.
- 3 SIPPEL, Katherine; QUIOCHO, Florante. A. Ion–dipole interactions and their functions in proteins. **Protein Science**, v. 24, n. 7, p. 1040-1046, 2015.
- 4 IVANOV, Daniil *et al.* Efficient π -stacking with benzene provides 2D assembly of trans-[PtCl₂(-CF₃C₆H₄CN)₂]. **Journal of Molecular Structure**, v. 1104, p. 19-23, Jan. 2016.
- 5 MAHMUDOV, Kamran *et al.* Non-covalent interactions in the synthesis of coordination compounds: Recent advances. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 345, p. 54-72, Aug. 2017.
- 6 SONG, Le Xin *et al.* Molecule-Ion Interaction and Its Effect on Coordination Interaction. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 6, p. 2215-2223, Mar. 2011.
- 7 ROESKY, Herbert; ANDRUH, Marius. The interplay of coordinative, hydrogen bonding and π – π stacking interactions in sustaining supramolecular solid-state architectures.: A study case of bis(4-pyridyl)- and bis(4-pyridyl-N-oxide) tectons. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 236, n. 1–2, p. 91-119, Jan. 2003.
- 8 REEDIJK, Jan. Coordination chemistry beyond Werner: interplay between hydrogen bonding and coordination. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 4, p. 1776-1783, Aug. 2013.
- 9 BERTANI, Roberta *et al.* Halogen bonding in metal–organic–supramolecular networks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 5–6, p. 677-695, Mar. 2010.

- 10 CHAHKANDI, Mohammad *et al.* Synthesis and comprehensive structural studies of a novel amide based carboxylic acid derivative: Non-covalent interactions. **Journal of Molecular Structure**, v. 1133, p. 499-509, Apr. 2017.
- 11 ATWOOD, Jerry.; STEED, Jonathan. **Supramolecular chemistry**. United Kingdom: John and Wiley Sons, Ltd, 2009.
- 12 STEED, Jonathan; TURNER, David; WALLACE, Karl. **Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry**. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- 13 VARSHEY, Dushyant *et al.* Supramolecular Interactions. In: (Ed.). **Supramolecular Chemistry**: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- 14 BLAKE, Alexander *et al.* Potassium dibenzo-18-crown-6 triiodide. **Acta crystallographica section C**, v. 52, p. 24-27, 1996.
- 15 HABERMEHL, Johannes *et al.* Making Use of Obstacles: Alternative Synthetic Approaches towards Osmium(II)-Based Photochemical Molecular Devices. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2016, n. 21, p. 3423-3428, Jul. 2016.
- 16 COE, Benjamin *et al.* Rhenium(I) Tricarbonyl Complexes with Peripheral N-Coordination Sites: A Foundation for Heterotrimetallic Nonlinear Optical Chromophores. **Organometallics**, v. 35, n. 17, p. 3014-3024, Sep. 2016.
- 17 BRANSON, Herman; COREY, Robert; PAULING, Linus. The structure of proteins: Two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United State of America**, v. 37, n. 4, p. 205-211, Feb. 1951.
- 18 COREY, Robert; PAULING, Linus. Atomic Coordinates and Structure Factors for Two Helical Configurations of Polypeptide Chains. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 37, n. 5, p. 235-240, May 1951.
- 19 WATSON, James; CRICK, Francis. Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. **Nature**, v. 171, n. 4356, p. 737-738, Apr. 1953.

- 20 SILVA, Marcos. As controvérsias a respeito da participação de Rosalind Franklin na construção do modelo da dupla hélice. **Scientiae Studia**, v. 8, p. 69-92, Jan/Mar. 2010.
- 21 FREY, Perry. Review: Strong hydrogen bonding in molecules and enzymatic complexes. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 39, n. S1, p. S190-S198, Nov. 2001.
- 22 WANG, Lian-Cheng; ZHENG, Qi-Yu. Hydrogen Bonding in Supramolecular Crystal Engineering. In: LI, Zhanting; WU, Li.-Zu. (Ed.). **Hydrogen Bonded Supramolecular Structures**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- 23 HAO, Ming-Hong. Theoretical Calculation of Hydrogen-Bonding Strength for Drug Molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 2, n. 3, p. 863-872, May 2006.
- 24 GŁOWACKI, Eric *et al.* Hydrogen-Bonded Semiconducting Pigments for Air-Stable Field-Effect Transistors. **Advanced Materials**, v. 25, n. 11, p. 1563-1569, Dec. 2013.
- 25 MAHMUDOVIĆ, Kamran; POMBEIRO, Armando. Resonance-Assisted Hydrogen Bonding as a Driving Force in Synthesis and a Synthone in the Design of Materials. **Chemistry – A European Journal**, v. 22, n. 46, p. 16356-16398, Aug. 2016.
- 26 DONG, Huanli *et al.* 25th Anniversary Article: Key Points for High-Mobility Organic Field-Effect Transistors. **Advanced Materials**, v. 25, n. 43, p. 6158-6183, Sep. 2013.
- 27 THAKURIA, Ranjit; SARMA, Bipul; NANGIA, Ashwini. Hydrogen Bonding in Molecular Crystals. In: (Ed.). **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**: Elsevier, 2016.
- 28 MAHADEVI, Subha; SASTRY, Narahari. Cooperativity in Noncovalent Interactions. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 5, p. 2775-2825, Mar. 2016.
- 29 PAULING, Linus. The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 53, n. 4, p. 1367-1400, Apr. 1931.

- 30 BRAMMER, Lee. **Crystal design: structure and function**. England: John Wiley and Sons, Ltd, 2009.
- 31 CONELLY, Neil *et al.* **Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005**. 2005.
- 32 STEINER, Thomas. The hydrogen bond in solid state. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 1, p. 48-76, Jan. 2002.
- 33 GILLI, Gastone *et al.* Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the .beta.-diketone fragment. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 3, p. 1023-1028, Feb. 1989.
- 34 JENNINGS, Brian; FARRELL, Brid; MALONE, John. Attractive Intramolecular Edge-to-Face Aromatic Interactions in Flexible Organic Molecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 11, p. 885-894, Nov. 2001.
- 35 JANIAK, Christoph. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 21, p. 3885-3896, Apr. 2000.
- 36 SHEN, Meng-Jie *et al.* Substrate-induced adjustment of "slipped" π - π stacking: en route to obtain 1D sandwich chain and higher order self-assembly supramolecular structures in solid state. **Supramolecular Chemistry**, v. 29, n. 1, p. 24-31, Feb. 2017.
- 37 ALLEN, Frank; BROWN, David.; HALL, Sydney. The crystallographic information file (CIF): a new standard archive file for crystallography. **Acta Crystallographica section A**, v. 47, p. 655-685, 1991.
- 38 BATTEN, Stuart; NEVILLE, Suzanne; TURNER, David. **Coordination Polymers : Design, Analysis and Application**. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2009.
- 39 TRANCHEMONTAGNE, David *et al.* Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1257-1283, Mar. 2009.

- 40 PERRY IV, John; PERMAN, Jason; ZAWOROTKO, Michael. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1400-1417, Mar. 2009.
- 41 HAN, Sang Soo; MENDOZA-CORTES, José; GODDARD III, William. Recent advances on simulation and theory of hydrogen storage in metal-organic frameworks and covalent organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1460-1476, 2009.
- 42 GAGNON, Kevin; PERRY, Houston; CLEARFIELD, Abraham. Conventional and Unconventional Metal–Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands: MOFs and UMOFs. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 1034-1054, Feb. 2012.
- 43 MELNIC, Elena *et al.* Supramolecular solid-state patterns generated by hydrogen bonding and π - π stacking interactions in the mononuclear Cr(III) complexes. **Polyhedron**, v. 102, p. 410-416, Dec. 2015.
- 44 JIN, Shouwen *et al.* Six hydrogen-bonded supramolecular frameworks assembled from organic acids and p-dimethylaminobenzaldehyde. **Journal of Molecular Structure**, v. 1108, p. 735-747, Mar. 2016.
- 45 JIN, Shouwen *et al.* Hydrogen bonded supramolecular structures of eight organic salts based on 2,6-diaminopyridine, and organic acids. **Journal of Molecular Structure**, v. 1099, p. 601-615, Nov. 2015.
- 46 YAN, Saisai; JING, Leiqi; SHUAI, Qi. Mn(II) and Co(II) complexes functionalized by imidazolyl-ferrocene: Electrochemical property and different supramolecular architectures driven by intriguing hydrogen-bonded system. **Polyhedron**, v. 126, p. 252-261, Apr. 2017.
- 47 DING, Xue-Hua *et al.* Tetrahedral oxyanions-assisted supramolecular assemblies of pyridine-based tectons into hydrogen-bonding networks. **Journal of Molecular Structure**, v. 1079, p. 266-273, Jan. 2015.
- 48 BERMEJO, Elena *et al.* Coordination of α -hydroxycarboxylic acids with first-row transition ions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 19–20, p. 2639-2651, Oct. 2013.

- 49 ZHENG, Yan.-Zhen.; ZHENG, Zhiping.; CHEN, Xiao-Ming. A symbol approach for classification of molecule-based magnetic materials exemplified by coordination polymers of metal carboxylates. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 258–259, n. 0, p. 1-15, Jan. 2014.
- 50 HART, Lewis *et al.* Perylene as an electron-rich moiety in healable, complementary π - π stacked, supramolecular polymer systems. **Polymer**, v. 69, p. 293-300, Jul. 2015.
- 51 REGER, Daniel; DEBRECZENI, Agota; SMITH, Mark. Synthesis and structure of a Cu_4O_4 cubane core complex from a carboxylate ligand containing a strong $\pi\cdots\pi$ stacking supramolecular synthon. **Inorganica Chimica Acta**, v. 386, p. 102-108, May 2012.
- 52 ALGHOOL, Samir; SLEBODNICK, Carla. Supramolecular structures of mononuclear and dinuclear dioxomolybdenum(VI) complexes via hydrogen bonds and π - π stacking, thermal studies and electrochemical measurements. **Polyhedron**, v. 67, p. 11-18, Aug 2014.
- 53 GUO, Xiaofang *et al.* Construction of 3D supramolecular networks based on 1D chains from flexible bis(imidazolyl) and 4-hydroxybenzoate. **Journal of Molecular Structure**, v. 1008, n. 0, p. 63-68, Jan 2012.
- 54 MIRZAEI, Masound *et al.* On the importance of non covalent interactions in the structure of coordination Cu(II) and Co(II) complexes of pyrazine- and pyridine-dicarboxylic acid derivatives: experimental and theoretical views. **CrystEngComm**, v. 16, n. 27, p. 6149-6158, Apr. 2014.
- 55 PANJA, Anangamohan. A unique supramolecular sandwich structure of a tetrabromocatechol-chelated iron(III) complex: Mutual reinforcement of H-bonding and $\pi\cdots\pi$ stacking interactions in the crystal lattice. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 32, p. 42-46, Jun. 2013.
- 56 YANG, Fei-Fei *et al.* Coordination polymers of the bis(imidazole) ligand modulated by dicarboxylate ligands: From 2D layer to 3D framework. **Polyhedron**, v. 98, p. 40-46, Sep. 2015.
- 57 ZHANG, Bing-Jun *et al.* Polycarboxylate anions effect on the structures of a series of transition metal-based coordination polymers: Syntheses, crystal structures and bioactivities. **Inorganica Chimica Acta**, v. 397, p. 48-59, Jan. 2013.

- 58 DU, Miao *et al.* Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 7–8, p. 1282-1305, Apr. 2013.
- 59 FÉREY, Gérard; SERRE, Christian. Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1380-1399, Feb. 2009.
- 60 PANG, Ling-Yan *et al.* Four cobalt(II) complexes constructed from a butterfly-shaped tetracarboxylic acid with N-donor ligands: Structures, magnetism and influence of coordination modes on dihedral angles. **Inorganica Chimica Acta**, v. 403, p. 43-52, Jul. 2013.
- 61 YANG, Peng *et al.* Seven novel coordination polymers constructed by rigid 4-(4-carboxyphenyl)-terpyridine ligands: synthesis, structural diversity, luminescence and magnetic properties. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 3, p. 1460-1470, Ago. 2014.
- 62 CHEN, Jun *et al.* The nature of the metal ions influenced formation of coordination polymers based on asymmetric semi-rigid 3-(4-carboxyphenoxy)phthalic acid with N-heterocyclic ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 400, p. 7-12, May 2013.
- 63 LIU, Sui-Jun *et al.* Five new Mn(II)/Co(II) coordination polymers constructed from flexible multicarboxylate ligands with varying magnetic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 204, n. 0, p. 197-204, Aug. 2013.
- 64 ZHANG, Xiaofeng *et al.* Synthesis, structural characterization and magnetic property of metal 2,5-pyridine dicarboxylate complex. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, n. 1, p. 22-26, Jan. 2005. >.
- 65 CHEN, Xiaoli *et al.* Assembly of three novel metal (II) complexes based on polycarboxylate and 1,10-phenanthroline ligands. **Journal of Molecular Structure**, v. 1038, p. 106-113, Apr. 2013.
- 66 KURMOO, Mohamedally. Magnetic metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1353-1379, Feb. 2009.
- 67 HUANG, Zhong-Le *et al.* Ab-Initio XRPD Crystal Structure and Giant Hysteretic Effect ($H_c = 5.9$ T) of a New Hybrid Terephthalate-Based Cobalt(II) Magnet. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 9, p. 2805-2812, Aug. 2000.

- 68 LI, Xiao-Ling *et al.* Binuclear and tetranuclear Mn(II) clusters in coordination polymers derived from semirigid tetracarboxylate and N-donor ligands: syntheses, new topology structures and magnetism. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 246, p. 252-257, Feb. 2017.
- 69 GAO, Wei *et al.* Structures and magnetism of two copper(II) compounds with mixed hydroxido-carboxylate bridges derived from isomeric pyridylbenzoate N-oxide ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 440, p. 21-25, Jan. 2016.
- 70 CASTILLO, Oscar *et al.* Synthesis, chemical characterization, X-ray crystal structure and magnetic properties of oxalato-bridged copper(II) binuclear complexes with 2,2'-bipyridine and diethylenetriamine as peripheral ligands. **Polyhedron**, v. 18, n. 8–9, p. 1235-1245, Mar. 1999.
- 71 RÖNTGEN, Wilhelm. On a new kind of rays. **Nature**, v. 53, n. 1369, p. 274-276, 1896.
- 72 FRIEDRICH, Walther; KNIPPING, Paul; LAUE, Max von. **Sitzber. Math.-Phys. Klasse Bayer. Akad. Wiss. München**, p. 303, 1912.
- 73 BRAGG, William. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 17, p. 43-57, 1913.
- 74 CLEGG, William. **Crystal Structure Determination**. United States: Oxford, University Press, 1998.
- 75 ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Physical Chemistry**. 9. New York: W.H. Freeman and Company, 2010.
- 76 GLUSKER, Jenny; TRUEBLOOD, Kenneth. **Crystal structure analysis: a primer**. 3. United States: Oxford, University Press, 2010.
- 77 SANDS, Donald. **Introduction to Crystallography**. New York: Dover Publications, INC., 1975.
- 78 MCQUARRIE, Donald; SIMON, John. **Physical Chemistry: molecular approach**. California: University Science Books, 1997.

- 79 **DOC-M86-EXX188 V1 D8 Venture - User manual.** United State of America: Bruker AXS Inc. 2012.
- 80 CHRISTOPHER, Hammond. **The basics of crystallography and diffraction.** 3. New York: Oxford University Press, 2009.
- 81 HASEGAWA, Kimiko. Introduction to single crystal X-ray analysis. **The Rigaku Journal**, v. 28, n. 1, p. 14-18, 2012.
- 82 SHELDRIK, George. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica section A**, v. 71, p. 3-8, Dec. 2015.
- 83 **Program APEX3.** Madison, WI Bruker AXS Inc. 2015.
- 84 FARRUGIA, Louis. WinGX and ORTEP for Windows: an update. **Journal of Applied Crystallography**, v. 45, n. 4, p. 849-854, Jul. 2012.
- 85 SHELDRIK, George. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica section A**, v. 64, n. 1, p. 112-122, Sep. 2008.
- 86 SHELDRIK, George. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica section C**, v. 71, p. 3-8, Nov. 2015.
- 87 BRUNO, Ian *et al.* Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 3-1, p. 466-470, Dec. 2007.
- 88 EDGINGTON, Paul *et al.* Mercury: visualization and analysis of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 39, p. 453-457, Feb. 2006.
- 89 BRUNO, Ian *et al.* New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. **Acta Crystallographica section B**, v. 58, p. 389-397, Jun. 2002.
- 90 **ICSD - Inorganic Crystal Structure Database.** FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur GmbH Hermann-von-Helmholtz-Platz 1: Germany 2017.

- 91 STOLL, Stefan; SCHWEIGER, Arthur. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 178, n. 1, p. 42-55, Jan. 2006.
- 92 WOOLCOCK, John; ZAFAR, Abdullah. Microscale techniques for determination of magnetic susceptibility. **Journal of Chemical Education**, v. 69, n. 6, p. A176, Jun. 1992.
- 93 KAHN, Olivier. **Molecular Magnetism**. United States of America: VCH, 1993.
- 94 FITZGERALD, William *et al.* Electronic properties and crystal structure of (2,2'-bipyridyl)-catena- μ -(oxalato- $O^1O^2:O^{1'}O^{2'}$ -copper(II) dihydrate and aqua(2,2'-bipyridyl)-(oxalato- O^1O^2)copper(II) dihydrate. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 6, p. 1117-1121, 1982.
- 95 GÓMEZ-SAIZ, Patricia *et al.* Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of copper(II) complexes derived from 2-methylamino-5-pyridin-2-yl-1,3,4-oxadiazole. **Polyhedron**, v. 21, n. 22, p. 2257-2263, Oct. 2002.
- 96 CARRANZA, José *et al.* Syntheses, crystal structures and magnetic properties of new oxalato-, croconato- and squarato-containing copper(II) complexes. **New Journal of Chemistry**, v. 27, n. 12, p. 1775-1783, Oct. 2003.
- 97 GOLCHOUBIAN, Hamid; SAMIMI, Razieh. Syntheses, crystal structures and solvatochromic properties of dinuclear oxalato-bridged copper(II) complexes. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 69, n. 19, p. 2942-2953, Sep. 2016.
- 98 TAKISAWA, Hideyuki *et al.* Conversion of Carbon Dioxide to Oxalate by α -Ketocarboxylatocopper(II) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 16, p. 8191-8193, Aug. 2014.
- 99 KUMARI, Niraj *et al.* Reactivity of nitrilotriacetic acid with polypyridyl protected as well as naked copper(II) nitrate. **Polyhedron**, v. 33, n. 1, p. 425-434, Feb. 2012.
- 100 ZHU, Run-Qiang; ZHANG, Wen. Synthesis, Structural and Dielectric Characterization of two Imidazole- and Oxalate-containing Copper(II) Complexes. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 639, n. 7, p. 1274-1278, May 2013.

- 101 ESTEVES, Catarina *et al.* Di- versus Trinuclear Copper(II) Cryptate for the Uptake of Dicarboxylate Anions. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 14, p. 7051-7060, Jul. 2016.
- 102 ŚWITLICKA-OLSZEWSKA, Anna *et al.* Effect of N-donor ancillary ligands on structural and magnetic properties of oxalate copper (II) complexes. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 4, p. 1611-1626, Jan. 2014.
- 103 MIYAZATO, Yuji *et al.* Synthesis and Characterization of a Di- μ -oxalato Tetracopper(II) Complex with Tetranucleating Macrocyclic Ligand. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 89, n. 4, p. 430-436, 2016.
- 104 YUSTE, Consuelo *et al.* Low-Dimensional Copper(II) Complexes with the Trinucleating Ligand 2,4,6-Tris(di-2-pyridylamine)-1,3,5-triazine: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties†. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 14, p. 6630-6640, Jul. 2009.
- 105 SUN, Ya-Guang *et al.* Bis(imidazole) coordination polymers controlled by oxalate as an auxiliary ligand. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 68, n. 7, p. 1199-1212, Apr. 2015.
- 106 MIZZI, Jessica; LADUCA, Robert. A molecular layer “fabric” with orthogonally woven coordination polymer chains. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 70, p. 4-6, Aug. 2016.
- 107 MARZO, Adaris *et al.* New binuclear copper(II) coordination polymer based on mixed pyrazolic and oxalate ligands: structural characterization and mechanical properties. **RSC Advances**, v. 5, n. 41, p. 32369-32375, Mar. 2015.
- 108 RECIO, Angel *et al.* Novel Cu(II)-Based Frameworks Built from BIMAM and Oxalate: Syntheses, Structures, and Magnetic Characterizations (BIMAM = Bis(imidazol-yl) methylaminomethane). **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 11, p. 4075-4082, Nov. 2008.
- 109 CALATAYUD, María Luisa *et al.* Syntheses, crystal structures and magnetic properties of chromato-, sulfato-, and oxalato-bridged dinuclear copper(II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 300–302, p. 846-854, Apr. 2000.
- 110 ROYAPPA, Timothy *et al.* Copper(I) oxalate complexes: Synthesis, structures and surprises. **Polyhedron**, v. 119, p. 563-574, Nov. 2016.

- 111 QIN, Chao. μ -Oxalato- $\kappa O^1, O^2$: $\kappa O^1', O^2'$ -bis-[(3,5-di-carb-oxy-benzoato- $\kappa^2 O^1, O^1'$)(1,10-phenanthroline- $\kappa^2 N, N'$)copper(II)]. **Acta Crystallographica section E**, v. 63, n. 4, p. m1006-m1007, Apr. 2007.
- 112 TABASSUM, Sartaj *et al.* Synthesis and crystal structure determination of cobalt(II) mixed-ligand complex containing 1,10-phenanthroline and 5-(2-carboxybenzyloxy)isophthalic acid: Their biological evaluation viz. DNA/protein binding profile, pBR322 DNA cleavage activity. **Inorganica Chimica Acta**, v. 451, p. 216-226, Sep. 2016.
- 113 YANG, Qi *et al.* Two energetic complexes incorporating 3,5-dinitrobenzoic acid and azole ligands: microwave-assisted synthesis, favorable detonation properties, insensitivity and effects on the thermal decomposition of RDX. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 9, p. 7779-7786, Jul. 2016.
- 114 KANI, Ibrahim; BOLAT, Serkan. Effective catalytic oxidation of alcohols and alkenes with monomeric versus dimeric manganese(II) catalysts and t-BuOOH. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 30, n. 8, p. 713-721, May 2016.
- 115 ZHANG, Shu-Ming. Diaquadimethanolbis[4-(1*H*-tetrazol-1-yl)benzoato]zinc(II) dihydrate. **Acta Crystallographica section E**, v. 64, p. m624, May 2008.
- 116 KARMAKAR, Anirban; BARUAH, Baruah. Synthesis and characterization of zinc benzoate complexes through combined solid and solution phase reactions. **Polyhedron**, v. 27, n. 17, p. 3409-3416, Nov. 2008.
- 117 XIANG, Zhen *et al.* Effect Ancillary Ligands on the Zn(II) Complexes: Syntheses, Structure, and Luminescence. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 46, n. 11, p. 1647-1651, Apr. 2016.
- 118 BIAN, He-Dong *et al.* Synthesis, Crystal Structure, and Properties of a Binuclear Copper (II) Complex Containing an Oxalate Bridge. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 630, n. 2, p. 327-330, Jan. 2004.
- 119 CASTIÑEIRAS, Alfonso *et al.* Structural Evidences for the Oxidation of α -Hydroxycarboxylic Acids to Oxalate Assisted by Copper(II) Ions. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 633, n. 5-6, p. 717-723, Apr. 2007.
- 120 LUO, Junhua *et al.* Poly [(2,2'-bipyridine) copper (II)- μ_4 -oxalato]. **Acta Crystallographica section E**, v. 57, n. 8, p. m361-m362, Aug. 2001.

- 121 SILVERSTEIN, Robert *et al.* **Spectrometric identification of organic compounds**. John Wiley & Sons, 2014.
- 122 NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry**. 6. New Jersey: Wiley & Sons, 2009.
- 123 STEPANIAN, Stepan *et al.* Infrared spectra of benzoic acid monomers and dimers in argon matrix. **Vibrational Spectroscopy**, v. 11, n. 2, p. 123-133, May 1996.
- 124 ANDROŠ, Lidija *et al.* New mononuclear oxalate complexes of copper(II) with 2D and 3D architectures: Synthesis, crystal structures and spectroscopic characterization. **Polyhedron**, v. 29, n. 4, p. 1291-1298, Mar. 2010.
- 125 HELIOS, Katarzyna *et al.* Vibrational spectra and reinvestigation of the crystal structure of a polymeric copper(II)-oxalate complex, $[\text{Cu}(\mu\text{-HOr})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$: The performance of new DFT methods, M06 and M05-2X, in theoretical studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 207-215, Mar. 2011.
- 126 BRUNO, Giuseppe; RANDACCIO, Lucio. A Refinement of the Benzoic Acid Structure at Room Temperature. **Acta Crystallographica section B**, v. 36, p. 1711-1712, Mar. 1980.
- 127 EDWARDS, Howell *et al.* Vibrational spectra of copper (II) oxalate dihydrate, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and dipotassium bis-oxalato copper (II) tetrahydrate, $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Molecular Structure**, v. 249, n. 2, p. 233-243, Sep. 1991.
- 128 BERTOLUCCI, Michael.; HARRIS, Daniel. **Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. New York: Dover Publications, 1989.
- 129 WANG, Zhongping *et al.* Raman and photoluminescence spectroscopy study of benzoic acid at high pressures. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 66, n. 5, p. 895-901, May 2005.
- 130 BROLO, Alexandre *et al.* The orientation of 2,2'-bipyridine adsorbed at a SERS-active Au(1 1 1) electrode surface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 547, n. 2, p. 163-172, May 2003.

- 131 PETTINARI, Claudio; SANTINI, Carlo. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. United Kingdom: Academic Press, 2010.
- 132 SARMA, Rupam; BOUDALIS, Athanassios; BARUAH, Jubaraj. Aromatic N-oxide bridged copper(II) coordination polymers: Synthesis, characterization and magnetic properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 363, n. 10, p. 2279-2286, Jun. 2010.
- 133 BRUSTOLON, Marina; GIAMELLO, Elio. **Electron paramagnetic resonance - a practitioner's toolkit**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- 134 KOZLEVČAR, Bojan. Structural analysis of a series of copper (II) coordination compounds and correlation with their magnetic properties. **Croatica Chimica Acta**, v. 81, n. 2, p. 369-379, Jun. 2008.
- 135 ŠVOREC, Jozef *et al.* Determination of intermolecular copper–copper distances from the EPR half-field transitions and their comparison with distances from X-ray structures: applications to copper(II) complexes with biologically important ligands. **Transition Metal Chemistry**, v. 34, n. 2, p. 129-134, Mar. 2009.
- 136 CANGUSSU, Danielle *et al.* Oxalate, squarate and croconate complexes with bis(2-pyrimidylcarbonyl)amidatecopper(II): synthesis, crystal structures and magnetic properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, n. 7, p. 2292-2302, Apr. 2005.
- 137 CASTRO, Isabel *et al.* Formation in solution, synthesis and crystal structure of μ -oxalatobis[bis(2-pyridylcarbonyl)amido] dicopper(II). **Inorganica Chimica Acta**, v. 161, n. 1, p. 97-104, Jul. 1989.
- 138 KAHN, Olivier. **Magnetism: a supramolecular function**. Springer Science & Business Media, 2013.
- 139 JULVE, Miguel *et al.* Design of μ -oxalato copper(II) binuclear complexes exhibiting expected magnetic properties. **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 23, p. 3808-3818, Nov. 1984.
- 140 ZHENG, Ai-Li *et al.* Ferromagnetic dinuclear copper(II) complex based on bridging oxalate and bipyridinium ligands. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 489-492, May 2006.

- 141 GATTESCHI, Dante.; SESSOLI, Roberta; VILLAIN, Jacques. **Molecular nanomagnets**. New York: OXFORD, University Press, 2006.
- 142 VILELA, Ramon *et al.* Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the helical oxalate-bridged copper(II) chain $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. **Comptes Rendus Chimie**, v. 15, n. 10, p. 856-865, Oct. 2012.
- 143 NASKAR, Jnan *et al.* Oximate bridged dinuclear copper(II) complexes: Synthesis, crystal structure, magnetic, thermal, electrochemical aspects and BVS analysis. **Polyhedron**, v. 43, n. 1, p. 89-96, Aug. 2012.
- 144 YOUNGME, Sujitra *et al.* Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray crystal structure and magnetic properties of oxalato-bridged copper(II) dinuclear complexes with di-2-pyridylamine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 353, p. 119-128, Aug. 2003.
- 145 VICENTE, Ramon *et al.* Structurally alternating copper(II) chains from oxalate and azide bridging ligands: syntheses and crystal structure of $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{deen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2]$ and $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-ox})(\text{deen})_2\}_n][\text{ClO}_4]_n$ (deen = $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 2, p. 167-172, 1997.
- 146 CARRANZA, José *et al.* Synthesis, X-ray Crystal Structure and Magnetic Properties of Oxalato-Bridged Copper(II) Complexes with 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazine, 2,3-Bis(2-pyridyl)quinoxaline and 2,2'-Bipyrazine as Peripheral Ligands. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2004, n. 24, p. 4836-4848, Oct. 2004.
- 147 GARCÍA-COUCERO, Urko *et al.* One-Dimensional Oxalato-Bridged Metal(II) Complexes with 4-Amino-1,2,4-triazole as Apical Ligand. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 21, p. 4280-4290, Sep. 2005.
- 148 CASTILLO, Oscar *et al.* Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of One-Dimensional Oxalato-Bridged Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes with n-Aminopyridine (n = 2-4) as Terminal Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 22, p. 5526-5535, Sep. 2001.
- 149 PAL, Pampi *et al.* Synthesis, crystal structures, magnetic properties and DFT calculations of nitrate and oxalate complexes with 3,5 dimethyl-1-(2'-pyridyl)-pyrazole-Cu(II). **RSC Advances**, v. 5, n. 56, p. 45082-45091, May 2015.

- 150 OSHIO, Hiroki; NAGASHIMA, Umpei. Design of a homonuclear ferromagnetic chain: structures and magnetic properties of oxalato-bridged copper(II) complexes with one-dimensional structures. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 15, p. 3295-3301, Jul. 1992.
- 151 PETROVIČ, Katarina *et al.* Low-dimensional compounds containing cyanido groups. XXIX. Crystal structures, spectral and magnetic properties of five $[\text{Cu}(\text{L})_2\text{X}]\text{C}(\text{CN})_3$ complexes (L = 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline; X = Cl^- , Br^- or CH_3COO^-). **Transition Metal Chemistry**, v. 40, n. 5, p. 541-553, May 2015.
- 152 JAYAMANI, Arumugam *et al.* Mono- and binuclear copper(II) complexes of the bipyridine ligand: Structural, electrochemical and biological studies. **Polyhedron**, v. 98, p. 203-216, Sep. 2015.
- 153 MACHURA, Barbara *et al.* $\text{Cu}(\text{N}-\text{N})_2\text{Cl}_2$ and $\text{Cu}(\text{N}-\text{N}-\text{N})\text{Cl}_2$ and HgCl_2 building blocks in the synthesis of coordination compounds - X-ray studies and magnetic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 9, p. 2012-2020, Sep. 2010.
- 154 CHEN, Xu-Fang *et al.* Two-dimensional Coordination Polymers of Copper(II) with Oxalate: Lattice Water Control of Structure. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 12, p. 2652-2659, May 2001.
- 155 CSONKA, Róbert *et al.* Oxidative C—H and C—C Bond Cleavage by a (2,2'-Bipyridine)Copper(I) Chloride Complex. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 14, p. 6121-6123, Jun. 2008.
- 156 VRDOLJAK, Višnja *et al.* Copper(II) hydrazone complexes with different nuclearities and geometries: synthetic methods and ligand substituent effects. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 11, p. 9263-9274, Sep. 2016.
- 157 GHOSH, Pritam *et al.* Designed synthesis of CO_2 -promoted copper(II) coordination polymers: synthesis, structural and spectroscopic characterization, and studies of versatile functional properties. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 36, p. 13500-13508, Jul. 2014.
- 158 DEVEREUX, Michael *et al.* Synthesis, catalase, superoxide dismutase and antitumour activities of copper(II) carboxylate complexes incorporating benzimidazole, 1,10-phenanthroline and bipyridine ligands: X-ray crystal structures of $[\text{Cu}(\text{BZA})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cu}(\text{SalH})_2(\text{BZDH})_2]$ and $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(5,6\text{-DMBZDH})_2]$ (SalH₂ = salicylic acid; BZAH = benzoic acid;

BZDH = benzimidazole and 5,6-DMBZDH = 5,6-dimethylbenzimidazole). **Polyhedron**, v. 26, n. 15, p. 4073-4084, Sep. 2007.

- 159 KONGSHAUG, Kjell; FJELLVÅG, Helmer. Synthesis and characterization of CPO-1; three-dimensional coordination polymers with 2,6-naphthalenedicarboxylate (ndc) ligands $[M(ndc)(H_2O)]$, $M=Mn(II)$, $Zn(II)$ or $Cd(II)$. **Solid State Sciences**, v. 4, n. 4, p. 443-447, Apr. 2002.
- 160 CARIATI, Franco *et al.* Interaction of metal ions with humic-like models. Part. I. Synthesis, spectroscopic and structural properties of diaquabis(2,6-dihydroxybenzoato) copper(II) and hexaquaM(II) bis(2,6-dihydroxybenzoate) dihydrate ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ and Zn). **Inorganica Chimica Acta**, v. 80, p. 57-65, Dec. 1983.
- 161 GARRIBBA, Eugenio; MICERA, Giovanni; ZEMA, Michele. Monomeric versus dimeric structures in ternary complexes of manganese(II) with derivatives of benzoic acid and nitrogenous bases: structural details and spectral properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, n. 7, p. 2038-2048, May 2004.
- 162 LI, Quanwei *et al.* Aqua(2,6-dihydroxybenzoato- κO^1)bis(1,10-phenanthroline-2N,N')manganese(II) 2,6-dihydroxybenzoate hemihydrate. **Acta Crystallographica section E**, v. 68, p. m798, Jun. 2012.
- 163 PERIVOLARIS, A. *et al.* A family of hexanuclear Mn(III) single-molecule magnets. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 67, n. 23-24, p. 3972-3986, Dec. 2014.
- 164 DAN, Meenakshi *et al.* Diverse Structures and Dimensionalities in Hybrid Frameworks of Strontium and Lanthanum with Isomeric Dihydroxybenzoates. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 20, p. 8227-8238, Sep. 2006.
- 165 SOARES-SANTOS, Paula *et al.* Lanthanide Complexes of 2,6-Dihydroxybenzoic Acid: Synthesis, Crystal Structures and Luminescent Properties of $[nBu_4N]_2[Ln(2,6-dhb)_5(H_2O)_2]$ ($Ln = Sm$ and Tb). **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2003, n. 19, p. 3609-3617, Aug. 2003.
- 166 SOARES-SANTOS, Paula *et al.* Novel luminescent materials based on silica doped with an europium(III) complex of 2,6-dihydroxybenzoic acid: The crystal structure of $[nBu_4N]_2[Eu(2,6-Hdhb)_5(H_2O)_2]$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 374, n. 1-2, p. 344-348, Jul. 2004.

- 167 MICERA, Giovanni *et al.* Interaction of metal ions with humic-like models. Part 5. The crystal and molecular structure of diaquabis(2,6-dihydroxybenzoato)-dioxouranium(VI) octahydrate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 109, n. 2, p. 135-139, Mar. 1985.
- 168 ESTEVES, D. *et al.* New manganese (II) structures derived from 2,6-dichlorobenzoic acid: Syntheses, crystal structures and magnetism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 611-616, Oct. 2014.
- 169 LIU, Ji-Wei *et al.* Hexaaquacobalt(II) benzene-1, 4-dioxydiacetate. **Acta Crystallographica section E: Structure Reports Online**, v. 60, n. 4, p. m439-m440, Apr. 2004.
- 170 RIEDEL, Paul; ARULSAM, Navamoney.; MEHN, Mark. Facile routes to manganese(II) triflate complexes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 14, n. 5, p. 734-737, May 2011.
- 171 WANG, Li-Ya *et al.* Novel supramolecular compounds with three-dimensional hydrogen-bonded network $[M(H_2O)_6][H_2L]$ ($H_4L=1,2,4,5$ -benzenetetracarboxylic acid, $M=Mn^{II}$ and Co^{II}): syntheses, characterization and crystal structures. **Journal of Molecular Structure**, v. 610, n. 1-3, p. 191-196, Jun. 2002.
- 172 LIU, Ji-Wei *et al.* Hexaaquamanganese(II) benzene-1,4-dioxyacetate. **Acta Crystallographica section E**, v. 60, p. m517-m518, May 2004.
- 173 MÜLLER, Peter *et al.* **Crystal Structure Refinement - a crystallographer's guide to SHELXL**. New York: Oxford, University Press, 2006.
- 174 WILLARD, Hobart; HALL, Dorothy. The separation and determination of cobalt. II. gravimetric determination of cobalt. **Journal of the American Chemical Society**, v. 44, n. 10, p. 2226-2231, Oct. 1922.
- 175 GELLER, S. Structures of Mn_2O_3 , $(Mn_{0.983}Fe_{0.017})_2O_3$ and $(Mn_{0.37}Fe_{0.63})_2O_3$ and Relation to Magnetic Ordering. **Acta Crystallographica section B**, v. 27, p. 821-828, Apr. 1971.
- 176 BLYHOLDER, George; FORD, Nora. Far-Infrared Spectra of Some Mono- and Polynuclear Aqua-Substituted Cobalt—Ammine Complexes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n. 6, p. 1496-1500, Jun. 1964.

- 177 ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico-Química**. 8. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- 178 BRANDÁN, Silvia *et al.* Theoretical and experimental vibrational spectrum study of 4-hydroxybenzoic acid as monomer and dimer. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 75, n. 5, p. 1422-1434, May 2010.
- 179 DEGA-SZAFRAN, Zofia *et al.* Structure of complex of N-methylpiperidine betaine with p-hydroxybenzoic acid studied by X-ray, FT-IR and DFT methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 875, n. 1–3, p. 346-353, Mar. 2008.
- 180 LEVER, Alfred. **Inorganic electronic spectroscopy**. 2. ed. New York: Elsevier Science, 1986.
- 181 NEUMAN, Nicolás *et al.* Magnetic Properties of Weakly Exchange-Coupled High Spin Co(II) Ions in Pseudooctahedral Coordination Evaluated by Single Crystal X-Band EPR Spectroscopy and Magnetic Measurements. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 2535-2544, Feb 2014.
- 182 RIZZI, Alberto *et al.* Structure and Magnetic Properties of Layered High-Spin Co(II)(l-threonine)₂(H₂O)₂. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 14, p. 4409-4416, May 2003.
- 183 FISCHER, Paul; MIESSLER, Gary; TARR, Donald. **Inorganic Chemistry**. 5. EUA: Pearson, 2014.
- 184 BOČA, Roman. Zero-field splitting in metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 9–10, p. 757-815, May 2004.
- 185 DUBOC, Carole. Determination and prediction of the magnetic anisotropy of Mn ions. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 21, p. 5834-5847, Dec. 2016.
- 186 ESCRICHE-TUR, Luis *et al.* Determination of ZFS parameters from the EPR spectra of mono-, di- and trinuclear MnII complexes: impact of magnetic coupling. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 8, p. 2699-2714, Jan. 2017.
- 187 RICH, Jordi *et al.* Investigation of the Zero-Field Splitting in Six- and Seven-Coordinate Mononuclear MnII Complexes with N/O-Based Ligands by

Combining EPR Spectroscopy and Quantum Chemistry. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2010, n. 23, p. 3658-3665, Aug. 2010.

- 188 NEUMAN, Nicolás *et al.* Single Crystal EPR Study of the Dinuclear Cu(II) Complex $[\text{Cu}(\text{tda})(\text{phen})]_2 \cdot \text{H}_2\text{tda}$ (tda = Thiodiacetate, phen = Phenanthroline): Influence of Weak Interdimeric Magnetic Interactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 50, p. 13069-13075, Nov. 2010.
- 189 TAMAYO, Abel *et al.* Structural and EPR Studies on Single-Crystal and Polycrystalline Samples of Copper(II) and Cobalt(II) Complexes with N_2S_2 -Based Macrocyclic Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 14, p. 5665-5672, Jun. 2007.
- 190 REED, George; RAY, William. Electron paramagnetic resonance studies of manganese(II) coordination in the phosphoglucomutase system. **Biochemistry**, v. 10, n. 17, p. 3190-3197, Aug. 1971.
- 191 BARAN, Rafal; VALENTIN, Laetitia; DZWIGAJ, Stanislaw. Incorporation of Mn into the vacant T-atom sites of a BEA zeolite as isolated, mononuclear Mn: FTIR, XPS, EPR and DR UV-Vis studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 17, p. 12050-12057, Apr. 2016.
- 192 WANG, Yue; OKABE, Nobuo. Catena-Poly-[[[(di-2-pyridylamine)silver(I)]- μ -nicotinato] and catena-poly-[[[(di-2-pyridylamine)silver(I)]- μ -2,6-dihydroxybenzoato]. **Acta Crystallographica section C**, v. 60, p. m605-m608, Nov. 2004.
- 193 CICCARESE, Antonella *et al.* Synthesis, structural, and spectroscopic characterization of hexakis (dimethyl sulfoxide)cobalt(II) tetrachlorocobaltate(II), $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{SO})_6][\text{CoCl}_4]$. **Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research**, v. 23, n. 3, p. 223-229, Mar. 1993.
- 194 GUPTA, M.; MAHANTA, B. **Crystal structure communications**, v. 7, p. 175, 1978.
- 195 DEVEREUX, Michael *et al.* Binuclear and polymeric manganese(II) salicylate complexes: synthesis, crystal structure and catalytic activity of $[\text{Mn}_2(\text{Hsal})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ and $[\{\text{Mn}_2(\text{sal})_2(\text{Hsal})(\text{H}_2\text{O})-(\text{H}_3\text{O})(\text{py})_4 \cdot 2\text{py}\}](\text{H}_2\text{sal} = \text{salicylic acid, py} = \text{pyridine})$. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 5, p. 771-776, 1995.

- 196 COOK, Sarah; HILL, Ethan; BOROVIK, Andy. Lessons from Nature: A Bio-Inspired Approach to Molecular Design. **Biochemistry**, v. 54, n. 27, p. 4167-4180, Jun. 2015.
- 197 WANG, Dan *et al.* Hydrogen bond-assisted aggregation-induced emission and application in the detection of the Zn(II) ion. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 20, p. 8316-8319, Feb. 2016.

ANEXOS

ANEXO A – Dados cristalográficos completos para o complexo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, produto **A**

Tabela 1A. Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo dimérico $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{bzt})_2(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Fórmula unitária	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$
Massa molar	805,72 g mol ⁻¹
Temperatura	302(2) K
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å (Mo $K\alpha$)
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/n$
Parâmetros reticulares	$a = 7,1994(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 10,0894(4)$ Å $\beta = 94,385(2)^\circ$. $c = 23,1941(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume da célula unitária	1679,83(12) Å ³
Nº de formulas unitárias na célula, Z	2
Densidade calculada	1,593 Mg m ⁻³
F(000)	824
Coefficiente de absorção (μ)	1,333 mm ⁻¹
Cor e forma do cristal	Verde, paralelepípedo
Tamanho do cristal	0,175 x 0,087 x 0,067 mm
Sobre o difratômetro	
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	2,9 a 25 °.
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -27 \leq l \leq 27$
Completeza dos dados coletados	25 °, 99,9 %
Correção de absorção	Multiscan
Transmissão máx. e mín.	0,7457 e 0,6972
Nº de reflexões coletadas	51601
Nº de reflexões independentes	2952 [R(int) = 0,069]
Nº de reflexões observadas ($I > 2\sigma$)	2293
Método de determinação da estrutura:	Método da fase intrínseca no SHELXT
Método de refinamento:	Método dos quadrados mínimos de matriz completa sobre F^2
Nº de dados / restrições / parâmetros	2952 / 0 / 295
Goodness-of-fit sobre F^2	1,040
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	

Tabela 1A. Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo dimérico $[Cu_2(\mu-ox)(bzt)_2(bipi)_2(H_2O)_2]$

Índice R final, para reflexões com $I > 2\sigma_I$	$R_1 = 0,033$, $wR_2 = 0,076$
Índice R final (todos os dados)	$R_1 = 0,051$, $wR_2 = 0,082$
Reflexões pesadas:	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0431 * P)^2 + 0,5605 * P]^{-1}$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Coefficiente de extinção	n/a
Maior diferença de densidade eletrônica	0,29 e -0,16 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$
Maior diferença de densidade eletrônica	Sobre a ligação C1 – N1.

Tabela 1B. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\times 10^4$). U(eq) é definido como um terço do traço do tensor Uij ortogonalizado. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	27865(5)	31282(3)	55184(2)	473,7(14)
O(1)	-3730(30)	32010(20)	58120(13)	682(7)
O(5)	26350(30)	48848(17)	51435(9)	559(5)
O(6)	36730(30)	38700(20)	62615(9)	662(6)
O(7)	12910(30)	50500(20)	65348(9)	639(6)
O(8)	58500(30)	34654(17)	52292(9)	546(5)
N(1)	32370(30)	12560(20)	57878(10)	435(5)
N(2)	19120(30)	21610(20)	47923(9)	445(5)
C(1)	39030(40)	8870(30)	63158(14)	583(8)
C(2)	42470(50)	-4220(40)	64534(19)	736(10)
C(3)	39340(50)	-13540(40)	60380(20)	752(11)
C(4)	32590(40)	-9950(30)	54936(17)	594(8)
C(5)	29080(30)	3360(20)	53789(12)	414(6)
C(6)	21460(30)	8310(20)	48151(11)	417(6)
C(7)	16610(40)	620(30)	43324(16)	589(9)
C(8)	9330(50)	6520(40)	38345(16)	705(10)
C(9)	6850(50)	19840(40)	38195(15)	703(9)
C(10)	11690(50)	27050(30)	43062(14)	612(8)
C(11)	29570(40)	47710(20)	65515(11)	448(6)
C(12)	43180(30)	55170(20)	69549(10)	388(6)
C(13)	62110(40)	53570(30)	69311(13)	535(7)
C(14)	74440(50)	60510(40)	72984(16)	701(9)
C(15)	67930(60)	69260(40)	76812(17)	774(11)
C(16)	49400(60)	71030(30)	77072(15)	722(11)
C(17)	36860(50)	64060(30)	73475(12)	525(7)
C(18)	40870(40)	54140(20)	49773(11)	443(6)

Tabela 1C. Dimensões moleculares, com as unidades para os comprimentos e ângulos de ligação sendo dadas em Ångstroms e graus, respectivamente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

Cu(1)-O(1)	2,425(3)	C(5)-C(4)	1,388(4)
Cu(1)-O(5)	1,9734(18)	C(6)-C(5)	1,467(4)
Cu(1)-O(6)	1,9418(19)	C(6)-C(7)	1,385(4)
Cu(1)-O(8)	2,378(2)	C(7)-H(7)	0,79(3)
Cu(1)-N(1)	2,008(2)	C(7)-C(8)	1,367(5)
Cu(1)-N(2)	2,006(2)	C(8)-H(8)	0,88(4)
O(5)-C(18)	1,260(3)	C(9)-C(8)	1,356(5)
O(6)-C(11)	1,264(3)	C(9)-H(9)	0,92(4)
O(7)-C(11)	1,230(3)	C(10)-C(9)	1,366(5)
O(8)-C(18)#1	1,230(3)	C(10)-H(10)	0,86(3)
N(1)-C(1)	1,334(4)	C(12)-C(11)	1,503(4)
N(1)-C(5)	1,335(3)	C(12)-C(13)	1,378(4)
N(2)-C(6)	1,353(3)	C(12)-C(17)	1,380(4)
N(2)-C(10)	1,329(4)	C(13)-C(14)	1,374(4)
O(1)-H(1A)	0,79(4)	C(13)-H(13)	0,86(3)
O(1)-H(1B)	0,75(4)	C(14)-H(14)	0,95(4)
C(1)-C(2)	1,376(5)	C(15)-C(14)	1,361(5)
C(1)-H(1)	0,91(3)	C(15)-H(15)	0,88(3)
C(2)-C(3)	1,353(6)	C(16)-C(15)	1,351(6)
C(2)-H(2)	0,92(3)	C(16)-H(16)	0,78(3)
C(3)-H(3)	0,85(4)	C(17)-C(16)	1,375(5)
C(4)-C(3)	1,367(5)	C(17)-H(17)	0,89(3)
C(4)-H(4)	0,92(3)	C(18)-C(18)#1	1,555(5)
		C(18)-O(8)#1	1,230(3)
Cu(1)-O(1)-H(1B)	117(3)	C(4)-C(3)-H(3)	120(3)
Cu(1)-O(1)-H(1A)	96(3)	C(4)-C(5)-C(6)	123,4(3)
O(5)-Cu(1)-O(8)	76,60(7)	C(5)-N(1)-Cu(1)	114,66(17)
O(5)-Cu(1)-N(1)	169,74(9)	C(5)-C(4)-H(4)	119,1(19)
O(5)-Cu(1)-N(2)	93,66(8)	C(6)-C(7)-H(7)	116(2)
O(5)-Cu(1)-O(1)	94,32(8)	C(6)-N(2)-Cu(1)	114,81(17)
O(5)-C(18)-C(18)#1	117,9(3)	C(7)-C(8)-H(8)	121(2)
O(6)-Cu(1)-O(5)	92,76(9)	C(7)-C(6)-C(5)	125,7(3)
O(6)-Cu(1)-N(1)	93,00(9)	C(8)-C(9)-C(10)	118,8(4)
O(6)-Cu(1)-N(2)	173,56(9)	C(8)-C(9)-H(9)	120(2)
O(6)-Cu(1)-O(8)	86,91(8)	C(8)-C(7)-C(6)	119,7(3)
O(6)-Cu(1)-O(1)	89,48(10)	C(8)-C(7)-H(7)	124(2)
O(6)-C(11)-C(12)	114,7(2)	C(9)-C(10)-H(10)	122(2)
O(7)-C(11)-C(12)	119,5(2)	C(9)-C(8)-C(7)	119,6(3)

Tabela 1C. Dimensões moleculares, com as unidades para os comprimentos e ângulos de ligação sendo dadas em Ångstroms e graus, respectivamente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

O(7)-C(11)-O(6)	125,7(2)	C(9)-C(8)-H(8)	119(2)
O(8)-Cu(1)-O(1)	170,04(7)	C(10)-C(9)-H(9)	121(3)
O(8)#1-C(18)-O(5)	124,4(2)	C(10)-N(2)-C(6)	118,9(2)
O(8)#1-C(18)-C(18)#1	117,7(3)	C(10)-N(2)-Cu(1)	126,3(2)
N(1)-Cu(1)-O(1)	94,22(9)	C(11)-O(6)-Cu(1)	129,05(18)
N(1)-C(5)-C(4)	121,1(3)	C(12)-C(13)-H(13)	117(2)
N(1)-C(5)-C(6)	115,5(2)	C(12)-C(17)-H(17)	119,8(19)
N(1)-Cu(1)-O(8)	95,24(7)	C(13)-C(12)-C(17)	118,7(3)
N(1)-C(1)-C(2)	121,8(4)	C(13)-C(12)-C(11)	121,0(2)
N(1)-C(1)-H(1)	116(2)	C(13)-C(14)-H(14)	119(2)
N(2)-Cu(1)-O(1)	90,54(9)	C(14)-C(13)-C(12)	120,6(3)
N(2)-C(6)-C(7)	120,1(3)	C(14)-C(13)-H(13)	122(2)
N(2)-C(6)-C(5)	114,2(2)	C(14)-C(15)-H(15)	116(2)
N(2)-C(10)-C(9)	122,8(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119,8(4)
N(2)-C(10)-H(10)	115(2)	C(15)-C(14)-H(14)	122(2)
N(2)-Cu(1)-N(1)	80,58(9)	C(15)-C(16)-C(17)	120,7(4)
N(2)-Cu(1)-O(8)	94,09(8)	C(15)-C(16)-H(16)	123(3)
C(1)-N(1)-C(5)	119,3(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120,3(3)
C(1)-N(1)-Cu(1)	125,9(2)	C(16)-C(15)-H(15)	124(2)
C(1)-C(2)-H(2)	115(2)	C(16)-C(17)-C(12)	119,9(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120,1(3)	C(16)-C(17)-H(17)	120,4(19)
C(2)-C(3)-H(3)	120(3)	C(17)-C(12)-C(11)	120,2(3)
C(2)-C(1)-H(1)	122(2)	C(17)-C(16)-H(16)	116(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119,0(4)	C(18)-O(5)-Cu(1)	119,77(16)
C(3)-C(2)-H(2)	126(2)	C(18)#1-O(8)-Cu(1)	107,70(17)
		H(1B)-O(1)-H(1A)	103(4)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes, #1: -x+1, -y+1, -z+1

Tabela 1D. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^4$) para a expressão: $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})\}$. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	558(2)	282(2)	562(2)	-74(2)	-78(2)	28,0(14)
O(1)	588(14)	553(14)	865(18)	-92(14)	-214(13)	86(12)
O(5)	455(11)	324(9)	877(15)	3(10)	-88(10)	12(8)
O(6)	659(13)	565(13)	729(13)	-287(11)	-160(11)	166(10)
O(7)	491(12)	655(13)	754(14)	-180(11)	-66(10)	49(10)
O(8)	583(12)	284(9)	761(13)	0(9)	-7(10)	78(8)

Tabela 1D. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) para a expressão:
 $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})\}$. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	430(12)	357(11)	521(13)	15(10)	61(10)	45(9)
N(2)	490(12)	319(11)	518(13)	-24(10)	-13(10)	-74(9)
C(1)	573(18)	600(20)	564(19)	50(16)	-11(15)	96(15)
C(2)	660(20)	740(20)	810(30)	300(20)	68(19)	148(18)
C(3)	670(20)	459(19)	1170(30)	310(20)	290(20)	150(17)
C(4)	571(19)	321(15)	920(30)	30(17)	279(18)	30(13)
C(5)	361(13)	296(13)	609(17)	-3(11)	195(12)	-17(10)
C(6)	374(13)	344(13)	554(16)	-84(12)	170(12)	-78(11)
C(7)	538(18)	479(19)	780(20)	-244(17)	238(16)	-133(15)
C(8)	600(20)	980(30)	540(20)	-290(20)	93(16)	-183(19)
C(9)	670(20)	900(30)	530(20)	-10(20)	-34(16)	-165(19)
C(10)	670(20)	511(19)	630(20)	86(16)	-76(16)	-92(16)
C(11)	551(17)	351(13)	436(15)	-1(12)	1(12)	27(12)
C(12)	478(15)	315(12)	370(13)	35(10)	27(11)	-6(11)
C(13)	573(19)	532(17)	504(17)	-30(15)	69(14)	23(14)
C(14)	560(20)	800(20)	730(20)	1(19)	-60(18)	-139(18)
C(15)	870(30)	610(20)	780(20)	-27(19)	-300(20)	-200(20)
C(16)	1050(30)	550(20)	540(20)	-194(17)	-110(20)	130(20)
C(17)	600(20)	504(16)	462(16)	-68(13)	16(14)	76(14)
C(18)	501(16)	273(12)	531(15)	-129(11)	-117(12)	34(12)

Tabela 1E. Coordenadas dos átomos de hidrogênio ($x \cdot 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Todos os átomos de hidrogênio estavam localizados no mapa de Fourier e foram refinados livremente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

	x	y	z	$U(\text{iso})$
H(1)	4140(40)	1550(30)	6575(14)	64(10)
H(2)	4770(40)	-570(30)	6822(14)	72(10)
H(3)	4120(50)	-2170(40)	6118(17)	102(14)
H(4)	3010(40)	-1610(30)	5204(13)	61(9)
H(7)	1830(40)	-710(30)	4367(13)	58(10)
H(8)	670(50)	190(30)	3516(15)	80(11)
H(9)	140(50)	2380(40)	3492(17)	90(12)
H(10)	990(40)	3550(30)	4323(13)	61(9)
H(13)	6580(40)	4820(30)	6674(13)	60(9)
H(14)	8740(50)	5940(30)	7263(15)	87(12)

Tabela 1E. Coordenadas dos átomos de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Todos os átomos de hidrogênio estavam localizados no mapa de Fourier e foram refinados livremente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

	x	y	z	U(iso)
H(14)	8740(50)	5940(30)	7263(15)	87(12)
H(15)	7640(50)	7320(30)	7914(14)	75(10)
H(16)	4520(40)	7510(30)	7949(14)	62(10)
H(17)	2470(40)	6530(30)	7364(12)	55(9)
H(1A)	-220(50)	3820(40)	6022(15)	70(12)
H(1B)	-1120(50)	3440(40)	5591(16)	73(13)

Tabela 1F. Ângulos de torção, com a unidade dada em graus. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

C(10)-N(2)-C(6)-C(7)	1,7(4)	C(11)-C(12)-C(17)-C(16)	-178,7(3)
Cu(1)-N(2)-C(6)-C(7)	-177,48(19)	C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	1,1(4)
C(10)-N(2)-C(6)-C(5)	-177,7(2)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	179,4(3)
Cu(1)-N(2)-C(6)-C(5)	3,1(3)	N(1)-C(5)-C(4)-C(3)	0,7(4)
C(1)-N(1)-C(5)-C(4)	-0,4(4)	C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	-178,6(3)
Cu(1)-N(1)-C(5)-C(4)	176,32(19)	N(2)-C(6)-C(7)-C(8)	-0,5(4)
C(1)-N(1)-C(5)-C(6)	178,9(2)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	178,9(3)
Cu(1)-N(1)-C(5)-C(6)	-4,3(3)	C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	-0,6(4)
N(2)-C(6)-C(5)-N(1)	0,8(3)	Cu(1)-N(1)-C(1)-C(2)	-176,9(2)
C(7)-C(6)-C(5)-N(1)	-178,6(2)	C(12)-C(17)-C(16)-C(15)	-0,1(5)
N(2)-C(6)-C(5)-C(4)	-179,8(2)	C(17)-C(16)-C(15)-C(14)	-0,2(6)
C(7)-C(6)-C(5)-C(4)	0,8(4)	C(6)-N(2)-C(10)-C(9)	-2,2(4)
Cu(1)-O(5)-C(18)-O(8)#1	-175,6(2)	Cu(1)-N(2)-C(10)-C(9)	176,9(2)
Cu(1)-O(5)-C(18)-C(18)#1	5,9(4)	N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	1,3(5)
Cu(1)-O(6)-C(11)-O(7)	27,0(4)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1,0(5)
Cu(1)-O(6)-C(11)-C(12)	-154,38(19)	C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	0,1(5)
C(13)-C(12)-C(11)-O(7)	-171,3(3)	N(2)-C(10)-C(9)-C(8)	1,5(5)
C(17)-C(12)-C(11)-O(7)	7,0(4)	C(16)-C(15)-C(14)-C(13)	0,9(6)
C(13)-C(12)-C(11)-O(6)	10,0(4)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1,4(5)
C(17)-C(12)-C(11)-O(6)	-171,7(3)	C(10)-C(9)-C(8)-C(7)	-0,1(5)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	-0,4(4)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0,3(5)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes, #1:-x+1,-y+1,-z+1

Tabela 1G. Ligações de hidrogênio, com as unidades para os comprimentos e ângulos de ligação sendo dadas em Ångstroms e graus, respectivamente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

D-H...R	d(D-H)	d(H...R)	d(D...R)	<(DHR)
O(1)-H(1B)...O(8)#2	0.75(4)	2.27(4)	2.955(3)	151(4)
O(1)-H(1A)...O(7)	0.79(4)	1.98(4)	2.724(3)	155(3)
C(4)-H(4)...O(8)#1	0.91	2.31	3.098	144(3)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes, #1: -x+1,-y+1,-z+1;
#2: x-1,y,z

Tabela 1H. Valores de comprimento (d, em Å) e ângulo (DHR em °) das ligações de hidrogênio envolvidas na formação do retículo cristalino de **A** e dos materiais de partida $H_2ox \cdot 2H_2O$ e $Hbzt$

Ligações de hidrogênio, produto A				
D-H...R	d(D-H)	d(H...R)	d(D...R)	(DHR)
O(1)-H(1B)...O(8) ⁱⁱ	0,75(4)	2,27(4)	2,955(3)	151(4)
O(1)-H(1A)...O(7)	0,79(4)	1,98(4)	2,724(3)	155(3)
C(4)-H(4)...O(8) ⁱ	0,92(3)	2,31(3)	3,098(4)	144(3)
Hbzt ^(a)				
O(1a)-H(1a)...O(2b)	0,90	1,74	2,63	179
H₂ox·2H₂O ^(b)				
O(1w)-H(1)...O(1)	0,93	1,58	2,51	177

^(a) Valores calculados pelo programa Mercury a partir do arquivo CIF de código CSD: BENZAC01;

^(b) Valores calculados pelo programa Mercury a partir do arquivo CIF de código CSD: OXACDH54; esta estrutura não foi relatada em artigo científico.

ANEXO B – Dados cristalográficos completos para o complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, produto **B**

Tabela 2A. Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fórmula unitária	$\text{CoH}_{12}\text{O}_6, 2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4), 2(\text{H}_2\text{O})$
Massa molar	509,28 g mol ⁻¹
Temperatura	299(2) K
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å (Mo $K\alpha$)
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P-1$
Parâmetros reticulares	$a = 6,5860(4)$ Å $\alpha = 96,285(2)$ °. $b = 7,9376(4)$ Å $\beta = 93,709(2)$ °. $c = 9,8849(5)$ Å $\lambda = 100,925(2)$ °.
Volume da célula unitária	502,40(5) Å ³
Nº de fórmulas unitárias na célula, Z	1
Densidade calculada	1,683 Mg m ⁻³
F(000)	265
Coefficiente de absorção (μ)	0,937 mm ⁻¹
Cor e forma do cristal	Alaranjado, paralelepípedo
Tamanho do cristal	0,190 x 0,171 x 0,093 mm
Sobre o difratômetro:	
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,2 a 30,0 °
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 13$
Completeza dos dados coletados	99,9 %
Correção de absorção	Multiscan
Transmissão máx. e mín.	0,7461 e 0,7061
Nº de reflexões coletadas	29945
Nº de reflexões independentes	2922 [R(int) = 0,037]
Nº de reflexões observadas ($I > 2\sigma$)	2644
Método de determinação da estrutura:	Método da fase intrínseca no SHELXT
Método de refinamento:	Método dos quadrados mínimos de matriz completa sobre F^2
Nº de dados / restrições / parâmetros	2922 / 0 / 194
<i>Goodness-of-fit</i> sobre F^2	1,077
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento:	
Índice R final, para reflexões com $I > 2\sigma$	$R_1 = 0,027, wR_2 = 0,067$
Índice R final (todos os dados)	$R_1 = 0,033, wR_2 = 0,069$

Tabela 2A. Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Reflexões pesadas:	$w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0360 \cdot \text{P})^2 + 0,1225 \cdot \text{P}]^{-1}$, $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
Coefficiente de extinção	n/a
Maior diferença de densidade eletrônica	0,40 e -0,24 e·Å ⁻³
Maior diferença de densidade eletrônica	Sobre a ligação C(2)-C(7)

Table 2B. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\times 10^4$). U(eq) é definido como um terço do traço do tensor Uij ortogonalizado. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	50000	50000	50000	208,8(8)
C(1)	72578(19)	82815(16)	17041(12)	239(2)
C(2)	74531(18)	94872(15)	6559(11)	212(2)
C(3)	79186(19)	112813(16)	10306(12)	233(2)
C(4)	80700(20)	124190(18)	556(14)	296(3)
C(5)	77450(20)	117490(20)	-13136(14)	324(3)
C(6)	72900(20)	99940(20)	-17256(13)	309(3)
C(7)	71418(19)	88631(17)	-7444(12)	251(2)
O(1)	82367(17)	119518(12)	23722(10)	302(2)
O(2)	75742(16)	89185(12)	29629(9)	294(2)
O(3)	67856(18)	66812(12)	13330(10)	354(2)
O(4)	66813(18)	71375(14)	-11650(10)	359(2)
O(5)	69651(16)	48743(13)	34409(9)	286(2)
O(6)	76969(17)	57502(14)	63660(11)	337(2)
O(7)	49469(18)	75906(13)	47790(11)	312(2)
O(8)	6591(19)	76360(20)	45787(12)	416(3)

Table 2C. Dimensões moleculares, com as unidades para os comprimentos e ângulos de ligação sendo dadas em Ångstroms e graus, respectivamente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

Co(1)-O(5)	2,0817(9)	C(1)-O(3)	1,2564(16)
Co(1)-O(6)	2,1084(10)	C(1)-O(2)	1,2791(15)
Co(1)-O(7)	2,0981(10)	C(1)-C(2)	1,4811(16)
O(1)-H(1O1)	0,80(2)	C(2)-C(3)	1,4012(17)
O(4)-H(1O4)	0,82(2)	C(2)-C(7)	1,4065(16)

Table 2C. Dimensões moleculares, com as unidades para os comprimentos e ângulos de ligação sendo dadas em Ångstroms e graus, respectivamente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

O(5)-H(5A)	0,83(2)	C(3)-O(1)	1,3613(15)
O(5)-H(5B)	0,79(2)	C(3)-C(4)	1,3867(17)
O(6)-H(6A)	0,79(3)	C(4)-C(5)	1,387(2)
O(6)-H(6B)	0,80(3)	C(4)-H(4)	0,93(2)
O(7)-H(7A)	0,79(2)	C(5)-C(6)	1,378(2)
O(7)-H(7B)	0,82(2)	C(5)-H(5)	0,985(19)
O(8)-H(8A)	0,89(4)	C(6)-C(7)	1,3877(18)
O(8)-H(8B)	0,68(3)	C(6)-H(6)	0,95(2)
		C(7)-O(4)	1,3574(17)
O(1)-C(3)-C(2)	120,43(11)	C(3)-O(1)-H(1O1)	105,7(16)
O(1)-C(3)-C(4)	118,23(12)	C(3)-C(2)-C(7)	118,11(11)
O(2)-C(1)-C(2)	118,30(11)	C(3)-C(2)-C(1)	120,99(11)
O(3)-C(1)-O(2)	122,37(11)	C(3)-C(4)-H(4)	119,2(12)
O(3)-C(1)-C(2)	119,34(11)	C(4)-C(3)-C(2)	121,34(12)
O(4)-C(7)-C(2)	120,60(11)	C(4)-C(5)-H(5)	117,8(11)
O(4)-C(7)-C(6)	118,54(12)	C(5)-C(4)-C(3)	118,68(13)
O(5)-Co(1)-O(6)#1	92,94(4)	C(5)-C(4)-H(4)	122,2(12)
O(5)-Co(1)-O(6)	87,06(4)	C(5)-C(6)-C(7)	119,19(12)
O(5)-Co(1)-O(7)#1	89,22(4)	C(5)-C(6)-H(6)	123,8(12)
O(5)-Co(1)-O(7)	90,78(4)	C(6)-C(5)-C(4)	121,83(12)
O(7)-Co(1)-O(6)#1	88,93(4)	C(6)-C(5)-H(5)	120,3(10)
O(7)-Co(1)-O(6)	91,07(4)	C(6)-C(7)-C(2)	120,86(12)
Co(1)-O(5)-H(5A)	121,1(14)	C(7)-C(2)-C(1)	120,89(11)
Co(1)-O(5)-H(5B)	119,5(15)	C(7)-O(4)-H(1O4)	106,2(15)
Co(1)-O(6)-H(6A)	114,1(17)	C(7)-C(6)-H(6)	117,0(13)
Co(1)-O(6)-H(6B)	114,1(16)	H(5A)-O(5)-H(5B)	103(2)
Co(1)-O(7)-H(7A)	116,7(16)	H(6A)-O(6)-H(6B)	108(2)
Co(1)-O(7)-H(7B)	115,4(16)	H(7A)-O(7)-H(7B)	107(2)
		H(8A)-O(8)-H(8B)	106(3)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes, #1: -x+1,-y+1,-z+1

Tabela 2D. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) para a expressão: $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})\}$. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	229,8(12)	219,5(12)	182,5(11)	35,5(8)	34,4(8)	47,2(8)
C(1)	255(6)	252(6)	228(5)	69(4)	43(4)	71(5)
C(2)	215(5)	242(6)	198(5)	60(4)	38(4)	69(4)
C(3)	227(5)	254(6)	236(5)	52(4)	48(4)	73(4)
C(4)	324(7)	269(6)	333(7)	115(5)	81(5)	91(5)
C(5)	306(7)	423(8)	308(6)	189(6)	87(5)	132(6)
C(6)	309(7)	446(8)	208(6)	100(5)	40(5)	123(6)
C(7)	231(6)	309(6)	222(5)	38(5)	31(4)	73(5)
O(1)	436(6)	230(5)	247(4)	22(4)	45(4)	83(4)
O(2)	394(5)	301(5)	198(4)	71(3)	42(4)	72(4)
O(3)	538(6)	230(5)	296(5)	70(4)	39(4)	59(4)
O(4)	492(6)	317(5)	243(5)	-9(4)	20(4)	49(4)
O(5)	421(6)	257(5)	216(4)	51(4)	104(4)	123(4)
O(6)	312(5)	367(6)	296(5)	-4(4)	-18(4)	15(4)
O(7)	346(5)	291(5)	331(5)	101(4)	87(4)	89(4)
O(8)	378(6)	516(7)	371(6)	114(5)	-8(5)	114(5)

Tabela 2E. Coordenadas dos átomos de hidrogênio ($x \cdot 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Todos os átomos de hidrogênio estavam localizados no mapa de Fourier e foram refinados livremente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

	x	y	z	$U(\text{iso})$
H(5A)	6820(30)	5370(30)	2760(20)	45(5)
H(5B)	7160(30)	3960(30)	3130(20)	49(6)
H(6A)	7490(40)	6130(30)	7110(30)	59(7)
H(6B)	8590(40)	6440(30)	6110(20)	59(7)
H(7A)	5610(40)	8000(30)	4210(20)	51(6)
H(7B)	3800(40)	7820(30)	4680(20)	52(6)
H(8A)	240(60)	6600(50)	4100(40)	136(14)
H(8B)	90(40)	8170(40)	4300(30)	65(8)
H(1O1)	8070(30)	11140(30)	2790(20)	55(6)
H(1O4)	6570(30)	6660(30)	-470(20)	48(6)
H(4)	8390(30)	13610(30)	340(19)	40(5)
H(5)	7870(30)	12570(20)	-1996(18)	39(5)
H(6)	7030(30)	9490(30)	-2660(20)	49(5)

Tabela 2F. Ângulos de torção, com a unidade dada em graus. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

C(1)-C(2)-C(3)-O(1)	1,14(18)	C(5)-C(6)-C(7)-O(4)	179,64(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-178,91(11)	C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-0,1(2)
C(1)-C(2)-C(7)-O(4)	-0,86(18)	C(7)-C(2)-C(3)-O(1)	-179,91(11)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	178,88(11)	C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	0,04(18)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0,2(2)	O(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-179,88(12)
C(3)-C(2)-C(7)-O(4)	-179,82(11)	O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-1,65(18)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-0,07(19)	O(2)-C(1)-C(2)-C(7)	179,42(11)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0,4(2)	O(3)-C(1)-C(2)-C(3)	178,15(12)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0,3(2)	O(3)-C(1)-C(2)-C(7)	-0,77(18)

Tabela 2G. Ligações de hidrogênio, com as unidades para os comprimentos e ângulos de ligação sendo dadas em Ångstroms e graus, respectivamente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(5)-H(5A)...O(3)	0,83(2)	1,84(2)	2,6645(13)	173(2)
O(5)-H(5B)...O(1)#2	0,79(2)	1,96(2)	2,7410(14)	168(2)
O(6)-H(6A)...O(4)#3	0,79(3)	1,95(3)	2,7419(15)	173(2)
O(6)-H(6B)...O(8)#4	0,80(3)	2,26(3)	3,0143(17)	157(2)
O(7)-H(7A)...O(2)	0,79(2)	1,94(2)	2,7300(14)	172(2)
O(7)-H(7B)...O(8)	0,82(2)	2,04(2)	2,8254(17)	162(2)
O(8)-H(8A)...O(5)#5	0,89(4)	2,33(4)	3,0122(17)	133(3)
O(8)-H(8A)...O(6)#1	0,89(4)	2,53(4)	3,1549(19)	128(3)
O(8)-H(8B)...O(2)#5	0,68(3)	2,26(3)	2,9044(16)	158(3)
O(1)-H(1O1)...O(2)	0,80(2)	1,76(2)	2,5041(13)	154(2)
O(4)-H(1O4)...O(3)	0,82(2)	1,77(2)	2,5330(14)	152(2)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes, #1: -x+1,-y+1,-z+1; #2: x,y-1,z; #3: x,y,z+1; #4: x+1,y,z; #5: x-1,y,z

ANEXO C – Dados cristalográficos completos para o complexo $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, produto **C**

Tabela 3A. Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{d}hb)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fórmula elementar	$\text{MnH}_{12}\text{O}_6, 2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4), 2(\text{H}_2\text{O})$
Massa molar	505,29 g mol ⁻¹
Temperatura	299(2) K
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> -1
Parâmetros reticulares	$a = 6,6151(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 96,038(3)^\circ$. $b = 7,9829(5) \text{ \AA}$ $\beta = 93,588(3)^\circ$. $c = 9,9526(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 100,064(3)^\circ$.
Volume da célula unitária	512,85(5) Å ³
Nº de fórmulas unitárias na célula, Z	1
Densidade calculada	1,636 Mg m ⁻³
F(000)	263
Coeficiente de absorção (μ)	0,725 mm ⁻¹
Cor** e forma do cristal	Incolor, paralelepípedo
Tamanho do cristal	0,219 x 0,157 x 0,082 mm
Sobre o difratômetro:	
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	2,6 a 30,0 °
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 13$
Completeza dos dados coletados	99,6 %
Correção de absorção	Multiscan
Transmissão máx. e mín.	0,7461 and 0,6930
Nº de reflexões coletadas	26588
Nº de reflexões independentes	2938 [R(int) = 0,038]
Nº de reflexões observadas ($I > 2\sigma_I$)	2595
Método de determinação da estrutura:	Método da fase intrínseca no SHELXT
Método de refinamento:	Método dos quadrados mínimos de matriz completa sobre F ²
Nº de dados / restrições / parâmetros	2983 / 2 / 194
Goodness-of-fit sobre F ²	1,061
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento:	
Índice R final, para reflexões com $I > 2\sigma_I$	$R_1 = 0,032, wR_2 = 0,081$
Índice R final (todos os dados)	$R_1 = 0,041, wR_2 = 0,084$
Reflexões pesadas:	$w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0472 \cdot \text{P})^2 + 0,1060 \cdot \text{P}]^{-1}$, $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$

Tabela 3A. Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{dnhb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Coeficiente de extinção	n/a
Maior diferença de densidade eletrônica	0,44 e -0,24 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$
Maior diferença de densidade eletrônica	Próximo ao átomo O(8)

Tabela 3B. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\times 10^4$). U(eq) é definido como um terço do traço do tensor Uij ortogonalizado. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	50000	50000	50000	251,7(9)
O(5)	69746(18)	48446(14)	33776(11)	327(2)
O(6)	78178(19)	57764(16)	63922(13)	398(3)
O(7)	49070(20)	76794(14)	47539(12)	362(2)
C(1)	72800(20)	82833(17)	16847(13)	265(3)
C(2)	74586(19)	94801(16)	6384(12)	231(2)
C(3)	78920(20)	112561(16)	10095(13)	254(2)
C(4)	80290(20)	123847(19)	340(15)	326(3)
C(5)	77240(20)	117290(20)	-13189(15)	354(3)
C(6)	73010(20)	99890(20)	-17251(15)	342(3)
C(7)	71680(20)	88679(18)	-7479(13)	279(3)
O(1)	81947(18)	119138(13)	23354(10)	333(2)
O(2)	75668(17)	89080(13)	29307(10)	321(2)
O(3)	68559(19)	66988(13)	13165(11)	389(3)
O(4)	67470(20)	71591(14)	-11607(11)	400(3)
O(8)	6330(20)	76460(20)	45659(15)	504(3)

Tabela 3C. Dimensões moleculares, com as unidades para os comprimentos e ângulos de ligação sendo dadas em Ångstroms e graus, respectivamente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

Mn(1)-O(5)	2,1465(10)	C(2)-C(3)	1,4011(18)
Mn(1)-O(5)#1	2,1465(10)	C(2)-C(7)	1,4041(18)
Mn(1)-O(7)	2,1893(11)	C(3)-O(1)	1,3570(16)
Mn(1)-O(7)#1	2,1893(11)	C(3)-C(4)	1,3890(18)
Mn(1)-O(6)	2,2070(11)	C(4)-C(5)	1,382(2)
Mn(1)-O(6)#1	2,2070(11)	C(4)-H(4)	0,92(2)
O(5)-H(5A)	0,78(3)	C(5)-C(6)	1,379(2)
O(5)-H(5B)	0,79(2)	C(5)-H(5)	0,99(2)
O(6)-H(6A)	0,82(3)	C(6)-C(7)	1,3860(19)

Tabela 3C. Dimensões moleculares, com as unidades para os comprimentos e ângulos de ligação sendo dadas em Ångstroms e graus, respectivamente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

O(6)-H(6B)	0,78(3)	C(6)-H(6)	0,95(2)
O(7)-H(7A)	0,83(2)	C(7)-O(4)	1,3572(18)
O(7)-H(7B)	0,78(2)	O(1)-H(1O1)	0,77(2)
C(1)-O(3)	1,2564(17)	O(4)-H(1O4)	0,85(3)
C(1)-O(2)	1,2766(16)	O(8)-H(8A)	0,833(19)
C(1)-C(2)	1,4820(17)	O(8)-H(8B)	0,717(17)
O(5)-Mn(1)-O(7)	90,80(4)	O(3)-C(1)-C(2)	119,05(12)
O(5)#1-Mn(1)-O(7)	89,20(4)	O(2)-C(1)-C(2)	118,45(12)
O(5)-Mn(1)-O(7)#1	89,20(4)	C(3)-C(2)-C(7)	118,27(11)
O(5)#1-Mn(1)-O(7)#1	90,80(4)	C(3)-C(2)-C(1)	120,72(12)
O(5)-Mn(1)-O(6)	87,36(5)	C(7)-C(2)-C(1)	121,01(12)
O(5)#1-Mn(1)-O(6)	92,64(5)	O(1)-C(3)-C(4)	118,40(13)
O(7)-Mn(1)-O(6)	90,95(5)	O(1)-C(3)-C(2)	120,60(11)
O(7)#1-Mn(1)-O(6)	89,05(5)	C(4)-C(3)-C(2)	121,00(13)
O(5)-Mn(1)-O(6)#1	92,64(5)	C(5)-C(4)-C(3)	118,87(14)
O(5)#1-Mn(1)-O(6)#1	87,36(5)	C(5)-C(4)-H(4)	122,3(13)
O(7)-Mn(1)-O(6)#1	89,05(5)	C(3)-C(4)-H(4)	118,8(13)
O(7)#1-Mn(1)-O(6)#1	90,95(5)	C(6)-C(5)-C(4)	121,87(13)
Mn(1)-O(5)-H(5A)	119,7(17)	C(6)-C(5)-H(5)	120,1(11)
Mn(1)-O(5)-H(5B)	122,2(16)	C(4)-C(5)-H(5)	118,0(11)
H(5A)-O(5)-H(5B)	105(2)	C(5)-C(6)-C(7)	119,05(14)
Mn(1)-O(6)-H(6A)	113,0(16)	C(5)-C(6)-H(6)	123,7(13)
Mn(1)-O(6)-H(6B)	121(2)	C(7)-C(6)-H(6)	117,2(13)
H(6A)-O(6)-H(6B)	103(3)	O(4)-C(7)-C(6)	118,47(13)
Mn(1)-O(7)-H(7A)	117,2(16)	O(4)-C(7)-C(2)	120,58(12)
Mn(1)-O(7)-H(7B)	116,6(17)	C(6)-C(7)-C(2)	120,95(13)
H(7A)-O(7)-H(7B)	109(2)	C(3)-O(1)-H(1O1)	108,1(17)
O(3)-C(1)-O(2)	122,50(12)	C(7)-O(4)-H(1O4)	107,2(17)
		H(8A)-O(8)-H(8B)	119(4)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: #1: -x+1,-y+1,-z+1

Tabela 3D. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) para a expressão: $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})\}$. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn(1)	286,7(15)	259,1(15)	211,9(14)	43,8(10)	37,8(10)	41,9(10)
O(5)	496(6)	282(5)	243(5)	63(4)	111(4)	135(4)
O(6)	364(6)	437(6)	346(6)	-25(5)	-28(5)	9(5)
O(7)	409(6)	324(5)	387(6)	122(4)	103(5)	90(5)
C(1)	285(6)	281(6)	254(6)	86(5)	54(5)	78(5)
C(2)	236(6)	272(6)	209(5)	75(4)	41(4)	79(4)
C(3)	253(6)	283(6)	257(6)	73(5)	59(5)	91(5)
C(4)	355(7)	299(7)	369(7)	141(6)	92(6)	99(5)
C(5)	343(7)	469(8)	323(7)	219(6)	94(6)	150(6)
C(6)	336(7)	502(8)	225(6)	114(6)	49(5)	130(6)
C(7)	268(6)	340(7)	241(6)	48(5)	29(5)	79(5)
O(1)	496(6)	257(5)	261(5)	39(4)	58(4)	95(4)
O(2)	440(6)	327(5)	216(4)	89(4)	54(4)	83(4)
O(3)	598(7)	255(5)	322(5)	81(4)	46(5)	68(5)
O(4)	566(7)	348(6)	262(5)	-10(4)	17(5)	52(5)
O(8)	438(7)	652(10)	438(7)	147(7)	1(5)	109(7)

Tabela 3E. Coordenadas dos átomos de hidrogênio ($x \cdot 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Todos os átomos de hidrogênio estavam localizados no mapa de Fourier e foram refinados livremente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

	x	y	z	$U(\text{iso})$
H(5A)	6820(30)	5340(30)	2750(20)	53(6)
H(5B)	7240(30)	3970(30)	3070(20)	52(6)
H(6A)	7590(40)	6170(30)	7150(30)	57(6)
H(6B)	8750(50)	6440(40)	6210(30)	102(12)
H(7A)	5600(40)	8110(30)	4160(20)	52(6)
H(7B)	3820(40)	7930(30)	4700(20)	50(6)
H(1O1)	8040(40)	11170(30)	2770(20)	53(6)
H(1O4)	6600(40)	6650(30)	-450(30)	63(7)
H(4)	8340(30)	13540(30)	310(20)	47(5)
H(5)	7770(30)	12540(20)	-2000(20)	45(5)
H(6)	7040(30)	9500(30)	-2650(20)	48(5)
H(8A)	-230(80)	7010(60)	4000(60)	250(30)
H(8B)	470(30)	8490(20)	4777(18)	22(5)

Tabela 3F. Ângulos de torção, com a unidade dada em graus. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

O(3)-C(1)-C(2)-C(3)	178,80(12)	O(1)-C(3)-C(4)-C(5)	179,98(12)
O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-1,22(19)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0,2(2)
O(3)-C(1)-C(2)-C(7)	-0,21(19)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0,4(2)
O(2)-C(1)-C(2)-C(7)	179,76(12)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0,3(2)
C(7)-C(2)-C(3)-O(1)	-179,72(11)	C(5)-C(6)-C(7)-O(4)	179,92(13)
C(1)-C(2)-C(3)-O(1)	1,24(19)	C(3)-C(2)-C(7)-O(4)	179,91(12)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	0,05(19)	C(1)-C(2)-C(7)-O(4)	-10,5(19)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-178,99(12)	C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	178,90(12)

Tabela 3G. Ligações de hidrogênio, com as unidades para os comprimentos e ângulos de ligação sendo dadas em Ångstroms e graus, respectivamente. Os valores de e.s.d (*estimated standard deviations* – desvio padrão estimado) são indicados dentro dos parênteses

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(5)-H(5A)...O(3)	0,78(3)	1,88(3)	2,6579(15)	172(2)
O(5)-H(5B)...O(1)#2	0,79(2)	1,94(2)	2,7304(15)	174(2)
O(6)-H(6A)...O(4)#3	0,82(3)	1,93(3)	2,7523(17)	173(2)
O(6)-H(6B)...O(8)#4	0,78(3)	2,31(4)	3,004(2)	148(3)
O(7)-H(7A)...O(2)	0,83(2)	1,92(3)	2,7424(16)	170(2)
O(7)-H(7B)...O(8)	0,78(2)	2,07(2)	2,8174(19)	159(2)
O(8)-H(8A)...O(5)#5	0,833(19)	2,31(4)	3,074(2)	153(6)
O(1)-H(1O1)...O(2)	0,77(2)	1,80(2)	2,5026(14)	152(2)
O(4)-H(1O4)...O(3)	0,85(3)	1,75(3)	2,5291(15)	150(2)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes, #2: x,y-1,z; #3: x,y,z+1; #4: -x+2; -y+2,-z+1; #5: x+1,y,z;