

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós-Graduação em Química
Doutorado em Química

Humberto Costa Garcia

**SÍNTESE, ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E ESTRUTURAIS DE
SISTEMAS SUPRAMOLECULARES, OBTIDOS A PARTIR DA
REAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS, LIGANTES
NITROGENADOS E METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE
TRANSIÇÃO**

Juiz de Fora
2012



Tese de Doutorado

**SÍNTESE, ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E
ESTRUTURAIS DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES,
OBTIDOS A PARTIR DA REAÇÃO DE ÁCIDOS
ORGÂNICOS, LIGANTES NITROGENADOS E METAIS
DA PRIMEIRA SÉRIE DE TRANSIÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Discente: Humberto Costa Garcia

Orientador: Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Co-orientadora: Dra. Renata Diniz

Agradecimentos

Gostaria neste momento agradecer inicialmente a Deus, por ter me fornecido a paciência necessária, para conseguir transpor todas as etapas avaliativas presentes, durante os quatro anos do doutorado e principalmente, ter fornecido uma das maiores virtudes que um homem pode possuir enquanto aluno, a capacidade de ouvir mais e falar menos.

Aos colegas do NEEM que estiveram presentes, fazendo ou discutindo de certa forma, muitos conceitos e problemas químicos, relacionados aos diversos trabalhos realizados sobre as bancadas do nosso laboratório, ou simplesmente em momentos de pura risada e descontração. Gostaria de agradecer a professora Renata Diniz, por participar de maneira significativa, na elaboração e discussão dos resultados deste trabalho. Principalmente por ter apresentado uma grande tolerância em aturar-me por cinco longos períodos (ou dois anos e meio) em sua disciplina de Cristalografia estrutural. Ao meu grande amigo Carlos Eduardo (ou Cadu), juntamente com o professor Luiz Fernando, pela amizade e tentativa de dividir o seus conhecimentos durante o período de iniciação científica, mestrado e doutorado, que foram úteis e preponderantes para a elaboração final dessa tese; e principalmente para o meu próprio entendimento sobre espectroscopia, em especial na espectroscopia Raman. Um agradecimento especial aos meus amigos de convivência inesquecíveis Douglas, Harlem e Lippy pelas discussões científicas produtivas, em momentos que não serão esquecidos, inclusive no horário do almoço. Aos colegas dos últimos anos Stéfano e Gilson pela convivência quase que diária, nos laboratórios e salas de equipamentos, bem como em viagens a trabalho e congresso. Aos técnicos de laboratório Hilda, Alice, Serginho e Fernando pelas ajudas ao longo desses quase dez anos e pela amizade sincera, construída no convívio quase que diário. A secretária da pós-graduação Simone Clemente, pela paciência em tentar resolver ao mesmo tempo, os problemas e as reivindicações de todos os alunos da pós-graduação. A todos os professores que fazem parte do departamento de química, em especial a professora Rosana Colombara, pela oportunidade de aprendizado em laboratório como seu monitor, durante alguns duradouros períodos de aula. E por fim aos meus familiares, minha mãe Vilma e meus irmãos Rafael e Gislene, juntamente com a minha namorada Renata (meu verdadeiro amor) pela força, carinho e palavras de incentivo fornecidas durante todos esses anos de estudo em Juiz de Fora, o meu muito obrigado.

“Meu pai me disse certa vez que há dois tipos de pessoas: as que fazem o trabalho e as que recebem o crédito por ele. E me disse para tentar ficar no primeiro grupo, onde é menor a concorrência”

Indira Gandhi

Resumo

Esta tese apresenta a síntese, caracterização espectroscópica e estrutural de 24 sistemas supramoleculares, obtidos a partir de reações envolvendo ácidos orgânicos, ligantes nitrogenados e alguns íons metálicos da primeira série de transição. Os compostos foram denominados [Mn(bpa)(H₂O)₄]B₂.4H₂O (**1**), [Fe(bpa)(H₂O)₄]B₂.4H₂O (**2**), [Co(bpa)(H₂O)₄]B₂.4H₂O (**3**), [Zn(bpa)(H₂O)₄]B₂.4H₂O (**4**), [Co₂(mal)₂(bpa)(H₂O)₂] (**5**), (bipi)(Hbipi⁺)AS⁻.H₂O (**6**), [Co(bipi)₂(H₂O)₄]ASCl.3H₂O (**7**), (H₂bpe)B₂.2H₂O (**8**), [Fe(bpe)(H₂O)₄]B₂.4H₂O (**9**), [Co(bpe)(H₂O)₄]AS₂.4H₂O (**10**), [Ni(bpe)(H₂O)₄]AS₂.4H₂O (**11**), [Zn(bpe)(H₂O)₄]AS₂.4H₂O (**12**), HASbpa (**13**), [Co(bpa)(H₂O)₄]AS₂.4H₂O (**14**), [Mn₂(bpp)₄(H₂O)₄]AS₄.H₂O (**15**), [Co₂(bpp)₄(H₂O)₄]AS₄.H₂O (**16**), [Zn(bpp)(AS)₂] (**17**), [Mn(Hbpa)₂(H₂O)₂(4-sb)₂].2H₂O (**18**), [Co(Hbpa)₂(H₂O)₄](4-sb)₂ (**19**), [Ni(Hbpa)₂(H₂O)₄](4-sb)₂ (**20**), [Zn(Hbpa)₂(H₂O)₄](4-sb)₂ (**21**), [Mn(bipi)₂(H₂O)₄](H₂Vi)₂ (**22**), Mn(bpa)₂(H₂O)₄](H₂Vi)₂ (**23**) e [Mn(bpp)₂(HVi)]H₂O (**24**).

Para os compostos obtidos, a técnica de difração de raios X por monocristal foi utilizada para descrever o modo de coordenação, distância, ângulo de ligação e a presença de interações supramoleculares, tais como empacotamento π , ligação de hidrogênio, C-H \cdots π , N-H \cdots π e eletrostáticas. Tais interações foram importantes, para a estabilidade das estruturas e na formação de arranjos denominados não covalentes, que foram classificadas segundo a nomenclatura da literatura, e nomeadas neste trabalho, para alguns compostos como pseudo favo de mel, cadeia, retângulo, dentre outros.

O estudo vibracional de todos os compostos sintetizados, envolvendo a espectroscopia Raman e infravermelho forneceu informações importantes, sobre a geometria de coordenação e a presença dos blocos construtores utilizados em cada síntese. O uso de bandas marcadoras, utilizadas para monitorar os ligantes presentes nos produtos obtidos, demonstrou sua importância na posição do número de onda de cada uma das bandas, quando comparadas com os ligantes livres, a fim de identificar a presença de cada um dos blocos construtores utilizados. Por fim, todas as informações estruturais e espectroscópicas foram discutidas, a fim de compreender as forças não covalentes responsáveis pela existência da estrutura no estado sólido, consideradas muito importante no contexto da química supramolecular.

Palavras-chave: Ácido barbitúrico. Ácido aminosalicílico. Raman. Infravermelho.

Abstract

This thesis presents the synthesis, spectroscopic and structural characterization of twenty-four supramolecular compounds, obtained from the reaction involving organic acids, nitrogenous ligands and several transition metal ions. The obtained compounds were named [Mn(bpa)(H₂O)₄]B₂.4H₂O (**1**), [Fe(bpa)(H₂O)₄]B₂.4H₂O (**2**), [Co(bpa)(H₂O)₄]B₂.4H₂O (**3**), [Zn(bpa)(H₂O)₄]B₂.4H₂O (**4**), [Co₂(mal)₂(bpa)(H₂O)₂] (**5**), (bipi)(Hbipi⁺)AS⁻.H₂O (**6**), [Co(bipi)₂(H₂O)₄]ASCl.3H₂O (**7**), (H₂bpe)B₂.2H₂O (**8**), [Fe(bpe)(H₂O)₄]B₂.4H₂O (**9**), [Co(bpe)(H₂O)₄]AS₂.4H₂O (**10**), [Ni(bpe)(H₂O)₄]AS₂.4H₂O (**11**), [Zn(bpe)(H₂O)₄]AS₂.4H₂O (**12**), HASbpa (**13**), [Co(bpa)(H₂O)₄]AS₂.4H₂O (**14**), [Mn₂(bpp)₄(H₂O)₄]AS₄.H₂O (**15**), [Co₂(bpp)₄(H₂O)₄]AS₄.H₂O (**16**), [Zn(bpp)(AS)₂] (**17**), [Mn(Hbpa)₂(H₂O)₂(4-sb)₂].2H₂O (**18**), [Co(Hbpa)₂(H₂O)₄](4-sb)₂ (**19**), [Ni(Hbpa)₂(H₂O)₄](4-sb)₂ (**20**), [Zn(Hbpa)₂(H₂O)₄](4-sb)₂ (**21**), [Mn(bipi)₂(H₂O)₄](H₂Vi)₂ (**22**), Mn(bpa)₂(H₂O)₄(H₂Vi)₂ (**23**) and [Mn(bpp)₂(HVi)]H₂O (**24**).

For most of the obtained compounds, the X-ray single crystal diffraction technique has been used to describe the coordination mode, distances, bond angles as well as the presence of supramolecular interactions, such as π -stacking, hydrogen bonding, C-H $\cdots\pi$, N-H $\cdots\pi$ and electrostatic interactions. Such interactions were considered very important for the stability of the structures and for the generation of the so-called non-covalent arrangements, which are classified according to the literature nomenclature, being mentioned in this work for some of the compounds, such as pseudo honeycomb, chain or rectangle, among others.

The vibrational study of all the synthesized compounds, involving infrared and Raman spectroscopic techniques, has also provided important information about the coordination geometry and the presence of the building blocks used in each synthesis. The use of specific vibrational bands, used as markers to monitoring the ligands present in the obtained products, has shown the importance of the wavenumber position of each one of the bands, when compared to the free ligands, in order to identify the presence of each one of the building blocks used. At last, all the structural and spectroscopic information have been discussed in order to understand the non covalent forces responsible for the existence of the solid state structures, considered very important in the context of supramolecular chemistry.

Keywords: Barbituric acid. Aminosalicyclic acid. Raman. Infrared.

Lista de Figuras

Figura 1.1. (a) Cavitando formado pela ciclodextrina, (b) Clatrando formado pelas hidroquinonas envolvendo o isopropanol.....	02
Figura 1.2. Processo de renovelamento das proteínas através dos efeitos hidrofóbicos	04
Figura 1.3. Estrutura de difração do composto de inclusão entre o p-terc-butilcalix[4]areno e tolueno (STEED & ATWOOD, 2009).....	05
Figura 1.4. (a) Interação íon-íon NaCl, (b) bloco construtor catiônico (apresentando carga 3+), (c) interação supramolecular íon-íon (STEED & ATWOOD, 2009).....	06
Figura 1.5. Tipos de interações dipolo-dipolo em carbonilas (STEED & ATWOOD, 2009).....	06
Figura 1.6. Tipos de empacotamento π : (a) face a face, (b) cabeça-cabeça, (c) cabeça-cauda e face e (d) C-H $\cdots\pi$	07
Figura 1.7. Parâmetros geométricos entre dois anéis aromáticos: a - deslocamento dos centróides, b - separação plano-plano e c - separação centróide-centróide.....	07
Figura 1.8. Ligações de Hidrogênio: (a) representação geral, (b) e (c) Ligações de hidrogênio entre as bases nitrogenadas que compõem o DNA	08
Figura 1.9. Exemplos de algumas representações formadas por ligações de hidrogênio...	10
Figura 1.10. Principal diferença entre: (a) ponte de hidrogênio e (b) ligação de hidrogênio.....	11
Figura 1.11. Cadeia polimérica unidimensional $[M(\text{bipi})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ envolvida por um canal formado por ânions barbituratos e moléculas de água de cristalização, via ligação de hidrogênio	12
Figura 1.12. Sínteses de MOFs com diferentes volumes de poros, formados através da substituição dos ligantes espaçadores.....	14
Figura 1.13. Topologias obtidas segundo notação de Wells (n,p): (a) grade quadrada, (b) colméia de abelha, (c) parede de tijolos.....	15

Figura 1.14. Diferentes simbologias de Schläfli: (a) arranjo bidimensional (2D) e (b) arranjo tridimensional (3D)	17
Figura 1.15. Método de obtenção do ácido barbitúrico proposta por Bayer em 1864 ...	18
Figura 1.16. Ácido barbitúrico e as respectivas formas ressonantes pertencentes ao seu sal.....	19
Figura 1.17. Forma de coordenação entre o ânion barbiturato e o íon cobre	19
Figura 1.18. Polimorfos e co-cristais (1), (2) e (3) obtidos a partir da interação entre o ácido barbitúrico e a uréia	20
Figura 1.19. Fórmula estrutural do ácido 4-aminosalicílico.....	21
Figura 1.20. Estruturas supramoleculares (co-cristais) obtidos a partir do ácido 4-aminosalicílico com: (a) isoniazida e (b) pirazinamida.....	22
Figura 1.21. Fórmula estrutural do ácido <i>para</i> benzóico sulfonato de potássio.....	23
Figura 1.22. Duas distintas formas de coordenação do ácido <i>para</i> benzóico sulfonato de potássio	23
Figura 1.23. Ácido violúrico e seus íons formados através da perda de seus prótons ...	24
Figura 1.24. Blocos construtores obtidos a partir da reação entre o ácido violúrico e da cinchonina: (a) fórmula estrutural, (b) figura Ortep	24
Figura 1.25. Ligantes nitrogenados piridínicos rígidos e flexíveis	25
Figura 1.26. Formas de coordenação e interação dos ligantes nitrogenados piridínicos: (a) bis-monodentado, (b) terminal, (c) blocos catiônicos e aniônicos.....	25
Figura 3.1. Chandrashekhara Venkata Raman (1888 – 1970).....	27
Figura 3.2. Modos de espalhamento presentes no efeito Raman: (a) Rayleigh (elástico), Raman Stokes (inelástico), Raman anti-Stokes (inelástico).....	30
Figura 3.3. Efeito Raman ressonante: Estado virtual coincide ou se aproxima de um nível eletrônico excitado do sistema.....	31
Figura 3.4. Difração de raios X em monocristal: (a) esquematizado por Laue, (b) imagem de difração de um difratômetro atual.....	37
Figura 3.5. Esquema mostrando os raios incidentes e “refletidos” por planos cristalinos de espaçamento <i>d</i>	38

Figura 3.6. Esquema de incidência e espalhamento de raios X por centros espalhadores separados por uma distância b	38
Figura 3.7. Representação da difração para uma rede: (a) unidimensional e (b) bidimensional	40
Figura 3.8. Diagrama de vetor de fase para um fator de estrutura com contribuição de 4 centros espalhadores distintos	42
Figura 3.9. Fator de espalhamento atômico de alguns átomos, em função de $\sin\theta/\lambda$ (GLUSKER & TRUEBLOOD, 2010).....	43
Figura 4.1. 1ª Etapa: mistura entre o ácido barbitúrico e o ligante bpa.....	46
Figura 4.2. 2ª Etapa de síntese: reação do composto (1) obtido na primeira etapa, com as soluções dos sais dos metais para a formação dos complexos de 1 a 4	47
Figura 4.3. Esquema de síntese para o composto $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5)	47
Figura 4.4. Esquema de síntese para o composto $(\text{bipi})(\text{Hbipi})^+\text{AS}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (6)	48
Figura 4.5. Esquema de síntese para o complexo $[\text{Co}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ASCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7)	48
Figura 4.6. Esquema de síntese para os compostos $(\text{H}_2\text{bpe})\text{B}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8) e $[\text{Fe}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9)	49
Figura 4.7. Procedimento de síntese adotado para obtenção dos complexos $[\text{Co}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10), $[\text{Ni}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11) e $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12)	50
Figura 4.8. Esquema de síntese para o composto HASbpa (13)	51
Figura 4.9. Procedimento de síntese para a obtenção do complexo $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14)	52
Figura 4.10. 1ª Etapa da síntese para obtenção dos compostos (15), (16) e (17).....	52
Figura 4.11. 2ª Etapa da síntese envolvendo a formação dos compostos $[\text{Mn}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (15), $[\text{Co}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (16) e $[\text{Zn}(\text{bpp})(\text{AS})_2]$ (17)	53
Figura 4.12. 1ª Etapa de síntese para a obtenção dos compostos 18, 19, 20 e 21	53

Figura 4.13. Procedimento de síntese para obtenção dos compostos [Mn(Hbpa) ₂ (H ₂ O) ₂ (4-sb) ₂].2H ₂ O (18), [Co(Hbpa) ₂ (H ₂ O) ₄](4-sb) ₂ (19), [Ni(Hbpa) ₂ (H ₂ O) ₄](4-sb) ₂ (20) e [Zn(Hbpa) ₂ (H ₂ O) ₄](4-sb) ₂ (21).....	54
Figura 4.14. Processo de neutralização envolvendo o ácido violúrico, para formação do bloco construtor utilizado nessa etapa do trabalho	55
Figura 4.15. Procedimento de síntese adotado para a obtenção dos compostos [Mn(bipi) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ Vi) ₂ (22), [Mn(bpa) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ Vi) ₂ (23) e [Mn(bpp) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ Vi) ₂ (24).....	56
Figura 5.1. Análises térmicas TG e DTA referentes aos compostos 1, 2, 3 e 4 sintetizados	58
Figura 5.2. Espectros infravermelho dos complexos [Mn(bpa)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O (1), [Fe(bpa)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O(2), [Co(bpa)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O(3), [Zn(bpa)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O (4) e [Co ₂ (mal) ₂ (bpa)(H ₂ O) ₂] (5) e dos blocos construtores NaB e bpa	60
Figura 5.3. Espectros infravermelho dos complexos 1, 2, 3, 4, 5 e dos blocos construtores na faixa entre 2000 e 400 cm ⁻¹	60
Figura 5.4. Espectros Raman dos complexos [Mn(bpa)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O (1), [Fe(bpa)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O(2), [Co(bpa)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O(3), [Zn(bpa)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O (4) e [Co ₂ (mal) ₂ (bpa)(H ₂ O) ₂] (5) e dos blocos construtores NaB e bpa	62
Figura 5.5. Representação ORTEP da cadeia covalente 1D e ânions barbituratos. Elipsóides desenhados com um nível de probabilidade de 50% para os compostos (1), (2) e (3). As moléculas de água foram omitidas por simplificação. Código de simetria: (i): 1 - x, y, 1/2 - z; (ii): -x, -y, 1 - z + 1/2; (iii): 1/2 + x, -1/2 + y, 1/2 - z	68
Figura 5.6. Camadas formadas por ligação covalente [M(bpa)(H ₂ O) ₄] ²⁺ , ligação de hidrogênio entre os ânions barbituratos e empacotamento π com a formação de um arranjo tridimensional.....	69
Figura 5.7. Representação ORTEP da cadeia 2D ligada de forma covalente para o composto (5). Os elipsóides são desenhados com um nível de probabilidade de 50%. Código de simetria: (ii): 1 - x, y, 1/2 - z; (iii): - x + 1/2, y - 1/2, z - 1/2; (v): -x + 1, -y, -z; (vi): x, y, -z; (viii): -x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2.....	70
Figura 5.8. Proposta de mecanismo para obtenção do ânion malonato a partir do ácido barbitúrico.....	71

Figura 5.9. Arranjo 2D do complexo 5 : (a) no plano <i>ac</i> e (b) na forma de escada ao longo do plano <i>ab</i>	72
Figura 5.10. Arranjo esquemático obtido a partir do programa TOPOS. (a) rede heptaconectada. (b) alguns circuitos formados por esse circuito	73
Figura 5.11. Espectros infravermelho dos compostos (bipi)(Hbipi ⁺) AS ⁻ .H ₂ O (6) e [Co(bipi) ₂ (H ₂ O) ₄]ASCl.3H ₂ O (7); para fins de comparação os espectros dos blocos construtores bipi e NaAS também são apresentados	76
Figura 5.12. Espectros Raman dos compostos 6 e 7 ; para fins de comparação os espectros dos ligantes bipi e NaAS também são apresentados.....	78
Figura 5.13. Espectro Raman do complexo 7 após um processo de ajuste de curvas entre a região compreendida de 1580 – 1660 cm ⁻¹	79
Figura 5.14. Representação ORTEP para os composto 6 . Os elipsóides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%	82
Figura 5.15. Arranjo bidimensional perpendicular ao eixo cristalográfico <i>b</i> para o composto 6	83
Figura 5.16. Representação esquemática via ligação de hidrogênio para o composto 6 , formando um arranjo 2D	84
Figura 5.17. Representação ORTEP para o composto 7 . Os elipsóides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%. Código de simetria: (<i>i</i>): - <i>x</i> + 1, - <i>y</i> , - <i>z</i> + 1; (<i>v</i>): <i>x</i> + 1/2, <i>y</i> + 1, - <i>z</i> + 1/2	85
Figura 5.18. Distribuição do complexo 7 paralelo ao eixo cristalográfico <i>a</i> , exibindo interações do tipo empacotamento π e C–H \cdots π	86
Figura 5.19. Curvas TGA e DTA dos compostos 8 e 9 sintetizados.....	88
Figura 5.20. Espectros infravermelho dos compostos (H ₂ bpe)B ₂ .2H ₂ O (8) e [Fe(bpe)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O (9); para fins de comparação os espectros dos ligantes bpe e NaB também são apresentados	90
Figura 5.21. Espectros Raman dos compostos 8 e 9 ; para fins de comparação os espectros dos ligantes bpe e NaB também são apresentados.....	91

Figura 5.22. Representação ORTEP para o composto 8 . Os elipsóides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%, exceto para o átomo de hidrogênio que está representado por círculos arbitrários. Código de simetria: (i): $-x, -y, -z$	95
Figura 5.23. Arranjo 2D via ligação de hidrogênio paralelo ao plano bc para o composto 8	96
Figura 5.24. Representação ORTEP para o composto 9 . Os elipsóides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%, exceto para o átomo de hidrogênio que está representado por círculos arbitrários. Códigos de simetria: (iv): $-x+1, y, -z + 1/2$; (v): $-x, -y+1, -z$	97
Figura 5.25. Formação de dois planos paralelos distintos perpendiculares ao eixo b para o composto 9 : (a) formado por ligação covalente, (b) formado por ligações de hidrogênio.....	98
Figura 5.26. Curvas TGA e DTA do composto 10 sintetizado	100
Figura 5.27. Curvas TGA e DTA do composto 11 sintetizado	100
Figura 5.28. Curvas TGA e DTA do composto 12 sintetizado	101
Figura 5.29. Espectros infravermelho na região $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ dos complexos $[\text{Co}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10), $[\text{Ni}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11), $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12) e dos ligantes AS^- e bpe	102
Figura 5.30. Espectros infravermelho na região $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ dos complexos 10 , 11 , 12 e dos ligantes AS^- e bpe	102
Figura 5.31. Espectros Raman dos complexos 10 , 11 , 12 e seus blocos construtores .	103
Figura 5.32. Representação ORTEP da cadeia covalente 1D e os AS^- para os complexos 10 , 11 e 12 . Código de simetria: (iii): $-x, -y, -z$	108
Figura 5.33. Duas diferentes observações da cadeia covalente 1D $[\text{M}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{2+}$: (a) ao longo do eixo a e (b) no plano bc envolvido por um anel.....	109
Figura 5.34. Arranjo supramolecular dos compostos 10 , 11 e 12 , com a formação de uma estrutura denominada de pseudo favo de mel.....	110
Figura 5.35. Curvas TGA e DTA do composto 13	113
Figura 5.36. Curvas TGA e DTA do composto 14	114

Figura 5.37. Espectros infravermelho dos compostos HASbpa (13), [Co(bpa)(H ₂ O) ₄]AS ₂ .4H ₂ O (14) e de seus blocos construtores HAS e bpa	115
Figura 5.38. Espectros Raman dos compostos 13 , 14 e de seus blocos construtores HAS e bpa.....	116
Figura 5.39. Espectros Raman do composto 13 e da amostra física formada de maneira equimolar por HAS e bpa	117
Figura 5.40. Representação ORTEP para o composto 13 . Os elipsóides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%, exceto para o átomo de hidrogênio, que está representado por círculos arbitrários. Código de simetria: <i>i</i>) 2 - <i>x</i> , 2 - <i>y</i> , 2 - <i>z</i>	121
Figura 5.41. Arranjo supramolecular formado no plano <i>bc</i> e na diagonal <i>ac</i> para o composto 13	122
Figura 5.42. Representação ORTEP para o composto 14 . Os elipsóides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%, exceto para o átomo de hidrogênio, que está representado por círculos arbitrários. Código de simetria: <i>i</i>) 2 - <i>x</i> , 1 - <i>y</i> , - <i>z</i> ; <i>ii</i>) 1 - <i>x</i> , 1 - <i>y</i> , - <i>z</i>	123
Figura 5.43. (a) Cadeia covalente 1D [Co(bpa)(H ₂ O) ₄] _n ²⁺ ao longo do eixo <i>a</i> e (b) formação de anéis através de ligações de hidrogênio, ao longo do plano <i>bc</i> envolvendo a cadeia covalente.....	124
Figura 5.44. Curvas TGA e DTA dos compostos 15 e 16 sintetizados.....	127
Figura 5.45. Curvas TGA e DTA do composto 17 sintetizado	128
Figura 5.46. Espectros infravermelho dos compostos [Mn ₂ (bpp) ₄ (H ₂ O) ₄]AS ₄ .H ₂ O (15), [Co ₂ (bpp) ₄ (H ₂ O) ₄]AS ₄ .H ₂ O (16), [Zn(bpp)(AS) ₂] (17) e dos blocos construtores NaAS e bpp	129
Figura 5.47. Espectros infravermelho na região 2000 – 400 cm ⁻¹ dos compostos 15 , 16 , 17 e dos blocos construtores NaAS e Bpp.....	129
Figura 5.48. Espectros Raman dos compostos [Mn ₂ (bpp) ₄ (H ₂ O) ₄]AS ₄ .H ₂ O (15), [Co ₂ (bpp) ₄ (H ₂ O) ₄]AS ₄ .H ₂ O (16), [Zn(bpp)(AS) ₂] (17) e dos blocos construtores NaAS e bpp.	131
Figura 5.49. Difratograma dos complexos 16 , 17 e 18 sintetizados.....	133

Figura 5.50. Representação ORTEP (elipsóides desenhados para um nível de probabilidade de 50%) da unidade catiônica formada pelo composto 17 . Código de Simetria: (i) $x + 1/2, -y, -z + 1/2$; (ii) $-x + 1/2, -y + 1/2, z$; (v) $-x, -y, -z$; (vi) $x + 1/2, y + 1/2, -z$..	136
Figura 5.51. Arranjo 2D do complexo 17 perpendicular ao eixo c: (a) formado por ligações covalentes, (b) formado por ligações de hidrogênio	137
Figura 5.52. Representação ORTEP (elipsóides desenhados para um nível de probabilidade de 50%) da unidade de repetição referente a estrutura 18	138
Figura 5.53. Arranjo supramolecular evidenciado no complexo 18 : (a) formando uma cadeia polimérica ao longo da diagonal <i>bc</i> (b) empacotamento π formado entre cadeias poliméricas.	139
Figura 5.54. Espectros infravermelho dos compostos $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18), $[\text{Co}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (19), $[\text{Ni}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (20), $[\text{Zn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (21) e dos blocos construtores bpa e 4-KHsb.	142
Figura 5.55. Espectros infravermelho de $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ dos compostos 18, 19, 20, 21 e dos blocos construtores bpa e 4-KHsb.....	142
Figura 5.56. Espectros Raman dos compostos 18, 19, 20, 21 e dos blocos construtores bpa e 4-KHsb.....	144
Figura 5.57. Espectros Raman região de $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ dos compostos 18, 19, 20, 21 e dos blocos construtores bpa e 4-KHsb.....	144
Figura 5.58. Representação ORTEP para o composto 18 . Os elipsoides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%, exceto para o átomo de hidrogênio que está representado por círculos arbitrários. Código de simetria: (i): $1-x, 1-y, 2-z$	149
Figura 5.59. Arranjo supramolecular do composto 18 : (a) Formando um arranjo supramolecular 2D, (b) Arranjo supramolecular 3D com o plano vizinho.	150
Figura 5.60. Representação ORTEP para os compostos 19, 20 e 21 . Os elipsoides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%, exceto para o átomo de hidrogênio que foi representado por círculos arbitrários. Código de simetria: (i): $1-x, -y, 1-z$	151

Figura 5.61. Arranjo supramolecular bidimensional observado nos compostos 19 , 20 e 21 via: interação eletrostática, ligação de hidrogênio, empacotamento π e interação C – H $\cdots\pi$	152
Figura 5.62. Ligação de hidrogênio entre grupo carboxilato e moléculas de água de coordenação	153
Figura 5.63. Curvas TGA e DTA dos compostos 22 e 23 sintetizados.....	155
Figura 5.64. Curvas TGA e DTA do composto 24	156
Figura 5.65. Espectros infravermelho dos compostos [Mn(bipi) ₂ (H ₂ O) ₄](H ₂ Vi) ₂ (22), [Mn(bpa) ₂ (H ₂ O) ₄](H ₂ Vi) ₂ (23) e [Mn(bpp) ₂ (HVi)]H ₂ O (24) e do bloco construtor H ₃ Vi na região 4000 – 400 cm ⁻¹	158
Figura 5.66. Espectros Raman dos compostos 22 , 23 , 24 e do bloco construtor H ₃ Vi na região de 4000 – 400 cm ⁻¹	160
Figura 5.67. Unidade de Repetição do composto [Mn(bpa) ₂ (H ₂ O) ₄](H ₂ Vi) ₂ (23) obtido. O seu refinamento ainda não foi finalizado	162
Figura 5.68. Proposta de estrutura através de análise espectroscópica para o composto [Mn(bpp) ₂ (HVi)]H ₂ O (24) sintetizado	163
Figura 1. Espectro infravermelho do ácido barbitúrico (HB) e do barbiturato de sódio hidratado (NaB)	180
Figura 2. Espectro Raman do ácido barbitúrico (HB) e do barbiturato de sódio hidratado (NaB)	180
Figura 3. Espectros Raman do aminosalicilato de sódio (NaAS) e do Ácido aminosalicílico (HAS)	181
Figura 4. Espectros Infravermelho do aminosalicilato de sódio (NaAS) e do Ácido aminosalicílico (HAS)	181
Figura 5. Curvas TGA e DTA do ácido Aminosalicílico	182
Figura 6. Curvas TGA e DTA do ligante bpa	182
Figura 7. Espectros Raman H ₃ Vi e NaH ₂ Vi.....	183
Figura 8. Espectros Infravermelho H ₃ Vi e NaH ₂ Vi	183

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Parâmetros das ligações de hidrogênio.....	09
Tabela 5.1. Resultados de análise elementar para os compostos 1, 2, 3, 4 e 5 sintetizados	57
Tabela 5.2. Atribuição vibracional infravermelho (IV) e Raman (R) para os complexos MB ₂ bpa.8H ₂ O e [Co ₂ (mal) ₂ (bpa)(H ₂ O) ₂] (5)	64
Tabela 5.3. Dados cristalográficos dos complexos de fórmula [M(bpa)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O e [Co ₂ (mal) ₂ (bpa)(H ₂ O) ₂] (5).....	66
Tabela 5.4. Principais parâmetros geométricos dos complexos de fórmula [M(bpa)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O e [Co ₂ (mal) ₂ (bpa)(H ₂ O) ₂] (5).....	67
Tabela 5.5. Resultado de análise elementar para os compostos 6 e 7 sintetizados	74
Tabela 5.6. Atribuição vibracional infravermelho e Raman para os compostos 6, 7 e ligantes utilizados no trabalho	80
Tabela 5.7. Dados cristalográficos dos compostos 6 e 7	81
Tabela 5.8. Principais parâmetros geométricos dos compostos 6 e 7	81
Tabela 5.9. Parâmetros referentes a interações do tipo empacotamento π e C–H $\cdots\pi$ para os compostos 6 e 7	82
Tabela 5.10. Resultados de análise elementar para os compostos 8 e 9 sintetizados	87
Tabela 5.11. Atribuição vibracional infravermelho e Raman para os compostos 8, 9 e ligantes utilizados no trabalho	92
Tabela 5.12. Dados cristalográficos dos compostos 8 e 9	93
Tabela 5.13. Principais parâmetros geométricos dos compostos 8 e 9	94
Tabela 5.14. Parâmetros referentes a interações supramoleculares do tipo empacotamento π e C–H $\cdots\pi$ para os compostos 8 e 9	94
Tabela 5.15. Resultado de análise elementar para os complexos 10, 11 e 12 sintetizados.	99
Tabela 5.16. Atribuição vibracional infravermelho e Raman para os complexos 10, 11, 12 e ligantes utilizados no trabalho	105

Tabela 5.17. Dados cristalográficos dos complexos 10, 11 e 12	106
Tabela 5.18. Principais parâmetros geométricos dos compostos 10, 11 e 12	107
Tabela 5.19. Resultados de análise elementar para os compostos 13 e 14 sintetizados.....	112
Tabela 5.20. Atribuição vibracional (por tentativa) infravermelho e Raman dos compostos 13, 14 e dos blocos construtores utilizados neste trabalho.....	118
Tabela 5.21. Dados cristalográficos dos compostos 13 e 14	119
Tabela 5.22. Principais parâmetros geométricos dos compostos 13 e 14	120
Tabela 5.23. Resultados de análise elementar para os compostos 15, 16 e 17 sintetizados.....	126
Tabela 5.24. Atribuição vibracional (por tentativa) infravermelho e Raman para os complexos 16, 17, 18 e ligantes utilizados no trabalho.....	132
Tabela 5.25. Dados Cristalográficos dos complexos 17 e 18	134
Tabela 5.26. Principais parâmetros geométricos dos compostos 17 e 18	135
Tabela 5.27. Resultados de análise elementar para os compostos 18, 19, 20 e 21 sintetizados.....	140
Tabela 5.28. Atribuição vibracional infravermelho e Raman para os compostos $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18), $[\text{Co}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (19), $[\text{Ni}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (20), $[\text{Zn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (21) e seus blocos construtores utilizados.....	145
Tabela 5.29. Dados cristalográficos dos compostos $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18) e $[\text{M}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$	147
Tabela 5.30. Principais parâmetros geométricos dos compostos de fórmula $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18) e $[\text{M}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$	148
Tabela 5.31. Resultados de análise elementar referente aos compostos 22, 23 e 24	154
Tabela 5.32. Atribuição vibracional infravermelho e Raman para os compostos 22, 23, 24 e H_3Vi	161
Tabela 1. Atribuição Raman infravermelho para os blocos construtores H_3Vi e NaH_2Vi	184

Lista de Abreviaturas, siglas e símbolos

HB – Ácido barbitúrico

NaB – Barbiturato de sódio

B⁻ – Ânion Barbiturato

bipi– 4,4'- biperidina

bpa – 1,2-bis(4-piridil)etano

bpe – 1,2-bis(4-piridil)eteno

bpp – 1,3-bis(4-piridil)propano

mal – Ânion malonato

HAS – Ácido 4-aminosalicílico

NaAS – Aminosalicilato de sódio

AS⁻ – Ânion aminosalicilato

HKsb – Ácido *para* benzóico sulfonato de potássio

4-sb²⁻ – Ânion sulfobenzoato

H₃Vi – Ácido violúrico

H₂Vi⁻, HVi²⁻, Vi³⁻ - Ânion violurato

Calc. – Calculado

Exp. – Experimental

Unid. Arbit. – Unidade Arbitrária

R – Raman

Nd³⁺/YAG – cristal de Alumínio Ítrio Garnet dopado com Neodímio (laser 1064 nm)

IV – Infravermelho

vs – muito forte

s – forte

m – médio

w – fraco

sh – ombro

i.p. – no plano

o.p. fora do plano

sim. – simétrico

as. – assimétrico

c – grupo carboxilato

h – grupo hidroxil (RC–OH)

v – grupo vinil

br - largo

TGA – Análise termogravimétrica

DTA – Análise térmica diferencial

1D – Unidimensional

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

Equipamentos e Materiais Utilizados

a) Espectroscopia de Espalhamento Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Bruker RFS 100, com laser Nd³⁺/YAG operando com uma linha de excitação de 1064 nm, na região compreendida do infravermelho próximo (com potência variável para cada amostra), utilizando um detector CCD refrigerado por N₂ líquido. Uma boa razão sinal/ruído para as medidas foi obtida a partir da realização de 2000 varreduras acumuladas por um período de aproximadamente 30 minutos, utilizando uma resolução espectral de 4 cm⁻¹. Todos os espectros foram obtidos pelo menos duas vezes para fins de reprodutibilidade.

b) Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As análises de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Bomem FTIR MB 102, na região compreendida do espectro eletromagnético de 4000 – 400 cm⁻¹, com um número médio de 128 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm⁻¹, utilizando como suporte pastilhas de KBr.

c) Difração de Raios X de Monocristal

As medidas de difração de raios X de monocristal foram realizadas em um difratômetro Oxford GEMINI A Ultra com detector CCD, utilizando radiação K α Mo ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente (298 K). A coleta dos dados, redução e refinamento das células unitárias foram realizados utilizando o programa CrysAlis RED, Oxford diffraction Ltda – Versão do programa 1.171.32.38 (CRYALIS RED, 2008). Este equipamento encontra-se no Laboratório de Cristalografia (LabCri) do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando-se o programa SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997). O parâmetro empírico x de correção de extinção isotrópica foi refinado de acordo com o método descrito por Larson (LARSON, 1970). Foi aplicada a correção de absorção multiscan (BLESSING, 1995). Foram atribuídos os parâmetros de deslocamento anisotrópico a todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram localizados a partir dos mapas da diferença de Fourier e os parâmetros de deslocamento isotrópico foram refinados em grupo ou fixados. As estruturas resolvidas foram ainda desenhadas pelos programas ORTEP-3 (FARRUGIA, 1997) para o Windows e Mercury (MACRAE *et al.*, 2006).

d) Difração de raios X de Policristal

As medidas de difração de policristais foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance (θ - θ) geometria Bragg-Brentano, utilizando radiação $K\alpha\text{Cu}(\lambda=1.5406 \text{ \AA})$. O intervalo de varrimento, o tamanho do passo e o seu tempo foram de $2\theta = 5,00$ a 65° , $0,02^\circ$ e 1,0 segundo, respectivamente. As medidas foram realizadas em colaboração com a Universidade Federal Fluminense pelo aluno de doutorado Luciano Honorato Chagas.

e) Análises Termogravimétricas (TG/DTA)

As curvas termogravimétricas (TG) e as medidas de análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas através de um equipamento Shimadzu TG-60 com termo balança. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente em um fluxo contínuo de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1000°C , utilizando uma atmosfera inerte de N_2 , com fluxo de $100 \text{ mL}/\text{min}$. As análises foram no laboratório de Análise Térmica coordenado pela Professora Maria Irene Yoshida, do instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais e pelo próprio aluno Humberto C. Garcia no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

f) Análise Elementar (CHN)

As medidas de teores percentuais de C, H e N foram realizadas no aparelho Perkin Elmer model 2400 pertencente a central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

g) Balança analítica

A balança analítica utilizada na realização deste trabalho foi uma SHIMADZU, modelo AY220, com carga máxima de 220 g e precisão de 10^{-5} g, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

h) Reagentes e Solventes

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram adquiridos de fontes comerciais de diversos fabricantes e fornecedores, sendo especificados como de alto grau de pureza (PA).

Sumário

1 INTRODUÇÃO	01
1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	01
1.1.1 A Natureza das Interações Supramoleculares	03
1.1.2 Processos de Automontagem e Auto-Organização	11
1.2 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	13
1.3 BLOCOS CONSTRUTORES UTILIZADOS	18
1.3.1 ÁCIDOS ORGÂNICOS	18
1.3.2 LIGANTES NITROGENADOS	25
2 OBJETIVO	26
3 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	27
3.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN	27
3.1.1 O problema da Intensidade no Efeito Raman e sua Teoria Vibrônica	32
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	37
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	46
4.1 SÍNTESE DOS COMPLEXOS $[\text{Mn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Fe}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4) e $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5)	46
4.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS $(\text{bipi})(\text{Hbipi}^+)\text{AS}^-\cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) e $[\text{Co}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ASCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7)	48
4.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS $(\text{H}_2\text{bpe})\text{B}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8) e $[\text{Fe}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9)	49
4.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS $[\text{Co}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10), $[\text{Ni}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11) e $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12)	50
4.5 SÍNTESE DOS COMPOSTOS HASbpa (13) e $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14)	51
4.6 SÍNTESE DOS COMPLEXOS $[\text{Mn}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ (15), $[\text{Co}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ (16) e $[\text{Zn}(\text{bpp})(\text{AS})_2]$ (17)	52

4.7 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DENOMINADOS $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18), $[\text{Co}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (19), $[\text{Ni}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (20) e $[\text{Zn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (21)	53
4.8 SÍNTESE DOS COMPOSTOS DENOMINADOS $[\text{Mn}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (22), $[\text{Mn}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (23) e $[\text{Mn}(\text{bpp})_2(\text{HVi})]\text{H}_2\text{O}$ (24)	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS $[\text{Mn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Fe}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4) e $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5)	57
5.1.1 Análise Elementar.....	57
5.1.2 Análise Térmica.....	58
5.1.3 Espectroscopia Vibracional	59
5.1.4 Difração de Raios X	65
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SUPRAMOLECULARES $(\text{bipi})(\text{Hbipi}^+)\text{AS}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) e $[\text{Co}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ASCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7).....	74
5.2.1 Análise Elementar.....	74
5.2.2 Espectroscopia Vibracional	75
5.2.3 Difração de Raios X	80
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS $(\text{H}_2\text{bpe})\text{B}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8) e $[\text{Fe}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9).....	87
5.3.1 Análise Elementar.....	87
5.3.2 Análise Térmica.....	87
5.3.3 Espectroscopia Vibracional	89
5.3.4 Difração de Raios X	93
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS $[\text{Co}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10), $[\text{Ni}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11) e $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12).....	99
5.4.1 Análise Elementar.....	99
5.4.2 Análise Térmica.....	99

5.4.3 Espectroscopia Vibracional	101
5.4.4 Difração de Raios X	106
5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS HASbpa (13) e [Co(bpa)(H ₂ O) ₄]AS ₂ ·4H ₂ O (14)	112
5.5.1 Análise Elementar.....	112
5.5.2 Análise Térmica.....	112
5.5.3 Espectroscopia Vibracional	114
5.5.4 Difração de Raios X	119
5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS [Mn ₂ (bpp) ₄ (H ₂ O) ₄]AS ₄ ·H ₂ O (15) , [Co ₂ (bpp) ₄ (H ₂ O) ₄]AS ₄ ·H ₂ O (16) e [Zn(bpp)(AS) ₂] (17)	126
5.6.1 Análise Elementar.....	126
5.6.2 Análise Térmica.....	126
5.6.3 Espectroscopia Vibracional	128
5.6.4 Difração de Raios X	133
5.7 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS [Mn(Hbpa) ₂ (H ₂ O) ₂ (4-sb) ₂].2H ₂ O (18) , [Co(Hbpa) ₂ (H ₂ O) ₄](4-sb) ₂ (19) , [Ni(Hbpa) ₂ (H ₂ O) ₄](4-sb) ₂ (20) e [Zn(Hbpa) ₂ (H ₂ O) ₄](4-sb) ₂ (21)	140
5.7.1 Análise Elementar.....	140
5.7.2 Espectroscopia Vibracional	141
5.7.3 Difração de Raios X	146
5.8 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS [Mn(bipi) ₂ (H ₂ O) ₄](H ₂ Vi) ₂ (22) , [Mn(bpa) ₂ (H ₂ O) ₄](H ₂ Vi) ₂ (23) e [Mn(bpp) ₂ (HVi)]H ₂ O (24)	154
5.8.1 Análise Elementar.....	154
5.8.2 Análise Térmica.....	154
5.8.3 Espectroscopia Vibracional	156
5.8.4 Difração de Raios X	162
6 CONCLUSÕES	164

REFERÊNCIAS	166
APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTE TRABALHO.....	172
APÊNDICE B – SÚMULA CURRICULAR.....	178
ANEXOS	180

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem-se observado o crescente empenho por parte da comunidade científica, na criação e compreensão de novos arranjos moleculares sintetizados em laboratório (LU *et al.*, 2006). Sabe-se que o conhecimento prévio das principais características físico-químicas, que um reagente industrial (ou sintetizado) apresenta, constitui um fator de extrema importância para a obtenção de sistemas que possuem determinadas propriedades e/ou funcionalidades previamente definidas (ARAKI & TOMA, 2002). A utilização de novas moléculas, ou estruturas não usualmente conhecidas, que serão definidas a partir de agora como blocos construtores, apresenta um papel preponderante na formação e funcionalização destes novos compostos (DESIRAJU, 1997).

No entanto, ao longo dos anos temos verificado principalmente pela publicação de trabalhos científicos, que a importância na confecção e obtenção de propriedades destes novos compostos está diretamente relacionada, em termos das fracas interações intermoleculares, que possam estar envolvidas no processo (VARUGHESE & DESIRAJU, 2010). Estes fatos observados passaram a apresentar maior relevância acadêmica, a partir de 1987 quando um grupo de cientistas, no qual dentre eles podemos destacar o químico francês Jean-Marie Lehn, foram agraciados com o prêmio Nobel de química daquele ano (LEHN, 1995). Neste contexto, podemos dizer que fica praticamente impossível estudar determinados sistemas químicos e não atinar-se, para as fracas interações entre as moléculas, que possam estar ocorrendo. Por isso esse novo e tão importante foco de estudo, tornou-se um promissor campo de pesquisa científica multidisciplinar, envolvendo as áreas da física, química e biologia, assumindo o sugestivo nome de química supramolecular (ARIGA, 2010).

1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

A expressão “química supramolecular” foi um termo difundido por Jean-Marie Lehn, em 1969, a partir de seu estudo envolvendo compostos de coordenação, inclusão e criptatos. Compostos de inclusão, também conhecidos como estruturas do tipo hospedeiro-convidado (*host-guest*) são sistemas, no qual moléculas conhecidas como hospedeiro, apresentam como característica principal a capacidade de possuir cavidades intra ou extramolecular. Essas cavidades possuem como objetivo, a habilidade de acomodar outras estruturas chamadas convidados, através de fracas interações

denominadas não covalentes. Tais estruturas concentram suas aplicações nas mais diferentes áreas, como catálise, reconhecimento molecular, processos de separação, transporte dentre outros (PRAKASH & SEVOV, 2011). Cabe ainda mencionar que nestes compostos de inclusão, ou mais precisamente os hospedeiros que compõem estas estruturas, podem ser divididos em dois grandes grupos denominados cavitando e clatrando, os quais podemos observar seus exemplos através dos trabalhos na literatura (EL-KEMARY *et al.*, 2011, CLAUSEN *et al.*, 2011), como mostrados na Figura 1.1(a) e 1.1(b) respectivamente:

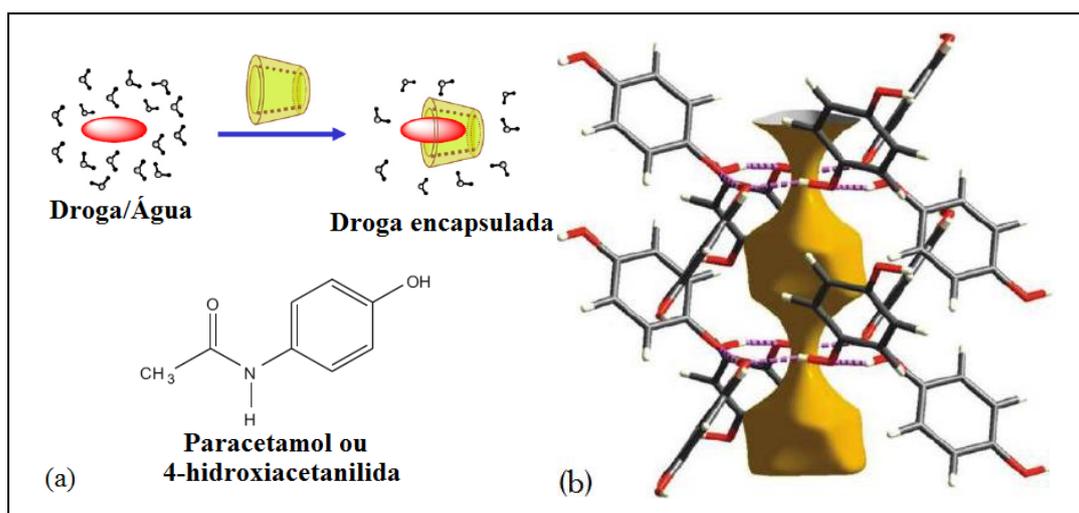


Figura 1.1. (a) Cavitando formado pela ciclodextrina, (b) Clatrando formado pelas hidroquinonas envolvendo o isopropanol.

Os cavitandos possuem uma cavidade intramolecular, disponível para a interação com o convidado, podendo ser considerado uma característica molecular intrínseca do hospedeiro, que existe tanto em solução quanto no estado sólido. Os clatrandos são hospedeiros que apresentam as suas cavidades localizadas em posições extramoleculares. A cavidade representa essencialmente um espaço entre duas ou mais moléculas do hospedeiro, e tem importância apenas no estado cristalino ou sólido do sistema. Outro fato importante é que o agregado hospedeiro-convidado formado através de um cavitando recebe o nome de cavitato, enquanto que o agregado formado pelo clatrando recebe o nome de clatrato (STEED & ATWOOD, 2009). Existe ainda outro conjunto de moléculas hospedeiras denominadas criptandos, definidos como estruturas que apresentam a sua forma semelhante a criptas. Onde dentre as aplicações, destaca-se principalmente a capacidade de favorecer o encapsulamento de íons metálicos, como lantanídeos, formando os chamados dispositivos moleculares conversores de Luz (DMCLs), os quais absorvem radiação na região do ultravioleta e emitem na região do

visível. Apresentando aplicações médicas e clínicas como agente de aumento de contraste em imagem de ressonância e marcadores luminescentes (VILA NOVA *et al.*, 2004). De uma maneira geral, podemos dizer que a concessão do Prêmio Nobel de Química de 1987 aos pesquisadores; Charles Perderon, Donald Cram e Jean-Marie Lehn, significou o reconhecimento formal do assunto no cenário químico (BEER *et al.*, 1999).

A química supramolecular pode ser entendida como uma nova área da química, que procura buscar entendimento e principalmente uma compreensão mais detalhada, das fracas interações intermoleculares existentes nos mais variados tipos de sistemas químicos. Ou seja, procura obter de certa forma informações relevantes, a partir de interações existentes além da molécula (BADJIC *et al.*, 2005). Hoje sabemos que muitas destas interações desempenham uma função primordial, nos vários sistemas físicos e biológicos existentes, principalmente por alterar as propriedades químicas e físicas das substâncias (DUL *et al.*, 2010). Como exemplo mais conhecido, difundido nos livros e artigos científicos sobre o assunto, podemos citar a estrutura do ácido desoxirribonucleico (DNA), formado por uma dupla fita helicoidal constituída por um conjunto de quatro bases nitrogenadas, interagindo entre si através de ligações de hidrogênio. Essas macromoléculas formadas são responsáveis pelo armazenamento e transcrição das informações genéticas, contidas em cada ser vivo (WATSON & CRICK, 1953).

Dentre as diversas interações não covalentes, que podem ocorrer em um determinado sistema, destacam-se; o efeito hidrofóbico, a interação eletrostática, o empacotamento π e a mais comumente conhecida ligação de hidrogênio (KHLOBYSTOV *et al.*, 2001; FOURMIGUÉ & BATAIL, 2004). Como estas interações são em sua grande maioria responsáveis pela estabilização de estruturas no estado sólido, a sua compreensão é um fator preponderante nos estudos de sistema cristalinos.

1.1.1 A Natureza das Interações Supramoleculares

De uma maneira geral, a química supramolecular pode ser entendida como a química referente às interações conhecidas como não covalentes. O termo não covalente abrange uma gama de efeitos, quase sempre associados a processos de atração e repulsão, juntamente com a indicação de energias, referentes a cada um desses

fenômenos envolvidos. Ao se fazer o estudo de um sistema supramolecular, é de suma importância considerar o efeito dessas interações não covalentes e principalmente, quais são essas interações presentes, que possam estar relacionadas de alguma forma, com a estabilização do sistema químico envolvido.

a) Efeito Hidrofóbico

Pode ser entendido como um tipo de efeito intermolecular, em que compostos apolares sofrem consequências das ações dinâmicas dos compostos polares. Isso significa que, os compostos polares (hidrofílicos, que interagem com água) interagem entre si e, como os apolares não tem qualquer tipo de interação, eles são forçados a ficar numa condição que “atrapalhe menos” a interação dos compostos polares (STEED & ATWOOD, 2009). Exemplo típico de interação hidrofóbica ocorre através do renovelamento das proteínas Figura 1.2. No qual podemos observar que as moléculas de água, que estão em contato com a proteína (a), são deslocadas ou rearranjadas de maneira a permanecer o mais próximo possível entre si, devido a sua equivalência de polaridade. Enquanto que a estrutura da proteína, devido ao processo de repulsão existente com as moléculas de água é forçada a mudar a sua conformação inicial, de forma a alcançar um novo rearranjo. O objetivo de todo esse processo consiste em promover um aumento na entropia do sistema ($\Delta S > 0$), resultando no final em uma mínima energia de Gibbs do sistema ($\Delta G < 0$).

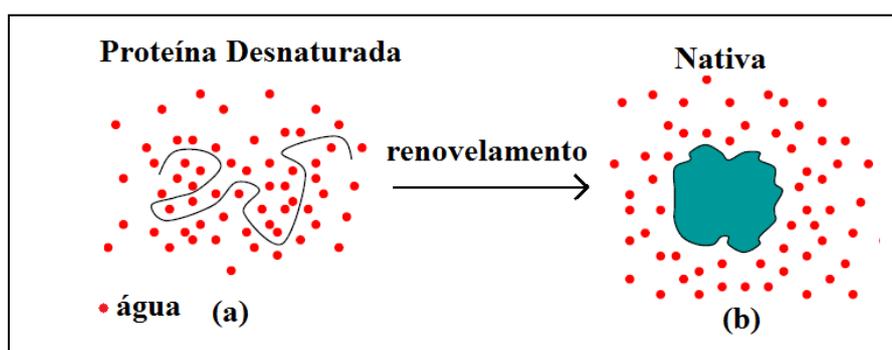


Figura 1.2. Processo de renovelamento das proteínas através dos efeitos hidrofóbicos.

De uma maneira geral podemos dizer que os compostos hidrofóbicos apresentam aversão à água, não permitindo, a sua interação com moléculas lipídicas. Compostos hidrofílicos têm afinidade com a água e permitem a junção com as moléculas de água.

b) Força de van der Waals

A interação de van der Waals surge a partir de moléculas apolares, que sofreram um processo de polarização da nuvem eletrônica, promovido devido à proximidade de núcleos adjacentes. São interações consideradas não direcionais, possuindo uma pequena energia de interação ($< 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Em geral, a interação de van der Waals exibe uma preferência de atração, principalmente entre espécies químicas consideradas polarizáveis (ou macias) (PEARSON, 1963). Em química supramolecular esse tipo de interação ostenta um papel de destaque, na formação de compostos de inclusão. Neste processo, pequenas moléculas orgânicas são incorporadas em outras moléculas que apresentam cavidades, com volume interno adequado para essa aproximação. Como exemplo temos o composto de inclusão formado pelo tolueno, localizado no interior de uma cavidade macrocíclica p-terc-butilcalix[4]areno Figura 1.3 (STEED & ATWOOD, 2009).

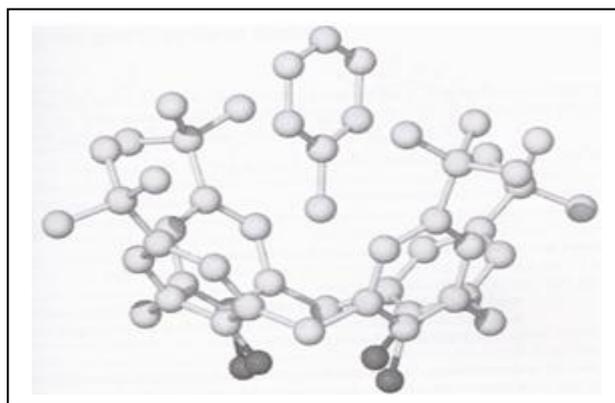


Figura 1.3. Estrutura de difração do composto de inclusão entre o p-terc-butilcalix[4]areno e tolueno (STEED & ATWOOD, 2009).

c) Interação Eletrostática

Tipo de interação que pode ser dividida em três grupos denominados; íon-íon, íon-dipolo e dipolo-dipolo. Na interação íon-íon ocorre um processo de atração puramente iônico, envolvendo, portanto uma grande quantidade de energia (comparável a de uma ligação covalente), para promover qualquer tipo de separação entre o cátion e o ânion ($100\text{-}350 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Exemplo típico ocorre através do arranjo cristalino do NaCl Figura 1.4 (a), no qual cada íon sódio interage eletrostaticamente com outros seis íons cloreto e vice-versa, com a formação de um arranjo cristalino cúbico. No âmbito puramente supramolecular, podemos dizer que esse tipo de interação também acontece, principalmente quando o sistema químico estudado são blocos construtores que apresentam diferentes tipos de cargas. Como exemplo podemos citar a Figura 1.4 (b) e

(c) no qual temos um bloco construtor nitrogenado catiônico formado pelo tris(diazobiciclooctano), neutralizado pelo complexo hexacianoferrato (III) ou $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. No entanto podemos dizer que em termos de energia, esse tipo de interação ocorre apresentando-se com ordens de grandeza menor, em relação aos compostos de natureza puramente iônica (STEED & ATWOOD, 2009).

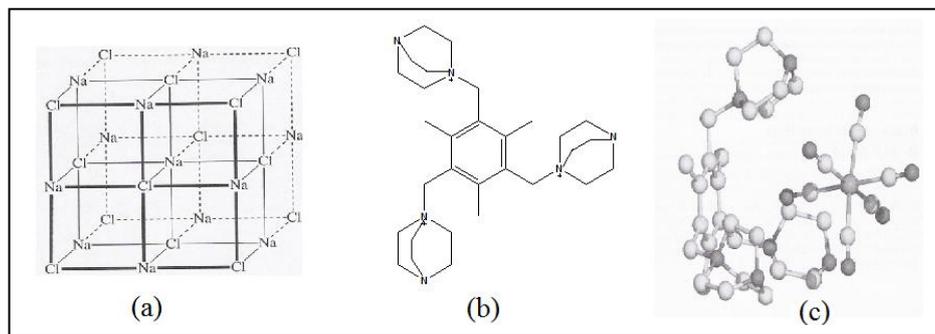


Figura 1.4. (a) Interação íon-íon NaCl, (b) bloco construtor catiônico (apresentando carga 3+), (c) interação supramolecular íon-íon (STEED & ATWOOD, 2009).

Na interação íon-dipolo ocorre uma afinidade eletrostática, entre um cátion (ou ânion), com uma molécula que possui certo momento de dipolo, ostentando energia de rompimento na faixa de $50\text{-}200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Como exemplo, temos o processo de solvatação. Quando um íon está em uma solução contendo água, certo número de moléculas de água pode interagir com este íon, por causa das diferenças de suas cargas. No caso de um cátion a carga parcial negativa do átomo de oxigênio da água se aproxima, e em consequência, os átomos de hidrogênio da água que possuem carga parcial positiva são repelidos pelo cátion. A situação inversa ocorre quando analisamos um ânion, nesta situação os átomos de hidrogênio das moléculas de água aproximam do ânion, enquanto os átomos de oxigênio são observados em direção oposta.

A interação dipolo-dipolo ocorre através de moléculas polares, que possuem na sua estrutura um átomo (ou mais), que apresente diferença de eletronegatividade em relação aos demais, possuindo energia de rompimento em torno de $5\text{-}50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ocorrendo em estruturas supramoleculares, preferencialmente em blocos construtores que apresentam grupos carbonilas na sua constituição (Figura 1.5).

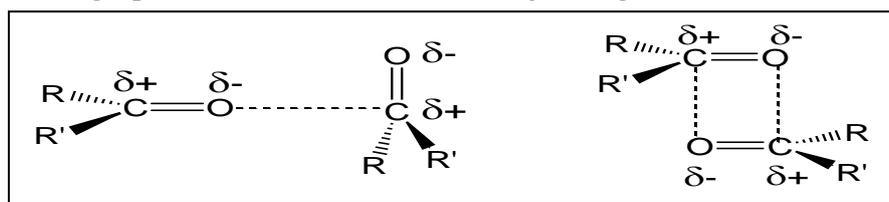


Figura 1.5. Tipos de interações dipolo-dipolo em carbonilas (STEED & ATWOOD, 2009).

d) Empacotamento π

As interações do tipo empacotamento π , também chamadas incorretamente pelo nome de empilhamento π (π -stacking interactions), são formadas através de um fenômeno físico, que ocorre devido a uma polarização da nuvem eletrônica em sistemas cíclicos que apresentam elétrons π (STEED & ATWOOD, 2009). Ou em alguns casos na atração eletrostática, entre os elétrons π do anel aromático com uma carga positiva σ de um átomo contido na estrutura do anel, no caso de anéis heteroátomos, como grupos piridil (mas também fenil) (Figura 1.6). Processo também evidenciado quando ocorre a coordenação entre o íon metálico e o sítio doador do anel, promovendo à atração de elétrons para o anel aromático, aumentando a componente eletrostática de alguma interação intermolecular $\pi - \pi$.

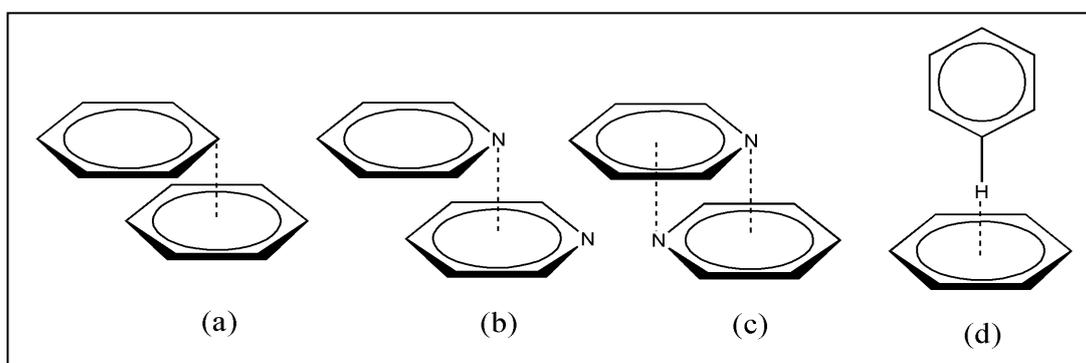


Figura 1.6. Tipos de empacotamento π : (a) face a face, (b) cabeça-cabeça, (c) cabeça-cauda e face e (d) C-H... π .

No entanto para termos uma definição mais consistente quanto a essa interação, foi realizada pela comunidade científica, uma pesquisa bibliográfica sobre o assunto. Neste estudo chegou-se a um consenso que, alguns parâmetros geométricos do sistema, envolvendo distância de interação deveriam ser levados em consideração (KHLOBYSTOV *et al.*, 2001). Para confirmação da presença de interação, do tipo empacotamento π em sistemas sólidos, esses parâmetros seriam os apresentados na Figura 1.7.

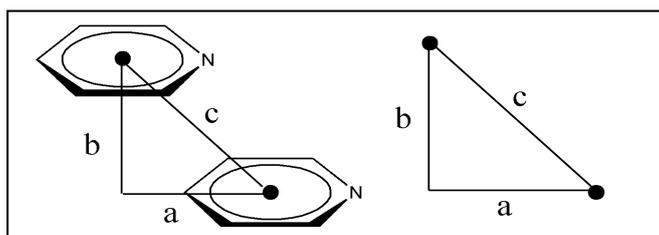


Figura 1.7. Parâmetros geométricos entre dois anéis aromáticos: **a** - deslocamento dos centróides, **b** - separação plano-plano e **c** - separação centróide-centróide.

Os parâmetros geométricos destinados à confirmação da existência de interação do tipo empacotamento π , segundo *Cambridge Structural Database* (CSD) são: os deslocamentos entre os centróides (a), que deve apresentar uma distância na faixa de 1,0 até 2,4 Å, a separação centróide-centróide (c) que deve possuir uma distância próxima ou abaixo de 3,80 Å (KHLOBYSTOV *et al.*, 2001). Podemos observar que esses cálculos podem ser facilmente feitos, adotando a figura formada como sendo a de um triângulo retângulo, onde através do teorema de Pitágoras $c^2 = a^2 + b^2$, ou simplesmente pela lei dos senos e cossenos, podemos chegar aos resultados geométricos da interação supramolecular estudada.

e) Ligação de Hidrogênio

Trata-se de um tipo de interação, que pode ser entendida como um caso particular da interação dipolo-dipolo. Interação considerada “chave” na química supramolecular, devido a sua força relativa (4-120 kJ.mol⁻¹) e sua natureza altamente direcional (STEED & ATWOOD, 2009). Por definição as ligações de hidrogênio podem ser consideradas uma interação inter ou intramolecular, na qual o hidrogênio, que está ligado de forma covalente a um átomo eletronegativo (D), exibe carga parcial positiva, e é atraído eletrostaticamente por outro átomo eletronegativo (A). Grande parte das ligações de hidrogênio observadas em sistemas químicos apresenta este tipo de interação, sendo que as mais comumente observadas são aquelas em que D e/ou A são átomos de oxigênio, flúor e nitrogênio. Existem ainda alguns casos de ligações de hidrogênio denominadas não convencionais (ou não clássicas), no qual D e/ou A podem ser átomos de um elemento com menor eletronegatividade, como o carbono (Figura 1.8).

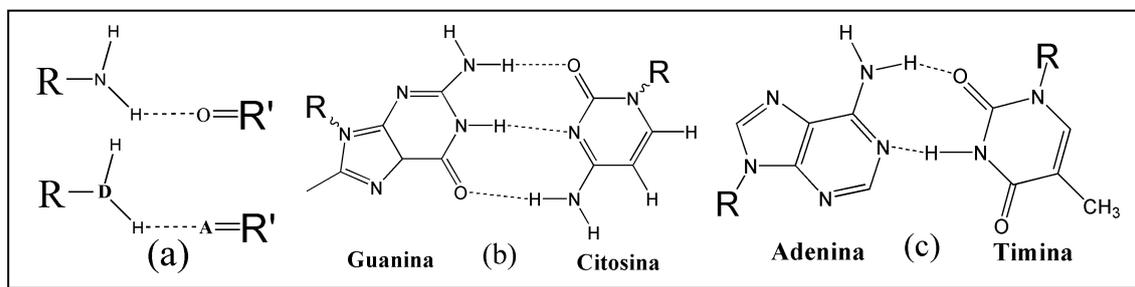


Figura 1.8. Ligações de Hidrogênio: (a) representação geral, (b) e (c) Ligações de hidrogênio entre as bases nitrogenadas que compõem o DNA.

Essas ligações podem ser classificadas ainda quanto à energia de suas interações como: fracas (ligações longas), médias e fortes (ligações curtas). As ligações fracas e

médias seguem o modelo covalente-eletrostático D–H^{δ+}A, onde o átomo que se apresenta ligado de modo covalente ao átomo de hidrogênio é denominado doador, e o átomo ligado eletrostaticamente é definido como receptor. As ligações fortes ou curtas podem ser representadas por D–H^{δ+}A, definidas por uma diminuição acentuada entre a distância de D até A, em alguns casos especiais pode ainda acontecer a localização equidistante do átomo de hidrogênio, entre os átomos de D e A. Nesta situação a definição de átomo doador e receptor não se aplica aos átomos envolvidos, sendo adotado que a distinção entre as interações do átomo de hidrogênio com os átomos eletronegativos envolvidos não é totalmente covalente ou eletrostática (DINIZ, 2003).

Para uma definição geométrica, devemos assumir o sistema cristalino no estado sólido. Dessa forma podemos dizer que se D e A forem átomos de oxigênio, a ligação é considerada longa quando a distância O...O for maior que 2,8 Å; se a distância estiver entre 2,5 e 2,8 Å é chamada média; e curta quando estiver entre 2,2 e 2,5 Å. Se a mesma for superior a 3,4 Å, os átomos D e A não interagem via ligação de hidrogênio (STEED & ATWOOD, 2009), como pode ser observada através da Tabela 1.1. Para um estudo sistemático sobre as ligações de hidrogênio a literatura descreve diversos tipos de técnicas, dentre as mais utilizadas podemos destacar a espectroscopia de absorção no infravermelho e espalhamento Raman, a difração de raios X e de nêutrons e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

Tabela 1.1. Parâmetros das ligações de hidrogênio.

	Forte	Média	Fraca
Interação	Caráter	Caráter	Eletrostático
D – H ^{δ+} A	Covalente	Eletrostático	
Energia de Ligação/kJ.mol ⁻¹	60 – 120	16 – 60	< 12
d (H ^{δ+} A)/Å	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	2,2 – 3,2
d (D ^{δ-} A)/Å	2,2 – 2,5	2,5 – 2,8	2,8 – 3,4
Ângulos D – H ^{δ+} A/°	175 – 180	130 – 180	90 – 150

Outra importante utilização das ligações de hidrogênio, em um arranjo puramente supramolecular, refere-se à formação de cadeias e cavidades, observadas no estado sólido por esse tipo de interação. Na tentativa de propor uma definição supramolecular de fácil interpretação sobre o assunto, foi proposto (BERNSTEIN *et al.*, 1995; ETTER & MACDONALD, 1990) um método denominado $G_d^a(\mathbf{n})$, para descrever os diferentes arranjos supramoleculares, que podem ser formados através de ligações de

hidrogênio. Por definição, ficou entendido que o termo **G** é o padrão formado por um único tipo de ligação de hidrogênio. Nesse sentido o tipo de ligação de hidrogênio é definido pela natureza química do doador e do receptor de prótons. Dessa forma o termo **G** pode ser: uma cadeia (**C**), anel (**R**), uma interação intramolecular (**S**), ou um padrão finito (**D**). O termo **a** refere-se ao número de átomos receptores, enquanto que o termo **d** ao número de átomos doadores. Finalizando, o termo **n** é atribuído ao número total de átomos (padrão), presente nos diferentes arranjos formados (Figura 1.9).

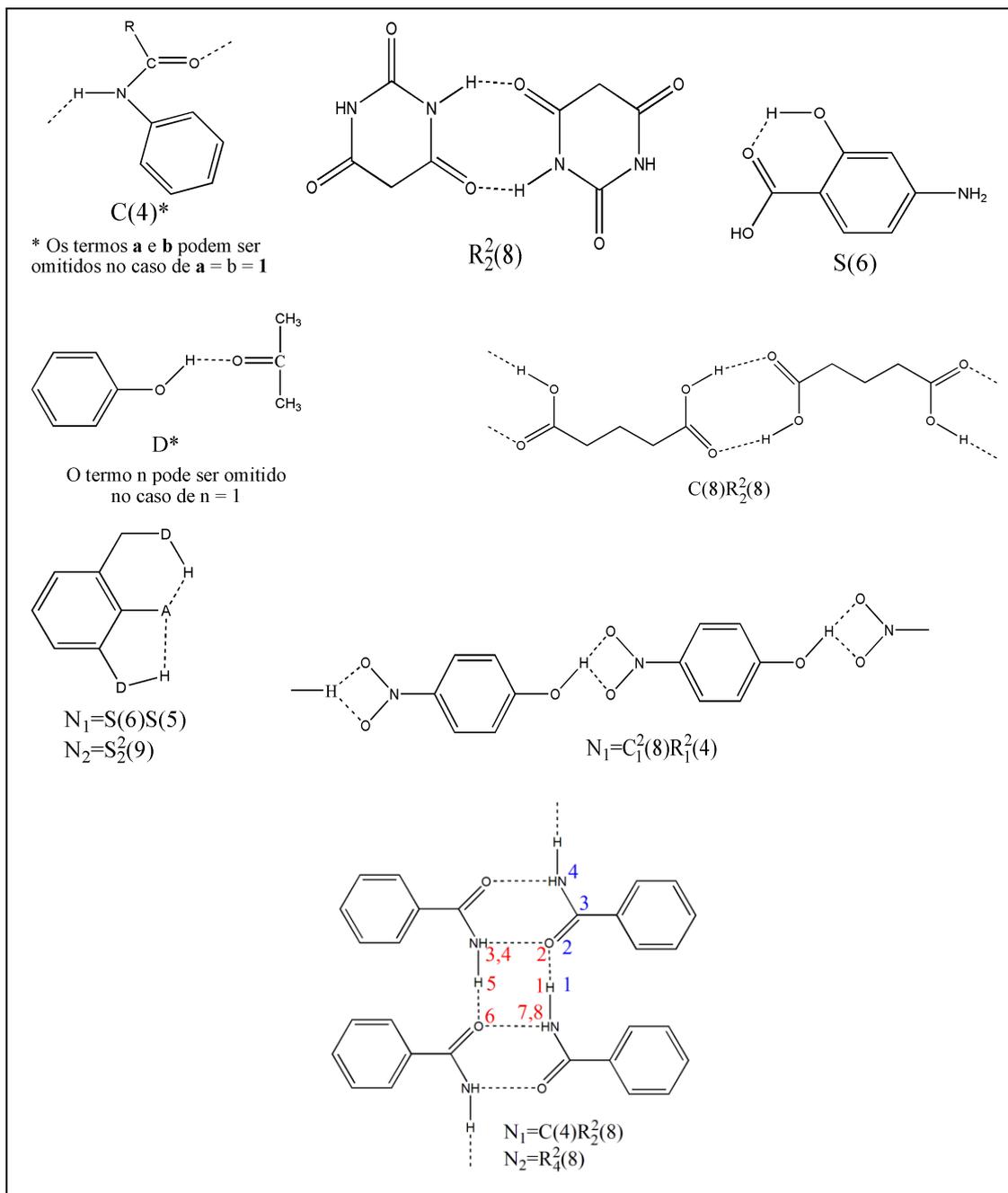


Figura 1.9. Exemplos de algumas representações formadas por ligações de hidrogênio.

Na tentativa de se tentar finalizar o assunto, uma definição amplamente utilizada erroneamente em alguns livros, painéis de congresso e até mesmo por professores, a qual precisa ser mais bem compreendida, consiste na diferenciação existente entre os termos pontes de hidrogênio e ligação de hidrogênio. As pontes de hidrogênios são evidenciadas quando existe a ligação química formada entre três átomos e dois elétrons, onde o hidrogênio está ligado a outros dois núcleos menos eletronegativos. Ou seja, consiste numa estrutura onde três átomos estão unidos por apenas dois elétrons por meio do átomo de hidrogênio, como exemplo temos o diborano (B_2H_6). Já o termo ligação de hidrogênio consiste numa interação intermolecular de três átomos e quatro elétrons, onde o hidrogênio está ligado de maneira covalente um átomo, apresentando o caráter bastante negativo e atraído por outro átomo, considerado uma base de Lewis (HUHEEY, 1993), como mostrado na Figura 1.10.

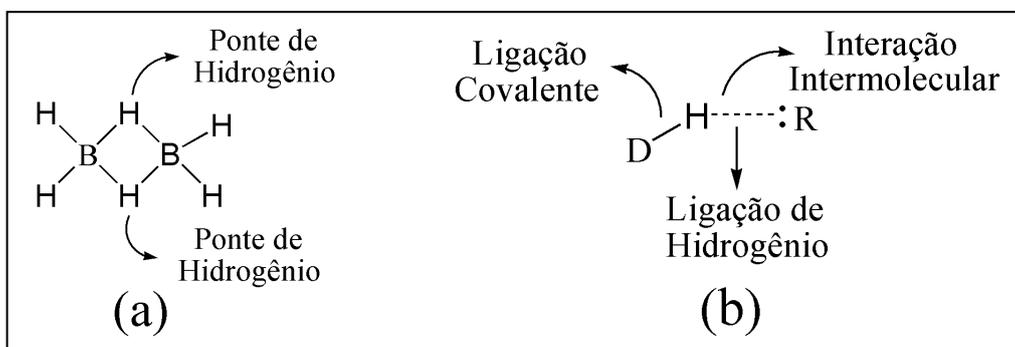


Figura 1.10. Principal diferença entre: (a) ponte de hidrogênio e (b) ligação de hidrogênio.

As análises das interações intermoleculares, envolvendo sistemas cristalinos são muito importantes, na caracterização dos compostos envolvendo os polímeros de coordenação. Essas interações são responsáveis pelo empacotamento cristalino, que pode ser entendido como uma consequência das propriedades coletivas, permitindo a modelagem e o arranjo de novos cristais, com características físicas e químicas específicas.

1.1.2 Processos de Automontagem e Auto-Organização

O interesse no estudo e na compreensão de sistemas supramoleculares tem o seu início na associação de espécies moleculares, visando à obtenção de uma determinada propriedade ou funcionalidade, intrínseca dos constituintes envolvidos. Embora a interação dependa da natureza de cada uma das espécies, é fato que novas propriedades possam ser criadas ou destruídas devido às novas interações que possam ser formadas.

Neste sentido, podemos elaborar supermoléculas ou sistemas supramoleculares, que apresentem em suas estruturas características específicas bem definidas. Dentre as diversas características oriundas da elaboração e principalmente, na criação de sistemas supramoleculares, podemos destacar a automontagem e a auto-organização. A automontagem refere-se à associação espontânea de diversos (mais do que um) componentes moleculares para formação de um agregado discreto, apresentando a sua estrutura bem definida. Já a auto-organização pode ser entendida como um ordenamento espontâneo das unidades moleculares em uma estrutura não covalente de maior ordem, que pode ser caracterizada através de algum grau de ordem temporal e/ou espacial, por meio de correlações entre regiões distantes do sistema (HALL, 2004). Como exemplo, podemos citar o trabalho envolvendo o ácido barbitúrico, ligante nitrogenado 4,4'-bipiridina e alguns metais da primeira série de transição (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) (GARCIA *et al.*, 2009). Nesse trabalho foi observado que todos os compostos obtidos apresentaram a mesma automontagem, entretanto devido à diferente forma de auto-organização, eles passaram a possuir diferentes disposições no espaço, com a formação de duas estruturas cristalinas distintas no âmbito cristalográfico, como pode ser observado através da Figura 1.11, onde está mostrada a disposição de uma dessas orientações no espaço.

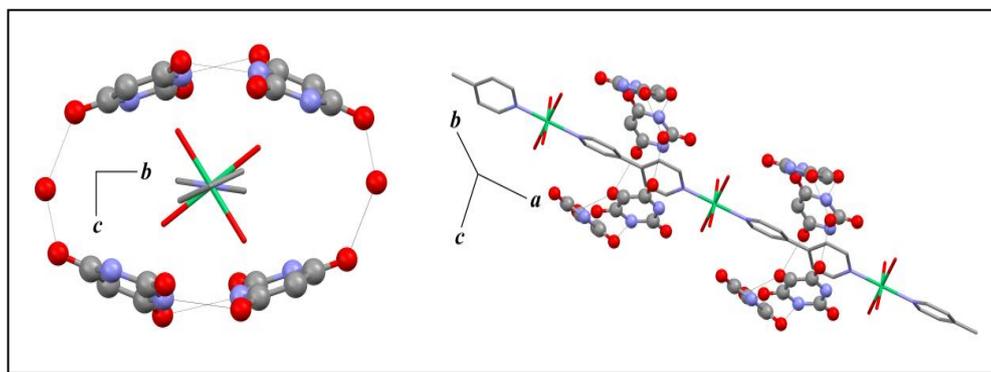


Figura 1.11. Cadeia polimérica unidimensional $[\text{M}(\text{bipi})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ envolvida por um canal formado por ânions barbituratos e moléculas de água de cristalização, via ligação de hidrogênio.

Para os compostos relacionados aos íons metálicos Ni^{2+} e Cu^{2+} , foi observada a formação de uma cavidade supramolecular, constituída através de ligações de hidrogênio entre quatro ânions barbituratos e duas moléculas de água de cristalização, envolvendo o polímero de coordenação, no qual foi denominado como sendo um

pseudo-hospedeiro-convidado. O mesmo não foi observado para os compostos contendo Zn^{2+} e Co^{2+} , devido à diferente disposição espacial das moléculas de água de cristalização, que também estão presentes na constituição de ambas as estruturas.

Baseadas na engenharia molecular e através da sua capacidade de auto-organização, os compostos supramoleculares podem ser constituídos através de blocos construtores pré-formados, sugerindo assim que essas estruturas geradas possam ser utilizadas em um promissor setor da química, que intensifica os seus estudos em torno da nanotecnologia molecular. Seguindo esta mesma linha de raciocínio podemos também obter compostos supramoleculares através do uso de íons metálicos, com a utilização de ligantes apropriados, sendo o conhecimento químico da estrutura de estudo um dos fatores primordiais, para a construção de uma nova arquitetura (ZHANG *et al.*, 2006), gerando complexos moleculares com topologias definidas.

Dentro deste contexto, pode-se dizer que a química inorgânica apresenta um papel preponderante na engenharia destas ligações, pois alterando sítios metálicos ou modificando a natureza química dos ligantes, temos a capacidade de controlar a labilidade das ligações químicas, escolhendo assim geometrias preferenciais. Portanto, uma proeminente abordagem está contida na síntese de polímeros de coordenação, tanto pelas questões científicas como pela obtenção de novos compostos, que podem ser aplicados nas mais diferentes áreas, desde óptica, magnetismo (LIU *et al.*, 2008), eletrônica, catálise (CASTELLI *et al.*, 1998), até os chamados materiais microporosos (YAGHI AND LI, 1996). Desta forma fica explícito que existe um grande interesse por parte da área acadêmica na síntese desses novos materiais, onde uma vez obtidos, seja possível alguma aplicação em benefício da sociedade.

1.2 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Os polímeros de coordenação são compostos definidos como macro estruturas, que se estendem indefinidamente, a um nível puramente molecular em 1, 2 ou 3 dimensões. São sistemas obtidos através de reações de auto-organização, envolvendo unidades metálicas e ligantes bidentados, atuando em ponte e gerando unidades de repetição chamadas monômero, por meio de ligações denominadas de metal-ligante (OKAMOTO *et al.*, 2009). Portanto, a construção de polímeros de coordenação, relacionados à formação de arranjos supramoleculares, constituídos de íons metálicos e ligantes orgânicos multifuncionais, têm-se mostrado como uma interessante e

promissora área no campo de pesquisa, não somente por suas potenciais aplicações como materiais funcionais, mas também devido às intrigantes topologias e arquiteturas de redes, que vêm sendo criadas (MUKHOPADHYAY *et al.*, 2004). O interesse nesses compostos de coordenação pode ser entendido, devido às suas características estruturais e possíveis aplicações como reconhecimento molecular (HOU *et al.*, 2001), magnetismo (MIN & SUCH, 2000; LU *et al.*, 1999; MUKHOPADHYAY *et al.*, 2004), materiais com propriedades de óptica não-linear (LI, *et al.*, 2003), adsorção de gás (NORO *et al.*, 2002), estabilidade térmica (CASTILHO *et al.*, 1999) e química do tipo hospedeiro-convidado (FU *et al.*, 2001; BAEG *et al.*, 2003).

Quanto à formação de um novo polímero de coordenação, é importante mencionar como a criação de uma arquitetura pode ser influenciada, pelos diferentes tipos de ligantes orgânicos multifuncionais (espaçadores), seguidos da escolha do tipo de íon metálico utilizado adicionalmente com o seu respectivo contra-íon. Outros parâmetros como tipo de solvente, juntamente com a estequiometria empregada, são fatores fundamentais para o planejamento e construção dessas estruturas, que podem assumir diferentes arranjos no espaço. Como exemplo relacionado ao planejamento e a utilização de diferentes ligantes, podemos citar o trabalho de ROSSEL & YAGHI, 2004 (Figura 1.12). Neste artigo foram sintetizadas diferentes estruturas, apresentando como característica principal a capacidade de possuir poros de diferentes volumes, que foram testados em processos envolvendo adsorção de gás. Para formação dessa nova classe de compostos foram utilizados ligantes espaçadores, para a formação de estruturas denominadas *MOFs* (*metal organic frameworks*), polímeros de coordenação 3D (híbrido metal orgânico cristalino). Nestes compostos os arranjos estruturais são construídos por conexões do tipo *clusters* metálicos poliatômicos, formados por moléculas orgânicas, através de ligações covalentes fortes.

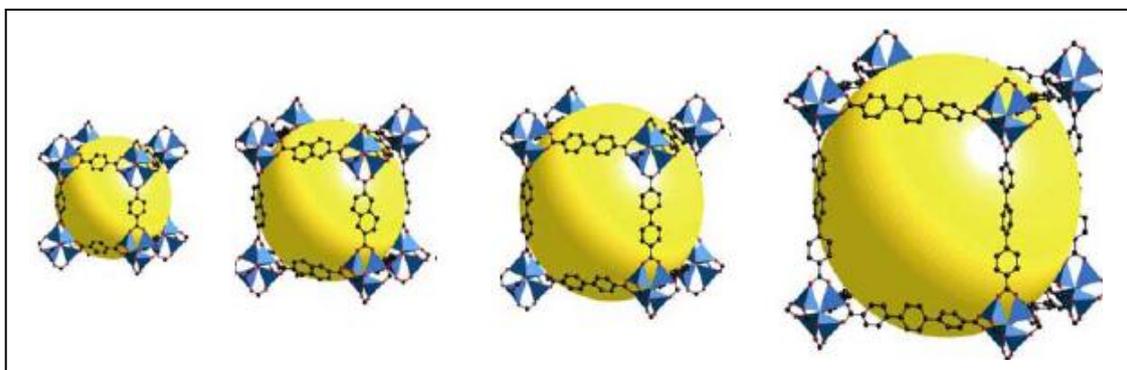


Figura 1.12. Sínteses de *MOFs* com diferentes volumes de poros, formados através da substituição dos ligantes espaçadores.

De uma maneira geral, podemos dizer que o planejamento estratégico, relacionado à construção de um polímero de coordenação, vai muito além das características químicas envolvidas pelo sítio metálico escolhido. É imprescindível considerar outros fatores, como os tipos de interações e/ou processos físico-químicos presentes, possuindo um papel incisivo na formação de novas estruturas, que no estado sólido continue ostentando todas suas características supramoleculares correlatas.

Quanto ao entendimento de uma rede cristalina, envolvida pela presença de polímeros de coordenação bidimensional, podemos dizer que seu entendimento pode ser facilitado através de uma simplificação, onde a rede polimérica passa a ser representada por uma descrição topológica (MOULTON & ZAWOROTKO, 2001) denominada notação de Wells ou (n,p) . Trata-se de uma linguagem matemática onde n é definido como o tamanho do menor circuito fechado (ou número de nós presentes no circuito), e p o número de conexões que cada nó faz com as vizinhanças. Por definição, uma rede polimérica é formada por uma coleção de “nós” que estão interligados em um arranjo infinito. A rede é composta, portanto de “nós” e “conectores” entre os nós. Cada conector liga-se a dois nós e cada nó, aparece conectado a três ou mais outros nós, como pode ser observado através da Figura 1.13 (KHLOBYSTOV *et al.*, 2001; MUKHOPADHYAY *et al.*, 2004; DUL *et al.*, 2010, para (a), (b) e (c) respectivamente).

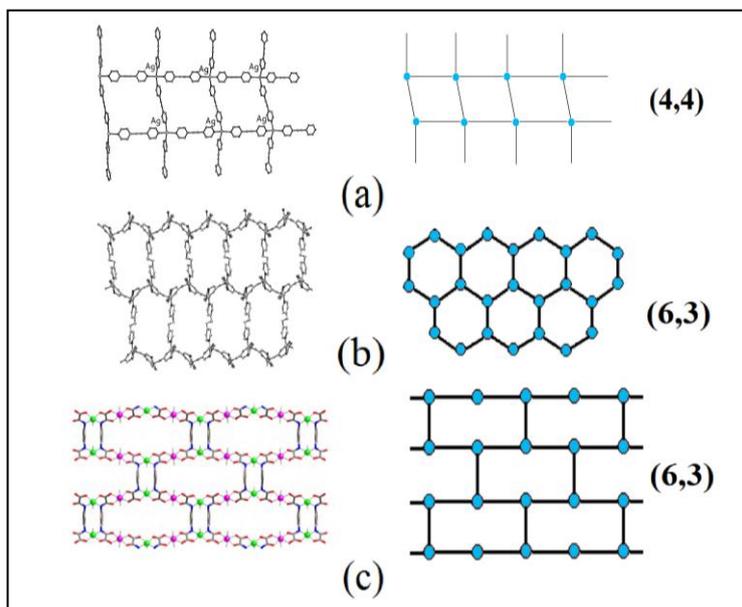


Figura 1.13. Topologias obtidas segundo notação de Wells (n,p) :
(a) grade quadrada, (b) colméia de abelha, (c) parede de tijolos.

Apesar de facilitar o entendimento de muitas redes cristalinas, a notação de Wells apresenta alguns inconvenientes, dentre eles podemos destacar a sua utilização apenas em arranjos bidimensionais (2D). Outro problema é que os caminhos gerados precisam ter necessariamente o mesmo tamanho, ou seja, serem uniformes, o que não acontece em muitos sistemas químicos sintetizados em laboratório. No entanto o principal problema ocorre mesmo no caso dos exemplos (b) e (c) contidos na Figura 1.13. Nesse caso a notação de Wells (6,3) mostra-se igual para os dois arranjos cristalinos, que foram intitulados colmeia de abelhas e parede de tijolos, ou seja, são tratadas como redes que são geometricamente diferentes, mas que se denominam topologicamente idênticas. Outro modo de representação matemática desses tipos de rede, que de certa forma conseguem minimizar algumas das limitações e incoerências observadas para as topologias de Wells, são os chamados símbolos de Schläfli (STEED & ATWOOD, 2009). Os Símbolos de Schläfli consistem basicamente em uma descrição de todos os caminhos fechados, apresentando diferentes tamanhos e que são formados a partir de um único nó. Nesta simbologia vários circuitos que possuem o mesmo tamanho são agrupados, para isso um sobrescrito é usado para indicar o número total. Os símbolos de Schläfli podem ser definidos por: $(q_1^a q_2^b \dots)$, no caso de uma rede uninodal ou em outros casos como $((q_1^a q_2^b)(q_3^c q_4^d) \dots)$ no caso de haver a presença de diferentes tipos de nós (redes binodal,...), fazendo parte da construção e formação da mesma estrutura. Nessa topologia temos que a letra **q**, representa o número de lados do caminho fechado ou o tamanho do circuito, os índices **a**, **b**, **c** e **d** são os números de circuitos que possuem a mesma quantidade de lados. A quantidade de caminhos pode ser encontrada, através da quantidade de ângulos que cada nó apresenta e com a utilização da fórmula $[\frac{p(p-1)}{2}]$, onde **p** é necessariamente o número de conexões do nó (CARLUCCI *et al.*, 2003). Assim para os exemplos contidos na Figura 1.13 a simbologia de Schläfli ficaria $4^4.6^2$, para a Figura (a), com cada nó fazendo parte de quatro caminhos fechados de quatro lados e dois caminhos fechados de seis lados. Para as Figuras (b) e (c) o símbolo seria 6^3 , ou seja, com cada nó participando de três caminhos fechados de seis lados. O interessante a ser notado é que grande parte da literatura descreve erroneamente que uma rede (4,4) de Wells equivale a 4^4 de Schläfli o que não é verdade como demonstrado. A vantagem da utilização dos símbolos de Schläfli, em relação às topologias de Wells pode ser vista no sentido de que nessa representação, qualquer tipo de rede polimérica pode ser descrita por um parâmetro

matemático. Inclusive as redes tridimensionais (3D), o que não seria possível pela notação de Wells. No entanto, para redes 3D o procedimento de visualização dos caminhos fechados, torna-se um pouco mais complicado. Além disso, se a conectividade dos nós é muito alta (como acontece com os íons lantanídeos), são gerados muitos ângulos e conseqüentemente existem muitos caminhos fechados. Outra vantagem consiste no fato de que nessa simbologia, as conexões podem apresentar tamanhos variados, o mesmo pode ser observado para diferentes nós que apresentam números de coordenação que não são equivalentes. Na Figura 1.14 (LI *et al.*, 2012; YIN *et al.*, 2006, para (a) e (b) respectivamente) podemos observar exemplos envolvendo esse tipo de simbologia.

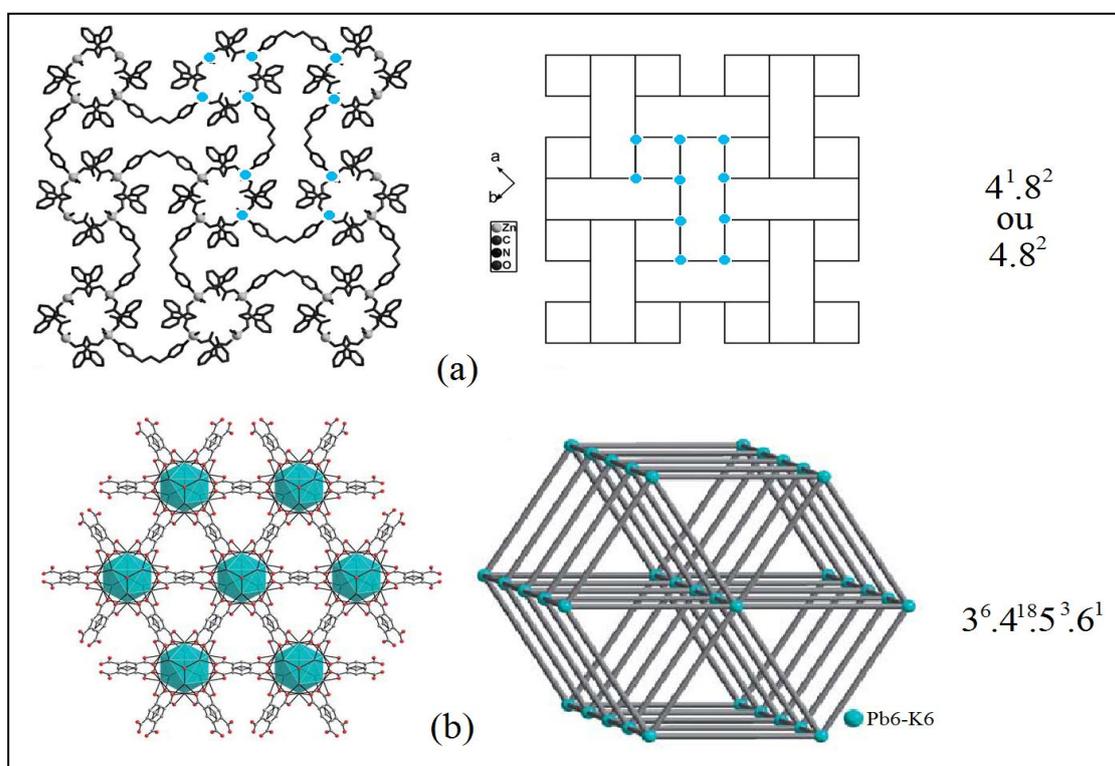


Figura 1.14. Diferentes simbologias de Schläfli: (a) arranjo bidimensional (2D) e (b) arranjo tridimensional (3D).

Nestes novos arranjos de nomeação de redes topográficas, podemos visualizar claramente o aumento da dificuldade para a descrição da simbologia de uma rede tridimensional. Esse problema ocorre devido ao fato de haver um maior número de conexões a serem observadas, o que de certa forma contribui de maneira preponderante, para a complexidade dos sistemas químicos analisados. No entanto, para resolução dessas redes que apresentam um difícil entendimento, existe um programa que pode ser obtido gratuitamente na internet chamado Topos (www.topos.ssu.samara.ru). Neste

programa, após certo treinamento consegue-se obter o desenho das redes, em termos dos símbolos de Schläfli, em uma maneira simplificada. Em certos casos podemos ainda substituir clusters presentes no sistema por pontos na rede, como pode ser observado na figura 1.14(b), o que de certa forma contribui para facilitar o entendimento de sistemas considerados complicados. Outra vantagem do programa consiste na obtenção direta, dos valores referentes aos símbolos de Schläfli para sistemas que apresentam diferentes circuitos (BLATOV *et al.*, 2004).

1.3 BLOCOS CONSTRUTORES UTILIZADOS

Esta seção descreve através de uma breve revisão bibliográfica, os principais conceitos envolvendo os blocos construtores utilizados neste trabalho. Os compostos utilizados para as sínteses foram organizados em dois grandes grupos denominados ácidos orgânicos e ligantes nitrogenados, objetivando uma melhor distribuição do assunto que será discutido.

1.3.1 Ácidos Orgânicos

a) Ácido barbitúrico

O ácido barbitúrico (HB) trata-se um composto orgânico, que apresentou a sua primeira proposta de síntese descrita em 1864, pelo químico alemão Adolf Johann von Baeyer, através da reação do ácido malônico com a uréia, como pode ser observado a partir da Figura 1.15 (WESTHORPE & BALL, 2002). Inicialmente esse novo composto não apresentou nenhuma aplicação, sendo mencionado somente em 1882, após uma mudança na sua estrutura (substituição dos hidrogênios do grupo CH₂, por dois grupos etil), tornando-se um medicamento (Veronal), com a indicação de funcionar como um potente sedativo. No entanto, esse novo medicamento foi utilizado na verdade em muitos casos de suicídio na época (WESTHORPE & BALL, 2002).

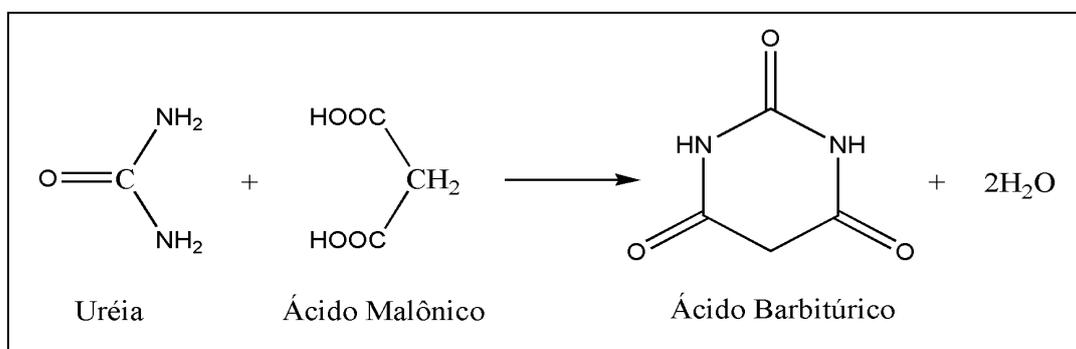


Figura 1.15. Método de obtenção do ácido barbitúrico proposta por Bayer em 1864.

O ácido barbitúrico ($pK_a = 3,99$) em solução aquosa, apresenta-se como um ácido mais forte que o ácido acético ($pK_a = 4,75$), devido a capacidade que o seu grupo $-\text{CH}_2$ possui em perder o próton (H^+) da estrutura (GARCIA *et al.*, 2009). Esse processo envolvendo a perda do próton, promove a formação de diversas estruturas de ressonância, devido à presença de elétrons π e elétrons não compartilhados, ocasionando uma estabilização ao contra íon formado (Figura 1.16).

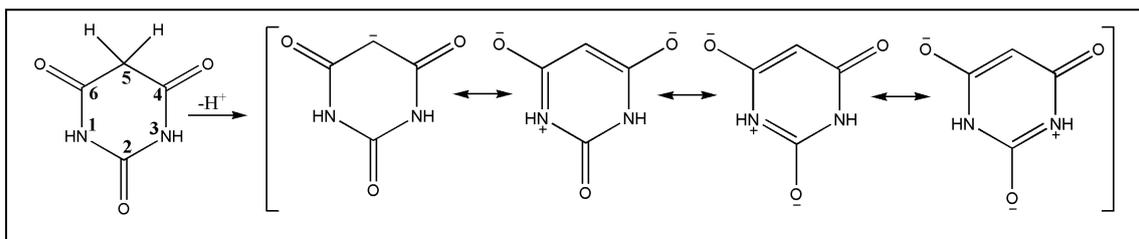


Figura 1.16. Ácido barbitúrico e respectivas formas ressonantes pertencentes ao seu sal.

Portanto através destas características assumidas, o ânion barbiturato apresenta uma deslocalização eletrônica que pode ser observada e principalmente marcada, através do espectro Raman de sua estrutura (GARCIA *et al.*, 2010). O ácido barbitúrico possui ainda outras interessantes características físicas, no qual podemos destacar as suas propriedades ópticas e magnéticas (IVANOVA & SPITELLER, 2010; LI *et al.*, 2009), além de apresentar uma fácil ação coordenante frente aos metais de transição (REFAT *et al.*, 2008). No entanto encontramos na literatura, apenas um único trabalho de caracterização estrutural, envolvendo a coordenação do ácido barbitúrico com o íon cobre (XIONG *et al.*, 2003). Nesse artigo o autor assume a saída do próton referente ao carbono (C2) da estrutura, mas a coordenação com o íon metálico somente ocorre através do átomo de oxigênio (O1), como pode ser observado através da Figura 1.17.

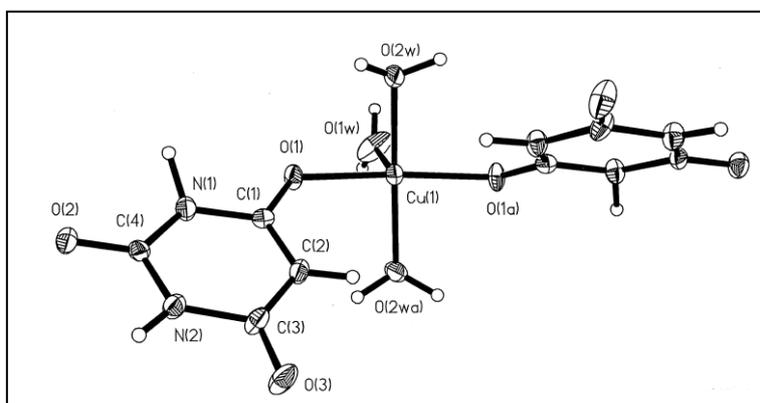


Figura 1.17. Forma de coordenação entre o ânion barbiturato e o íon cobre.

Entretanto em um âmbito puramente orgânico, a literatura do ácido barbitúrico apresenta diversos trabalhos, envolvendo a sua interação ou ligação química propriamente dita, frente a outros blocos construtores orgânicos. A Figura 1.18 (GRYL *et al.*, 2008) exhibe os três polimorfos (e três co-cristais) que foram obtidos a partir da reação entre o ácido barbitúrico e a uréia. Nesse trabalho foi possível observar que as três estruturas sintetizadas apresentaram a mesma fórmula molecular, no entanto a mudança mais significativa aparece através da diferença do arranjo cristalino formado, o que caracteriza os três compostos como polimorfos (HISAKI *et al.*, 2011). Ainda podemos perceber que os blocos construtores utilizados, no caso o ácido barbitúrico e a uréia não apresentaram modificação na sua estrutura em relação aos produtos formados, ou seja, ambos os blocos permaneceram com os mesmos átomos e ligações químicas. Quando ocorre esse processo, temos a formação de novas estruturas, pois novas propriedades químicas e físicas podem ser criadas, esses tipos de compostos são conhecidos pelo nome de co-cristais (TABATABAEE *et al.*, 2011).

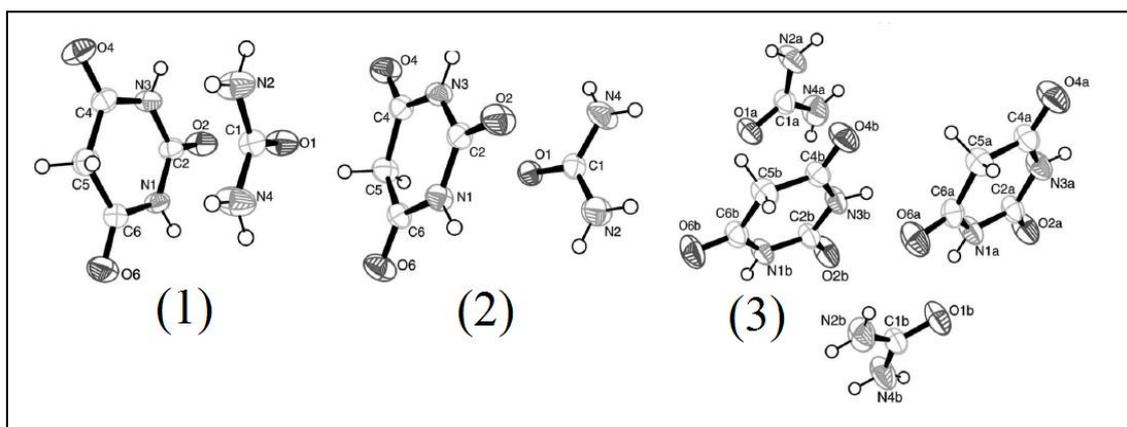


Figura 1.18. Polimorfos e co-cristais (1), (2) e (3) obtidos a partir da interação entre o ácido barbitúrico e a uréia.

De uma maneira geral, podemos dizer que através de uma busca científica realizada recentemente, que existem publicações de diversos artigos na literatura, envolvendo o ácido barbitúrico e seus substituintes. No entanto estudos mais acurados, sobre as propriedades supramoleculares deste composto ainda são incipientes, tornando-se, portanto um foco de estudo importante para a compreensão deste bloco construtor, na formação de estruturas supramoleculares. Principalmente associados a outros blocos construtores orgânicos e metais da primeira série de transição.

b) Ácido 4-aminosalicílico

O ácido 4-aminosalicílico ou *p*-aminosalicílico (HAS) (Figura 1.19), refere-se a um antibiótico que foi amplamente utilizado a partir de 1940, no tratamento da tuberculose (ANDRÉ *et al.*, 2009), como fármaco de segunda escolha (SOUZA & VASCONCELOS, 2005). Outra aplicação desse medicamento foi para o tratamento de doenças inflamatórias intestinais, ou simplesmente IBDs (sigla em inglês para *inflammatory bowel diseases*), uma espécie de úlcera gástrica, no qual foi utilizado por aproximadamente 60 anos (BRAGA *et al.*, 2009). Diante desses fatos, uma rápida pesquisa sobre essa estrutura demonstra que grande parte de seu estudo fica voltado para área farmacêutica e médica, principalmente em casos envolvendo problemas gastrointestinais.

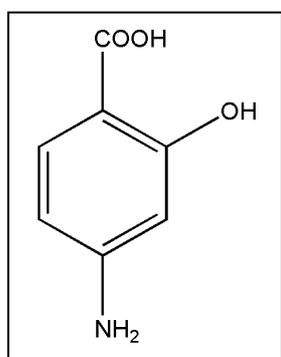


Figura 1.19. Fórmula estrutural do ácido 4-aminosalicílico.

Por isso, quando se procura informações a respeito dessa estrutura envolvendo um ambiente puramente supramolecular, ou em termos de polímeros de coordenação, poucos resultados são encontrados. Cabe mencionar um artigo relatando a reação entre o ácido 4-aminosalicílico com etilenodiaminotetracético (ou EDTA), onde o produto formado foi complexado com íons cobre (BAILEY *et al.*, 2008) e sua caracterização feita através de técnicas como espectroscopia vibracional, eletrônica e ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C e ¹H. Outro estudo interessante consistiu em analisar as interações existentes entre o ácido 4-aminosalicílico com dois outros antibióticos, a isoniazida e a pirazinamida (GROBELNY *et al.*, 2011), ambas as moléculas utilizadas no tratamento da tuberculose. Neste trabalho, além da análise supramolecular do sistema químico formado, através da presença de interações de hidrogênio (Figura 1.20), outros estudos foram feitos, como análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), que puderam estudar o efeito da temperatura sobre a

estabilidade da estrutura cristalina formada, seguido da difração de raios X por monocristal e policristais. Entretanto o que faltou nesse trabalho foi um ensaio biológico das estruturas formadas, com o objetivo de se tentar comparar a eficácia desses novos compostos, em relação as suas moléculas separadamente.

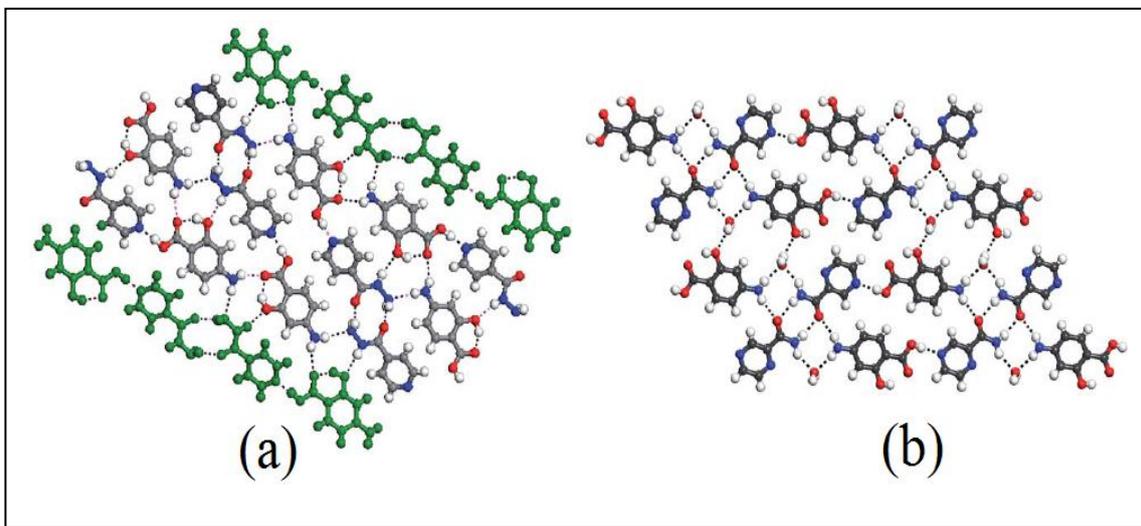


Figura 1.20. Estruturas supramoleculares (co-cristais) obtidos a partir do ácido 4-aminosalicílico com: (a) isoniazida e (b) pirazinamida.

A curiosidade na química envolvendo o ácido 4-aminosalicílico fica em saber que mesmo a estrutura, apresentando na sua constituição grupos funcionais considerados reativos e variados, pouca informação sobre esse assunto é discutido de maneira incisiva na literatura. Por exemplo, podemos observar a presença de um grupo carboxílico e uma hidroxila, possíveis sítios coordenantes ou receptores de hidrogênio e um grupo amino podendo atuar como sítio coordenante e até doador de prótons. Nesse sentido podemos perceber que a literatura permanece ainda incipiente em termos de artigos publicados sobre o assunto. Poucos trabalhos envolvendo processos de coordenação, ou de interação não covalente do ácido 4-aminosalicílico com metais da primeira série de transição são mencionados na literatura, principalmente ainda quando associados aos ligantes nitrogenados piridínicos. Devido à presença dessa lacuna que precisa ser preenchida no meio científico, foi que nosso grupo de pesquisa achou interessante fazer um estudo vibracional e estrutural, em um nível supramolecular, dos compostos sintetizados e formados, a partir das reações envolvendo esses blocos construtores que foram mencionados.

c) Ácido *para* benzóico sulfonato de potássio

O ácido *para* benzóico sulfonato de potássio (KH₄-sb), trata-se de um ácido monoprótico, que possui um grupo sulfonato e um grupo carboxílico, com separação de 180°, como mostrado através da Figura 1.21. Esse bloco construtor apresenta como característica principal, a capacidade de funcionar como ligante rígido, com a formação de interessantes estruturas, principalmente quando coordenados aos metais de transição (ZHANG & ZHU, 2006).

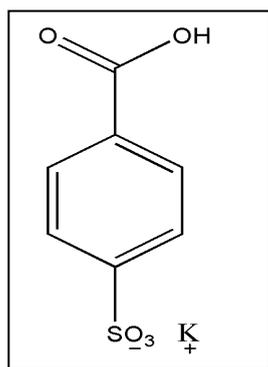


Figura 1.21. Fórmula estrutural do ácido *para* benzóico sulfonato de potássio.

Podemos observar ainda trabalhos na literatura envolvendo o uso do bloco construtor diânion 4-sulfobenzoato (4-sb²⁻), associado com ligantes nitrogenados e lantanídeos. Como exemplo podemos citar um artigo de Li e colaboradores (LI *et al.*, 2008) estudando as propriedades luminescentes do disprósio, quando associado a esse ligante, e apresentando duas distintas formas de coordenação na mesma estrutura (Figura 1.22).

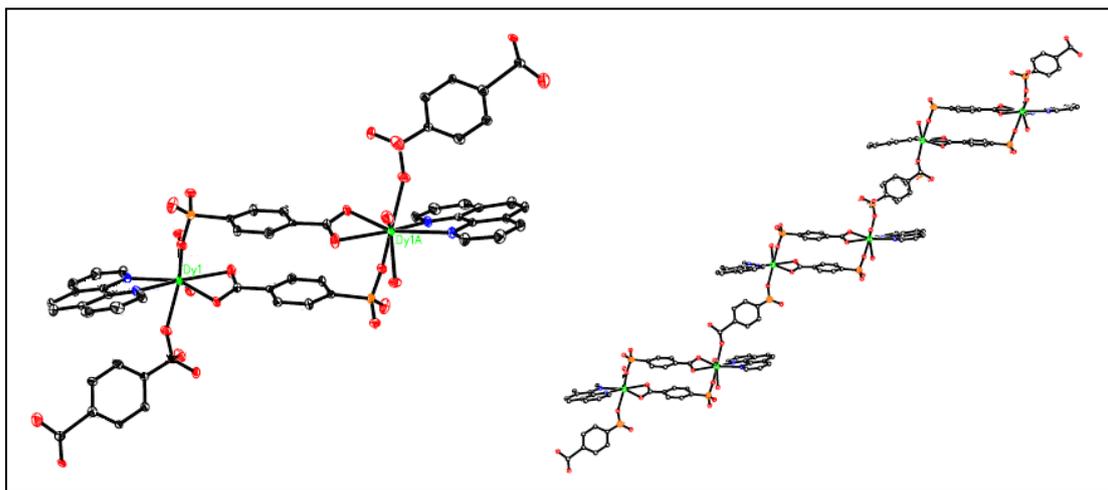


Figura 1.22. Duas distintas formas de coordenação para o ácido *para* benzóico sulfonato de potássio.

d) Ácido violúrico

O ácido violúrico (H_3Vi) é um derivado do ácido barbitúrico, em substituição de seus dois átomos de hidrogênio por um grupo $=N-OH$ (Figura 1.23), o que promove de certa forma a essa estrutura a presença de três pK_{as} em 4,55 (H_2Vi^-), 9,60 (HVi^{2-}) e 13,10 (Vi^{3-}). O nome desse ácido pode ser atribuído ao fato de essa estrutura mudar subitamente, a sua coloração de incolor para violeta muito intenso, durante a perda de qualquer um de seus prótons em solução. Devido a esse fato o ácido violúrico vem sendo utilizado em determinações espectrofotométricas, como agente complexante, na investigação de estruturas envolvendo diversos metais de transição (DE OLIVEIRA *et al.*, 1991).

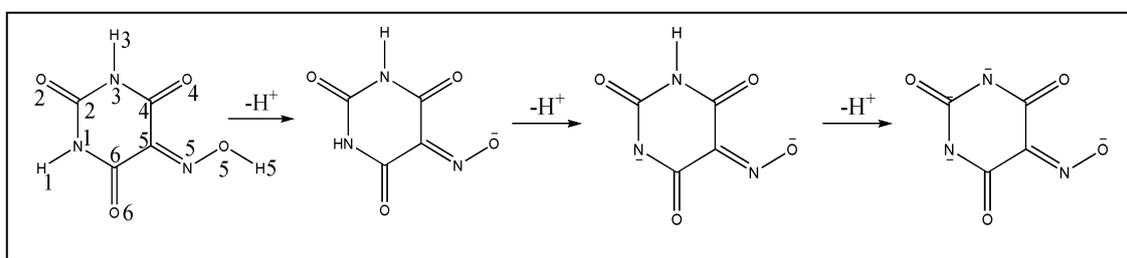


Figura 1.23. Ácido violúrico e seus íons formados através da perda de seus prótons.

De todas as espécies químicas que podem ser formadas, a mais importante do ponto de vista da química de coordenação é o ânion H_2Vi^- . Este ânion consegue coordenar-se ao metal de transição através do grupo carbonil (O6) de forma monodentada ou bidentada, através dos átomos O6 e N5 do grupo oximato (DE OLIVEIRA *et al.*, 1991). Outra forma de reação envolvendo o ácido violúrico, consiste na formação de compostos moleculares, obtidos através da reação de blocos construtores catiônicos e aniônicos, como mostrado na Figura 1.24 (KOLEVA *et al.*, 2010).

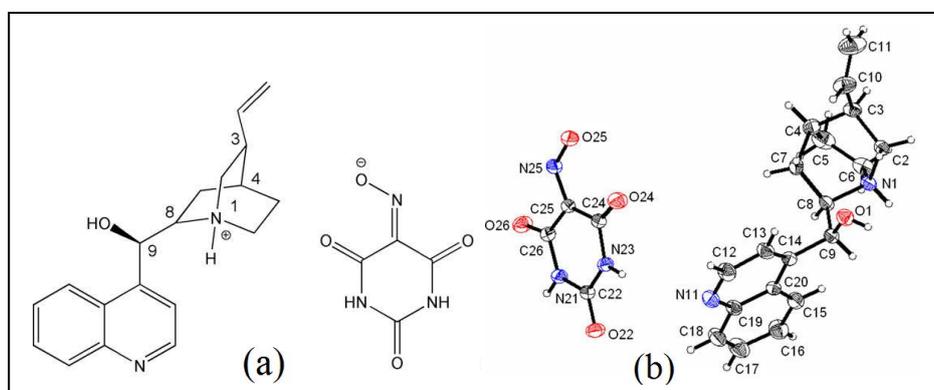


Figura 1.24. Blocos construtores obtidos a partir da reação entre o ácido violúrico e da cinchonina: (a) fórmula estrutural, (b) figura Ortep.

1.3.2 Ligantes Nitrogenados

Os ligantes nitrogenados utilizados neste trabalho podem ser definidos como derivados piridínicos, no qual os átomos de nitrogênio estão localizados na extremidade do anel piridil. Essa posição dos átomos de nitrogênio faz com que suas estruturas formadas, possam assumir diversas conformações e diferentes modos de coordenação. São normalmente conhecidos como ligantes espaçadores, sendo encontrados na forma rígida e flexível, como podem ser observados através da Figura 1.25. Possuem aplicações como blocos construtores em arranjos supramoleculares, atuando como sensores ópticos (LI *et al.*, 2003), processos de catálise heterogênea (FUJITA *et al.*, 1994), dentre outros.

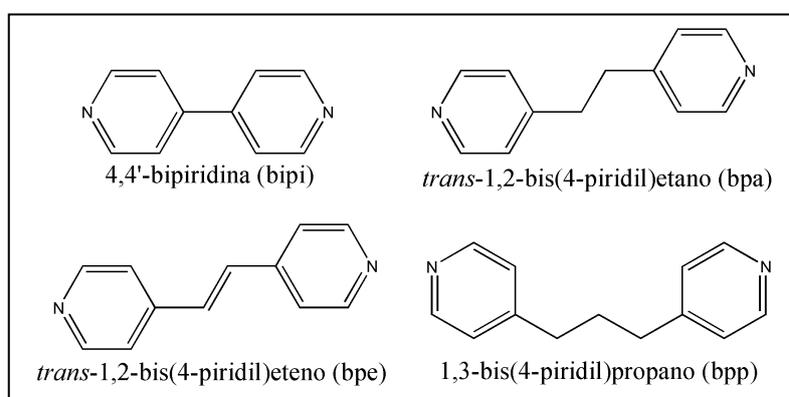


Figura 1.25. Ligantes nitrogenados piridínicos rígidos e flexíveis.

Os ligantes nitrogenados utilizados nesse trabalho, usualmente apresentam-se com ligantes de campo forte, possuindo uma elevada capacidade de coordenação em ponte (ou bis-monodentado) (CARLUCCI *et al.*, 2002), terminal (CASTILHO *et al.*, 2003) ou formando blocos construtores catiônicos, como os presentes na Figura 1.26.

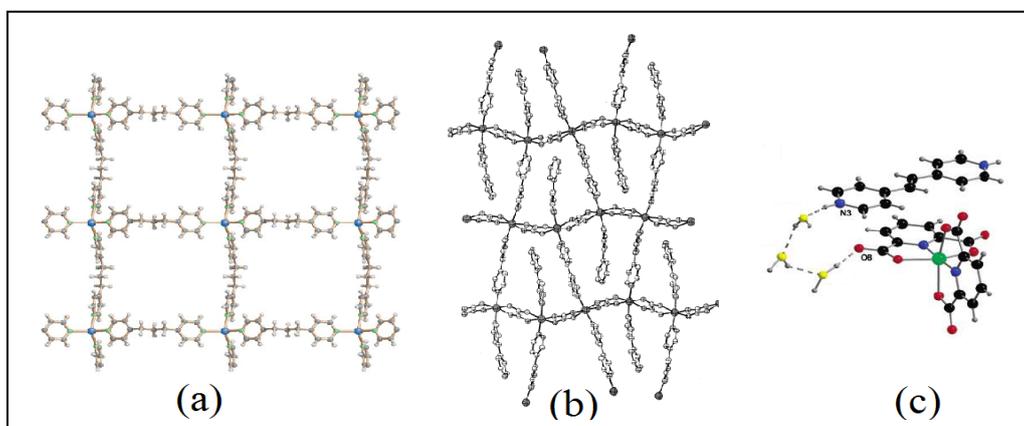


Figura 1.26. Formas de coordenação e interação dos ligantes nitrogenados piridínicos: (a) bis-monodentado, (b) terminal, (c) blocos catiônicos e aniônicos.

2 OBJETIVO

Este trabalho apresenta como proposta acadêmica principal a construção e confecção de arranjos supramoleculares, que possam estar envolvidos sob um enfoque de polímeros de coordenação e suas interações não covalentes com o sistema estudado. A síntese desses novos compostos foi realizada através de reações envolvendo ácidos orgânicos, como o ácido barbitúrico, 4-aminosalicílico, *para* benzóico sulfonato de potássio e o violúrico, com os ligantes nitrogenados 4,4'-bipiridina, 1,2-bis(4-piridil)etano, 1,2-bis(4-piridil)eteno e 1,3-bis(4-piridil)propano e os principais íons metálicos da primeira série de transição (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}).

Os produtos da síntese, obtidos em laboratório foram caracterizados através de medidas físicas e químicas, com a utilização das principais técnicas de análise disponíveis ao nosso alcance. Os compostos sintetizados foram analisados por espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho), análise elementar, termogravimetria, e os cristais obtidos foram submetidos a análise de difração de raios X por monocristal ou policristal.

Os resultados obtidos nessa tese foram importantes, na tentativa de compreensão e possível relação existente entre as estruturas formadas e prováveis propriedades dos sistemas sintetizados. Outro ramo desse assunto pode ser atribuído a uma tentativa em propor, uma relação existente entre procedimento de síntese e estrutura formada, objetivando um planejamento na obtenção de toda e qualquer estrutura química de interesse, no âmbito da química supramolecular.

3 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Este capítulo apresenta como objetivo principal de fazer um apanhado histórico, teórico e experimental das técnicas de Espectroscopia Raman e Difração de Raios X. Essas duas ferramentas, que resume a essência de toda caracterização realizada nesse trabalho, foram muito importantes para a confirmação e elucidação de todos os sistemas químicos obtidos e que estão presentes nos próximos capítulos dessa tese.

3.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

De uma maneira geral podemos dizer que as primeiras investigações, envolvendo o fenômeno de espalhamento de luz foram feitas em torno de 1868 por Tyndall, observando que a luz quando espalhada por partículas muito pequenas, se tornava parcialmente polarizada e com a coloração azulada, quando observada a 90° da direção da luz incidente. Esse fenômeno o levou a concluir que a cor azulada do céu deveria ser devido a um espalhamento da luz do sol na atmosfera. Em 1899, o Lord Rayleigh corroborou com a ideia, mostrando que a intensidade da luz espalhada é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda, o que ficou conhecido como lei de Rayleigh (SINGH, 2002).

No ano de 1923, o físico Adolf Smekal estudou teoricamente a luz espalhada por um sistema que possuía dois níveis quantizados, prevendo a existência de bandas laterais no espectro de espalhamento para a luz monocromática. Este efeito foi confirmado em 1928 por Raman e Krishnan, em um experimento que consistia em fazer uma luz monocromática atravessar um líquido purificado (SINGH, 2002; RAMAN & KRISHNAN, 1928). Raman (Figura 3.1) observou que uma pequena parte da luz monocromática espalhada pelo líquido mudava de coloração, demonstrando assim o efeito que ganhou o seu nome.

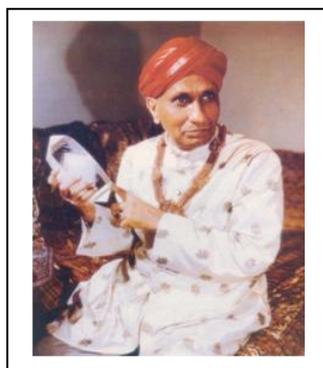


Figura 3.1. Chandrashekhara Venkata Raman (1888 – 1970).

Concomitantemente, os físicos russos Landsberg e Mandelstam descobriram o mesmo efeito no quartzo (SINGH, 2002), no entanto o trabalho de Raman apresentou um estudo mais aprofundado sobre o assunto, propiciando-lhe o prêmio Nobel de 1930 por sua descoberta. Após 1930 o desenvolvimento experimental, envolvendo o processo de espalhamento Raman permaneceu praticamente estagnado, até 1961, com a invenção do laser de Hélio-neônio por Maiman e o subsequente desenvolvimento dos espectrômetros ópticos e principalmente de detectores mais precisos. Estes avanços deram uma enorme alavancada nos estudos de espalhamento de luz e consolidaram a espectroscopia Raman, como uma técnica versátil e de grande aplicabilidade nas mais diferentes áreas da pesquisa.

O efeito Raman pode ser explicado classicamente, a partir da interação de uma radiação eletromagnética com as vibrações das moléculas, contidas em um meio. Uma luz monocromática de frequência ν_0 incide sobre as moléculas, que respondem ao campo elétrico $\vec{E} = \vec{E} \cos(2\pi \nu_0 t)$ como um dipolo induzido dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E} \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (1)$$

Onde α é conhecido como tensor polarizabilidade eletrônica e representa a resposta das moléculas ao campo elétrico externo e que, por ser função das distâncias interatômicas, depende das vibrações moleculares. Em geral \vec{P} e \vec{E} não são paralelos, e conseqüentemente α é um tensor. A relação entre os componentes x, y e z de \vec{P} e \vec{E} pode ser dado pela forma:

$$\begin{aligned} \vec{P}_x &= \alpha_{xx} \vec{E}_x + \alpha_{xy} \vec{E}_y + \alpha_{xz} \vec{E}_z \\ \vec{P}_y &= \alpha_{yx} \vec{E}_x + \alpha_{yy} \vec{E}_y + \alpha_{yz} \vec{E}_z \\ \vec{P}_z &= \alpha_{zx} \vec{E}_x + \alpha_{zy} \vec{E}_y + \alpha_{zz} \vec{E}_z \end{aligned} \quad (2)$$

A equação 2 pode ser também escrita na forma matricial, onde α funciona como um tensor simétrico, isto é $\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$, e depende da escolha do sistema de coordenadas cartesianas (de OLIVEIRA, 1991). Do ponto de vista clássico, podemos dizer que o efeito Raman apresenta uma dependência paramétrica com polarizabilidade eletrônica e com as posições nucleares instantâneas. No caso das vibrações, estas podem ser decompostas em modos normais de vibração com frequências $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$, associadas às coordenadas normais q_1, q_2, q_3, \dots , respectivamente. O interessante a ser notado é que a

polarizabilidade eletrônica apresenta uma dependência, com as coordenadas normais vibracionais q_k da molécula. Dessa forma podemos desenvolver a componente α_{mn} do tensor α , em uma série de Taylor em termos das coordenadas normais q_k e truncar a série na primeira ordem para pequenas vibrações, ou seja:

$$\alpha_{mn} \cong (\alpha_{mn})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \dots \quad (3)$$

A soma é feita sobre todas as coordenadas normais e os termos indexados por zeros indicam valores na configuração de equilíbrio. Os modos de vibração de coordenada q_k podem ser escritos como oscilações harmônicas do tipo $q_k = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$. Dessa forma a equação 1 pode ser reescrita como:

$$P_m(k) = \sum_n \alpha_{mn}(k) E_n = \sum_n \left[(\alpha_{mn})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_k} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \right] E_n \cos(2\pi\nu_o t) \quad (4)$$

E utilizando a notação trigonométrica de que:

$$2 \cos(a) \cos(b) = [\cos(a + b) + \cos(a - b)]$$

Temos:

$$P_m(k) = \sum_n (\alpha_{mn})_0 E_n \cos(2\pi\nu_o t) + \sum_n \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_k} \right)_0 q_0 E_n \{ \cos[2\pi(\nu_o + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_o - \nu_v)t] \} \quad (5)$$

A equação 5 descreve de uma maneira matemática três fenômenos, que ocorrem simultaneamente com a matéria, quando se incide uma radiação monocromática (ν_o). Podemos observar ainda em um primeiro momento, que seu momento de dipolo induzido oscila com as seguintes frequências $\nu_o, \nu_o - \nu_v$ e $\nu_o + \nu_v$. Ou seja, quando a molécula interage com um campo eletromagnético \vec{E} , ocorre o espalhamento da radiação, com a energia referente às três frequências acima. A primeira somatória desta equação está relacionada aos termos dominantes; que representam a luz espalhada com a mesma frequência da luz incidente e são conhecidos como termos de espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh. Os demais termos são não nulos apenas para os modos de vibrações em que $\left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0$ e são responsáveis pela luz espalhada com frequências diferentes da frequência da luz incidente, constituindo o efeito inelástico da

luz ou espalhamento Raman. Assim, um determinado modo espalha a luz inelasticamente com frequências $(\nu_o - \nu_v)$ e $(\nu_o + \nu_v)$, caracterizando os chamados espalhamentos inelásticos Stokes e anti-Stokes, respectivamente. O termo $\left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_k}\right)_0$ contido na equação 5 apresenta-se como uma regra primordial nos pilares da espectroscopia Raman. Onde qualquer tipo de molécula que tenha atividade por essa técnica, deva necessariamente possuir uma mudança na sua nuvem eletrônica, representada por meio da polarizabilidade com a variação de sua coordenada normal.

A Figura 3.2 representa os processos de espalhamento, mostrando as transições entre os estados eletrônicos e vibracionais presentes em uma molécula. O processo (a) corresponde ao espalhamento Rayleigh. Neste processo as moléculas do material, em seu estado fundamental, recebem certa quantidade de energia proveniente dos fótons incidentes e passam a um estado intermediário virtual para em seguida decair de volta para o estado fundamental, emitindo (ou espalhando) fótons de mesma energia que os incidentes. Nos processos (b) e (c) a interação da radiação eletromagnética com a matéria também leva o sistema de seu estado inicial para um estado intermediário virtual, no entanto quando o sistema decai, ele não retorna para o mesmo estado vibracional inicial e a energia emitida é diferente da incidida. Estes processos caracterizam o efeito Raman.

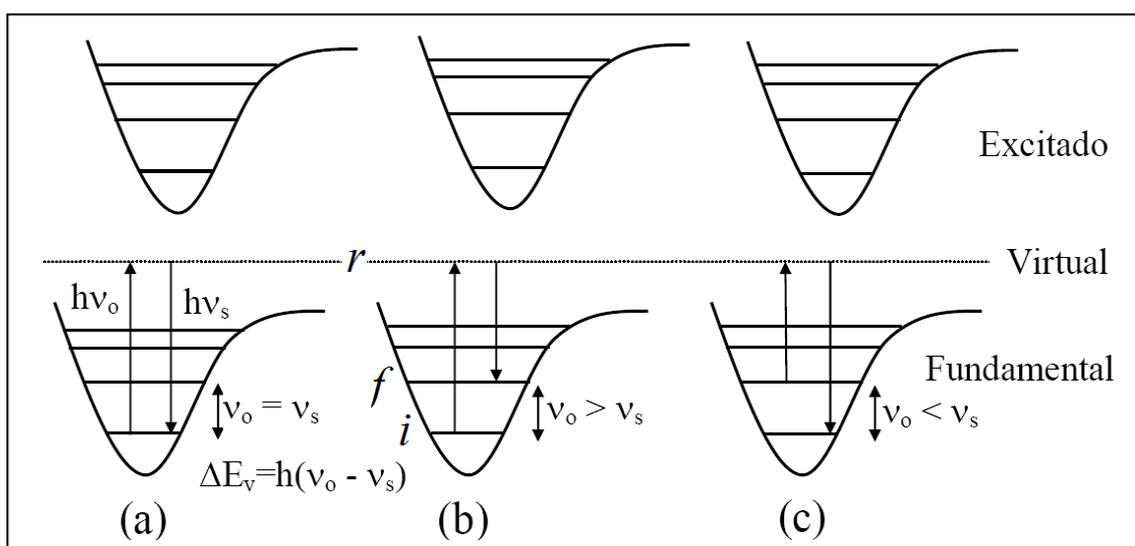


Figura 3.2. Modos de espalhamento presentes no efeito Raman: (a) Rayleigh (elástico), Raman Stokes (inelástico), Raman anti-Stokes (inelástico).

O processo (b) é correspondente ao espalhamento Stokes. O sistema decai para um estado vibracional mais energético do que o estado inicial, espalhando fótons de menor energia, já que parte da energia do fóton fica no sistema. No entanto, no processo (c), o sistema já se encontra em um estado vibracional excitado e, ao receber o fóton incidente, passa pelo estado intermediário virtual e decai para um estado vibracional de menor energia. Neste caso o fóton espalhado pelo decaimento tem energia maior que o incidente. Este é o processo anti-Stokes. As transições entre níveis consecutivos de um modo vibracional correspondem ao chamado espalhamento Raman de primeira ordem. Os processos de ordem mais alta correspondem a sobretons ou bandas de combinação (de OLIVEIRA, 1991).

Muitas vezes ainda, pode-se trabalhar com uma energia de luz incidente ou espalhada, que coincida com a diferença de energia entre dois níveis eletrônicos do sistema em estudo. Quando isto acontece os estados intermediários virtuais representados na Figura 3.3 correspondem a estados eletrônicos e o espalhamento Raman é amplificado, assumindo proporções que podem chegar até a 10^5 vezes maior que no espalhamento Raman convencional. Esse fenômeno de intensificação é conhecido por efeito Raman ressonante e está representado na Figura 3.3. No entanto, não aprofundaremos sobre a sua teoria, por se tratar de um assunto vasto e complexo, fora do escopo dessa tese.

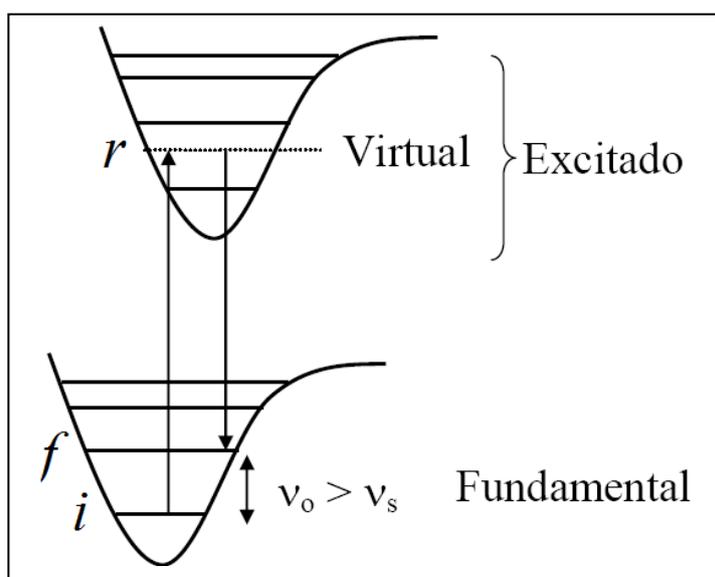


Figura 3.3. Efeito Raman ressonante: Estado virtual coincide ou se aproxima de um nível eletrônico excitado do sistema.

3.1.1 O problema da Intensidade no efeito Raman e sua Teoria Vibrônica

Em síntese podemos dizer que no efeito Raman ocorre o envolvimento dos estados inicial, final e um conjunto de estados virtuais, nos quais as suas energias não possuem um valor limite dificultando o cálculo da intensidade. Para esse caso seria necessário considerar infinitos estados virtuais para a polarizabilidade eletrônica. Com o objetivo de contornar esse fato, em 1934, G. Placzek publicou sua obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman, baseada no desenvolvimento da teoria da polarizabilidade. Em seu trabalho, que ficou conhecido como aproximação de Placzek ou ainda teoria da polarizabilidade do efeito Raman, o autor considera apenas a polarizabilidade do estado fundamental. Nesta aproximação são impostas algumas condições, como a energia do fóton de excitação deve ser muito menor, que a energia correspondente à transição eletrônica mais baixa da molécula. Para satisfazer esta imposição utilizam-se lasers de excitação distantes da região do visível, mais comumente lasers no infravermelho. Quando estas condições são satisfeitas o fenômeno de espalhamento passa a receber o nome de efeito Raman normal ou ainda efeito Raman ordinário. Dessa forma, segundo Clark e colaboradores (CLARK & DINES, 1986) em uma transição Raman entre dois estado inicial (*i*) e final (*f*) em um sistema espalhador, a intensidade (I_{fi}) da luz espalhada pode ser denotada pela expressão:

$$I_{fi} \left(\frac{\pi}{2} \right) \propto \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2} (\bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_{fi})^4 E_0 [\alpha_{\rho\sigma}]_{fi} [\alpha_{\rho\sigma}]_{fi}^* \quad (6)$$

Onde: $\bar{\nu}_0$: representa o número de onda da radiação incidente;

$\bar{\nu}_{fi}$: número de onda da transição final e inicial;

ϵ_0 : é a permissividade do vácuo;

E_0 : intensidade da radiação incidente;

$[\alpha_{\rho\sigma}]_{fi}$: $\rho\sigma$ -ésimo elemento do tensor de polarizabilidade de transição.

Podemos perceber pela equação 6 que a intensidade no espalhamento Raman depende da quarta potência do número de onda da radiação incidente, por isso, espera-se que o espalhamento seja mais intenso nos espectros Raman que forem obtidos a partir de uma radiação excitante que utilize um menor comprimento de onda, em relação aos obtidos com radiações excitantes com maiores comprimentos de onda.

A expressão para o tensor polarizabilidade de transição $[\alpha_{\sigma\rho}]_{fi}$, pode ser obtida através da teoria de perturbação de segunda ordem, com o nome de equação de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac, sendo expressa da seguinte maneira:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{fi} = \frac{1}{\hbar c} \sum_r \frac{[\mu_\rho]_{fr}[\mu_\sigma]_{ri}}{\bar{\nu}_{ri} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_r} + \frac{[\mu_\sigma]_{fr}[\mu_\rho]_{ri}}{\bar{\nu}_{rf} + \bar{\nu}_0 + i\Gamma_r} \quad (7)$$

Onde: h : é a constante de Planck;

c : velocidade luz;

$\bar{\nu}_{ri}$: número de onda de uma transição eletrônica;

$[\mu_\rho]_{fr}$: é o ρ -ésimo componente do momento de dipolo de transição associado à transição $|f\rangle \leftarrow |r\rangle$;

$i\Gamma_r$: é o fator de amortecimento, que foi introduzido por Dirac para prevenir que a expressão se tornasse infinita quando $\bar{\nu}_{ri}$ se aproximasse ou igualasse a $\bar{\nu}_0$.

A equação 7 representa a base para a compreensão do efeito Raman normal (ou ordinário) e também do ressonante. Podemos observar que, à medida que a radiação excitante se aproxima de uma transição eletrônica da molécula ocorre um aumento na intensidade do espalhamento, originando o Raman ressonante. No entanto esse efeito de intensificação é seletivo, não apresentando, portanto de maneira uniforme por todo o espectro. O maior interesse no estudo do efeito Raman ressonante, entretanto, é devido às informações sobre os estados eletrônicos da molécula. Essas informações decorrem da intensificação preferencial de apenas algumas das bandas do espectro Raman, especificamente as bandas dos modos vibracionais mais afetados pela transição eletrônica. Para o espalhamento Raman fora da região de ressonância, o tensor de polarizabilidade é simétrico ($[\alpha_{\sigma\rho}] = [\alpha_{\rho\sigma}]$), mas pode se tornar assimétrico para o espalhamento Raman ressonante. O fato do tensor α ser simétrico pode, portanto, ser considerado uma propriedade do estado eletrônico fundamental.

Podemos observar ainda pela equação 7 que o espalhamento Raman é determinado pelos estados inicial e final, mas também pela proximidade do número de onda da radiação excitante, ao de qualquer transição eletrônica do sistema. Para o espalhamento Raman normal, assume-se a aproximação de Born-Oppenheimer, desta forma os estados do sistema $|i\rangle, |r\rangle$ e $|f\rangle$ do sistema, podem ser escritos da seguinte forma:

$$|i\rangle = |g\ m\rangle = |g\rangle |m\rangle$$

$$|f\rangle = |g\ n\rangle = |g\rangle |n\rangle$$

$$|r\rangle = |e\ v\rangle = |e\rangle |v\rangle$$

Onde: $|g\rangle$ e $|e\rangle$ representam as funções de onda eletrônica do estado fundamental e do estado excitado, respectivamente;

$|m\rangle$, $|n\rangle$ e $|v\rangle$ são as funções de onda vibracional fundamental e excitada do estado eletrônico fundamental e a função de onda do estado eletrônico virtual, com o tempo de vida curto, para a qual ocorre a transição. Com essas generalizações (ou aproximações), podemos reescrever a equação 7 referente à polarizabilidade de transição da seguinte forma:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn, gm} = \frac{1}{\hbar c} \sum_{e, v} \left(\frac{\langle n | [\mu_{\rho}]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu_{\sigma}]_{eg} | m \rangle}{\bar{\nu}_{ev, gm} - \bar{\nu}_0 - i\Gamma_{ev}} + \frac{\langle n | [\mu_{\sigma}]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu_{\rho}]_{eg} | m \rangle}{\bar{\nu}_{ev, gn} + \bar{\nu}_0 - i\Gamma_{ev}} \right) \quad (8)$$

Onde: $[\mu_{\rho}]_{ge}$ é o momento de transição eletrônico associado a transição eletrônica representada por: $|g\rangle \leftarrow |e\rangle$.

Como dito anteriormente, em consequência da aproximação de Born-Oppenheimer a dependência desse momento de transição eletrônico com a coordenada normal k do sistema de coordenadas normais q_k é muito pequena, e $[\mu_{\rho}]_{ge}$ pode ser expandido em uma série de Taylor ao redor da posição de equilíbrio:

$$[\mu_{\rho}]_{ge} = [\mu]_{ge}^0 + \sum_k [\mu_{\rho}]'_{ge} \cdot q_k + \dots \quad (9)$$

Onde: $[\mu_{\rho}]'_{ge} = \frac{\partial [\mu_{\rho}]_{ge}}{\partial q_k}$, com os termos de ordens maiores sendo desprezados.

Outra simplificação ainda referente à aproximação de Born-Oppenheimer consiste na separação das partes vibracional e eletrônica das integrais presentes na equação 8:

$$\langle n | [\mu_{\rho}]_{ge} | v \rangle = [\mu_{\rho}]_{ge}^0 \langle n | v \rangle + \sum_k [\mu_{\rho}]'_{ge} \langle n | q_k | v \rangle \quad (10)$$

No limite ideal do efeito Raman normal, no qual a frequência de excitação está bem afastada da região de absorção eletrônica da molécula, outras aproximações podem ser feitas. A primeira delas consiste nos denominadores da equação **8** os quais são valores grandes e insensíveis aos números quânticos vibracionais m , n e ν , de tal forma que as diferenças entre os vários $\bar{\nu}_{ev,gm}$ e $\bar{\nu}_{ev,gn}$ e a radiação incidente $\bar{\nu}_0$ podem ser desconsiderados. Considera-se ainda que os valores $(\bar{\nu}_{ev,gm} - \bar{\nu}_0)$ e $(\bar{\nu}_{ev,gn} + \bar{\nu}_0)$ são muito maiores que o fator de amortecimento $i\Gamma_{ev}$, que é proporcional ao tempo de vida do estado virtual, e este pode ser assim desconsiderado, uma vez que a molécula é excitada para um estado virtual com tempo de vida muito curto. A segunda simplificação importante decorre da aplicação do teorema do fechamento, pois os estados $| \nu \rangle$ representam um grupo ortonormal completo e as somas sobre eles na equação **8** pode ser simplificada, pois $\sum_{\nu} | \nu \rangle \langle \nu | = 1$, desde que seja desprezada a dependência dos denominadores de energia com relação a esses estados $| \nu \rangle$. Com estas aproximações, a polarizabilidade de transição $[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn,gm}$ pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
 [\alpha_{\rho\sigma}]_{gn,gm} &= \frac{1}{hc} \sum_e \frac{2\bar{\nu}_e}{(\bar{\nu}_e^2 - \bar{\nu}_0^2)} [\mu_{\rho}]_{ge}^0 [\mu_{\sigma}]_{eg}^0 \langle n | m \rangle \\
 &+ \frac{1}{hc} \sum_e \sum_k \frac{2\bar{\nu}_e}{(\bar{\nu}_e^2 - \bar{\nu}_0^2)} \{ [\mu_{\rho}]'_{ge} [\mu_{\sigma}]_{eg}^0 + [\mu_{\rho}]_{ge}^0 [\mu_{\sigma}]'_{eg} \} \langle n | q_k | m \rangle \\
 &+ \frac{1}{hc} \sum_e \sum_{k,k'} \frac{2\bar{\nu}_e}{(\bar{\nu}_e^2 - \bar{\nu}_0^2)} [\mu_{\rho}]'_{ge} [\mu_{\sigma}]'_{eg} \langle n | q_k \cdot q_{k'} | m \rangle \quad (11)
 \end{aligned}$$

Podemos observar através da equação **11** que de seu primeiro termo origina-se o espalhamento Rayleigh, em que a radiação espalhada possui o mesmo comprimento de onda da radiação excitante, pois m e n são números quânticos vibracionais do mesmo estado eletrônico fundamental, $\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$, onde δ_{nm} é o delta de Kroenecker dependendo unicamente da polarizabilidade eletrônica da molécula na posição de equilíbrio do estado fundamental. Para o segundo termo da equação, temos que a integral $\langle n | q_k | m \rangle$ é diferente de zero se $n = m \pm 1$. Esse termo descreve o espalhamento Raman Stokes ($n = m - 1$) e anti-Stokes ($n = m + 1$) de transições fundamentais da molécula e depende da derivada de primeira ordem da polarizabilidade com respeito à coordenada normal envolvida. Podemos observar através da presença da derivada que este termo é muito menor que o primeiro, uma vez que a série de Taylor apresenta uma convergência muito rápida. Dados sugerem que a relação de intensidades

entre o espalhamento Rayleigh e Raman é da ordem de 10^3 . A partir do terceiro termo da equação origina-se às harmônicas ($k = k'$) e bandas de combinação ($k \neq k'$), apresentando de uma maneira geral, um valor muito pequeno, com a geração de bandas pouco intensas nos espectros, de tal forma que no caso do efeito Raman normal praticamente não se observa a presença desses modos (CLARK & DINES, 1986).

De uma maneira conclusiva podemos perceber que o efeito Raman normal, ocorre através da transição do estado fundamental, para um estado virtual descrito a partir das contribuições, de um grande número de estados eletrônicos excitados do sistema. Como resultado, temos que o estado virtual apresenta uma simetria muito semelhante à do estado fundamental. Em decorrência desse fato consegue-se explicar a pouca intensidade do efeito Raman normal, pois o mesmo se assemelha a uma transição proibida por paridade. Dessa forma, o efeito Raman normal pode ser descrito em termos da polarizabilidade eletrônica da molécula no estado fundamental, dando origem ao nome teoria da polarizabilidade.

A espectroscopia Raman apresenta uma série de vantagens, o que a torna bastante atrativa, em comparação com as demais técnicas espectroscópicas. Por exemplo, a instrumentação associada à técnica permite fazer medidas em amostras em solução aquosa uma vez que a água (problema sério em vários tipos de análise) funciona como um péssimo espalhador, pois possui baixa seção de choques de espalhamento. A região espectroscópica a ser analisada pode ser expandida até regiões de baixo número de onda aproximadamente 50 cm^{-1} (ou menos), sem a utilização de suportes (distinção do infravermelho), tornando a análise muito mais completa, envolvendo até os chamados modos de rede. E o principal, que garante o grande prestígio desta medida, consiste no fato de ser uma técnica não evasiva, ou seja, não destrutível mantendo a preservação da matriz analisada. Atualmente existem mais de 20 modalidades de espectroscopia Raman; cada qual com seu propósito específico. Assim, por exemplo, as técnicas de Raman ressonante e SERS (“*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*”) visam o aumento de sinal, enquanto que o espalhamento micro-Raman e o TERS (*Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*) fornecem melhor resolução espacial. Há também Espectroscopia Raman resolvida no tempo e técnicas Raman que se baseiam em efeitos não lineares. Existem ainda algumas outras modalidades que podem ser combinadas entre si para determinadas aplicações, objetivando sempre a busca de uma melhor relação sinal ruído.

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O estudo e entendimento do processo físico denominado difração de raios X, utilizado para elucidação de sistemas cristalinos teve seu início em 1912. O idealizador desse processo foi o físico alemão Max Theodor Felix von Laue (1879 – 1960), fazendo passar um feixe de raios X por uma amostra monocristalina e observando após a sua passagem, com a ajuda de um filme, pontos sensibilizados pela radiação difratada, como mostrado através da Figura 3.4:

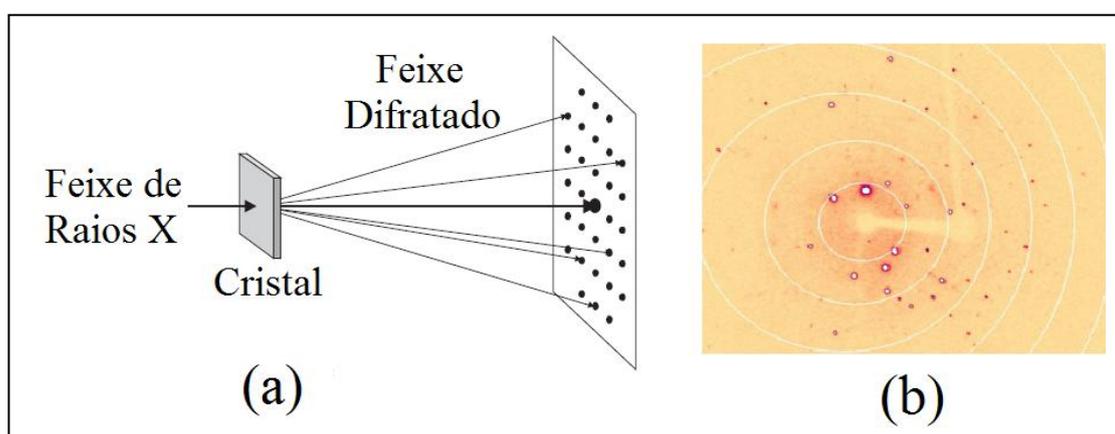


Figura 3.4. Difração de raios X em monocristal: (a) esquematizado por Laue, (b) imagem de difração de um difratômetro atual.

As experiências realizadas por Laue com cristais e raios X despertaram grande interesse de dois físicos ingleses, W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg, que formularam em 1913, uma equação simples, mas de grande importância para prever os ângulos, onde seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração. Essa equação de fácil demonstração ficou amplamente conhecida, no meio cristalográfico como a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

Onde o termo n aparece como sendo um número inteiro, representando a ordem de difração (ou de reflexão 1°, 2°... ordem), λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar para um conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ o ângulo da radiação difratada, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos. A equação 12 pode ser obtida através da representação esquemática mostrada na Figura 3.5.

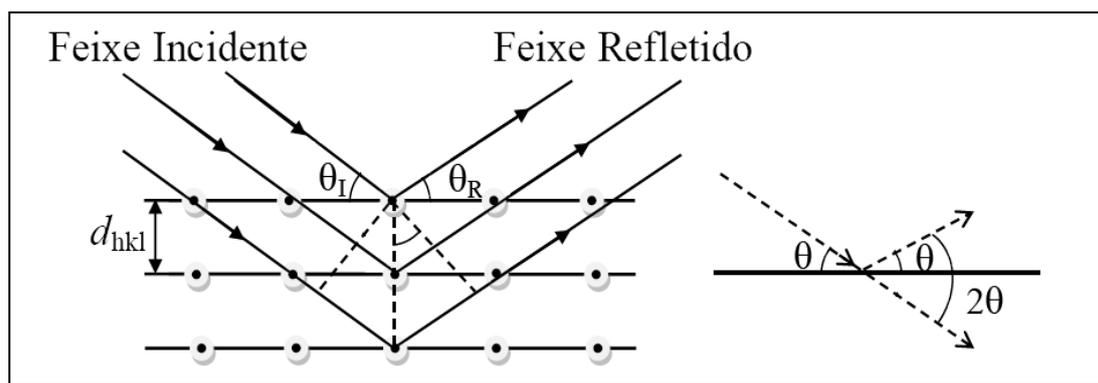


Figura 3.5. Esquema mostrando os raios incidentes e “refletidos” por planos cristalinos de espaçamento d .

As linhas horizontais presentes na Figura 3.5 representam os planos cristalográficos, as setas os raios X incidentes no cristal. Quando a condição de difração é obedecida pela equação 12, ou seja, quando a diferença de caminho percorrida por dois feixes de raios X espalhados por diferentes centros espalhadores sobrepõem de maneira construtiva, ocorre à formação de picos de intensidade atribuídos aos pontos do padrão de Laue.

Outra forma também de transpor a mesma ideia formulada pela família Bragg, ocorre através das chamadas equações de Laue:

$$\begin{aligned} a(\cos\psi_1 - \cos\phi_1) &= h\lambda \\ b(\cos\psi_2 - \cos\phi_2) &= k\lambda \quad (13) \\ c(\cos\psi_3 - \cos\phi_3) &= l\lambda \end{aligned}$$

As três equações de Laue podem ser obtidas através da Figura 3.6, no caso de um sistema tridimensional.

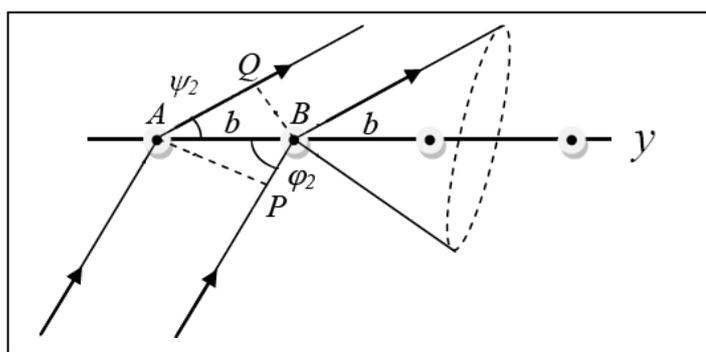


Figura 3.6. Esquema de incidência e espalhamento de raios X por centros espalhadores separados por uma distância b .

Nessa equação **13** em uma forma unidimensional temos os centros espalhadores distanciados por um valor constante denominado b . Para esse caso será gerado um padrão de raios X quando os feixes de raios X incidentes com um ângulo φ_2 e o feixe espalhado com ângulo ψ_2 apresentarem as suas superposições de maneira construtiva. Pelas equações de Laue é possível determinar os valores de h , k e l que serão sempre números inteiros, relacionados com os máximos construtivos, que assim como a lei de Bragg, servirá como ponto de partida na formação dos pontos de rede no espaço recíproco. No espaço recíproco, a célula unitária possui pontos de rede, no real a célula unitária será constituída por átomos e/ou moléculas, que são necessariamente centros espalhadores de raios X (WOOLFSON, 1997).

Podemos dizer ainda que os raios X ao incidirem na matéria, podem interagir preferencialmente com prótons e elétrons. A interação com os nêutrons não ocorrem, devido ao fato de não apresentarem carga. A relação existente entre a intensidade da radiação espalhada e a da radiação incidente pode ser dada pela equação **14**.

$$I_e = \frac{I_i}{r^2} \left[\frac{e^2}{mc^2} \right]^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (14)$$

Onde: I_e refere-se à intensidade da radiação espalhada, I_i a intensidade da radiação incidente, m a massa, r à distância, c a velocidade da luz e θ o ângulo que relaciona a radiação espalhada com a incidente (JENKINS AND SNYDER, 2002).

Pela equação **14** percebemos que a intensidade da radiação espalhada é inversamente proporcional ao quadrado da massa do centro espalhador, dessa forma podemos entender por que os elétrons interagem mais fortemente com os raios X do que os prótons, que apresentam massa 1837 vezes maior que os primeiros. Devido a esse fato, temos ainda a explicação de o porquê amostras ricas em elétrons (átomos ou metais pesados) possuírem alta densidade eletrônica e interagirem mais facilmente com os raios X. A intensidade pontual presente em cada padrão de difração está diretamente relacionada com o fator de estrutura, que depende de cada tipo de material. O fator de estrutura por sua vez relaciona-se com o fator de espalhamento atômico, que depende diretamente da densidade eletrônica do material.

a) O Espalhamento de Raios X

Podemos definir os raios X como sendo formado por ondas eletromagnéticas, altamente energéticas, que possui a sua função de onda descrita por uma equação oscilante do tipo (WOOLFSON, 1997):

$$y = A\cos(2\pi vt) \quad (15)$$

Considerando apenas dois feixes de raios X propagando-se na direção \vec{S}_0 , cuja função de onda é fornecida através da equação 15, e que cada onda incide sobre um determinado centro espalhador, distantes r um do outro, sendo que o feixe que incide sobre o centro A é espalhado antes do feixe que incide sobre o centro B. A nova direção dos feixes difratados é dado por \vec{S} , que faz um ângulo igual a 2θ com a direção de incidência, como mostrado pela Figura 3.7:

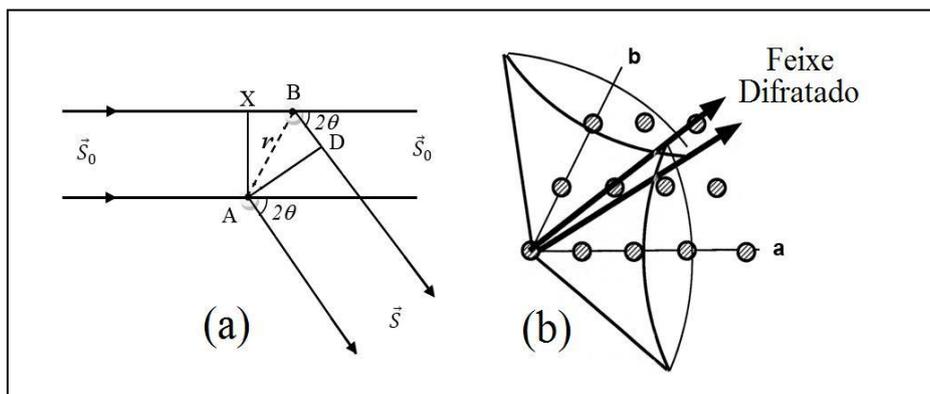


Figura 3.7. Representação da difração para uma rede: (a) unidimensional e (b) bidimensional.

Quando os feixes forem combinados a uma distância muito grande, em relação ao valor de r , a amplitude final será função da eficiência da interação dos raios X com os centros espalhadores ($f_{2\theta}$), da distância percorrida até o ponto em que as mesmas forem combinadas (D), assim como da diferença de fase apresentada pelos feixes (WOOLFSON, 1997). A diferença de fase entre as ondas espalhadas por centros distintos é proveniente de dois fatores; do próprio processo de espalhamento (α_e) e da diferença de caminho percorrida pelos feixes, que é dada como a soma das distâncias \overline{XB} com \overline{BD} , esta diferença de fase α_{AB} , é dada pela equação 16:

$$\alpha_{AB} = 2\pi r s \quad (16)$$

Onde s é obtido pela diferença entre as direções de espalhamento e de incidência, divididos pelo comprimento de onda, representado pela equação **17**:

$$s = \left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) \quad (17)$$

Com o objetivo de facilitar os cálculos envolvendo sistemas constituídos de vários centros espalhadores (j), ao invés de considerá-los aos pares r (distância entre os j centros espalhadores) considera-se a distância dos j centros espalhadores até a origem descrita como r_j . A amplitude da onda espalhada por um conjunto de centros espalhadores é dada em função da diferença de fase apresentada na combinação das ondas espalhadas pelos mesmos. Para uma combinação constituída por apenas dois centros espalhadores temos:

$$f_2 = f_{2\theta} \frac{A}{D} [\exp(2\pi i \vec{r}_1 \cdot \vec{s}) + \exp(2\pi i \vec{r}_2 \cdot \vec{s})] \quad (18)$$

Em que $2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}$ representa a diferença de fase para cada espalhador, com \vec{r}_j representando a distância do espalhador até a origem que pode ser explicitada em coordenadas cartesianas, como descrito na expressão abaixo:

$$\vec{r}_j = xa + yb + zc \quad (19)$$

Pela condição de Laue, s deve ser tal que obedeça a condição:

$$\begin{aligned} a. s &= h \\ b. s &= k \\ c. s &= l \end{aligned} \quad (20)$$

Dessa forma a equação **18** envolvendo a combinação de dois feixes espalhados por centros espalhadores iguais, pode ser reescrita da seguinte forma:

$$f_2 = f_{2\theta} \frac{A}{D} [\exp 2\pi i (hx_1 + ky_1 + lz_1) + \exp 2\pi i (hx_2 + ky_2 + lz_2)] \quad (21)$$

Para um sistema constituído por N centros espalhadores distintos, a combinação das ondas pode ser fornecida através de um somatório em N :

$$f_N = \sum_{j=1}^N f_{j,2\theta} \frac{A}{D} \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (22)$$

A equação 22 pode também ser representada através de um diagrama de vetores de fase, como mostrado através da Figura 3.8:

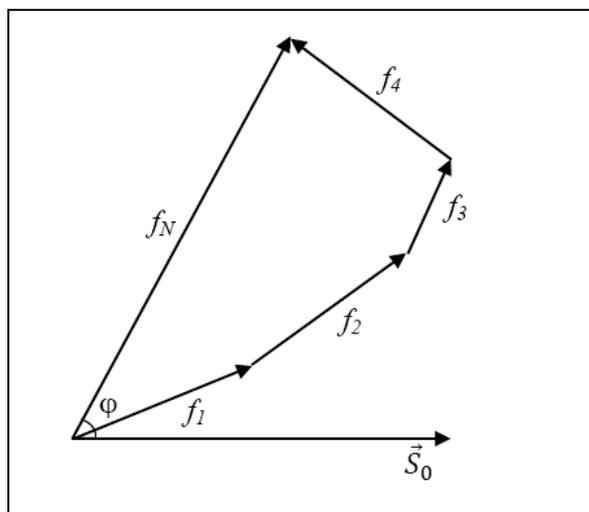


Figura 3.8. Diagrama de vetor de fase para um fator de estrutura com contribuição de 4 centros espalhadores distintos.

Pela Figura 3.8 podemos observar que a amplitude final f_N de um sistema constituído por quatro centros espalhadores é formada por um somatório vetorial compreendido desde o início do primeiro vetor f_1 até o fim do último vetor f_4 , correspondendo à amplitude final da combinação de ondas. Pelo diagrama de fase podemos entender ainda o porquê de estruturas que possuem metais pesados, ricos em densidade eletrônica são melhores espalhadores que átomos como hidrogênio, apresentando maiores vetores no diagrama e maior contribuição na fase final (φ) do que os demais átomos (DINIZ, 2003).

b) Fator de Espalhamento Atômico

Como já discutimos anteriormente, os raios X são difratados preferencialmente por elétrons presentes na constituição de cada átomo. Neste caso podemos inferir que um feixe espalhado de raios X aumenta diretamente, com o número de elétrons ou com o número atômico que constitui cada átomo. Dessa forma percebemos que metais pesados, como o chumbo ($Z = 82$) apresente como característica a capacidade de espalhar os raios X de uma maneira mais eficiente, em relação a outros átomos considerados leves como carbono ($Z = 6$). Entretanto podemos concluir também que átomos como cobalto ($Z = 27$) e níquel ($Z = 28$), que possuem uma quantidade quase

idêntica de elétrons, ostentam um poder de espalhamento muito próximo, tornando dessa forma difícil a sua distinção em um primeiro momento.

Partindo do objetivo de se tentar elucidar o problema referente à combinação dos raios X espalhados em fase, pelas células unitárias constituintes da estrutura, seria condizente determinar qual a contribuição individual de cada átomo, para aquela dada intensidade. Para isso torna-se necessário o cálculo do fator de espalhamento atômico (f_a), que leva em consideração a eficiência da interação entre os raios X e os átomos de diferentes elementos, podendo ser representado pela equação 23.

$$f_a(s) = \rho(r) \exp(2\pi i r_j \cdot \vec{s}) d\tau \quad (23)$$

Onde $\rho(r)$ refere-se à densidade eletrônica, intrínseca de cada átomo.

Os valores referentes aos fatores de espalhamento atômico foram estudados e tabelados em função de $\text{sen}\theta/\lambda$, como pode ser observado para alguns deles através da Figura 3.9. Esses fatores foram calculados em função do átomo (densidade eletrônica), sua vibração térmica, que contribui de certa forma para uma maior ou menor localização de sua densidade eletrônica e da sua direção de espalhamento. Podemos perceber ainda de uma maneira homogênea para qualquer átomo, um decréscimo do fator de espalhamento atômico com o aumento do ângulo de difração.

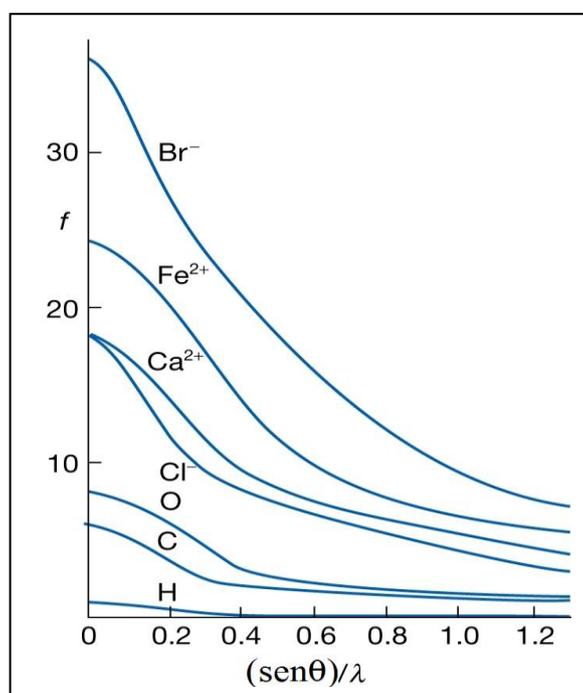


Figura 3.9. Fator de espalhamento atômico de alguns átomos, em função de $\text{sen}\theta/\lambda$ (GLUSKER & TRUEBLOOD, 2010).

c) Fator de Estrutura

Para a obtenção da intensidade total de uma dada radiação espalhada, precisamos saber de fato qual é a contribuição de cada átomo, que constitui o sistema químico estudado. O fator de estrutura representa um somatório da contribuição de todos os átomos, ou o poder de espalhamento atômico dos N constituintes do material, para um volume definido de elétrons ou espalhadores contidos em $d\nu$, como pode se descrever através da equação **24**.

$$F(s) = \int_{\nu} \rho(r) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) d\nu \quad (24)$$

O fato interessante é que a equação **24** apresenta uma estrutura semelhante à equação **25** que representa a transformada de Fourier.

$$F(s) = \int_{\nu} f(r) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) d\nu \quad (25)$$

Devido a esta similaridade das equações, podemos perceber que $F(s)$ é a transformada de Fourier de $\rho(r)$. E mais, se fizermos a transformada de Fourier inversa, esta deve ser também verdadeira, ou seja, a densidade eletrônica de um cristal é a transformada de Fourier inversa da amplitude da onda espalhada em um experimento de difração de raios X. Desse modo:

$$\rho(r) = \int_{\nu^*} F(s) \exp(-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) d\nu^* \quad (26)$$

De uma maneira geral, podemos dizer que o trabalho realizado para a resolução de uma estrutura cristalina, consiste basicamente em fazer a transformada de Fourier inversa dos fatores de estrutura obtidos experimentalmente. No entanto o que se obtém experimentalmente refere-se à intensidade da radiação espalhada (e os ângulos de espalhamento), que é proporcional ao quadrado do fator de estrutura como descrito na equação **27**.

$$I \propto |F|^2 \quad (27)$$

Dessa forma, no processo experimental de difração de raios X, as fases referentes às ondas combinadas são perdidas, o que provoca o infortúnio conhecido como problema das fases. Na tentativa de solução desse problema *softwares* de livre acesso, disponíveis para o tratamento dos dados de difração de raios X, utilizam dois

métodos denominados: Método de Patterson ou Método do Átomo Pesado e os Métodos Diretos (DINIZ, 2003; GIACOVAZZO, 2002).

d) Solução de um Refinamento

O processo referente ao refinamento de uma estrutura, indiferente do tipo de software utilizado consiste basicamente em um processo dinâmico, envolvendo a comparação do fator de estrutura observado experimentalmente, através de sua intensidade, com o fator de estrutura calculado. Realizando dessa forma uma observação de parâmetros estatísticos, que culminam com a convergência dos dados e principalmente com a visualização da estrutura resolvida, em programas que apresentam essa função. Os principais dados estatísticos referentes à elucidação da estrutura cristalina, assim como a sua importância no processo de refinamento, presentes em qualquer tabela de estrutura cristalina, serão descritos resumidamente a seguir. Durante o processo de refinamento de uma estrutura cristalina, três parâmetros estatísticos são primordiais na observação e no acompanhamento da convergência dos dados, obtidos de forma experimental com o calculado. Podemos citar o coeficiente de correlação ou R , o coeficiente de correlação ponderado ou wR e a qualidade do ajuste denominado S , cujas suas expressões estão descritas nas equações 28, 29 e 30, respectivamente (SHELDRICK, 1997).

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad (28)$$

$$wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right\}^{1/2} \quad (29)$$

$$S = \left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(n - p)} \right\}^{1/2} \quad (30)$$

Onde F_o e F_c refere-se ao fator de estrutura observado e calculado, respectivamente e relacionados diretamente aos átomos constituintes e adicionados no refinamento da estrutura. O termo w indica o peso atribuído a cada reflexão, ou seja, reflexões intensas contribuem de maneira mais significativa em relação às menos intensas. O termo n denota o número de reflexões utilizadas no refinamento e p determina o número de parâmetros refinados. Para um refinamento adequado para publicação, em periódicos especializados em estrutura cristalina, os valores de R e wR devem ser menores que 0,05 e 0,15, respectivamente, enquanto que o valor de S deve se aproximar de 1.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 SÍNTESE DOS COMPLEXOS $[\text{Mn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**) e $\text{Co}_2\text{mal}_2\text{bpa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**)

Inicialmente o procedimento de síntese adotado para obtenção dessa primeira série de compostos, foi comum para os complexos de **1** a **4**, a exceção fica para o composto **5** que será descrito separadamente. De uma maneira geral a rota sintética adotada pode ser observada esquematicamente através da Figura 4.1. E consistiu em preparar uma solução aquosa, com um volume final de 10,0 mL e 34 mg (0,27 mmol) de ácido barbitúrico e misturar com uma solução alcoólica de volume final de 10,0 mL, contendo 50 mg (0,27 mmol) do ligante nitrogenado 1,2-bis(4-piridil)etano, seguido de agitação de aquecimento de 50 °C por 5 minutos. A mistura final apresentou-se homogênea e incolor, onde em seguida adicionamos o íon metálico, constituindo assim a segunda etapa do procedimento de síntese.

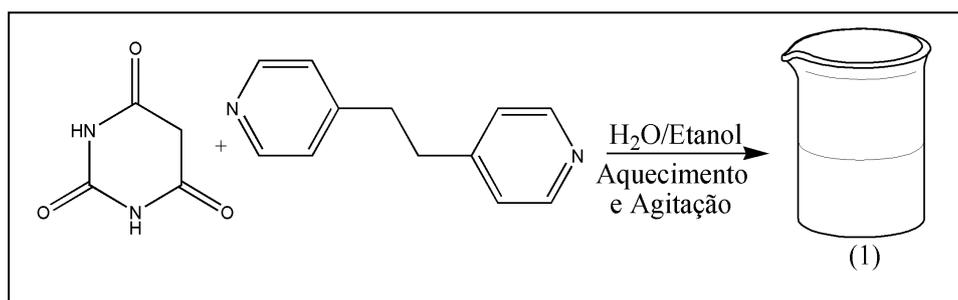


Figura 4.1. 1ª Etapa: mistura entre o ácido barbitúrico e o ligante bpa.

Para a formação dos complexos denominados $[\text{Mn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) e $[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**), empregamos um procedimento de síntese, que têm sido utilizado com grande sucesso pelo nosso grupo de pesquisa denominado difusão. Neste tipo de síntese adicionamos lentamente, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur cerca de 5,00 mL de uma solução aquosa, contendo 0,27 mmol dos respectivos sais; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em béqueres diferentes. Após a adição observamos que a solução passou a apresentar duas fases distintas, a qual após 12 horas tornou-se completamente homogênea. Verificamos ainda após poucos dias no fundo dos béqueres a formação de materiais com características cristalinas. A coloração e o rendimento dos produtos formados foram incolores para os compostos **1** [rendimento =

35%] e **4** [rendimento = 40%], amarelo para o composto **2** [rendimento = 33%] e laranja para o composto **3** [rendimento = 40%]. O procedimento de síntese desta segunda etapa está representado esquematicamente através da Figura 4.2.

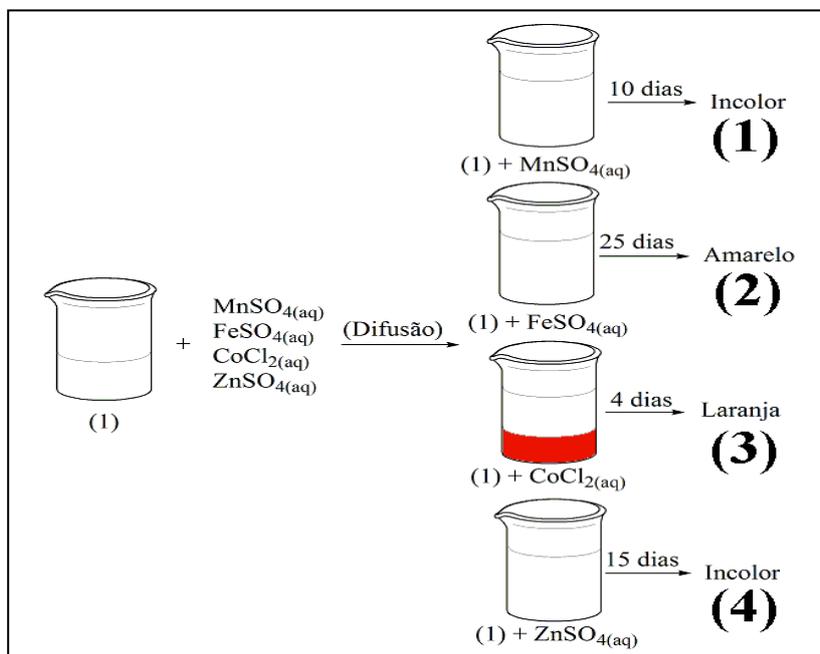


Figura 4.2. 2ª Etapa de síntese: reação do composto (1) obtido na primeira etapa, com as soluções dos sais dos metais para a formação dos complexos de **1** a **4**.

Para a síntese do complexo $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**) adicionamos a primeira etapa da síntese (Figura 4.1), 5,00 mL de uma solução aquosa 0,27 mmol de CoCl_2 seguido de uma agitação por cerca de 5 minutos, com a posterior formação de uma solução de coloração laranja. Esta solução foi transferida para um recipiente apropriado de teflon, como demonstrado por meio da Figura 4.3 e selado em um compartimento denominado autoclave. Essa reação permaneceu no interior de uma estufa, sob uma condição solvotérmica apropriada de 120°C por 40 horas e um resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{h}$ até a temperatura ambiente. Após a abertura da autoclave e posteriormente do recipiente de teflon observamos a formação de um material cristalino rosa **5**, apresentando um rendimento de síntese por volta de 10%.

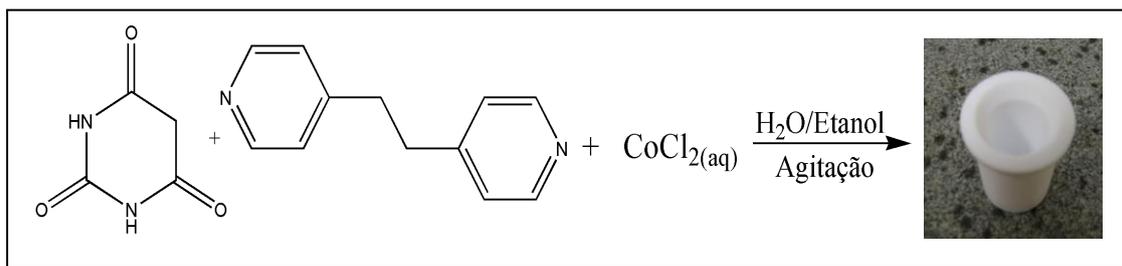


Figura 4.3. Esquema de síntese para o composto $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**).

4.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS (bipi)(Hbipi⁺)AS⁻.H₂O (6) e [Co(bipi)₂(H₂O)₄]ASCl.3H₂O (7)

O composto intitulado (bipi)(Hbipi⁺)AS⁻.H₂O (6) foi sintetizado através da mistura de 10,0 mL de uma solução incolor contendo aproximadamente 100 mg (0,65 mmol) de ácido 4-aminosalicílico e 10,0 mL de uma solução aquosa também incolor contendo 102 mg (0,65 mmol) de 4,4'-bipiridina, resultando em uma mistura homogênea de coloração amarela. Após 15 dias, foi observada na solução a formação de um precipitado cristalino de cor amarelo, apresentando um rendimento de 52%. O procedimento desta síntese está representado esquematicamente através da Figura 4.4.

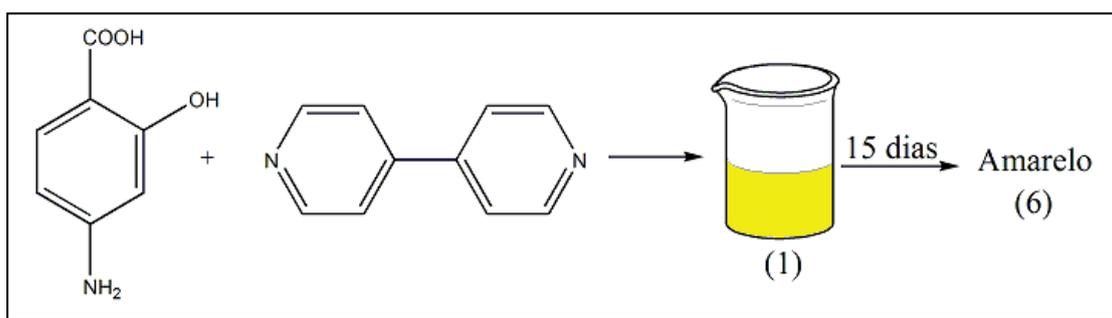


Figura 4.4. Esquema de síntese para o composto (bipi)(Hbipi⁺)AS⁻.H₂O (6).

Para a síntese do composto de coordenação [Co(bipi)₂(H₂O)₄]ASCl.3H₂O (7), foram utilizados 10,0 mL de uma solução alcoólica, contendo aproximadamente 100 mg (0,65 mmol) de ácido 4-aminosalicílico, que foi misturada com 10,0 mL de uma solução aquosa contendo 102 mg (0,65 mmol) de 4,4'-bipiridina. A esta solução amarela formada, foi adicionado lentamente por meio de difusão, 5 mL de uma solução aquosa contendo 155 mg (0,65 mmol) de CoCl₂.6H₂O. Após 5 dias observamos na solução de coloração laranja, a formação de um produto cristalino de mesma coloração e apresentando um rendimento por volta de 41%. O procedimento dessa síntese está representado esquematicamente através da Figura 4.5.

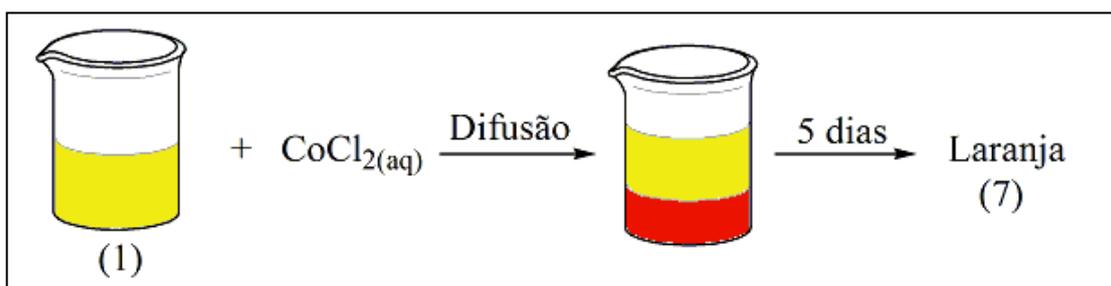


Figura 4.5. Esquema de síntese para o complexo [Co(bipi)₂(H₂O)₄]ASCl.3H₂O (7).

4.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS $(\text{H}_2\text{bpe})\text{B}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**) e $[\text{Fe}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**)

O procedimento de síntese adotado foi comum para ambos os complexos. De uma maneira geral, os compostos foram preparados da seguinte forma: 15,0 mL de uma solução aquosa contendo 70 mg (0,54 mmol) de ácido barbitúrico (HB) foram misturados com 10,0 mL de uma solução etanólica contendo 50 mg (0,27 mmol) do ligante nitrogenado bpe, formando uma mistura homogênea de coloração amarela. Em seguida 5,00 mL de uma solução aquosa contendo 0,27 mmol dos sais ZnSO_4 e FeSO_4 (em béqueres separados) foram adicionados a mistura. Imediatamente após a adição do último reagente, para ambas as sínteses foram observadas em solução a formação de um precipitado, que após levado a agitação e aquecimento de 60°C por aproximadamente 15 minutos tornou-se solúvel, com a formação de uma mistura homogênea de coloração marrom e laranja para as sínteses envolvendo os sais de zinco e ferro respectivamente. Após alguns dias foram observadas para as duas sínteses a formação de um produto cristalino que apresentou a coloração semelhante às soluções e com rendimento por volta de 60 e 45% para os compostos **8** e **9** respectivamente. Podemos observar através da Figura 4.6 um perfil do procedimento de síntese, que foi executado de maneira equivalente para a obtenção dos dois compostos.

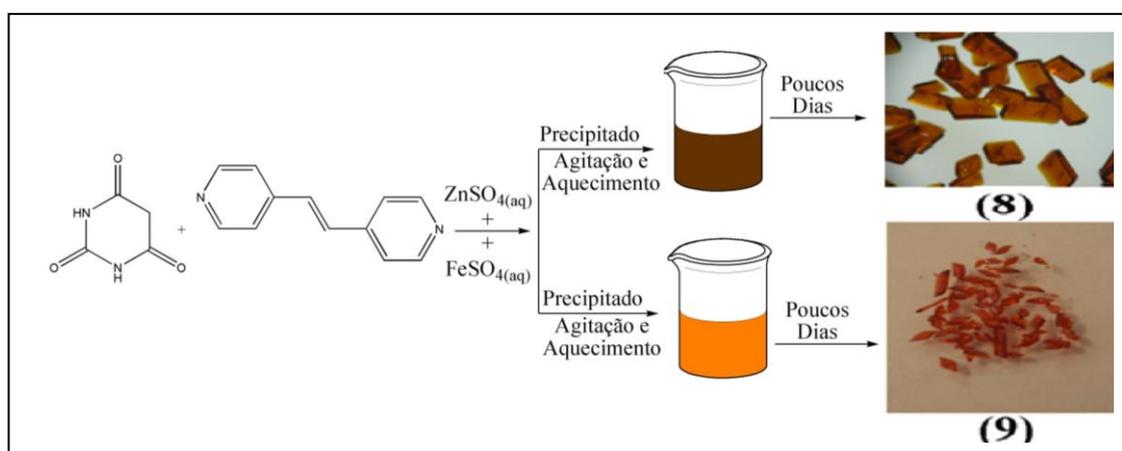


Figura 4.6. Esquema de síntese para os compostos $(\text{H}_2\text{bpe})\text{B}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**) e $[\text{Fe}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**).

4.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS $[\text{Co}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10), $[\text{Ni}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11) e $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12)

Os compostos nomeados por **10**, **11** e **12** foram preparados de forma similar com exceção à adição da solução referente ao sal do metal (sais diferentes para cada síntese). Foram preparadas três misturas contendo 10,0 mL de uma solução alcoólica contendo aproximadamente 50 mg (0,27 mmol) do ligante nitrogenado bpe e 5,00 mL de uma solução aquosa contendo 0,27 mmol dos sais do metal ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (65 mg), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (65 mg) e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (79 mg)) separadamente, com a imediata formação de um precipitado de coloração laranja, verde e branco para os respectivos sais usados para a síntese. Em seguida nesta mesma mistura foi adicionado 10,0 mL de uma solução (água e etanol 1/1) contendo 42 mg (0,27 mmol) de ácido 4-aminosalicílico, seguido de agitação e aquecimento de 50°C até completa solubilização do precipitado e formação de uma mistura homogênea de coloração laranja, verde e amarelo para os respectivos sais. Após uma semana aproximadamente um produto cristalino foi obtido para cada uma das sínteses, apresentando a coloração laranja para a síntese com Co(II) e rendimento de 52%, coloração verde para a síntese com Ni(II) e rendimento de 63% e coloração amarela para a síntese com Zn(II) e rendimento de 68%. Este procedimento de síntese adotado pode ser verificado na forma de esquema através da Figura 4.7.

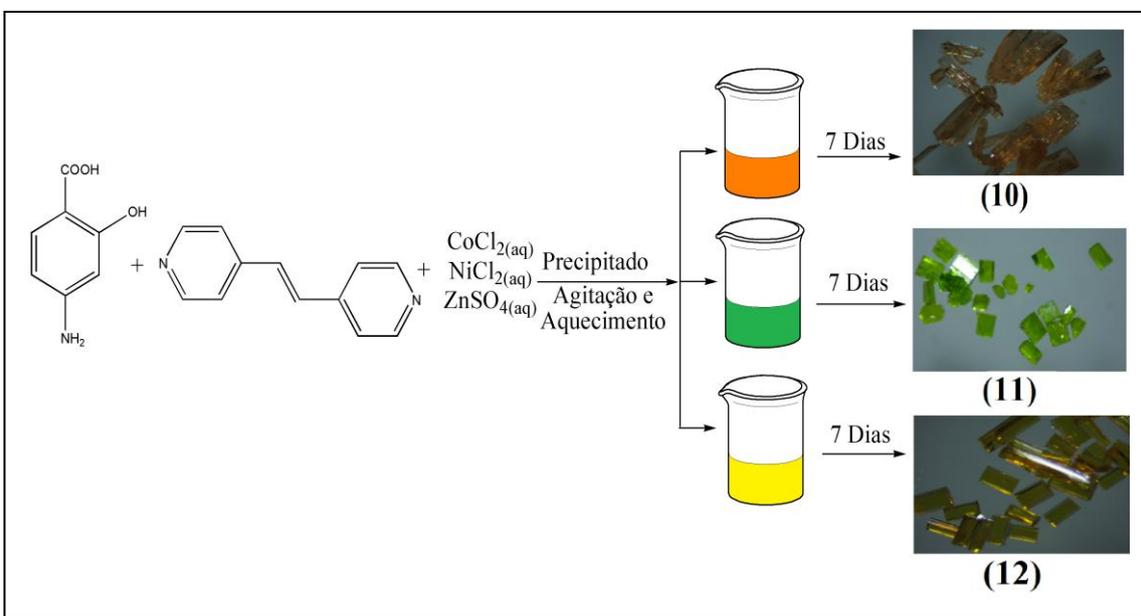


Figura 4.7. Procedimento de síntese adotado para obtenção dos complexos $[\text{Co}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10), $[\text{Ni}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11) e $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12)

4.5 SÍNTESE DOS COMPOSTOS HASbpa (**13**) e [Co(bpa)(H₂O)₄]AS₂.4H₂O (**14**)

O procedimento de síntese adotado para a obtenção do composto intitulado HASbpa (**13**), consistiu na mistura de 10,0 mL de solventes na proporção etanol/água (4:1 v/v), contendo aproximadamente 100 mg (0,65 mmol) de ácido 4-aminosalicílico com 120 mg (0,65 mmol) de bpa, resultando em uma mistura homogênea de coloração amarela. Após um tempo transcorrido de aproximadamente 35 dias, culminando com a completa evaporação do solvente, foi observado a formação de um material cristalino de coloração amarela, que depois de separado e pesado apresentou um rendimento de síntese de aproximadamente 85%. O procedimento dessa síntese está representado esquematicamente através da Figura 4.8.

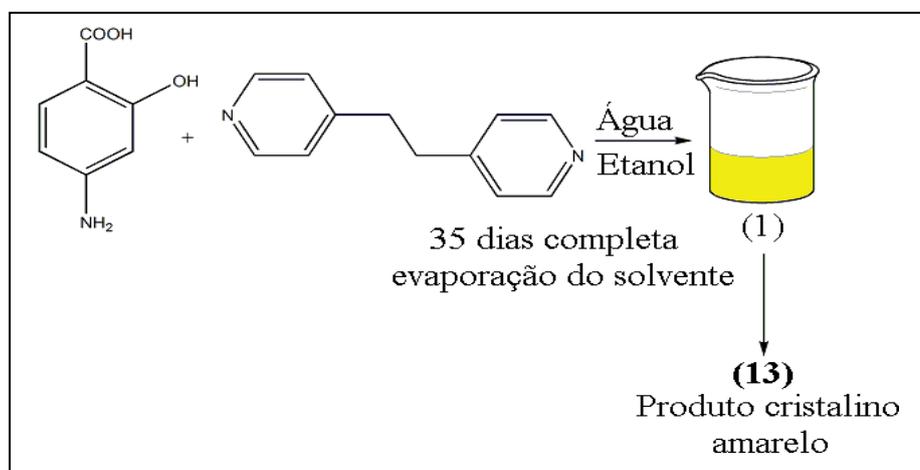


Figura 4.8. Esquema de síntese para o composto HASbpa (**13**).

Para síntese do composto de coordenação nomeado [Co(bpa)(H₂O)₄]AS₂.4H₂O (**14**), 10,0 mL de uma solução contendo água/etanol (1:1 v/v) e 100 mg (0,65 mmol) de ácido 4-aminosalicílico, foi misturada com 10,0 mL de uma solução etanólica contendo 120 mg (0,65 mmol) do ligante nitrogenado bpa, resultando em uma mistura homogênea de coloração amarela. A esta mistura ainda foi adicionada por meio de difusão, 5,00 mL de uma solução aquosa contendo 155 mg (0,65 mmol) de CoCl₂.6H₂O. Onde ao término da adição dos reagentes, verificamos que o sistema formado passou a apresentar duas fases de cores distintas. Após um tempo decorrido de aproximadamente 15 dias, foi observado a formação de um material cristalino, de coloração laranja, que depois de filtrado e seco sobre a bancada em temperatura ambiente, apresentou um rendimento de síntese de aproximadamente 48%. Podemos mencionar ainda que este mesmo procedimento de síntese, também foi realizado para vários outros íons metálicos da primeira série de transição como Mn²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺

e Cu^{2+} , no entanto obtivemos um resultado satisfatório somente utilizando o íon Co^{2+} . Basicamente o procedimento de síntese para a obtenção desse complexo pode ser observado através da Figura 4.9.

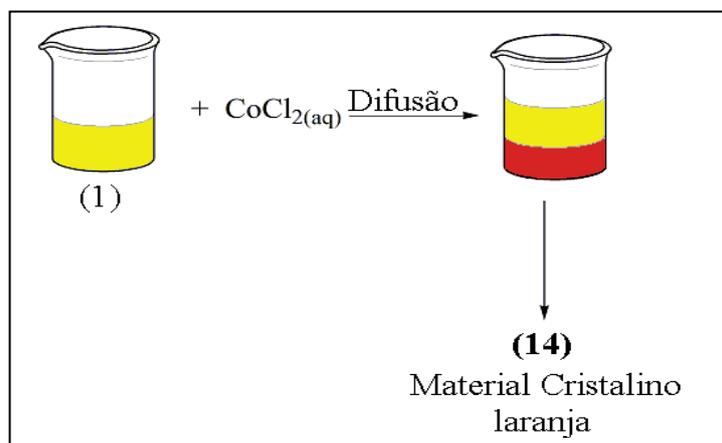


Figura 4.9. Procedimento de síntese para a obtenção do complexo $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14).

4.6 SÍNTESE DOS COMPLEXOS $[\text{Mn}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15), $[\text{Co}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (16) e $[\text{Zn}(\text{bpp})(\text{AS})_2]$ (17)

Para a síntese envolvendo essa nova classe de compostos, o procedimento adotado foi similar para todos os complexos; de uma maneira geral, utilizamos 10,0 mL de uma solução alcoólica contendo 50 mg (0,33 mmol) de ácido 4-aminosalicílico e misturamos com 10,0 mL de uma solução aquosa que possuía 65 mg (0,33 mmol) do ligante nitrogenado bpp. A mistura resultante apresentou-se incolor, como pode ser verificado de forma esquemática através da Figura 4.10.

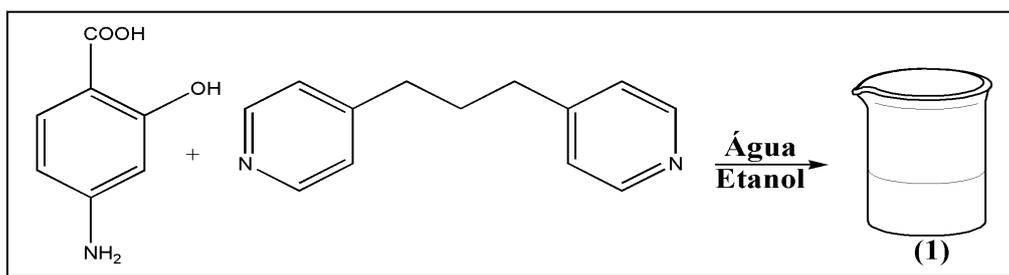


Figura 4.10. 1ª Etapa da síntese para obtenção dos compostos (15), (16) e (17).

Em seguida adicionamos pela técnica denominada difusão 5,00 mL de uma solução aquosa, contendo 0,33 mmol dos respectivos sais $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em béqueres diferentes. Esse procedimento de síntese descrito pode ser observado de forma esquemática, através da Figura 4.11. Após 5 dias aproximadamente, verificamos o aparecimento de um material cristalino presente nas três sínteses

realizadas, apresentando as colorações amarelo, laranja, incolor e os rendimentos de 40, 52 e 68% para as sínteses realizadas com os íons metálicos Mn^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente.

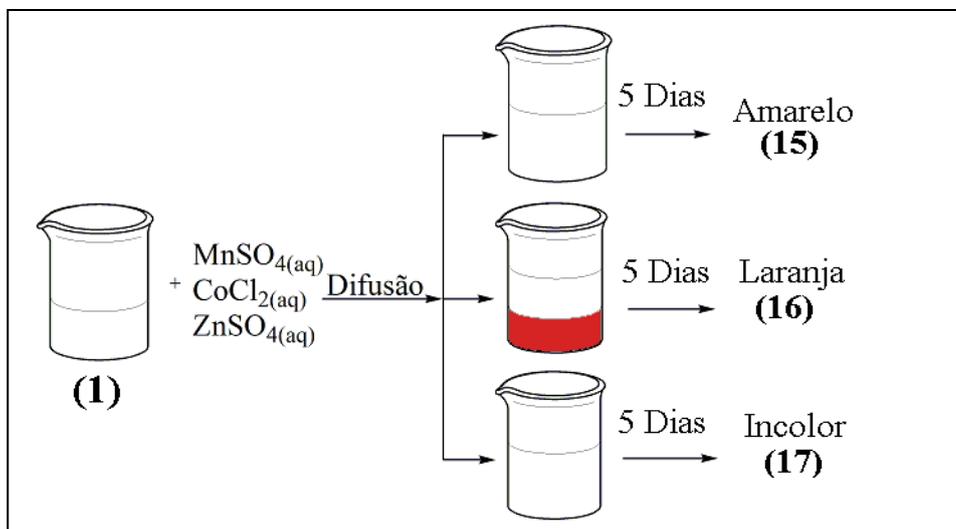


Figura 4.11. 2ª Etapa da síntese envolvendo a formação dos compostos $[\text{Mn}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15), $[\text{Co}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (16) e $[\text{Zn}(\text{bpp})(\text{AS})_2]$ (17).

4.7 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DENOMINADOS $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18), $[\text{Co}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (19), $[\text{Ni}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (20) e $[\text{Zn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (21)

O procedimento de síntese realizado nesta etapa do trabalho foi comum para todos os compostos, consistindo na preparação de uma solução aquosa com 10,0 mL em volume, contendo 65 mg (0,27 mmol) do ácido *para* benzóico sulfonato de potássio. Em seguida promovemos a mistura dessa solução, com 10,0 mL de uma solução alcoólica contendo 50 mg (0,27 mmol) do ligante nitrogenado bpa, resultando em uma mistura homogênea incolor, como mostrado esquematicamente através da Figura 4.12.

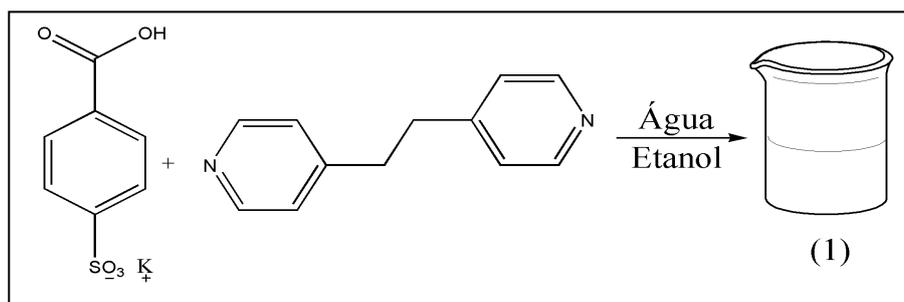


Figura 4.12. 1ª Etapa de síntese para a obtenção dos compostos 18, 19, 20 e 21.

Em seguida, para cada uma das quatro sínteses realizadas, foram adicionadas nestas soluções por meio da técnica de difusão 5,00 mL de uma solução aquosa possuindo 0,27 mmol dos seguintes sais; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Após um intervalo de tempo compreendido em aproximadamente 7 dias, foram observados a formação de um material cristalino, referente aos quatro compostos sintetizados, apresentando a coloração incolor, laranja, verde, incolor e rendimento de 42, 35, 38 e 32% para os compostos possuindo Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , utilizados em síntese respectivamente. A Figura 4.13 exhibe o procedimento da síntese realizado, juntamente com as etapas envolvidas no processo de obtenção dos respectivos produtos em laboratório.

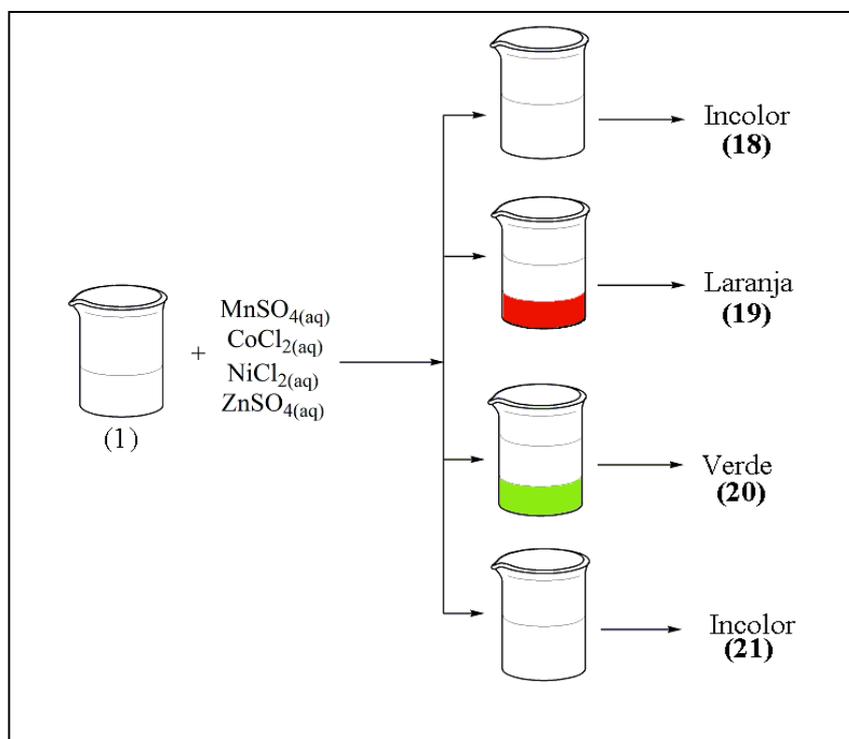


Figura 4.13. Procedimento de síntese para obtenção dos compostos $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18), $[\text{Co}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (19), $[\text{Ni}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (20) e $[\text{Zn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (21)

4.8 SÍNTESE DOS COMPOSTOS DENOMINADOS $[\text{Mn}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**22**), $[\text{Mn}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**23**) e $[\text{Mn}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**24**)

Os compostos obtidos nesta etapa do trabalho apresentaram o seu procedimento de síntese realizado de maneira equivalente. Em geral, 10,0 mL de uma solução aquosa contendo 48 mg (0,27 mmol) do ácido violúrico, apresentando-se incolor foi previamente neutralizada com uma certa quantidade de Na_2CO_3 . O interessante nesse processo foi a brusca mudança de coloração observada na solução, para uma cor violeta muito intensa, como pode ser observada através da Figura 4.14.

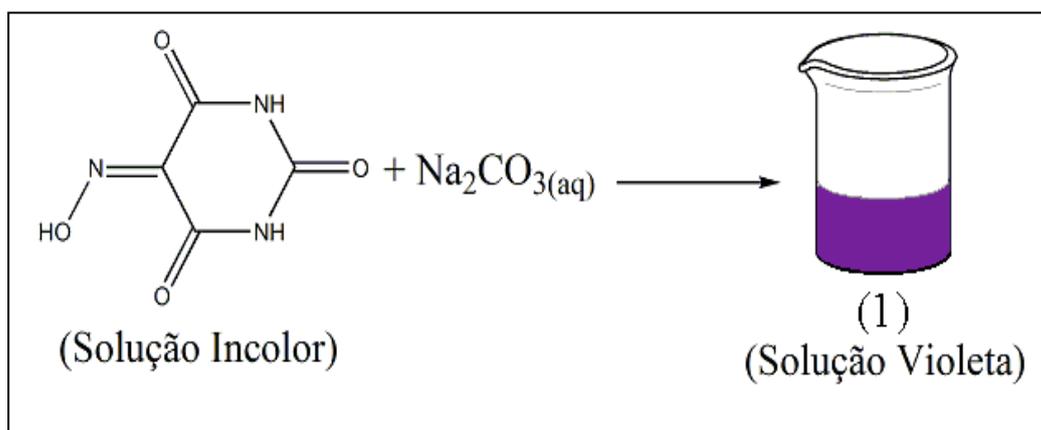


Figura 4.14. Processo de neutralização envolvendo o ácido violúrico, para formação do bloco construtor utilizado nessa etapa do trabalho.

Em seguida, adicionamos para as três sínteses distintas 10,0 mL de uma solução etanólica contendo 0,27 mmol dos ligantes nitrogenados bipi (42 mg), bpa (50 mg) e bpp (54 mg), no qual nenhuma mudança visual foi observada, permanecendo a mesma coloração violeta. Em seguida preparamos 5,00 mL de uma solução contendo 0,27 mmol de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e adicionamos a mistura lentamente, através da técnica de difusão. Após um período de tempo transcorrido de aproximadamente 3 dias, observamos para as três sínteses realizadas a formação de um material cristalino de coloração rosa. O material cristalino foi filtrado e separado da solução para secagem em temperatura ambiente, no qual após seco apresentou um rendimento de síntese de aproximadamente 23, 42 e 20%, para os compostos denominados **22**, **23** e **24**, respectivamente. Uma apresentação pictórica sobre a 2ª etapa da síntese realizada está descrita na Figura 4.15.

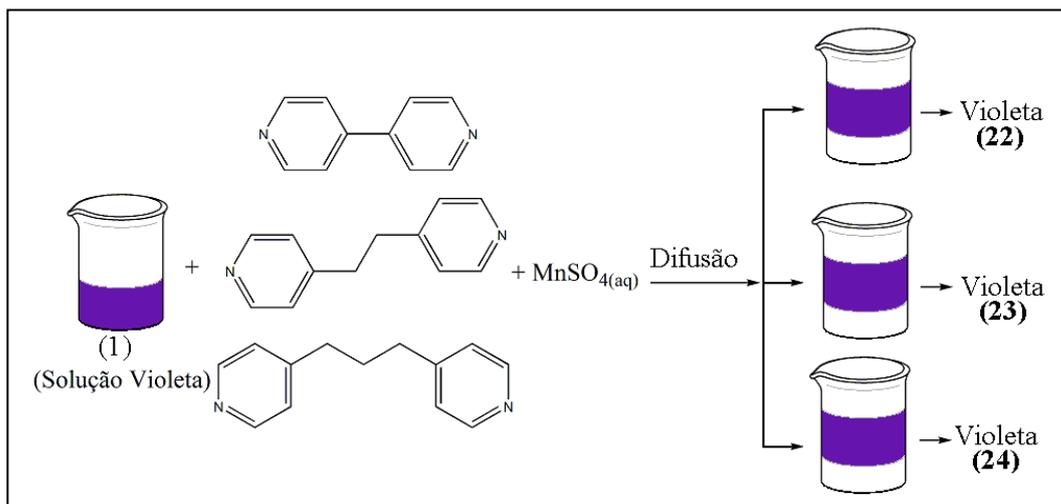


Figura 4.15. Procedimento de síntese adotado para a obtenção dos compostos $[\text{Mn}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**22**), $[\text{Mn}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**23**) e $[\text{Mn}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**24**).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS $[\text{Mn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**) e $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**)

5.1.1 Análise Elementar

A Tabela 5.1 apresenta as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos sintetizados, com as suas respectivas fórmulas moleculares mínimas. Através dos valores obtidos, verificamos que todos os compostos apresentaram desvios entre os valores experimentais e os calculados, dentro de uma faixa de erro aceitável de 5%.

Tabela 5.1. Resultados de análise elementar para os compostos **1**, **2**, **3**, **4** e **5** sintetizados.

	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{MnN}_6\text{O}_{14}$ (1)		$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{FeN}_6\text{O}_{14}$ (2)		$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{CoN}_6\text{O}_{14}$ (3)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
%C	37,86	37,68	37,72	37,63	37,56	37,45
%H	5,72	5,38	5,53	5,37	4,89	5,34
%N	12,71	13,18	12,98	13,17	12,60	13,10
	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{ZnN}_6\text{O}_{14}$ (4)		$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_{10}$ (5)			
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		
%C	37,35	37,08	39,74	38,87		
%H	5,15	5,29	3,81	3,72		
%N	12,95	12,97	5,13	5,17		

Dessa forma, podemos perceber que os valores obtidos entre o experimental e o calculado estão em plena concordância, em relação à estrutura proposta. A Tabela 5.1 remonta que os complexos **1**, **2**, **3** e **4** sintetizados possuem a mesma fórmula molecular, sugerindo uma relação estequiométrica do tipo 1:2:1, ou seja, um íon metálico reagindo como dois íons barbituratos e um ligante bpa. Além disso, percebe-se a mesma quantidade de água presente nos complexos. Para o complexo **5**, que foi obtido através de uma rota sintética diferente dos compostos anteriores, verificamos uma fórmula molecular mínima diferente em comparação com os reagentes utilizados, no início da síntese. O resultado sugere fortemente a presença de dois íons metálicos, um ligante bpa e duas moléculas do bloco construtor mal, que foi definido como sendo referente ao ânion malonato, além de duas moléculas de água presente na estrutura. A presença, ou melhor, o aparecimento do ânion malonato na formação da estrutura será discutido mais

adiante, a partir de informações mais pertinentes, que foram obtidas com a utilização de outras técnicas de caracterização realizadas para este trabalho.

5.1.2 Análise Térmica

As análises térmicas referentes aos compostos **1**, **2**, **3** e **4** são mostradas na Figura 5.1, respectivamente.

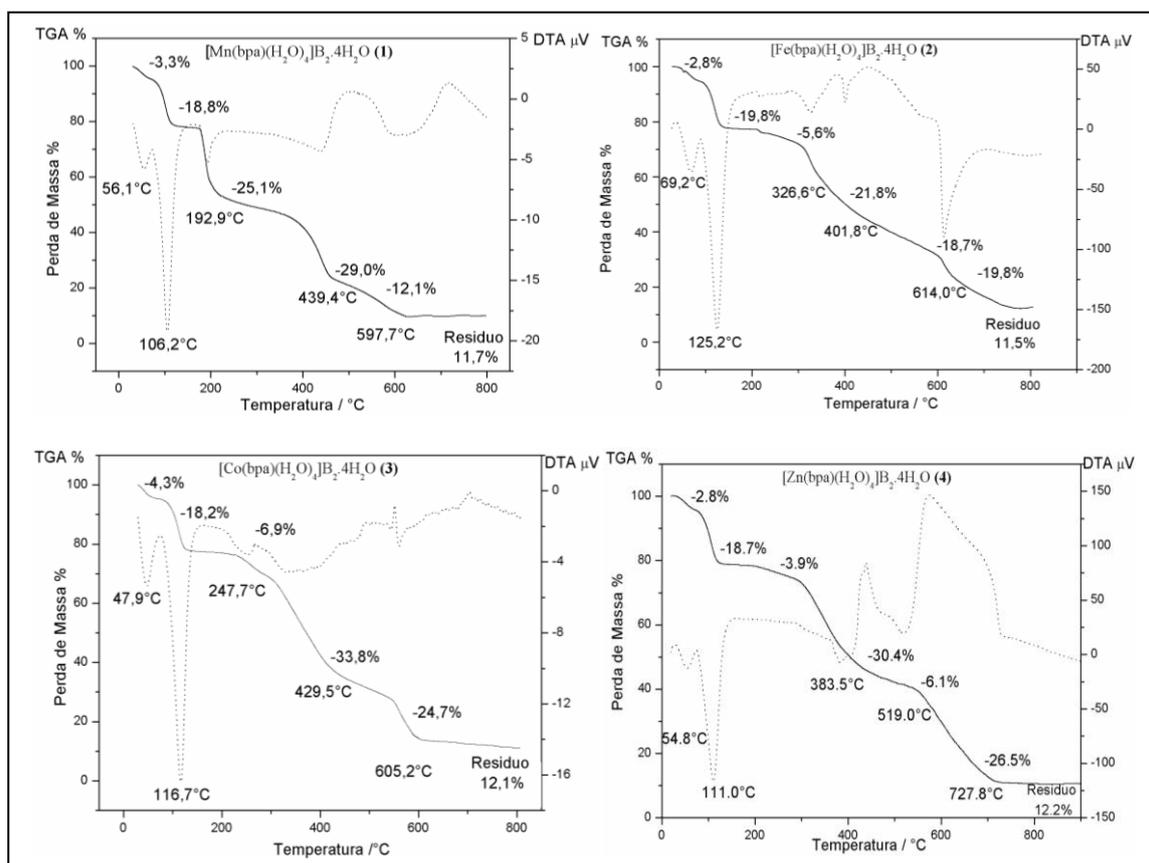


Figura 5.1. Análises térmicas TG e DTA referentes aos compostos **1**, **2**, **3** e **4** sintetizados.

Podemos observar que todas as quatro curvas termogravimétricas apresentaram o mesmo perfil, referente à perda de suas respectivas massas. Em geral as duas perdas consecutivas de massa, que ocorreram em um máximo de temperatura de até 125,2 °C foram atribuídas, à saída de todas as moléculas de água (cristalização e coordenação) presentes na estrutura. Outras sucessivas perdas de massas ocorrem para os compostos a uma temperatura acima de 192 °C, resultante do rompimento e formação de novas ligações e/ou seguido da decomposição dos compostos orgânicos utilizados nesse trabalho, no caso o ligante bpa e o ânion barbiturato. A formação do resíduo de 11,7%, 11,5%, 12,1% e 12,2% para os compostos de **1** a **4** respectivamente, aconteceu em uma faixa de temperatura, que pode ser compreendida entre 650 – 800 °C, sendo referente à

formação dos respectivos óxidos metálicos. Essa porcentagem de resíduo formado, assim como a quantidade de água perdida por todos compostos sintetizados apresentaram um resultado, referente ao erro relativo abaixo do valor de 5%. O resultado confirma a boa concordância dos dados, em relação à fórmula molecular mínima proposta.

Podemos observar ainda para os compostos sintetizados, que a curva DTA exhibe a presença de dois eventos endotérmicos muito comuns, atribuídos previamente a saída de moléculas de água, ou seja, apresentando um $\Delta H > 0$. No entanto a mesma similaridade das curvas não ocorre para o restante do processo, sugerindo provavelmente um comportamento diferente dos compostos, em relação ao aquecimento, ou algum tipo de erro do operador ou do aparelho durante o procedimento de medida. Para o composto **5** não foi possível a realização desse tipo de medida, devido a pouca quantidade de material obtido no processo de síntese, que foi utilizado para realização de outros tipos de medidas, consideradas mais importantes no processo de caracterização do produto formado.

5.1.3 Espectroscopia Vibracional

Os espectros vibracionais dos ligantes bpa, NaB e dos complexos **1**, **2**, **3**, **4** e **5** sintetizados nesta etapa do trabalho estão dispostos nas Figuras 5.2 a 5.4 (infravermelho e Raman). A Tabela 5.1 apresenta uma atribuição por tentativa, envolvendo os blocos construtores desse trabalho em outros ambientes químicos, publicados na literatura (DE OLIVEIRA *et al.*, 1991; KURT & YURDAKUL, 2003).

De uma maneira geral podemos dizer que os espectros de **1** a **4** apresentaram um perfil muito similar, sugerindo fortemente o mesmo arranjo cristalino para as estruturas sintetizadas, quanto ao modo de coordenação e tipos de ligantes envolvidos na formação dos arranjos supramoleculares. Para o composto **5** podemos observar que seu espectro exhibe um comportamento totalmente diferente, em relação aos demais compostos. Para essa estrutura verificamos o desaparecimento de bandas importantes, destinadas à caracterização inequívoca dos blocos construtores utilizados, seguido do aparecimento de outras bandas, incomuns para os ligantes desse trabalho. Devido a estes fatos podemos inferir um diferente modo de coordenação para esse tipo de estrutura.

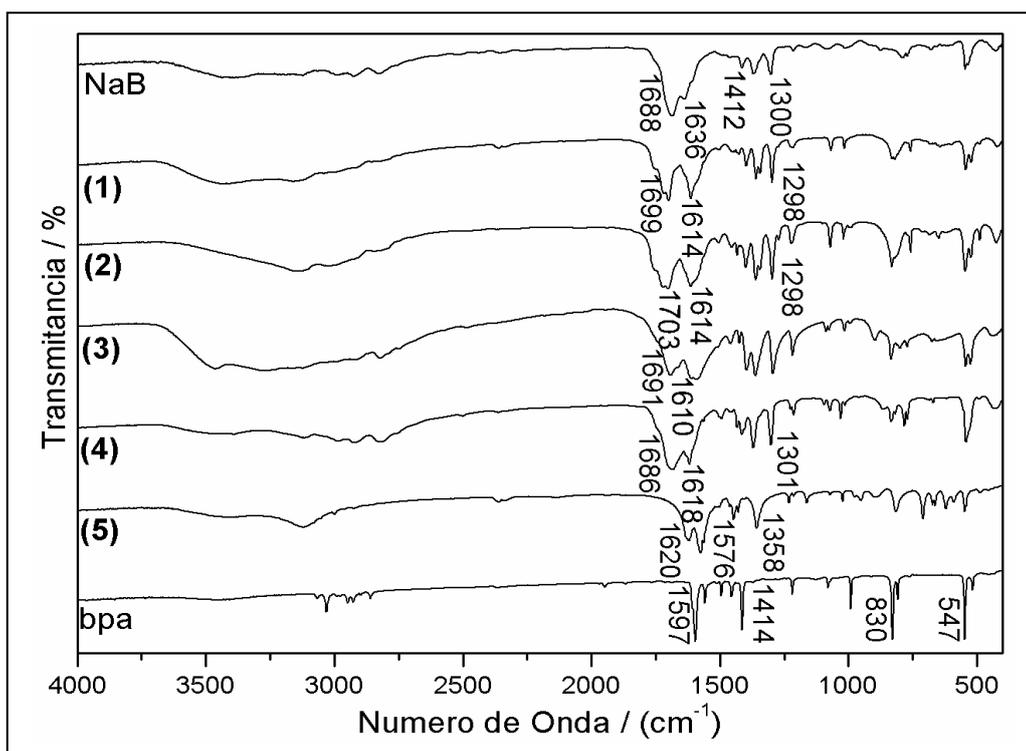


Figura 5.2. Espectros infravermelho dos complexos $[\text{Mn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Fe}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4) e $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5) e dos blocos construtores NaB e bpa.

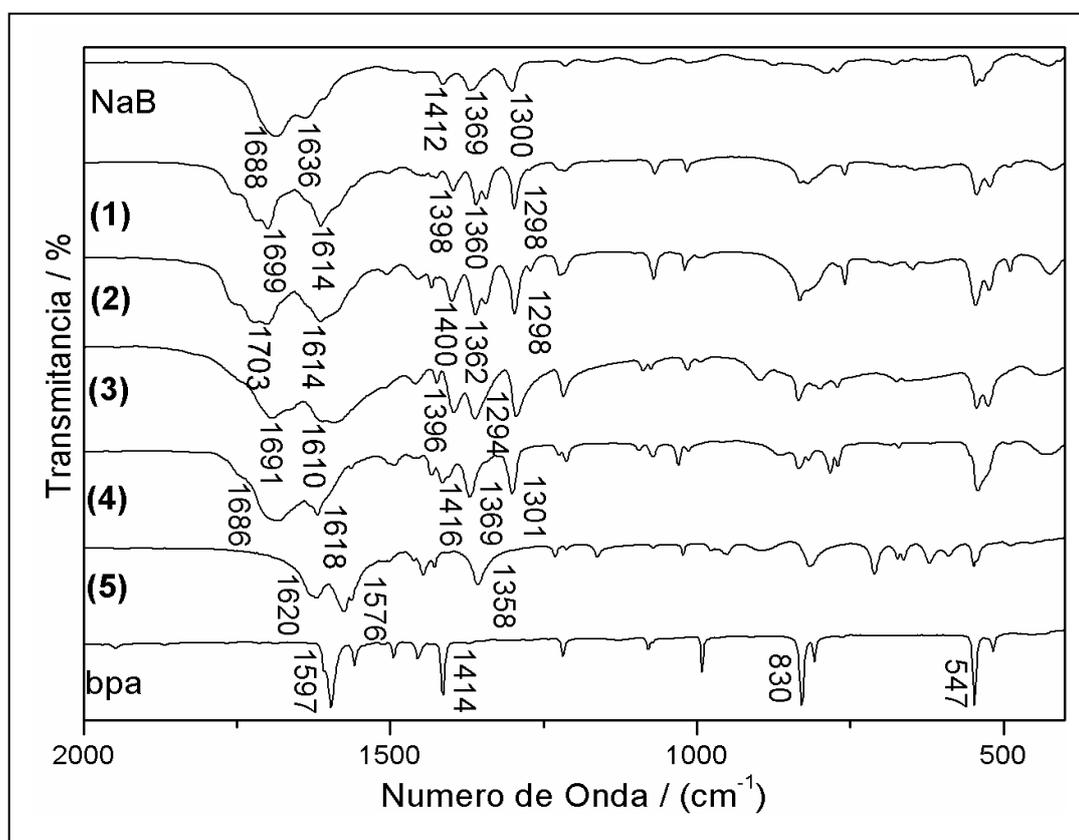


Figura 5.3. Espectros infravermelho dos complexos 1, 2, 3, 4, 5 e dos blocos construtores na faixa entre 2000 e 400 cm^{-1} .

Inicialmente, a análise do espectro infravermelho do NaB, utilizado como um dos precursores deste trabalho, revelou a presença de uma banda larga na região de $3300 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, atribuída aos modos de estiramento OH e NH. De modo análogo, estas mesmas bandas são observadas para todos os complexos sintetizados, com exceção para o composto **5**. Outras duas intensas bandas referentes a este ânion são observadas em 1688 e 1636 cm^{-1} , atribuídas ao modo de estiramento CO ($\nu\text{C=O}$) dos grupos carboxil ($\text{C}_{4,6}$ e C_2 respectivamente) presentes na estrutura, e que estão submetidos a diferentes forças de ligações químicas. Podemos observar que estas duas bandas aparecem deslocadas em cerca de 40 e 80 cm^{-1} para menor número de onda, quando comparado com o espectro infravermelho do ácido barbitúrico (anexo 1), que aparecem por volta de 1744 e 1720 cm^{-1} . Esse fato consegue ser explicado devido à perda do próton da estrutura, provocando um processo de deslocalização eletrônica, com a formação de diversas estruturas de ressonância que já foram mencionadas na Figura 1.16. Em relação ao outro bloco construtor utilizado nesse trabalho, podemos observar para o ligante bpa a presença de uma intensa banda em 1597 cm^{-1} , referente aos modos acoplados ($\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$) do anel piridil, além de outros sinais em 1414 e 830 cm^{-1} , atribuídos a ($\nu\text{anel} + \delta\text{CH}$) e δCH , respectivamente. O interessante a ser notado é que em trabalhos análogos, envolvendo o uso de ligantes piridil (GARCIA *et al.*, 2009; MARINHO *et al.*, 2004) mostram que a região espectral (no IV e também no Raman) entre 1590 e 1650 cm^{-1} , onde modos de estiramentos CC e CN são esperados, apresentam-se como uma região de análise muito importante para a confirmação da coordenação desses ligantes. Esse fato consegue ser observado pela banda localizada em 1597 cm^{-1} no espectro infravermelho, que aparece deslocada para maior número de onda quando o ligante está coordenado a um íon metálico não específico.

Para os complexos nomeados de **1** a **4** os espectros infravermelho exibiram uma banda intensa, em torno de 1690 cm^{-1} , muito característica da presença do ânion barbiturato (B^-), e que foi atribuída como sendo referente ao modo de estiramento CO (νCO). Outros conjuntos de três bandas de média intensidade, que aparecem de forma consecutiva também foram observadas em 1300 , 1369 e 1412 cm^{-1} e atribuídas como sendo referentes ($\nu\text{anel} + \delta\text{CH}$), δNH e νCN , respectivamente. Estas três últimas bandas apresentaram o mesmo perfil para os quatro espectros, sendo uma confirmação inequívoca da presença do ânion barbiturato na formação das estruturas supramoleculares. Para o composto **5**, que foi sintetizado sob condições solvotérmicas

podemos verificar que as bandas, responsáveis pela confirmação da presença do ânion barbiturato na estrutura não foram observadas, sugerindo a ausência desse bloco construtor na formação do complexo. No entanto, para esse composto em específico, observamos a presença de sinais ocorrendo em regiões diferentes em 710, 1358 e 1576 cm^{-1} , quando comparadas aos demais compostos sintetizados, e que foram atribuídas como sendo referentes aos modos (deformação e estiramento) δOCO , νCC e νOCO , respectivamente, do ânion malonato (RISTOVA *et al.*, 2009). Sugerindo o seu aparecimento na reação durante o procedimento de síntese adotado. Este novo bloco construtor surge devido ao rompimento de algumas ligações, que compõem o anel do ânion barbiturato. A presença de bandas características, para a confirmação do ligante bpa na constituição das estruturas, pode ser verificada pela presença de um sinal intenso em 830 cm^{-1} , referente δCH . Outra banda que pode ser evidenciada através de uma elevada intensidade ocorre por volta de 1615 cm^{-1} , sendo atribuída ao modo de estiramento ($\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$) do anel piridil. Como mencionado anteriormente, esta banda aparece deslocada para um maior número de onda, quando comparada ao ligante livre (1597 cm^{-1}), sugerindo fortemente sua coordenação aos respectivos sítios metálicos através da espectroscopia vibracional.

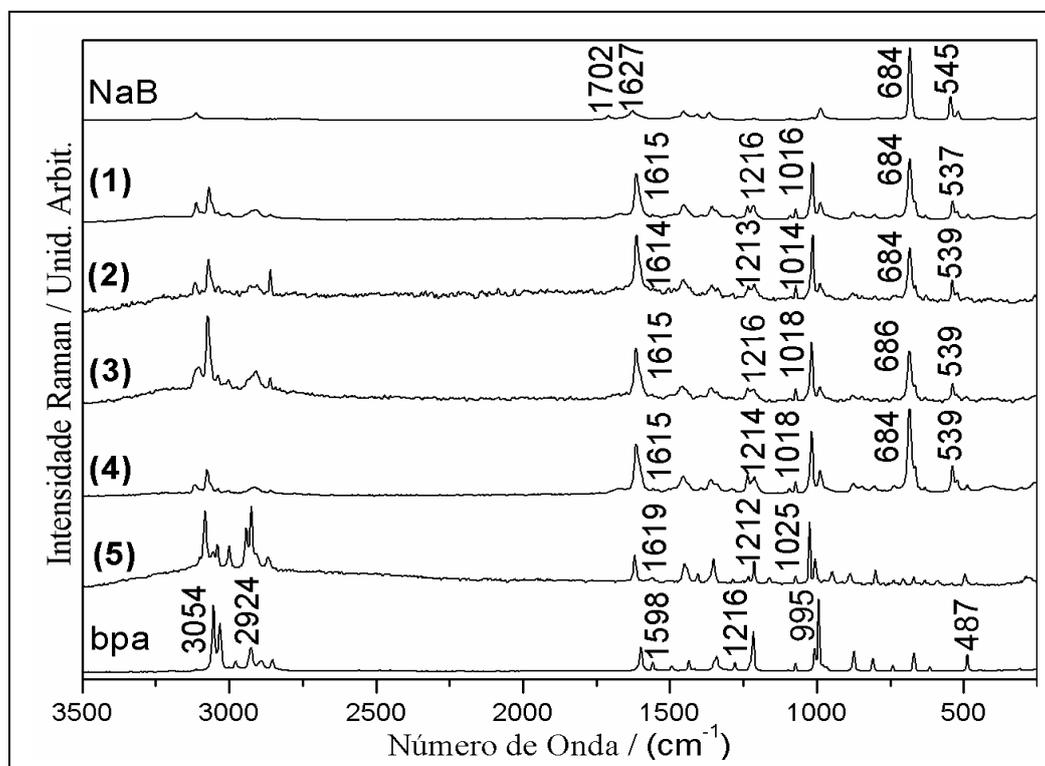


Figura 5.4. Espectros Raman dos complexos $[\text{Mn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Fe}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4) e $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5) e dos blocos construtores NaB e bpa.

A Figura 5.4 exibe os espectros Raman, referentes aos cinco compostos sintetizados e os blocos construtores utilizados nesse trabalho. Podemos observar que o espectro do NaB apresenta uma menor quantidade de bandas, quando comparado a seu espectro infravermelho. Chama a nossa atenção a presença de apenas uma banda considerada de elevada intensidade em 684 cm^{-1} , atribuída ao modo de respiração do anel (vanel). Este mesmo sinal aparece originalmente no ácido barbitúrico por volta de 665 cm^{-1} (observar no Anexo 1), e o seu deslocamento para maior número de onda é atribuído à deslocalização eletrônica que ocorre no anel da estrutura com a formação do seu respectivo sal (Figura 1.16). Outras bandas de baixa intensidade e consideradas muito importantes, podem ser observadas em 1627 e 1702 cm^{-1} , referentes ao modo νCO da estrutura. Em relação ao ligante bpa observamos a presença de um maior número de bandas, apresentando suas intensidades melhor pronunciadas, por exemplo, em 1216 cm^{-1} , atribuída δCH . Outras bandas importantes, por sofrerem principalmente fortes perturbações quando coordenados a íons metálicos, podem ser observadas em 1598 e 995 cm^{-1} e atribuídas aos modos ($\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$) e vanel.

Os espectros Raman de todos os cinco complexos sintetizados apresentaram duas bandas intensas em torno de 1615 e 1020 cm^{-1} , atribuídas como sendo referentes aos modos ($\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$) e vanel do ligante bpa respectivamente. Como discussão cabe enfatizar que ambas as bandas apresentaram um moderado deslocamento para maior número de onda, quando comparado ao ligante livre, sugerindo previamente a sua coordenação ao sítio metálico. Esse deslocamento de banda ocorre devido ao fato de o ligante nitrogenado, ser o responsável por fornecer o par de elétrons, responsável pela formação da ligação química. Este par de elétrons, proveniente de um orbital molecular antiligante do ligante bpa promove um aumento na ordem de ligação do bloco construtor, provocando um fortalecimento da ligação CC e CN, ocasionando assim o deslocamento da banda para um maior número de onda. Outra banda característica desse ligante, presente nos demais compostos sintetizados, mas que possui a sua intensidade enfraquecida ocorre em torno de 1216 cm^{-1} , e foi atribuída ao modo de deformação CH (δCH), não sofrendo deslocamento em relação ao ligante livre. A presença do bloco B^- na formação dos complexos de **1** a **4** pode ser confirmada através de uma única banda marcadora, localizada em 684 cm^{-1} e atribuída à respiração do anel (vanel). Para o complexo **5** esta mesma banda não foi observada, sugerindo indubitavelmente a quebra ou ausência do ânion B^- na formação desse composto.

Tabela 5.2. Atribuição vibracional infravermelho (IV) e Raman (R) dos blocos construtores NaB, bpa e para os complexos $[M(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**).

bpa		Mn (1)		Fe (2)		Co (3)		Zn (4)		[Co ₂ (mal) ₂ (bpa)(H ₂ O) ₂] (5)		Atribuição Tentativa		
IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R			
				544 m	537 m	546 m	540 m	544 m	539 m	542 m	539 m	$\nu_{\text{M-N}}$		
		548 vs										$\delta_{\text{o,p,CH}} + \delta_{\text{CH}_2}$		
	684 vs				684 vs		684 vs		686 vs		686 vs	Repiração do anel		
										710 m		$\delta_{\text{OCO}}(\text{mal})$		
		830 vs		831 m		831 m		835 m		835 m		$\delta_{\text{o,p,CH}}$		
			873 m		877 w		878 w				886 w	$\delta_{\text{o,p,CH}}$		
	969 m				988 m		990 m		988 m		989 m	Repiração do anel		
		991 m	995 vs		1016 vs		1014 vs		1018 vs		1018 vs	Repiração do anel		
			1216 s	1215 w	1216 m	1222 w	1213 m	1217 m	1216 m	1213 m	1214 m	$\delta_{\text{i,p,CH}}$		
1234m					1236 m		1234 m		1236 m		1236 m	ν_{CN}		
1300m				1298 s		1298 s		1294 s		1301 s		$\nu_{\text{anel}} + \delta_{\text{o,p,CH}}$		
											1358 m	$\nu_{\text{asCC}}(\text{mal})$		
1369 w	1367 w			1360 s		1362 s		1362 s		1369 s		$\delta_{\text{i,p,NH}}$		
1412 s				1398 m		1400 m		1396 m		1416 m		ν_{CN}		
		1414 s										$\nu_{\text{anel}} + \delta_{\text{o,p,CH}}$		
											1576 vs	$\nu_{\text{OCO(as)}}(\text{mal})$		
		1597 vs	1598 s	1614 vs	1615 s	1614 vs	1614 vs	1610 vs	1615 s	1618vs	1616 vs	1620 s	1619 s	$\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$
1636 s	1627 w													$\nu_{\text{C=O}}$
1688vs	1702 w			1699 vs		1703 vs		1691 vs		1684 vs				$\nu_{\text{C4,6=O}}$
				2924 s		2911 m		2908 m		2911 m		2911 m	2924 vs	ν_{CH_2}
				3054 vs		3070 s		3070 s		3073 vs		3075 s	3083 vs	ν_{CH}
	3114 m					3111 m		3113 m		3108 m		3113 m		ν_{NH}

5.1.4 Difração de Raios X

A natureza estrutural dos compostos nomeados $[\text{Mn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) e $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**) foram também reveladas por difração de raios X. As Tabelas 5.3 e 5.4 apresentam informações referentes aos dados cristalográficos das estruturas, alguns parâmetros geométricos referentes às distâncias e ângulos de ligação e as principais ligações de hidrogênio, encontradas nos arranjos cristalinos das estruturas sintetizadas nesta etapa do trabalho. Para o composto intitulado $[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**) não foi possível a confecção de monocristais, adequados para a sua caracterização através da difração de raios X. No entanto as medidas referentes aos parâmetros de sua célula unitária foram obtidas, apresentando valores de $a = 10,2677(1) \text{ \AA}$, $b = 14,5372(1) \text{ \AA}$, $c = 18,8234(2) \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90,0^\circ$, sugerindo que esse composto seja equivalente aos complexos **1**, **2** e **3**, portanto apresentando-se de uma maneira isoestrutural. Outra constatação que corrobora a este fato refere-se, à elevada similaridade observada nos espectros Raman e infravermelho das estruturas sintetizadas, e que já foram discutidos anteriormente. A discussão estrutural envolvendo o complexo **5** foi realizada separadamente, uma vez que apresentou o seu arranjo cristalino diferente dos demais compostos obtidos.

Tabela 5.3. Dados cristalográficos dos complexos de fórmula $[M(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}_2\text{mal}_2\text{bpa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5).

Composto	$[\text{Mn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)	$[\text{Fe}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)	$[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3)	$[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5)
Fórmula	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{MnN}_6\text{O}_{14}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{FeN}_6\text{O}_{14}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{CoN}_6\text{O}_{14}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_{10}$
Formula Molecular / g mol^{-1}	637,47	638,38	625,46	542,22
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	Ortorrômbico	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Grupo Espacial	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>	<i>Pnnm</i>
$a / \text{Å}$	10,268(1)	10,230(2)	10,182(2)	20,778 (4)
$b / \text{Å}$	14,537(1)	14,319(2)	14,400(2)	6,884 (14)
$c / \text{Å}$	18,823(2)	18,755(4)	18,517(3)	7,504 (15)
$V / \text{Å}^3$	2809,6(6)	2747,2(3)	2715,0(1)	1073,3 (4)
Z	4	4	4	2
Tamanho do Cristal / mm	0,12 x 0,26 x 0,42	0,14 x 0,38 x 0,46	0,07 x 0,12 x 0,40	0,16 x 0,33 x 0,51
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,507	1,543	1,530	1,678
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	0,547	0,628	0,707	1,603
Fator de Transmissão (min/max)	0,8932/1,000	0,7971/1,000	0,9428/1,000	0,8081/1,000
Reflexões Medidas/únicas	27018/3703	9101/3352	24670/3613	9182/1193
Reflexões Observ. [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	2098	2401	1330	1087
Nº Parâmetros Refinados	197	214	202	97
R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0,0497	0,0360	0,0572	0,0211
wR [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	0,1684	0,0915	0,1425	0,0565
S	1,012	1,067	0,789	1,12
RMS peak / $e \text{ Å}^{-3}$	0,074	0,068	0,097	0,049

Tabela 5.4. Principais parâmetros geométricos dos complexos de fórmula $[M(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}_2\text{mal}_2\text{bpa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5).

	$[\text{Mn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)	$[\text{Fe}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)	$[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3)		$[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5)
Distância de Ligação					
M–N2	2,281(2)	2,229(1)	2,176(3)	M–N2	2,146(2)
M–O1	2,174(2)	2,097(1)	2,096(3)	M–O1	2,135(2)
M–O2	2,163(2)	2,100(1)	2,075(3)	M–O3	2,086(9)
N2–C5	1,324(4)	1,340(2)	1,334(4)	M–O4	2,109(9)
N2–C1	1,328(4)	1,339(2)	1,333(4)	O4–C11	1,248(2)
N3–C9	1,352(3)	1,356(2)	1,335(5)	N2–C1	1,332(2)
N3–C7	1,393(3)	1,392(2)	1,381(4)	C11–C12	1,523(2)
Ângulos de Ligação					
O–M–O	180,0	180,0	180,0		172,40(3)
O–M–O	90,49(9)	90,01(6)	90,65(11)	O–M–O	86,42(4)
N–M–O	93,67(7)	94,20(5)	93,64(11)	N–M–O	91,04(4)
N–M–N	180,0	180,0	180,0	N–M–N	178,16(6)
D [⋯] A / Å					
O2 [⋯] O7	2,636(4)	2,679(2)	2,710(4)		
O1 [⋯] O3	2,795(3)	2,758(2)	2,732(4)		
N1 [⋯] O4	2,810(2)	2,841(2)	2,788(4)		
O2 [⋯] O5	2,748(3)	2,753(2)	2,791(4)		
O6 [⋯] O5	2,900(3)	2,878(2)	2,834(9)		
N3 [⋯] O5	2,855(3)	2,786(2)	2,825(4)	D [⋯] A / Å	
O7 [⋯] O3	2,893(4)	2,818(2)	2,899(4)	O1 [⋯] O3	2,650(1)
O6 [⋯] O3	2,813(3)	2,813(3)	2,843(9)		
O7 [⋯] O5	2,804(4)	2,804(4)	2,813(4)		
D–H [⋯] A / °					
O1–H1A [⋯] O3	142	170(2)	149	O1–H1A [⋯] O3	160(2)
N1–H1N [⋯] O4	176	174	177		

A Figura 5.5 exibe um fragmento da estrutura dos complexos de **1** a **3**, com a formação de uma unidade catiônica, constituída pelo sítio metálico coordenado em uma geometria octaédrica levemente distorcida. Essa geometria é composta por quatro ligantes *aqua*, situados nas posições equatoriais e dois átomos de nitrogênio do anel piridil, provenientes de dois diferentes ligantes bpa, localizados nas posições axiais. Para neutralização dessa estrutura, observa-se a presença de dois blocos construtores, representados pelo ânion barbiturato não coordenado. As distâncias médias observadas para as ligações M–O e M–N são respectivamente 2,168(2) e 2,281(2) Å para o composto **1**, 2,098(2) e 2,229(1) Å para o composto **2**, 2,085(3) e 2,176(3) Å para o composto **3**. Em todos os compostos, podemos observar como característica intrínseca que a distância M–N apresenta-se maior que a distância M–O, com as menores distâncias sendo referente ao complexo **3**. Este fato consegue ser explicado através da diferença número atômico, ao longo de um mesmo período, influenciando de forma incisiva na interação elétron-núcleo e desencadeando uma diferença no raio iônico das espécies metálicas envolvidas.

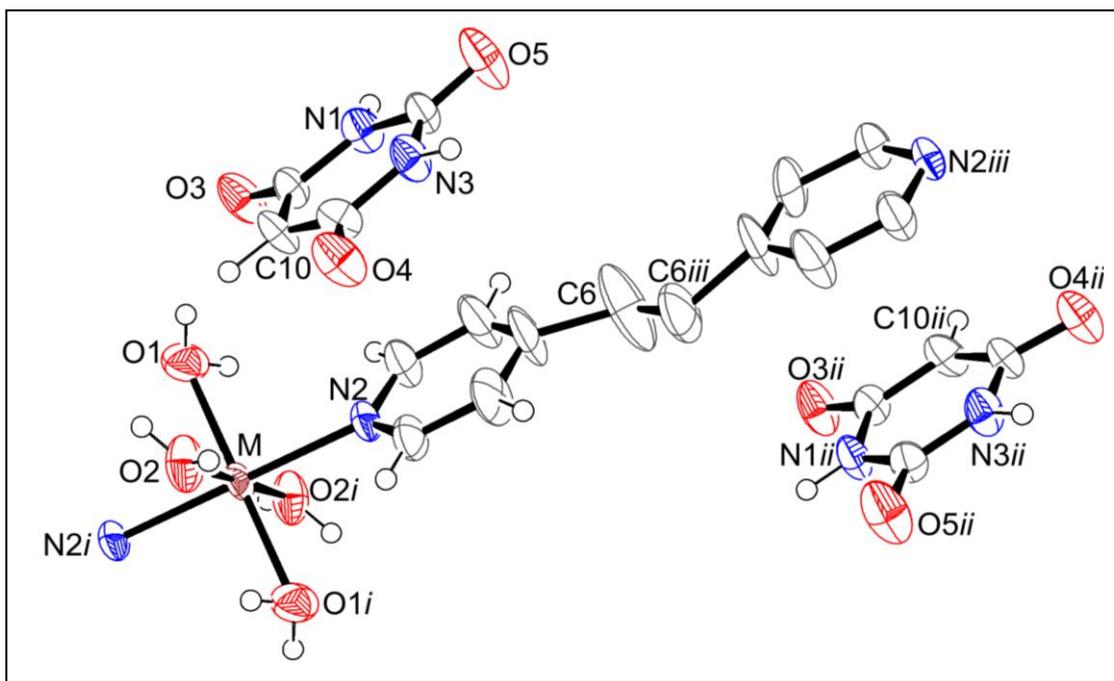


Figura 5.5. Representação ORTEP da cadeia covalente 1D e ânions barbituratos. Elipsóides desenhados com um nível de probabilidade de 50% para os compostos (**1**), (**2**) e (**3**). As moléculas de água foram omitidas por simplificação. Código de simetria: (i): $1-x, y, 1/2-z$; (ii): $-x, -y, 1-z+1/2$; (iii): $1/2+x, -1/2+y, 1/2-z$.

O arranjo 3D formado através de novas ligações covalentes e ligações de hidrogênio, para os compostos **1**, **2** e **3** está representado na Figura 5.6. A observação realizada ao longo do plano *bc* revela a existência de duas camadas na estrutura, formadas por cadeias poliméricas covalentes 1D, cuja unidade monomérica pode ser representada pela fórmula molecular $[M(bpa)(H_2O)_4]_n^{2+}$. A outra camada que compõem a estrutura cristalina é formada por ligações de hidrogênio entre os ânions barbituratos e as moléculas de água de cristalização, possuindo uma proporção de 2:1 respectivamente. Sendo que essas interações supramoleculares entre os ânions barbituratos foram classificadas como moderada e fraca, devido às suas distâncias de interação (DESIRAJU, 2002). Nesse tipo de arranjo supramolecular, observamos adicionalmente que o grupo NH do íon barbiturato funciona como doador de hidrogênio, interagindo com um grupo carbonil (C=O) de outro barbiturato, funcionando como um receptor de hidrogênio, com a formação de um dímero. Estas ligações de hidrogênio apresentaram valores de distância O...N de 2,855(2) Å (N3...O5), 2,786(2) Å (N3...O5) e 2,825(2) Å (N3...O5) para os complexos **1**, **2** e **3**, respectivamente. Outro fato interessante sobre o arranjo e a estabilidade supramolecular dessa estrutura é que, a interação entre essas duas camadas ocorrem de duas formas: por ligações de hidrogênios entre as moléculas de água de cristalização e coordenação presentes na estrutura, mas também por interações do tipo empacotamento π (KHLOBYSTOV *et al.*, 2001). Esta última ocorrendo entre os anéis do ânion barbiturato e do ligante bpa e apresentando valores de 3,670(2) Å, 3,609(2) Å e 3,639(1) Å para os compostos **1**, **2** e **3**, respectivamente.

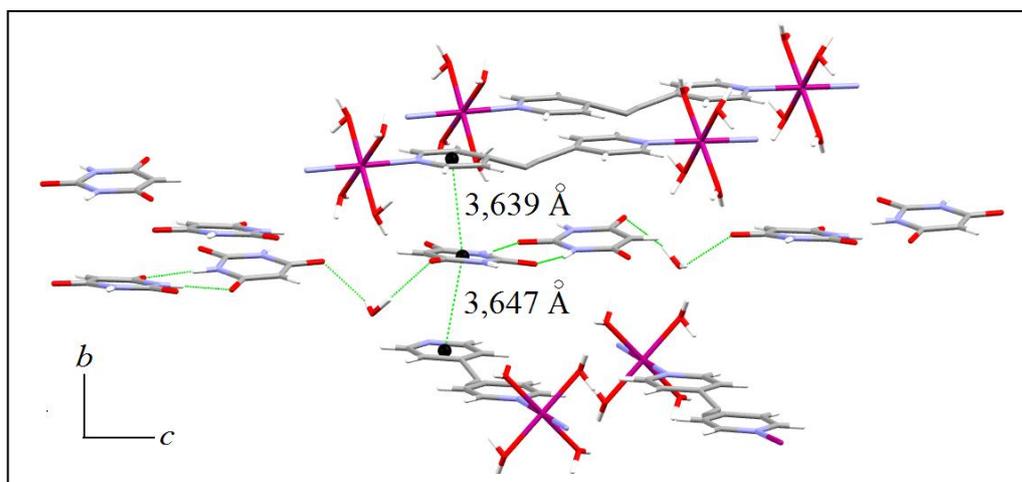


Figura 5.6. Camadas formadas por ligação covalente $[M(bpa)(H_2O)_4]^{2+}$, ligação de hidrogênio entre os ânions barbituratos e empacotamento π com a formação de um arranjo tridimensional.

A Figura 5.7 apresenta a unidade de repetição do polímero de coordenação intitulado $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**), formado por dois sítios metálicos constituindo uma geometria octaédrica levemente distorcida. O ligante bpa aparece sob o modo de coordenação em ponte, entre dois centros metálicos, no qual cada sítio metálico aparece coordenado a uma molécula de água e a três ânions malonatos, culminando com o término de sua esfera de coordenação.

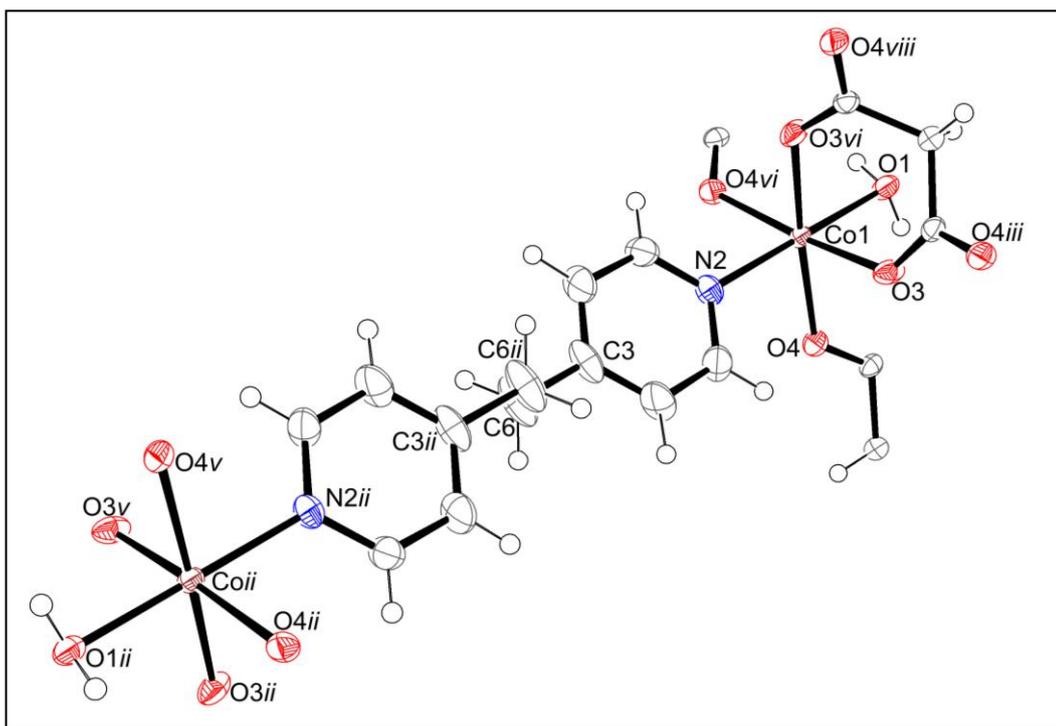


Figura 5.7. Representação ORTEP da cadeia 2D ligada de forma covalente para o composto (**5**). Os elipsóides são desenhados com um nível de probabilidade de 50%. Código de simetria: (ii): $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$; (iii): $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; (v): $-x + 1, -y, -z$; (vi): $x, y, -z$; (viii): $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$.

O interessante a ser observado, no produto desta síntese realizada refere-se ao aparecimento do ligante malonato, resultando em um novo bloco construtor, na formação dessa estrutura. A presença do ligante malonato pode gerar certa curiosidade, uma vez que esse reagente não participou a princípio como material de partida, na confecção desse arranjo supramolecular. Uma justificativa até o momento mais plausível e aceitável para a sua presença, consiste em aceitar que a formação desse novo bloco construtor possa estar relacionada às condições de síntese; onde sob elevada temperatura e conseqüentemente pressão, ocorreu o rompimento de algumas ligações

presentes na molécula do ácido barbitúrico e consequentemente a formação de outras ligações, resultando na formação do ânion malonato. Uma provável explicação ao aparecimento do ânion malonato, pode ser evidenciado através de uma sequência de mecanismos de reações orgânicas, representadas na Figura 5.8.

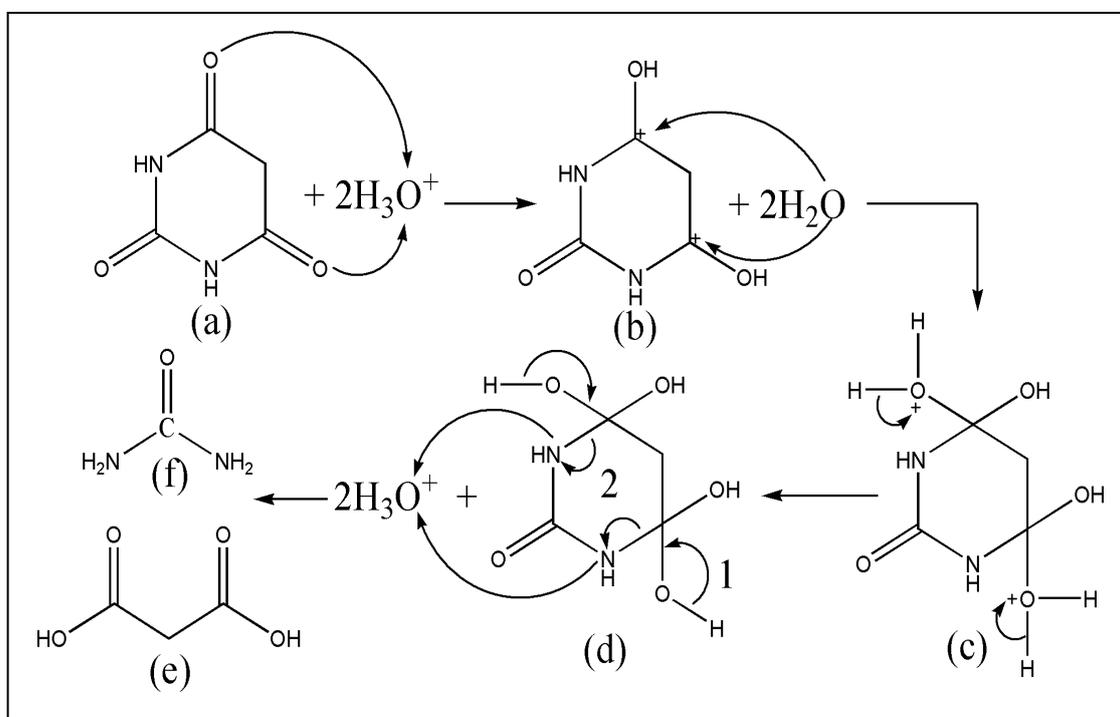


Figura 5.8. Proposta de mecanismo para obtenção do ânion malonato a partir do ácido barbitúrico.

A condição de síntese já mencionada anteriormente, complementado pelo pH baixo da solução, propiciaram em (a) a hidrólise ácida do ácido barbitúrico, com a formação de grupos OH no lugar dos grupos C=O . Em seguida ocorreu a formação da ligação entre os átomos de carbono carregados de forma positiva no anel e as moléculas de água em solução (b), que perderam os seus respectivos prótons, para formação de um intermediário de reação denominado hidrato (c). Os hidratos são grupos altamente instáveis, formados por carbono ligado a dois ou mais grupos OH , e que são rapidamente convertidos em outras moléculas. Essa conversão pode ocorrer através de processos de rearranjo na própria molécula, seguido de uma nova hidrólise ácida e terminando com o rompimento da ligação C-N do anel (d), e resultando na formação do ácido malônico (e) e uréia (f), curiosamente os reagentes envolvidos na síntese do ácido barbitúrico (WESTHORPE & BALL, 2002).

A Figura 5.9 (a) apresenta o arranjo bidimensional da estrutura **5**, com a presença de ligações covalentes formadas por ânions malonatos coordenados de forma bidentada e bis-monodentada, a três centros metálicos específicos ao longo do eixo *c*. Ao longo do eixo *a* podemos observar a presença do ligante bpa coordenado em ponte entre dois sítios metálicos, gerando uma forma física que se assemelha a uma escada, que se estende ao longo do eixo *a* Figura 5.9 (b). O interessante nesta figura está na formação de um conjunto de cavidades, constituídas de quatro sítios metálicos, dois ligantes bpa e dois ligantes malonatos, gerando um volume de aproximadamente 356,4 Å³ (este volume foi calculado através da aproximação de que a estrutura assemelha-se a um paralelepípedo retângular). Devido a este fato, associado à falta de moléculas de água de cristalização na estrutura, podemos inferir a princípio, que este complexo possa apresentar a capacidade de funcionar como um absorvedor de gás, devido ao elevado volume de espaço vazio observado no interior da estrutura.

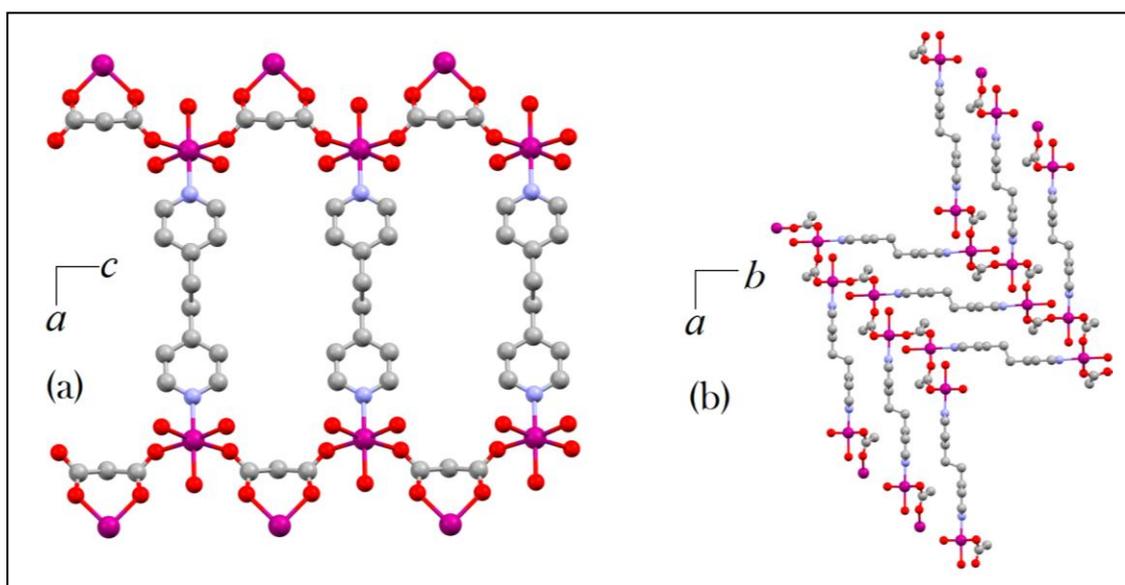


Figura 5.9. Arranjo 2D do complexo **5**: (a) no plano *ac* e (b) na forma de escada ao longo do plano *ab*.

Em um âmbito considerado além da molécula, a existência de interações supramoleculares neste complexo, consideradas nesse caso coadjuvantes no processo de estabilidade cristalina, é evidenciada pela presença de empacotamento π entre dois anéis adjacentes do ligante bpa, apresentando uma distância centróide-centróide de aproximadamente 3,843 Å. Devido a ausência de moléculas de água de cristalização no sistema e a presença de apenas duas moléculas de coordenação, outra interação

supramolecular foi observada, através de uma única ligação de hidrogênio formada pelos átomos O3...O1 e apresentando distância de 2,650(1) Å.

A análise topológica envolvendo essa rede polimérica foi também realizada, através da utilização do programa TOPOS. A Figura 5.10 apresenta o perfil topológico, onde o sítio metálico (Co^{2+}) foi considerado como o nó da rede; apresentando-se uninodal e hepta-conectado e possuindo um símbolo de Schläfli $3^6 4^8 5^7$. A Figura 5.10 (a) apresenta todas as sete conexões, enquanto que a Figura 5.10 (b) exibe alguns dos circuitos gerados a partir do Co^{2+} como nó. Através dessa última figura podemos também observar a presença dos três circuitos distintos descritos pela nomenclatura de Schläfli: os átomos 1, 2 e 3 formam um dos caminhos fechados de três lados (de 6 caminhos possíveis), os átomos 1, 4, 5 e 6 formam um dos caminhos fechados de quatro lados (de 8 caminhos possíveis), e os átomos 1, 2, 7, 8 e 3 formam um dos caminhos fechados de cinco lados (de 7 caminhos possíveis).

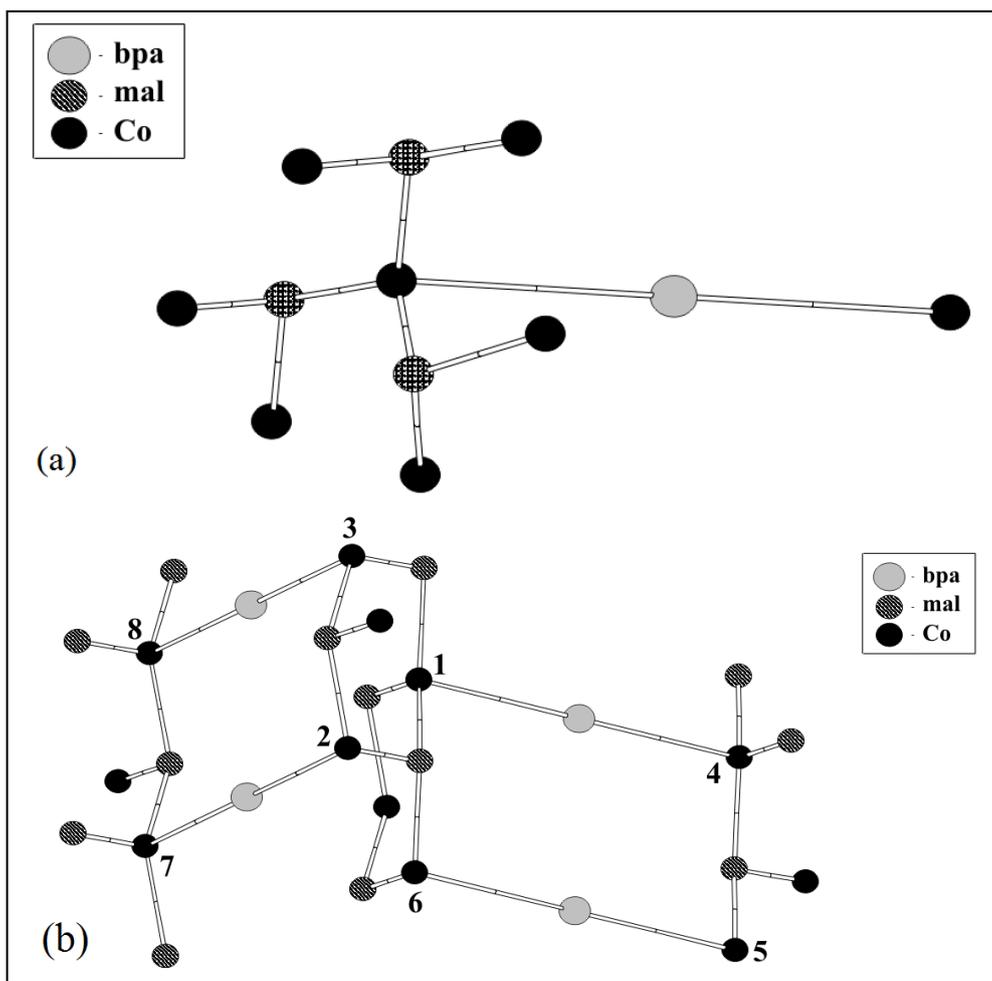


Figura 5.10. Arranjo esquemático obtido a partir do programa TOPOS. (a) rede hepta-conectada. (b) alguns circuitos formados para este sistema.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SUPRAMOLECULARES (bipi)(Hbipi⁺)AS⁻.H₂O (**6**) e [Co(bipi)₂(H₂O)₄]ASCl.3H₂O (**7**)

5.2.1 Análise Elementar

A Tabela 5.5 apresenta o resultado de análise elementar, referente à fórmula molecular mínima dos compostos **6** e **7** sintetizados neste trabalho.

Tabela 5.5. Resultado de análise elementar para os compostos **6** e **7** sintetizados.

	C ₂₇ H ₂₅ N ₅ O ₄ (6)		C ₂₇ H ₃₆ N ₅ ClCoO ₁₀ (7)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
%C	67,04	67,07	47,31	47,34
%H	5,29	5,21	5,39	5,30
%N	14,28	14,48	10,03	10,20

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, referentes aos cálculos das fórmulas moleculares mínimas para os dois compostos sintetizados, mostraram um valor bem próximo entre o experimental e o calculado, ostentando um erro relativo abaixo de 5%. Este fato sugere que as fórmulas moleculares propostas, possam ser realmente das estruturas sintetizadas neste trabalho. Através dos resultados obtidos, podemos verificar como semelhança, a presença de moléculas de água fazendo parte da constituição do arranjo estrutural, desempenhando possivelmente sob um ambiente além da molécula, um papel preponderante na estabilidade da estrutura cristalina formada, através de suas interações intermoleculares. Podemos observar ainda que os compostos **6** e **7** não apresentaram a mesma relação estequiométrica, utilizada nesse procedimento de síntese, sugerindo fortemente que o sistema possua uma certa capacidade de auto-organização. Esse fato observado pode ser relacionado a conceitos extremamente importantes, sobre o enfoque envolvendo a química supramolecular, sobre aspectos relacionados aos processos de automontagem e auto-organização. O que torna claro o quanto estes conceitos precisam ser mais bem compreendidos e estudados, no que se refere ao planejamento de síntese e na obtenção e elaboração de sistemas supramoleculares correlatos.

5.2.2 Espectroscopia Vibracional

Os espectros vibracionais dos compostos **6** e **7** investigados nesta etapa do trabalho e dos ligantes utilizados são mostrados nas Figuras 5.11 e 5.12 (infravermelho e Raman respectivamente). Os principais modos vibracionais estão contidos na Tabela 5.6, bem como as principais tentativas de atribuição, referentes a sistemas químicos similares publicados na literatura (TOPAÇLI & AKYÜZ, 1995; AKKAYA & AKYÜZ, 2006; PANICKER *et al.*, 2002).

No espectro infravermelho do NaAS podemos observar a presença de uma banda larga, compreendida na região de $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, que foi atribuída aos modos de estiramento de H_2O e NH_2 . De maneira similar, essa mesma banda também pode ser observada nos espectros referentes aos compostos sintetizados. Uma banda intensa também pode ser observada em 1637 cm^{-1} , a qual foi atribuída como sendo referente ao estiramento assimétrico $\nu\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ do grupo carboxilato. Esse sinal aparece deslocado em torno de 13 cm^{-1} , para menor número de onda, quando comparado a espécie ácida HAS (Anexo 2) que ocorre em 1649 cm^{-1} e atribuído ao $\nu\text{C}=\text{O}$. Este fato observado consegue ser explicado através de uma deslocalização eletrônica, evidenciada sobre o grupo carboxilato, ocasionando uma diminuição da ordem de ligação e proporcionando um enfraquecimento da ligação química, que pode ser acompanhado pelo deslocamento de sua banda. De acordo com informações obtidas a partir da literatura (PANICKER *et al.*, 2002) a região espectral referente ao sal do HAS compreendida entre $1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ apresentam bandas intensas, que são atribuídas a modos de estiramentos CC do anel fenil. Uma banda importante dessa estrutura, e que consegue ser observada após a saída de seu próton, ocorre em 1390 cm^{-1} sendo atribuída ao modo de estiramento simétrico do grupo carboxilato $\nu\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ formado. Outra banda muito característica para esse bloco construtor ocorre por volta de 1188 cm^{-1} , referente ao $\nu\text{C}-\text{O}$ do grupo hidroxil.

O espectro infravermelho do ligante livre bipi exhibe uma banda intensa em 1591 cm^{-1} , atribuída aos modos acoplados ($\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$) do anel piridil. Essa banda em específico possui uma grande importância espectroscópica, devido ao fato de poder sofrer um abrupto deslocamento quando esse ligante apresenta-se coordenado a algum íon metálico. Esta observação pode sugerir a princípio, que este sinal possa funcionar como uma espécie de banda marcadora, sugerindo fortemente o processo de

coordenação em sistemas químicos, em que se sabe da presença de íons metálicos e do ligante bipi. Outras bandas também são observadas em 1408, 806 e 608 cm^{-1} , referentes aos modos de estiramento do anel (vanel), deformação CH (δCH) e deformação do anel (δanel).

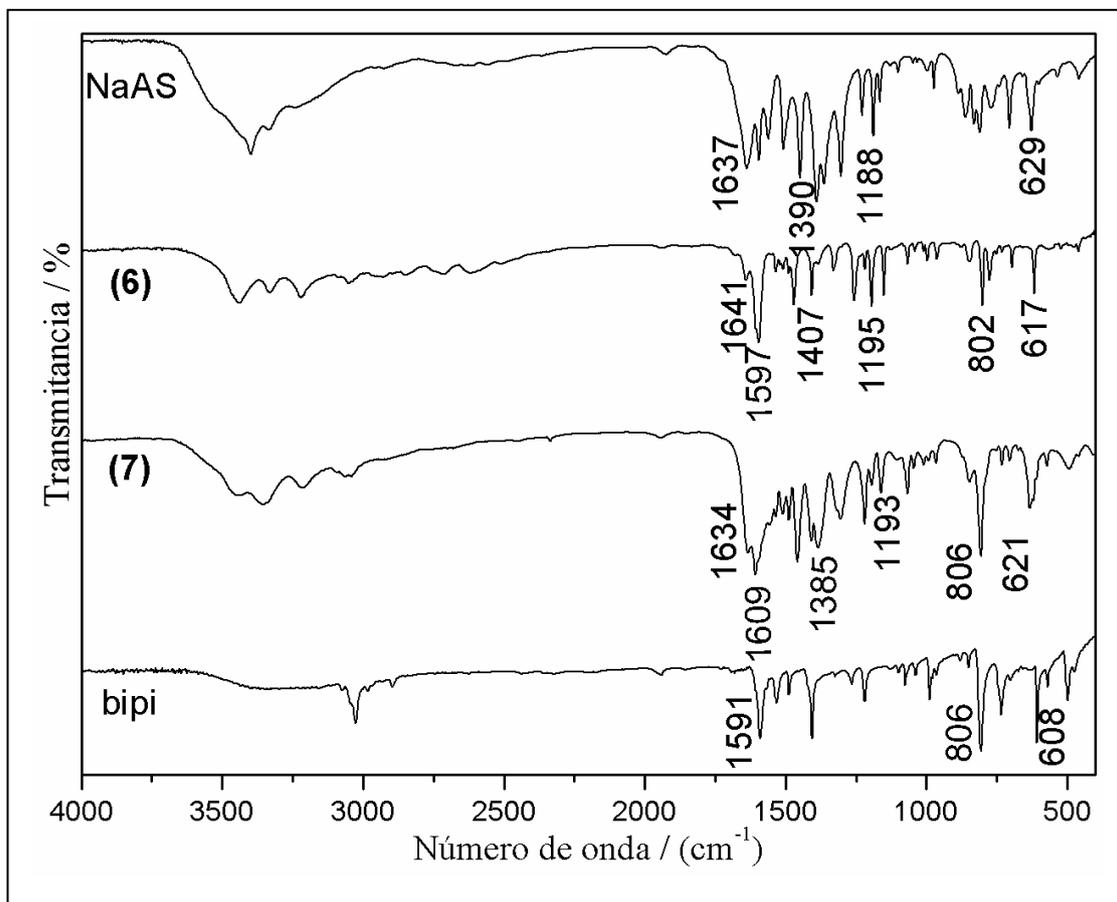


Figura 5.11. Espectros infravermelho dos compostos $(\text{bipi})(\text{Hbipi}^+) \text{AS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) e $[\text{Co}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \text{ASCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7); para fins de comparação os espectros dos blocos construtores bipi e NaAS também são apresentados.

Para o composto 6, o espectro infravermelho apresenta uma intensa banda, característica da unidade catiônica (Hbipi^+) em 1597 cm^{-1} , referente ao modo de estiramento ($\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$). Podemos observar que esta banda, que foi discutida anteriormente e definida como marcadora, sofre uma sutil perturbação em relação ao ligante livre (aparecendo em 1591 cm^{-1}), devido ao seu pequeno deslocamento, ocorrendo em torno de 6 cm^{-1} . Esse fato fortemente descarta a coordenação desse ligante, em conformidade as informações retiradas da literatura, envolvendo sistemas químicos em condições similares (YU *et al.*, 2008; FAN & ZHU, 2009). Outro sinal considerado intenso desse bloco construtor, também localizada em uma região limpa do

espectro, ocorre em 802 cm^{-1} atribuído ao modo de deformação CH (δCH). Para confirmação do bloco AS^- na formação do composto, podemos observar a presença de duas bandas em 1641 e 1407 cm^{-1} , que foram atribuídas como sendo referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico $\nu\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ do grupo carboxilato. Outra banda muito característica para esse ânion pode ser observada em 1195 cm^{-1} , referente ao $\nu\text{C}-\text{O}$ do grupo hidroxil. Para o complexo **7** podemos observar a presença de uma banda de elevada intensidade em 1609 cm^{-1} , que foi atribuída ao modo de estiramento acoplado ($\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$) do grupo piridil, presente no ligante nitrogenado. Podemos observar que essa mesma banda, aparece deslocada para maior número de onda, quando comparada ao seu ligante não coordenado (ocorre em 1591 cm^{-1}). Esta observação consegue ser ainda complementada, em comparação com o mesmo modo observado no composto **6**, sugerindo dessa forma a sua coordenação ao íon metálico, que foi utilizado nesse procedimento de síntese. Outra banda que exibe certa intensidade pode ser também observada em 806 cm^{-1} , atribuída δCH . A presença do bloco construtor AS^- na formação da estrutura supramolecular, consegue ser confirmado através da presença de duas bandas intensas por volta de 1634 e 1385 cm^{-1} , referentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico $\nu\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ do grupo carboxilato. Outra banda observada aparece por volta de 1193 cm^{-1} , atribuída $\nu\text{C}-\text{O}$ o que também confirma inequivocamente a presença desse bloco construtor, na formação do composto sintetizado.

O espectro Raman do NaAs exibe um perfil melhor definido, em relação ao seu espectro infravermelho, com a presença de bandas localizadas em regiões distintas, e principalmente apresentando elevada intensidade. Podemos observar a presença de uma banda em 1625 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico $\nu\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ do grupo carboxilato. Na região compreendida entre $1400 - 1600\text{ cm}^{-1}$ segundo informações da literatura (PANICKER *et al.*, 2002), são verificadas a presença de bandas intensas, as quais foram relatadas como sendo referentes aos estiramentos CC do anel fenil, assim como observadas no espectro infravermelho. O espectro Raman do ligante bipi exibe a presença de três bandas consideradas de elevada intensidade em 1606 , 1297 e 1000 cm^{-1} , atribuídas aos modos $\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$, $\nu\text{anel} + \delta\text{CH}$ e νanel , respectivamente. Para o ligante bipi a região espectral (infravermelho e Raman) em $1590 - 1650\text{ cm}^{-1}$, onde os modos de estiramentos CC e CN são esperados, apresenta-se como uma faixa de análise muito importante para a confirmação da coordenação desse ligante. A banda localizada em

1606 cm^{-1} para o ligante livre aparece deslocada para maior número de onda, quando coordenado ao íon metálico (GARCIA *et al.*, 2009).

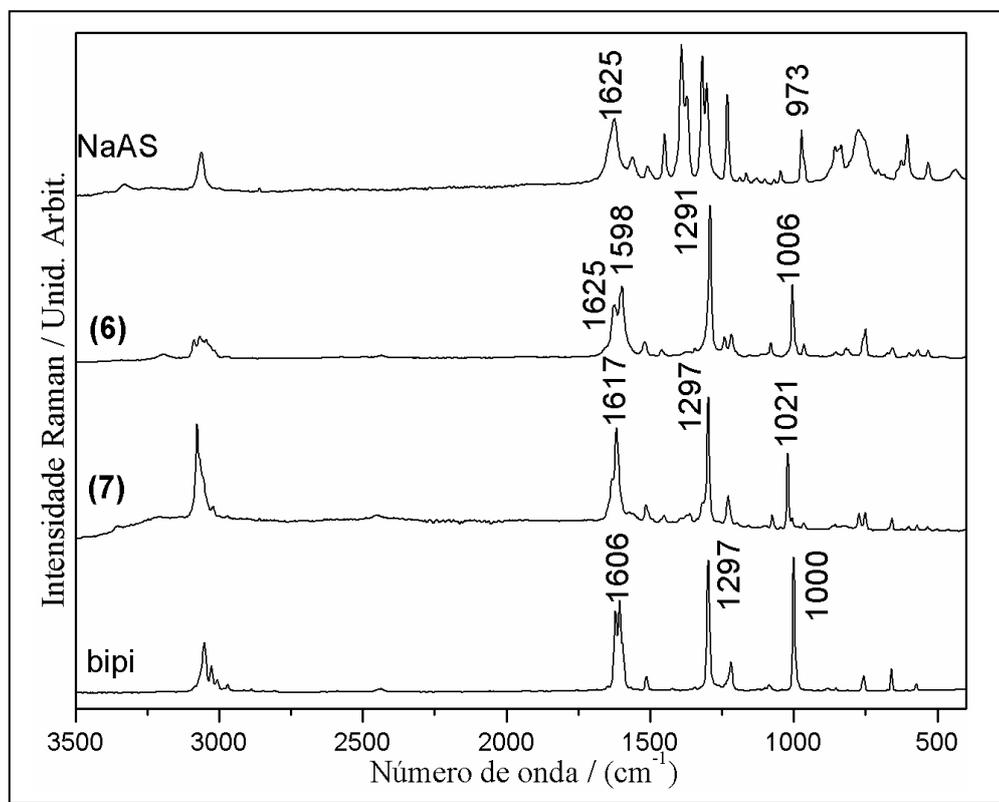


Figura 5.12. Espectros Raman dos compostos **6** e **7**; para fins de comparação os espectros dos ligantes bipi e NaAS também são apresentados.

O espectro Raman do composto **6** apresenta duas bandas intensas em 1598 e 1006 cm^{-1} , a qual foram atribuídas como sendo referentes aos modos ($\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$) e vanel para a espécie Hbipi^+ , respectivamente. Conforme discutido anteriormente através da espectroscopia no infravermelho, ambas as bandas apresentaram pequenos deslocamentos em seus números de onda, quando comparadas aos mesmos sinais do ligante livre. Esse fato sugeriu uma pequena perturbação ocorrida no sistema, causada pela protonação do bloco construtor bipi. Outra banda que aparece de forma bem definida pode ser observada em 1625 cm^{-1} , apresentando um único pico nesta região, atribuída ao $\nu_{\text{O}=\text{C}-\text{O}^-}$ do ânion AS^- . Para o complexo **7** podemos observar a presença de dois sinais intensos, ocorrendo em 1617 e 1021 cm^{-1} , atribuídos a presença do ligante bipi na estrutura e referente aos modos de estiramento $\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$ e vanel, respectivamente. Observa-se ainda o deslocamento destas duas bandas para um maior

número de onda, quando comparadas ao espectro do ligante livre (ocorrendo em 1606 e 1000 cm^{-1}), sugerindo fortemente a sua coordenação ao sítio metálico, ao contrário do que foi discutido para o composto **6**. Outro sinal de elevada intensidade, que aparece na mesma posição em relação ao ligante bipi, ocorre em 1297 cm^{-1} atribuído aos modos de combinação (vanel + δCH) do anel piridil. A presença do bloco construtor AS^- pode ser observada através de um ombro localizado por volta de 1632 cm^{-1} ; essa banda foi atribuída ao estiramento assimétrico $\nu\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ do grupo carboxilato, sendo verificada somente após um processo de ajuste de curvas (ou deconvolução). Para realização desse procedimento foi utilizado o programa *Peak-fit*, na mesma região do espectro Raman, como demonstrado através da Figura 5.13.

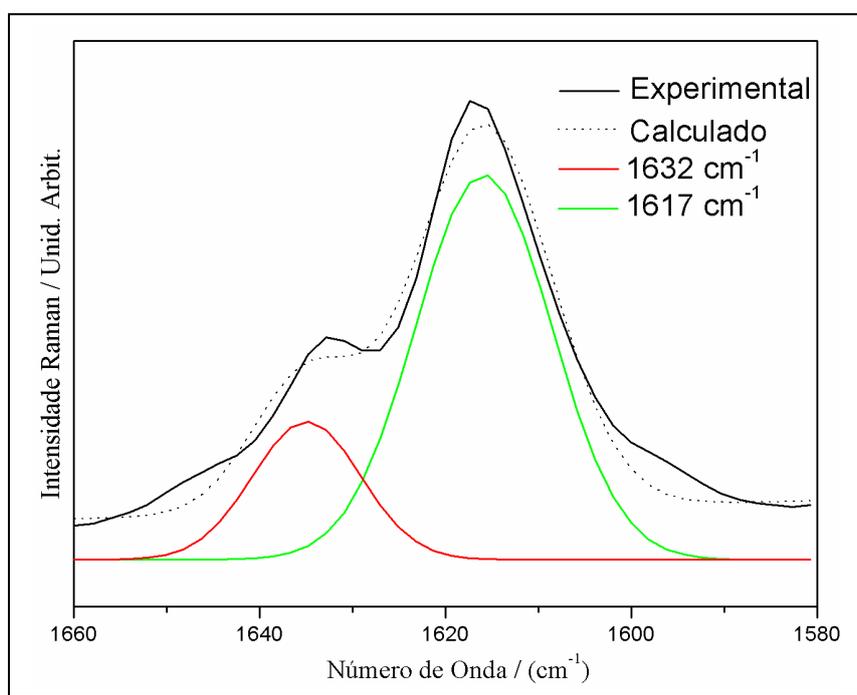


Figura 5.13. Espectro Raman do complexo **7** após um processo de ajuste de curvas entre a região compreendida de 1580 – 1660 cm^{-1} .

Uma importante constatação, observada nos espectros vibracionais dos compostos **6** e **7** está relacionada ao desaparecimento de bandas vibracionais intensas do bloco construtor AS^- , relacionadas ao seu anel aromático (localizados entre 1400 – 1600 cm^{-1}). Esse fato consegue ser explicado possivelmente a uma mudança de simetria do ânion AS^- , ou no caso dos espectros Raman, a um menor poder de espalhamento em relação ao ligante nitrogenado e/ou sua estrutura formada com a coordenação ao metal de transição.

Tabela 5.6. Atribuição vibracional infravermelho e Raman para os compostos **6**, **7** e ligantes utilizados no trabalho.

NaAS		bipi		(bipi)(Hbipi ⁺)AS ⁻ H ₂ O (6)		[Co(bipi) ₂ (H ₂ O) ₄]ASCl .3H ₂ O (7)		Atribuição tentativa
IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	
		608 s		617 m		621 m		δ_{anel}
			660 w		658 w		659 w	δ_{anel}
		735 m			750 m		751 w	δ_{CH}
	777m		757 w					$\delta_{\text{anel}} + \nu_{\text{anel}}$
				777 m				δ_{NH_2}
		806 s		802 s		806 s		δ_{CH}
831 m	834m							δ_{CH}
862 m	858m							δ_{CH}
973 m	973m							δ_{NH_2}
		989 m	1000 s		1006 s		1021 s	Respiração do anel
1188m				1195 s		1193 w		$\nu_{(\text{C-O})\text{h}}$
		1219 m	1218 m		1216 m	1218 m		δ_{CH}
1228m	1232s			1257 s			1228 m	$\nu_{(\text{C-O})\text{h}}$
			1297 s		1291 s		1297 s	$\nu_{\text{anel}} + \delta_{\text{CH}}$
1304 s	1318s					1303 m		ν_{CC}
1390 s	1392s	1406 s		1407 s		1385 s		$\nu_{\text{O=C-O}^-}$
1448 s	1450m					1458 s		ν_{CC}
1508m				1471 s				ν_{CC}
			1513 w		1519 w		1515 w	Respiração do anel
	1561 w							ν_{CC}
		1591 s	1606 s	1597 s	1598 s	1609 s	1617 s	$\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$
1637 s	1625 m			1641 w	1625 s	1634 w	1632 sh	$\nu_{\text{O=C-O}^-}$
	3062 m	3028 s	3052 m	3053 w	3067 m	3064 m	3077 s	ν_{CH}
3334m				3332 m		3355 m		$\nu_{\text{H}_2\text{O}}/\nu_{\text{NH}_2}$
3398 s				3438 m		3448 m		$\nu_{\text{H}_2\text{O}}/\nu_{\text{NH}_2}$

5.2.3 Difração de Raios X

A Tabela 5.7 exibe os dados cristalográficos dos compostos supramoleculares (bipi)(Hbipi⁺)AS⁻.H₂O (**6**) e [Co(bipi)₂(H₂O)₄]ASCl.3H₂O (**7**) sintetizados e caracterizados nesta etapa do trabalho. Os resultados mostram que ambos os complexos cristalizam-se em um sistema ortorrômbico, no entanto com diferentes grupos espaciais *Pbca* e *Pnma* para os compostos **6** e **7** respectivamente. Algumas distâncias, ângulos de ligação e ligação de hidrogênio estão contidas na Tabela 5.8, assim como outras interações supramoleculares do tipo empacotamento π e C–H \cdots π estão representadas através da Tabela 5.9.

Tabela 5.7. Dados cristalográficos dos compostos **6** e **7**.

Composto	(bipi)(Hbipi) ⁺ AS ⁻ H ₂ O (6)	[Co(bipi) ₂ (H ₂ O) ₄]ASCl ₃ H ₂ O (7)
Formula	C ₂₇ H ₂₅ N ₅ O ₄	C ₂₇ H ₃₆ N ₅ ClCoO ₁₀
Peso Molecular / g mol ⁻¹	483,52	684,99
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Grupo Espacial	<i>Pbca</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> / Å	14,147(2)	24,1800(5)
<i>b</i> / Å	18,003(3)	17,9395(5)
<i>c</i> / Å	18,648(2)	7,1027(1)
<i>V</i> / Å ³	4749,4(7)	3081,0(1)
<i>Z</i>	8	4
Tamanho do Cristal / mm	0,16 x 0,17 x 0,17	0,12 x 0,10 x 0,11
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1,35	1,48
μ (Mo K α) / cm ⁻¹	0,093	0,707
Fator de Transmissão (min/max)	0,9759/0,9890	0,8752/1,000
Reflexões Medidas/únicas	45819/5390	33732/4161
Reflexões Observ. [<i>F</i> _o ² >2 σ (<i>F</i> _o ²)]	3009	2295
Nº. Parâmetros refinados	350	256
<i>R</i> [<i>F</i> _o >2 σ (<i>F</i> _o)]	0,0579	0,0677
<i>wR</i> [<i>F</i> _o ² >2 σ (<i>F</i> _o ²)]	0,1353	0,1869
<i>S</i>	1,055	1,146
RMS / e ⁻ Å ⁻³	0,040	0,102

Tabela 5.8. Principais parâmetros geométricos dos compostos **6** e **7**.

Distância de Ligação / Å	(bipi)(Hbipi) ⁺ AS ⁻ H ₂ O (6)	Distância de Ligação / Å	[Co(bipi) ₂ (H ₂ O) ₄]ASCl ₃ H ₂ O (7)
		Co1–O1	2,073 (3)
		Co1–O5	2,121 (3)
		Co1–N3	2,149 (3)
C1–O3	1,294 (3)	C1–O3	1,260 (9)
C1–O4	1,228 (3)	C1–O4	1,234 (8)
N3–C8	1,317 (3)	N3–C8	1,345 (5)
N2–C16	1,319 (3)	N2–C16	1,332 (5)
Ângulos de Ligação/°		Ângulos de Ligação / °	
		O1–Co1–O5	86,57 (14)
		O1–Co1–O5	93,43 (14)
O4–C1–O3	123,9 (2)	O4–C1–O3	125,5 (7)
C16–N2–C15	119,3 (2)	C16–N2–C15	116,9 (3)
C8–N3–C12	115,4 (2)	C8–N3–C12	116,3 (3)
D [⋯] A/Å		D [⋯] A / Å	
N1–N3	3,016 (3)	O1–O6	2,785 (5)
O1–O4	2,740 (3)	O1–N2	2,772 (4)
O1–N5	2,850 (3)	O2–O3	2,521 (9)
N1–O1	2,918 (3)	O5–O7	2,819 (4)
O2–O3	2,541 (2)	O5–O6	2,777 (5)
D–H [⋯] A/°		D–H [⋯] A/°	
N1–HN1B [⋯] N3	138 (2)	O1–H1A [⋯] O6	164 (5)
O1–H1A [⋯] O4	161 (3)	O1–H1B [⋯] N2	175 (3)
O1–H1B [⋯] N5	161 (3)	O2–H2 [⋯] O3	149,00

Tabela 5.9. Parâmetros referentes a interações do tipo empacotamento π e C–H $\cdots\pi$ para os compostos **6** e **7**.

	(bipi)(Hbipi) ⁺ AS ⁻ .H ₂ O (6)	[Co(bipi) ₂ (H ₂ O) ₄]ASCl.3H ₂ O (7)
Distância Interplanar / Å	3,30	3,51
Distância entre Centróides / Å	3,73	3,56
Deslocamento entre Centróides / Å	1,74	0,67
C–H $\cdots\pi$ / Å	3,59	3,49

A Figura 5.14 representa a unidade assimétrica referente ao composto **6**, constituída por duas moléculas do ligante bipi, posicionados em forma paralela, mas em diferentes planos; onde um bloco construtor aparece protonado (a protonação ocorre somente em um dos átomos de nitrogênio do anel piridil), formando uma unidade catiônica, enquanto que a outra molécula permanece presente em sua forma neutra. Além disso, o HAS aparece na formação dessa estrutura em sua forma aniônica, formando o bloco construtor AS⁻, estabilizando a carga do composto obtido. Dessa forma podemos perceber que a formação da unidade catiônica Hbipi⁺ pode ser explicada pela simples reação envolvendo um ácido e uma base, ou mais precisamente entre o ligante bipi e o HAS. Completando ainda a unidade de repetição do sistema, podemos observar a presença de uma molécula de água de cristalização, formando ligações de hidrogênio, responsáveis pela estabilidade da rede cristalina do composto formado.

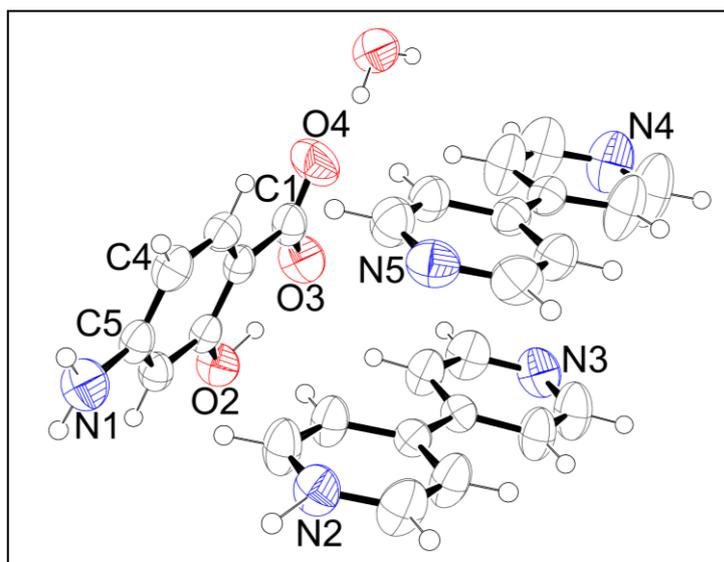


Figura 5.14. Representação ORTEP para o composto **6**. Os elipsóides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%.

A Figura 5.15 exibe o arranjo supramolecular observado para o composto **6**, o qual aparece perpendicular ao eixo cristalográfico *b*, ostentando ligações de hidrogênio em duas dimensões (ao longo dos eixos *a* e *c*), formadas por interações entre os blocos construtores aniônicos e catiônicos AS^- e $Hbipi^+$, juntamente com moléculas de água de cristalização. Estas ligações de hidrogênio formam uma cavidade, que possui um volume aproximado de *ca* 532,0 Å³ (utilizando uma aproximação para o volume do paralelepípedo retângulo). Preenchendo o interior de cada cavidade, podemos observar a presença de um ligante bipi em sua forma neutra. Este ligante interage via ligações de hidrogênio, com moléculas de água de cristalização e por empacotamento π (Tabela 5.9) com unidade do mesmo ligante em sua forma catiônica ($Hbipi^+$). As ligações de hidrogênio presentes no composto **6** foram classificadas como curta (ou forte), média e longa (ou fraca), devido às distâncias de interação entre átomos doadores e receptores, presentes na formação do sistema supramolecular (DESIRAJU, 2002; BENT, 1968; AVVARU *et al.*, 2010). Para esse composto podemos observar ligações de hidrogênio, apresentando distância de interação de 2,547(2) Å ($O3^{\cdots}O2$), 2,740(3) Å ($O4^{\cdots}O1$), 2,918(3) Å ($N1^{\cdots}O1$) e 3,016(3) Å ($N3^{\cdots}N1$). A propagação destas interações produz uma cadeia com anéis fundidos no plano *ac*, que pode ser classificada como $N_1 = C(10)R_8^8(44)$ e $N_2 = C(17)S(6)$, onde *C*, *R* e *S* representam um conjunto de interações de hidrogênio, presentes em um sistema considerado a nível molecular como infinito.

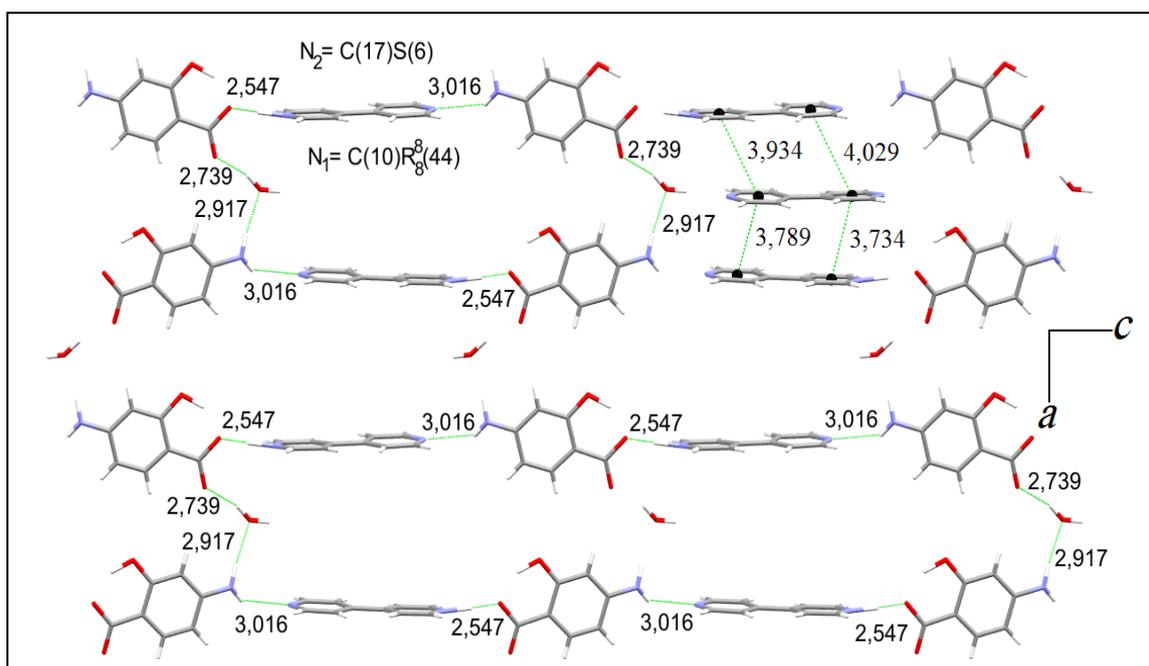


Figura 5.15. Arranjo bidimensional perpendicular ao eixo cristalográfico *b* para o composto **6**.

A Figura 5.16 apresenta uma representação pictórica, envolvendo o arranjo bidimensional do composto **6**, formado através de ligações de hidrogênio.

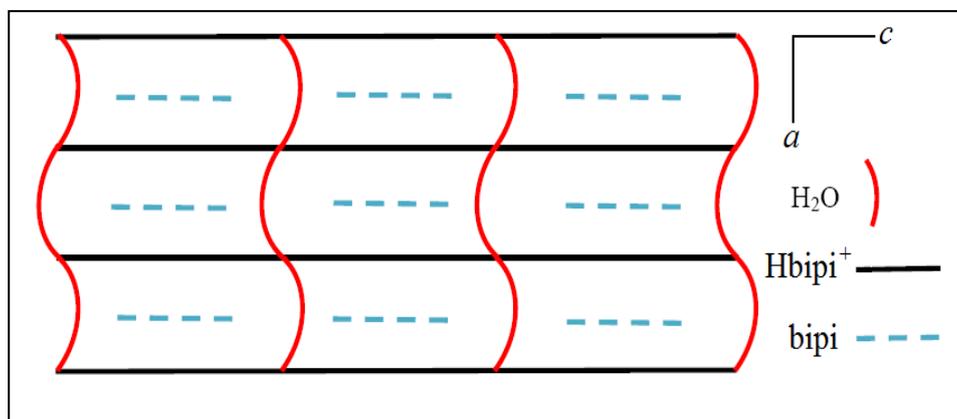


Figura 5.16. Representação esquemática via ligação de hidrogênio para o composto **6**, formando um arranjo 2D.

Podemos observar que a disposição dos blocos catiônicos Hbipi^+ , ocorre de forma paralela ao eixo cristalográfico c , enquanto que as moléculas de água apresentam-se na direção do eixo a . As unidades aniônicas AS^- aparecem como vértices, funcionando como conectores supramoleculares entre os blocos construtores, localizados na direção dos eixos a e c . No interior de cada cavidade podemos observar a presença do ligante bipi em sua forma neutra; esse ligante interage via empacotamento π , ao longo do eixo a , com cátions Hbipi^+ localizados somente em uma posição abaixo de sua estrutura. O plano ac formado através de ligações de hidrogênio, interage com um plano equivalente ao longo do eixo b , via ligação não clássica do tipo $\text{C-H}\cdots\pi$ entre os blocos Hbipi^+ e AS^- , gerando um arranjo supramolecular 3D.

Para o complexo **7**, a Figura 5.17 mostra que o sítio metálico, representado pelo íon Co^{2+} , aparece coordenado em uma geometria octaédrica levemente distorcida, constituída por quatro ligantes *aqua* na posição equatorial e dois anéis piridil, provenientes de diferentes ligantes bipi na posição axial. Os dois anéis piridil do ligante nitrogenado não são coplanares, apresentando um ângulo de torção de $33,8^\circ$. As distâncias médias de ligação M-O e M-N são de $2,095(3)$ e $2,149(3)$ Å, respectivamente. O sítio metálico aparece coordenado a dois ligantes bipi , atuando de forma terminal (ou monodentado terminal), sem a formação de uma unidade polimérica, comum para esse tipo de ligante. O bloco construtor formado a partir desse ligante pode

ser definido a partir de uma unidade catiônica denominada $[\text{Co}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, onde a sua neutralização ocorre através de uma molécula do bloco construtor AS^- , acrescido de um íon cloreto (Cl^-), obtido em síntese a partir da solução do metal. Além disso, cada unidade de repetição possui como parte integrante da sua constituição, três moléculas de água de cristalização que foram suprimidas da Figura 5.17 para uma melhor visualização. Estas moléculas de água constitui um conjunto de blocos construtores importantes, sendo responsáveis por interações de cunho puramente supramolecular, o que de certa forma contribui preponderantemente no processo de estabilidade cristalina do complexo sintetizado.

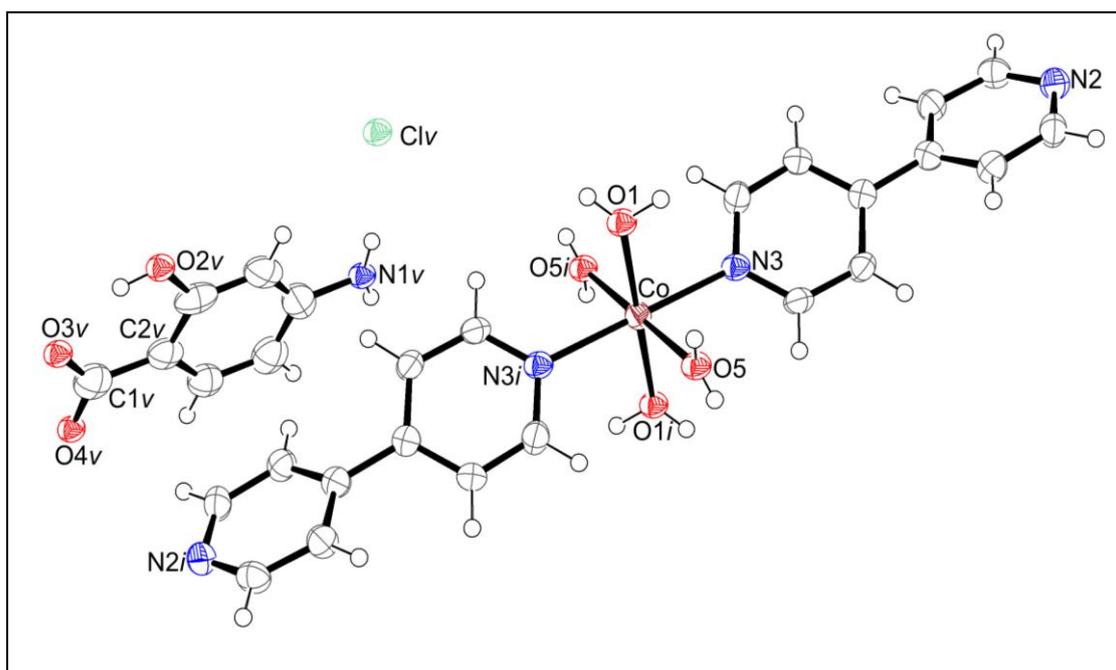


Figura 5.17. Representação ORTEP para o composto (7). Os elipsóides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%. Código de simetria: (*i*): $-x + 1, -y, -z + 1$; (*v*): $x + 1/2, y + 1, -z + 1/2$.

A Figura 5.18 exibe o empacotamento no interior da célula unitária do complexo 7 formado. Esta estrutura apresenta-se constituída por blocos construtores catiônicos, possuindo a sua orientação ao longo do eixo cristalográfico *a*. Cada unidade catiônica interage com outra unidade semelhante adjacente, através de ligação de hidrogênio, entre o átomo de nitrogênio terminal do ligante bipi e moléculas de água de coordenação, presentes em cada bloco construtor ($\text{N2}^{\cdots}\text{O1}$); apresentando uma distância média de 2,772(4) Å. Algumas outras ligações de hidrogênio também podem ser observadas, com distâncias de 2,521(9) Å ($\text{O2}^{\cdots}\text{O3}$), 2,819(4) Å ($\text{O5}^{\cdots}\text{O7}$) e 2,785(5) Å

(O1ⁱⁱⁱO6). De maneira semelhante ao que foi observado para o composto **6**, o complexo **7** ainda apresenta interações do tipo C–Hⁱⁱⁱ π e empacotamento π (Tabela 5.9). De uma maneira puramente supramolecular, podemos dizer que estas interações atuam de uma maneira significativa, na tentativa de manter a estabilidade cristalina do sistema químico obtido em síntese.

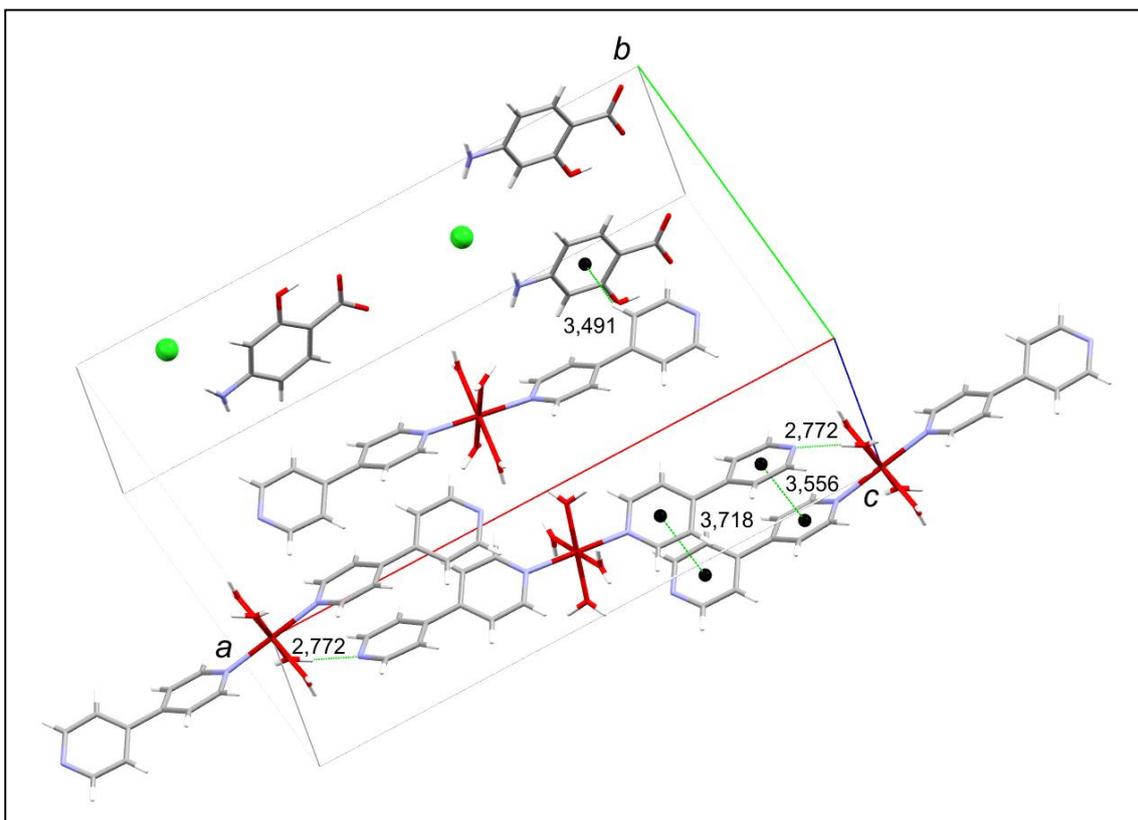


Figura 5.18. Distribuição do complexo **7** paralelo ao eixo cristalográfico *a*, exibindo interações do tipo empacotamento π e C–Hⁱⁱⁱ π .

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS $(\text{H}_2\text{bpe})\text{B}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**) e $[\text{Fe}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**)

5.3.1. Análise Elementar

Tabela 5.10. Resultados de análise elementar para os compostos **8** e **9** sintetizados.

	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_8$ (8)		$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{FeN}_6\text{O}_{14}$ (9)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
%C	50,41	50,63	37,91	37,75
%H	4,34	4,67	5,29	5,07
%N	16,67	17,71	12,95	13,21

A Tabela 5.10 apresenta os resultados dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio para a comprovação da fórmula molecular mínima dos compostos sintetizados, revelando um erro abaixo de 5% em relação aos valores obtidos de forma experimental e calculado. Podemos perceber para ambos os compostos a existência de moléculas de água (cristalização e/ou coordenação) na composição do arranjo supramolecular. O que inicialmente chamou a nossa atenção para o composto **8** foi a ausência do íon zinco na constituição da estrutura obtida, uma vez que este foi utilizado como reagente e o procedimento de síntese ocorreu de maneira semelhante para ambas estruturas sintetizadas. A mesma confirmação, sobre a ausência do íon metálico na formação do composto **8** será observado, através dos resultados de medidas termogravimétricas.

5.3.2. Análise Térmica

O perfil das curvas de aquecimento, referente às análises termogravimétricas, são mostradas na forma de gráficos através da Figura 5.19 para os compostos **8** e **9**, respectivamente. Os resultados obtidos, através das análises térmicas, apresentaram informações adicionais, quanto a uma distinção prévia dos constituintes, que fazem parte da montagem do arranjo supramolecular de cada estrutura sintetizada, e sua estabilidade frente ao aumento gradativo de temperatura. No entanto o principal resultado analisado diz respeito à formação dos resíduos, que foram obtidos após o término do aquecimento do material sintetizado.

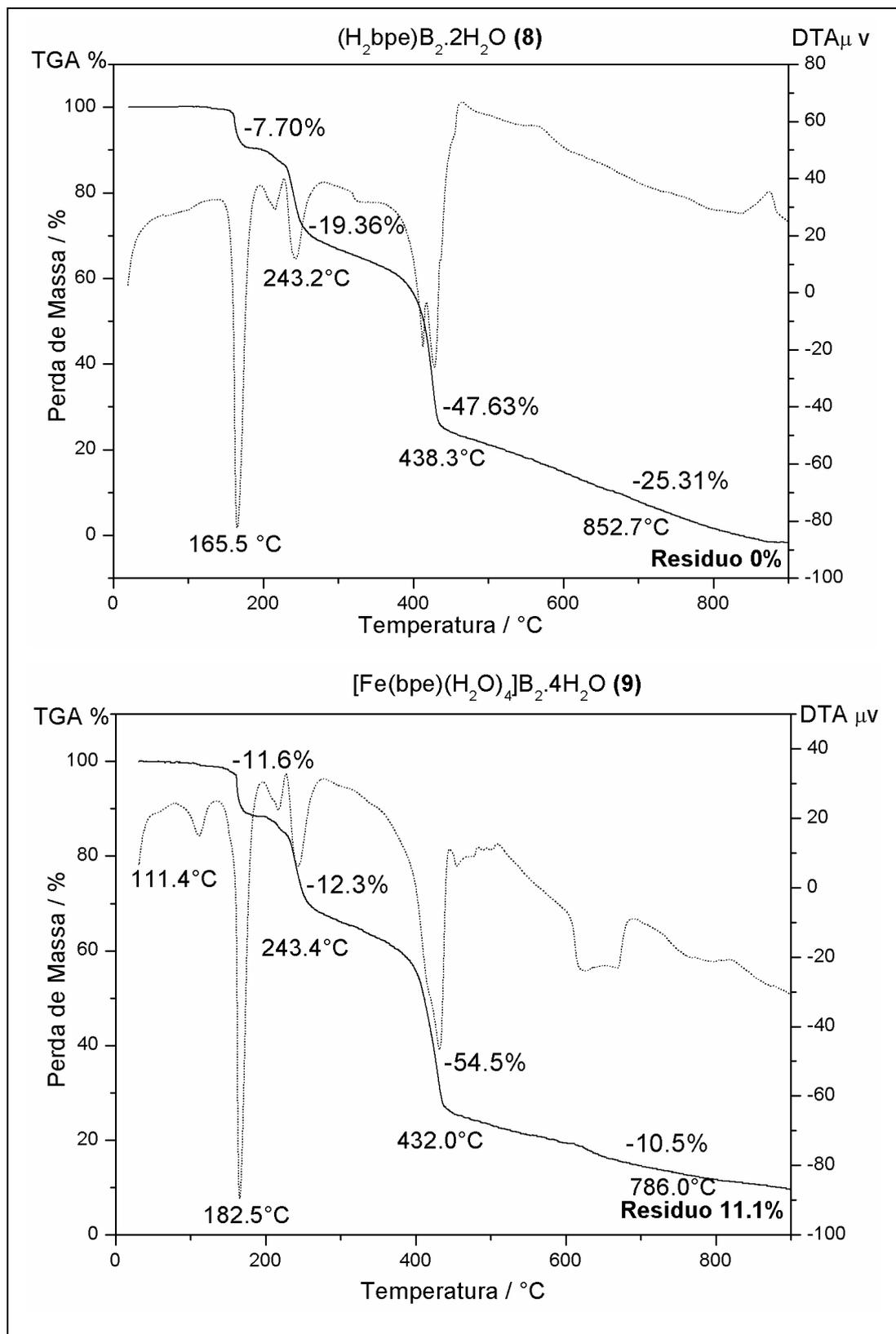


Figura 5.19. Curvas TGA e DTA dos compostos 8 e 9 sintetizados.

Para a estrutura **8** podemos perceber uma perda de massa que ocorreu em torno de 165 °C, atribuída à saída de duas moléculas de água por fórmula molecular (calc./exp.: 7,59%/7,70%). A curva apresenta ainda três outras perdas de massa, referentes à saída e/ou decomposição dos dois ânions barbiturato e do ligante bpe presente em sua forma protonada. O resíduo encontrado ficou na faixa de 0%, o que confirma a ausência do sítio metálico (zinco) na formação da estrutura cristalina e a completa decomposição do material orgânico analisado. Para o complexo **9** a curva termogravimétrica mostra uma perda de massa em torno de 182°C correspondendo à saída de quatro moléculas de água de hidratação (calc./exp.: 11,4%/11,6%). Uma segunda perda observada por volta de 243°C consegue ser atribuída à saída de outros quatro ligantes *aqua* de coordenação (calc./exp.: 12,5%/12,3%). Outras duas perdas consecutivas de massa são observadas e atribuídas à saída e/ou decomposição dos ânions barbiturato e do ligante bpe. O resíduo encontrado pode ser atribuído como sendo referente à formação de um mol do óxido do metal (calc./exp.: 11,0%/11,1%).

5.3.3 Espectroscopia Vibracional

Os espectros vibracionais dos compostos **8** e **9** investigados nesta etapa do trabalho são apresentados nas Figuras 5.20 e 5.21 (infravermelho e Raman, respectivamente). Os principais modos vibracionais estão dispostos na Tabela 5.11, bem como as suas respectivas tentativas de atribuição, baseadas na comparação de sistemas químicos similares (GARCIA *et al.*, 2010; de OLIVEIRA *et al.*, 1991; ZHUANG *et al.*, 2007). Em ambas as estruturas foram observadas grandes similaridades nos espectros vibracionais, mesmo apresentando arranjos químicos e estruturais diferentes, como observado previamente através dos resultados de análise elementar e termogravimétrica. Porém a presença de determinadas bandas confirmam inequivocamente, a presença dos blocos construtores bpe e B⁻, na formação das estruturas supramoleculares.

Inicialmente as análises dos compostos **8** e **9**, através da espectroscopia no infravermelho exibiu de forma concomitante, a presença de uma banda larga entre 3500 – 3200 cm⁻¹ referentes aos modos de estiramento νOH (moléculas de água) e νNH (ânion barbiturato); sugerindo a hidratação destes compostos, que já foi previamente constatado e discutido pela análise termogravimétrica. A confirmação do bloco construtor B⁻ pode ser evidenciada, por uma banda de elevada intensidade em torno de 1682 cm⁻¹, referente ao modo de estiramento CO (νCO). Outros três sinais de baixa intensidade, muito característicos deste bloco aniônico aparecem de forma consecutiva

em 1404, 1350 e 1302 cm^{-1} , atribuídos νCN , δNH e a modos de combinação ($\nu\text{anel} + \gamma\text{CH}$), respectivamente. Estas três últimas bandas mencionadas apesar de apresentarem uma baixa intensidade, possuem uma importante característica espectroscópica, para confirmação do ânion B^- na estrutura, uma vez que nessa região o ligante bpe não apresenta nenhuma atividade vibracional, evidenciada através da ausência de bandas. A presença do ligante bpe na estrutura pode ser confirmada através da presença de duas bandas intensas, localizadas em torno de 1630 e 1595 cm^{-1} e referentes aos modos de estiramentos $\nu\text{C}=\text{C}$ da cadeia alifática entre os anéis piridil e $\nu\text{CC}/\text{CN}$ do próprio bloco construtor. Chama a nossa atenção o aparecimento dessa banda em torno de 1630 cm^{-1} , que não é evidenciada no ligante em sua forma neutra, tal fato pode ser atribuído a uma mudança de simetria dessa estrutura, como o desaparecimento do centro de inversão, favorecendo o aparecimento de sinais até então não observáveis. Vale mencionar que este mesmo sinal, aparece no espectro Raman do ligante livre em 1641 cm^{-1} sugerindo assim um enfraquecimento desta ligação após um processo de perturbação, que foi ocasionado pela protonação e coordenação desse bloco construtor promovido pelos compostos **8** e **9** respectivamente.

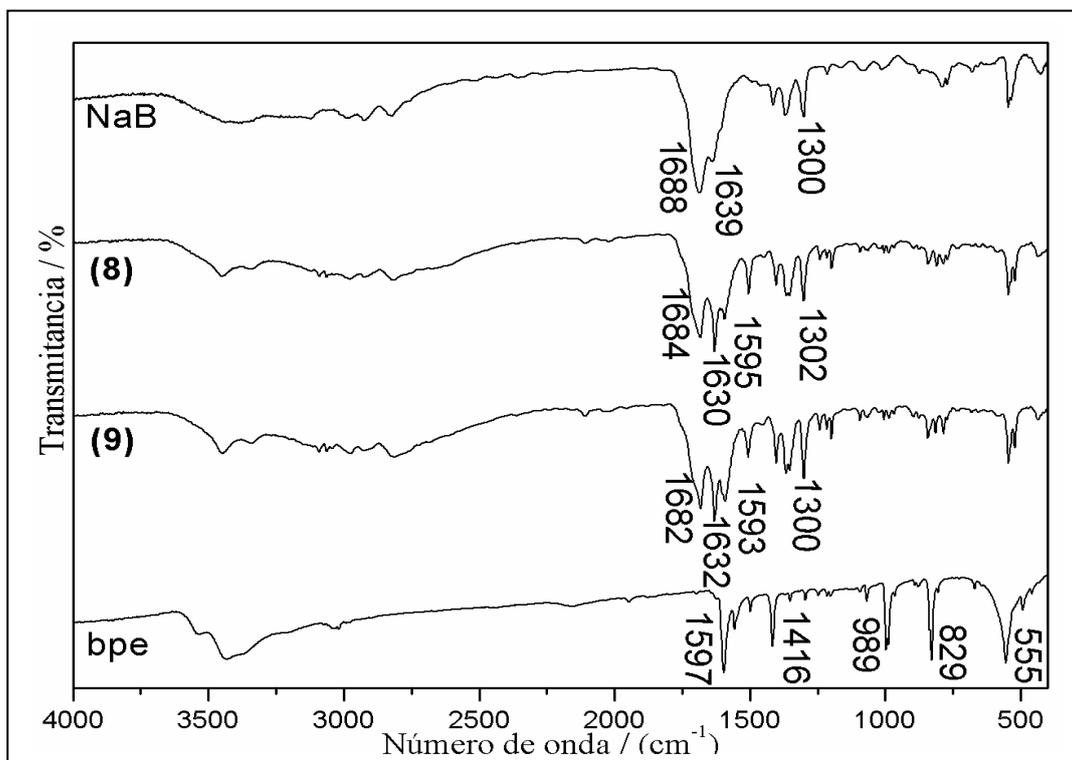


Figura 5.20. Espectros infravermelho dos compostos $(\text{H}_2\text{bpe})\text{B}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**) e $[\text{Fe}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**); para fins de comparação os espectros dos ligantes bpe e NaB também são apresentados.

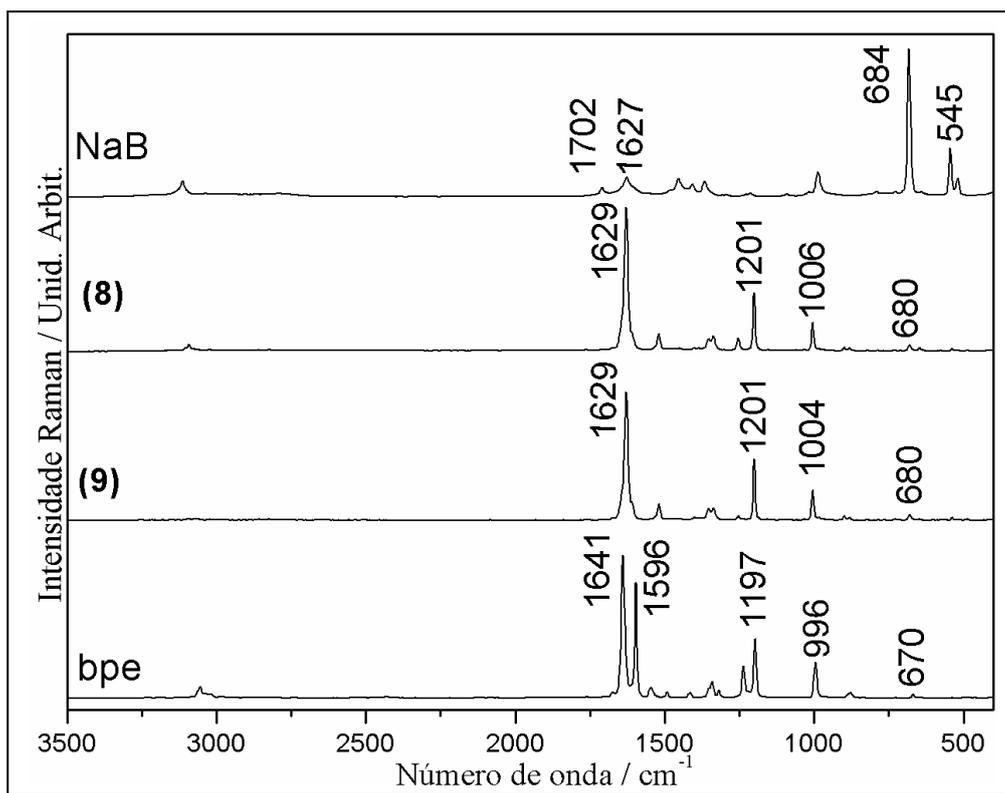


Figura 5.21. Espectros Raman dos compostos **8** e **9**; para fins de comparação os espectros dos ligantes bpe e NaB também são apresentados.

Os espectros Raman dos compostos **8** e **9** obtidos em uma linha de excitação de 1064 nm estão bem similares quanto às observações retiradas do espectro infravermelho. A presença do ligante nitrogenado bpe na estrutura supramolecular pode ser confirmada através de uma banda de elevada intensidade localizada por volta de 1629 cm^{-1} , referente ao modo de estiramento $\nu\text{C}=\text{C}$ da cadeia alifática, localizada entre os anéis piridil. Esta mesma banda aparece no ligante livre em 1641 cm^{-1} , mostrando que tanto o processo de protonação quanto o procedimento de coordenação deste ligante, podem ser considerados como fatores que promovem a mesma perturbação aos compostos sintetizados, evidenciados por um enfraquecimento desta ligação química. Outros dois sinais de média intensidade, que sofreram pouco deslocamento de suas bandas, são observados por volta de $1201, 1006\text{ cm}^{-1}$ e atribuídos como sendo referentes aos modos vibracionais de $\nu\text{C}-\text{C}$ e νanel , respectivamente. A presença do bloco construtor B^- na estrutura pode ser evidenciada através de uma banda característica desse bloco construtor em 680 cm^{-1} , apresentando uma fraca intensidade e atribuída ao νanel .

Tabela 5.11. Atribuição vibracional infravermelho e Raman para os compostos **8, 9** e ligantes utilizados no trabalho.

NaB		bpe		(H ₂ bpe)B ₂ .2H ₂ O (8)		[Fe(bpe)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O (9)		Atribuição Tentativa
IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	
		556vs		544 m		546 m		$\delta_{CH} + \delta_{i,pC-C}$
	620w		670w					$\delta_{o,p,CO}$ Respiração anel
	684vs				680 w		680 w	Respiração anel
		829vs						$\delta_{i,p,C-N} + \nu_{C-C}$
			879w					$\delta_{C=C}$
	969m	989vs	996m		1006 m		1004 m	ν_{anel}
		1070w						ν_{anel}
			1197s		1201 s		1201 s	$\delta_{CH} + \delta_{i,pC-C}$
1234m			1237m					ν_{C-C}
								ν_{CN}
				1302 m		1300 m		$\delta_{i,pCH}$
			1342w					$\nu_{anel} + \delta_{o,p,CH}$
	1369w			1350 m		1352 m		$\delta_{CH} + \nu_{CC}$
	1412s			1404 m		1404 m		$\delta_{i,p,NH}$
		1416vs						ν_{CN}
			1492w	1506 w		1506 m		ν_{CC}
		1556s	1548w					$\nu_{C-N} + \nu_{C-C}$
		1596vs	1596vs	1595 s	1604 sh	1593 s	1604 sh	$\nu_{C-N} + \nu_{C-C}$
1636 s	1627w							ν_{CC}/ν_{CN}
			1641 vs	1630 vs	1629 vs	1632 vs	1629 vs	$\nu_{C2=O}$
1688vs	1702 w			1684 vs		1682 vs		$\nu_{C=Cv}$
		3036 w	3054 w					$\nu_{C4,6-O}$
	3114 m							ν_{CH}
3400br								ν_{NH}
								ν_{OH}

5.3.4 Difração de Raios X

O arranjo estrutural de ambos os compostos foi revelado por difração de raios X. O composto **8** cristaliza-se em um sistema triclínico, apresentando um grupo espacial *P-1*, enquanto que o complexo **9** ordena-se em um sistema ortorrômbico, ostentando um grupo espacial *Pbcn*. As informações referentes aos dados cristalográficos, juntamente com os principais parâmetros geométricos e supramoleculares desses compostos estão presentes nas Tabelas 5.12, 5.13 e 5.14, respectivamente.

Tabela 5.12. Dados cristalográficos dos compostos **8** e **9**.

Composto	(H ₂ bpe)B ₂ .2H ₂ O (8)	[Fe(bpe)(H ₂ O) ₄]B ₂ .4H ₂ O (9)
Fórmula	C ₂₀ H ₂₂ N ₆ O ₈	C ₂₀ H ₃₂ FeN ₆ O ₁₄
Peso Molecular / g mol ⁻¹	474,44	636,37
Sistema Cristalino	Triclínico	Ortorrômbico
Grupo Espacial	<i>P-1</i>	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> / Å	8,265(2)	10,255(2)
<i>b</i> / Å	8,338(2)	14,036(3)
<i>c</i> / Å	8,523(2)	18,787(4)
α / °	111,71(2)	90,00
β / °	103,70(2)	90,00
γ / °	94,69(2)	90,00
<i>V</i> / Å ³	520,75(2)	2704,2 (10)
<i>Z</i>	1	4
Tamanho do Cristal / mm	0,09 X 0,26 X 0,46	0,09 X 0,17 X 0,17
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1,513	1,563
μ (Mo K α) / cm ⁻¹	0,119	5,194
Fator de Transmissão (min/max)	0,80754/1,0000	0,8168/1,0000
Reflexões Medidas/Únicas	58102/2133	5728/2176
Reflexões Observ. [<i>F</i> _o ² >2 σ (<i>F</i> _o ²)]	1758	1759
Nº. Parâmetros Refinados	183	224
<i>R</i> [<i>F</i> _o >2 σ (<i>F</i> _o)]	0,0343	0,0326
<i>wR</i> [<i>F</i> _o >2 σ (<i>F</i> _o ²)]	0,1090	0,0966
<i>S</i>	1,063	1,077
RMS / e ⁻ Å ⁻³	0,040	0,058

Tabela 5.13. Principais parâmetros geométricos dos compostos **8** e **9**.

Distância de Ligação / Å	(H ₂ bpe)B ₂ ·2H ₂ O (8)	Distância de Ligação / Å	[Fe(bpe)(H ₂ O) ₄]B ₂ ·4H ₂ O (9)
O2–C11	1,263(2)	Fe1–O7	2,103(2)
O3–C9	1,232(2)	Fe1–O6	2,091(2)
N2–C9	1,367(2)	Fe1–N3	2,230(2)
N3–C4	1,334(2)	N3–C4	1,341(3)
N3–C2	1,342(2)	N3–C2	1,350(3)
C13–C13	1,332(2)	C13–C13	1,336(6)
Ângulos de Ligação / °		Ângulos de Ligação / °	
C9 – N2 – C7	124,4(1)	O6–Fe1–O6	180,00(9)
C9 – N1 – C11	124,5(2)	O6–Fe1–O7	89,95(7)
O1 – C7 – N2	117,5(1)	O6–Fe1–N3	94,44(6)
N2 – C7 – C12	117,3(1)	O7–Fe1–N3	88,14(6)
N1 – C9 – N2	115,5(1)	N3–Fe1–N3	180,00(6)
Ligação de Hidrogênio		Ligação de Hidrogênio	
D [⋯] A / Å		D [⋯] A / Å	
N1 [⋯] O2	2,794(1)	N1 [⋯] O3	2,846(2)
N2 [⋯] O3	2,876(2)	N2 [⋯] O1	2,804(2)
N3 [⋯] O1	2,635(1)	O4 [⋯] O3	2,784(2)
O4 [⋯] O1	2,782(2)	O4 [⋯] O2	2,819(2)
O4 [⋯] O2	2,876(2)	O5 [⋯] O2	2,775(2)
		O6 [⋯] O2	2,770(2)
		O7 [⋯] O4	2,681(3)
D–H [⋯] A / °		D–H [⋯] A / °	
N1–H1N [⋯] O2	173,5(2)	N1–H1N [⋯] O3	176,00
N2–H2N [⋯] O3	176,0(2)	O4–H4A [⋯] O3	166(3)
N3–H3N [⋯] O1	161,4(2)	O7–H7A [⋯] O4	165(3)

Tabela 5.14. Parâmetros referentes a interações supramoleculares do tipo empacotamento π e C–H[⋯] π para os compostos **8** e **9**.

	(H ₂ bpe)B ₂ ·2H ₂ O (8)	[Fe(bpe)(H ₂ O) ₄]B ₂ ·4H ₂ O (9)
Distância Interplanar / Å	3,279	3,451
Distância entre Centróides / Å	4,344	3,532
Deslocamento entre Centróides / Å	2,850	0,749
C–H [⋯] π	Não Observado	Não Observado

Para o composto **8**, a Figura 5.22 exibe a unidade de repetição, constituída pelo ligante bpe duplamente protonado, através de seus átomos de nitrogênio e formando a unidade catiônica do sistema. Participando da neutralização desse bloco construtor, podemos observar a presença de duas moléculas aniônicas, formadas pelos blocos construtores B⁻, completando a unidade de repetição do sistema, verifica-se ainda a presença de duas moléculas de água de cristalização.

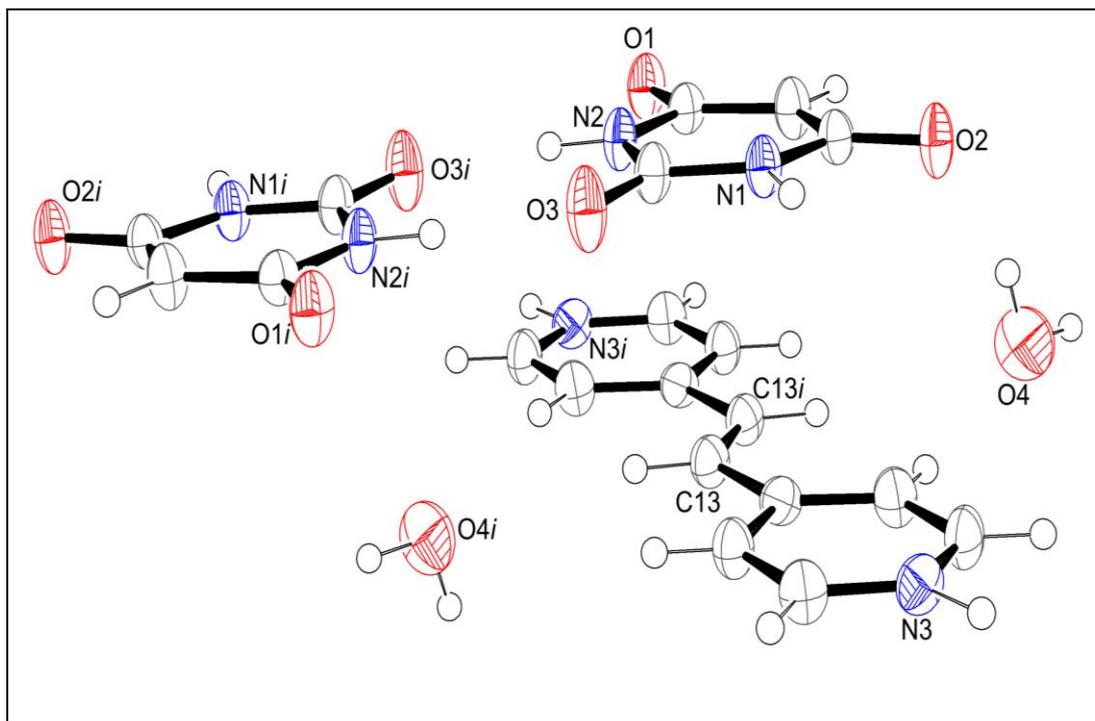


Figura 5.22. Representação ORTEP para o composto **8**. Os elipsóides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%, exceto para o átomo de hidrogênio que está representado por círculos arbitrários. Código de simetria: (i): -x, -y, -z.

A Figura 5.23 apresenta o arranjo bidimensional para o composto **8**, que ocorre ao longo do plano *bc*, formado por ligações de hidrogênio entre dois blocos aniônicos B⁻, e um ligante bpe duplamente protonado, criando uma cadeia linear que se estende infinitamente em um cenário puramente supramolecular. Esse arranjo supramolecular formado pode ser observado através de ligações de hidrogênio entre dois ânions B⁻ de diferentes cadeias, com a formação de cavidades classificadas como $N_1 = C(23)R_8^3(51)$ e $N_2 = R_2^2(8)$ (BERNSTEIN *et al.*, 1995).

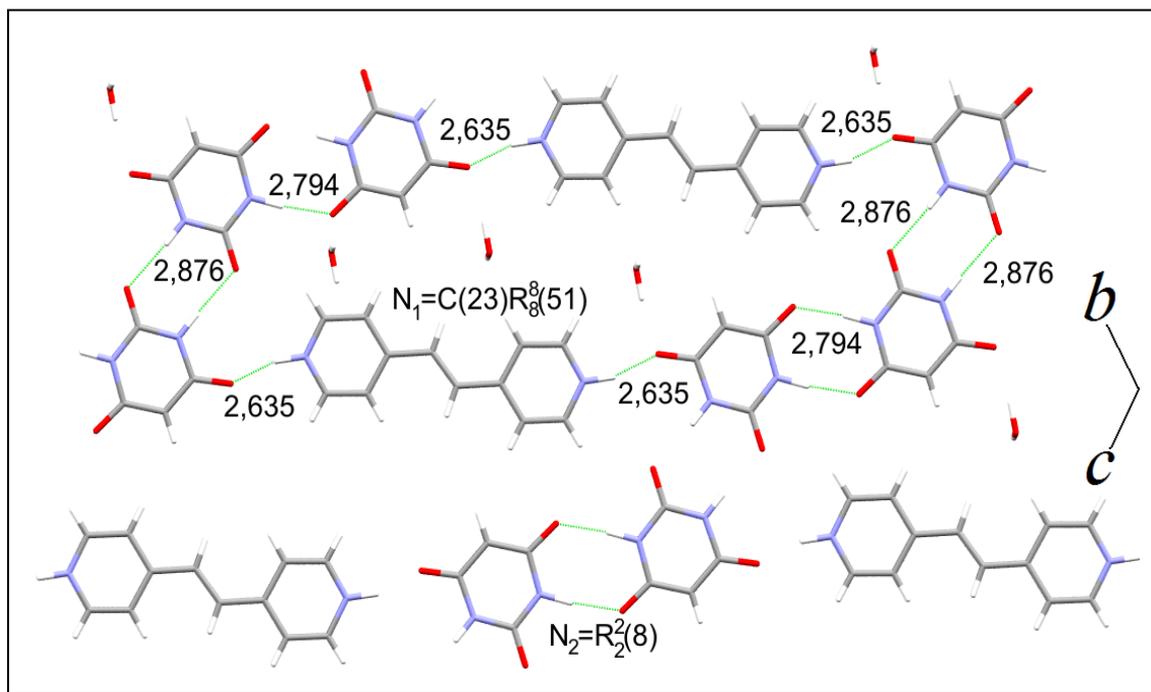


Figura 5.23. Arranjo 2D via ligação de hidrogênio paralelo ao plano *bc* para o composto **8**.

Outro arranjo supramolecular pode ser observado entre os ânions barbiturato de diferentes cadeias, com a formação de uma cadeia em zigzag via ligação de hidrogênio, a qual se estende ao longo do eixo *c*, com o aparecimento de dímeros e trímeros desse bloco construtor. O arranjo bidimensional observado ao longo do plano *bc* interage via ligação de hidrogênio, com moléculas de água que se encontram distribuídas ao longo do eixo cristalográfico *a*, que por sua vez interage com um outro arranjo bidimensional idêntico, que apresenta-se um pouco deslocado em relação ao observado na Figura 5.23. Essa interação ao longo dos três eixos cristalográficos faz com que a estrutura sintetizada apresente um arranjo tridimensional, estabilizado por ligações de hidrogênio. Outras interações supramoleculares como do tipo empacotamento π não foram observadas, uma vez que as distâncias centróide-centróide entre os anéis adjacentes, referentes ao ânion barbiturato e ao grupo piridil, apresentaram valores maiores que 3,80Å (Tabela 5.14) (KHLOBYSTOV *et al.*, 2001).

A Figura 5.24 exhibe o arranjo molecular unidimensional para o complexo **9**, formado por um bloco construtor catiônico, constituído por um sítio metálico de ferro, coordenado em uma geometria octaédrica levemente distorcida a quatro ligantes *aqua*, localizados nas posições equatoriais e a dois átomos de nitrogênio piridil, provenientes de dois ligantes *bpe* distintos, localizados nas posições axiais. As distâncias médias de

ligações M–O e M–N são respectivamente 2,097(2) e 2,230(2) Å. A neutralização desta estrutura formada pode ser observada, pela presença de dois blocos aniônicos B⁻ não coordenados, interagindo entre si através de ligações de hidrogênio. Completando a unidade de repetição, podemos verificar a presença de quatro moléculas de água de cristalização, que foram omitidas da Figura 5.24 para melhor visualização.

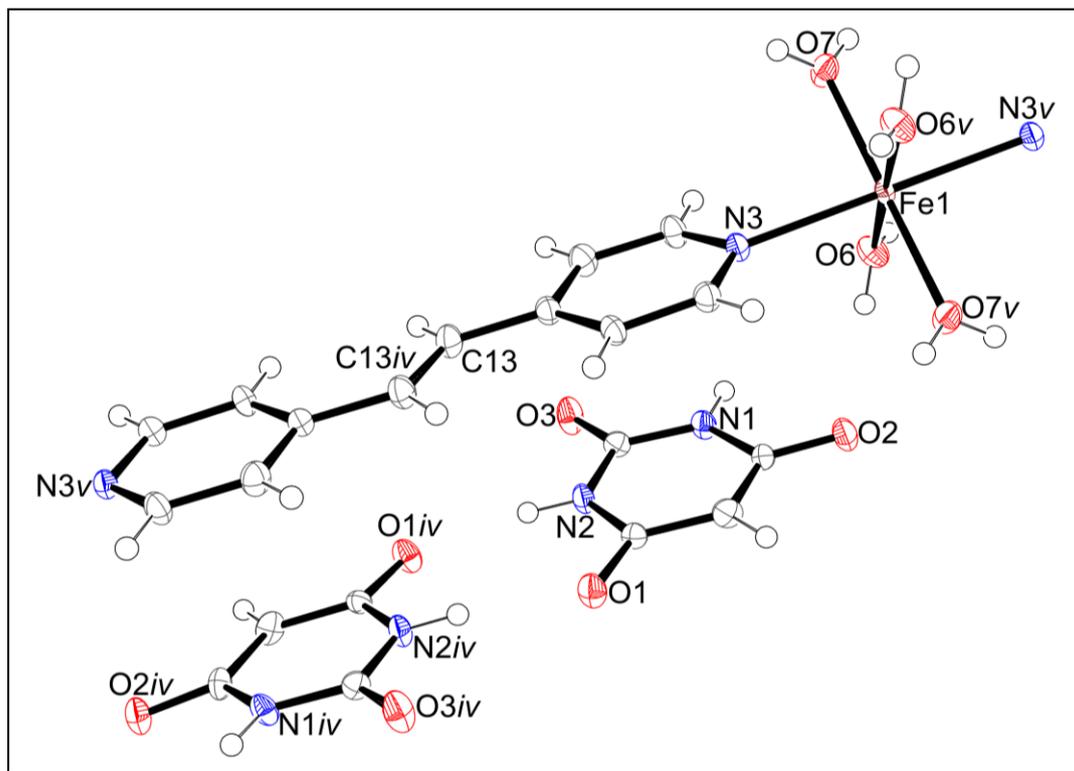


Figura 5.24. Representação ORTEP para o composto **9**. Os elipsoides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%, exceto para o átomo de hidrogênio que está representado por círculos arbitrários. Códigos de simetria: (iv): $-x+1, y, -z + 1/2$; (v): $-x, -y+1, -z$.

As Figuras 5.25 (a) e (b) exibem uma representação constituída de dois arranjos bidimensionais distintos presentes no complexo **9**, localizados simultaneamente no plano *ac* consequentemente perpendicular ao eixo *b*; formados por ligações covalentes e ligações de hidrogênio respectivamente, contribuindo de forma incisiva para a estabilidade cristalina do sistema obtido. A Figura 5.25(a) mostra o arranjo molecular formado por ligação covalente ao longo da direção [101], apresentando o fragmento monomérico do tipo $[\text{Fe}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Podemos verificar que uma cadeia polimérica 1D interage com a cadeia polimérica vizinha através de suas moléculas de água de cristalização, gerando um arranjo bidimensional via ligação de hidrogênio no plano *ac*.

A Figura 5.25(b) apresenta outro tipo de interação existente no plano *ac* deste complexo, formado através de ligação de hidrogênio entre ânions barbiturato e moléculas de água de cristalização. Ao longo do eixo cristalográfico *a* os ânions barbiturato aparecem fazendo ligação de hidrogênio com a formação de uma cadeia em zigzag. O mesmo tipo de interação aparece quando observamos ao longo do eixo cristalográfico *c*, no entanto com a presença de uma molécula de água de cristalização entre os blocos construtores, com a formação de outra cadeia supramolecular. O arranjo supramolecular tridimensional desta estrutura foi observado ao longo do eixo cristalográfico *b* com a presença de moléculas de água de cristalização localizada entre as camadas representadas através da Figura 5.25 (a) e (b). Outra efetiva interação supramolecular ocorre através de interações do tipo empacotamento π entre os anéis do ligante bpe e do ânion barbiturato. Para o composto **9** a distância centróide-centróide apresenta com um valor de 3,532 Å, sugerindo fortemente a presença desta interação na estabilidade do complexo. Outros valores referentes à confirmação desta interação podem ser observados através da Tabela 5.14.

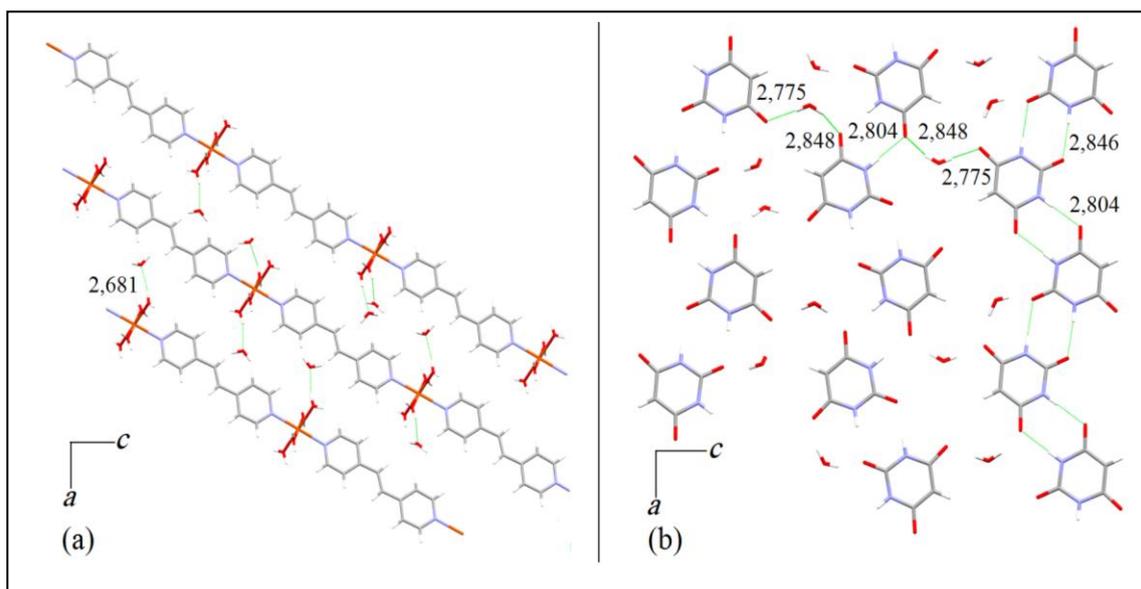


Figura 5.25. Formação de dois planos paralelos distintos perpendiculares ao eixo *b* para o composto **9**: (a) formado por ligação covalente, (b) formado por ligações de

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS [Co(bpe)(H₂O)₄]AS₂·4H₂O (**10**), [Ni(bpe)(H₂O)₄]AS₂·4H₂O (**11**) e [Zn(bpe)(H₂O)₄]AS₂·4H₂O (**12**)

5.4.1. Análise Elementar

Os resultados das fórmulas moleculares mínimas dos complexos **10**, **11** e **12**, referentes aos teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio estão dispostos na Tabela 5.15, apresentando valores de erro relativo abaixo de 5%, entre os resultados experimentais e os calculados encontrados.

Tabela 5.15. Resultado de análise elementar para os complexos **10**, **11** e **12** sintetizados.

	C ₂₆ H ₃₈ CoN ₄ O ₁₄ (10)		C ₂₆ H ₃₈ NiN ₄ O ₁₄ (11)		C ₂₆ H ₃₈ ZnN ₄ O ₁₄ (12)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
%C	45,40	45,29	45,73	45,30	44,83	44,87
%H	5,37	5,55	5,50	5,56	5,39	5,50
%N	8,16	8,13	8,20	8,13	8,09	8,05

Podemos perceber para os três complexos sintetizados a mesma composição química, ou seja, o mesmo número de moléculas de água, AS⁻ e bpe, por fórmula mínima, sugerindo de forma ainda superficial, que estas estruturas possam apresentar o mesmo arranjo cristalino, com distinção ao sítio metálico utilizado em cada síntese. Além disso, verifica-se com os resultados obtidos que a estequiometria de reação utilizada no início da síntese envolvendo os reagentes, não foi à mesma obtida para os complexos, que apresentaram uma relação de 1: 2: 1 para o sítio metálico, o ânion AS⁻ e o ligante bpe, respectivamente.

5.4.2 Análise Térmica

As Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 exibem o perfil da curva termogravimétrica dos complexos **10**, **11** e **12** sintetizados nesta etapa do trabalho. Podemos observar que todas as curvas apresentaram uma similaridade, relacionada à perda de suas respectivas massas. A primeira perda de massa pode ser observada em torno de 100 °C, associada com a saída de 8 mols de água em relação à fórmula molecular mínima proposta, apresentando uma razão de valores calc./exp. em torno de 20,88%/20,83%, 20,89%/20,66% e 20,68%/19,82% para os compostos **10**, **11** e **12** respectivamente. Este fato reforça a hidratação das estruturas e principalmente a fraca interação química

existente entre as moléculas de água de cristalização e/ou coordenação, com o ambiente químico dos compostos supramoleculares obtidos.

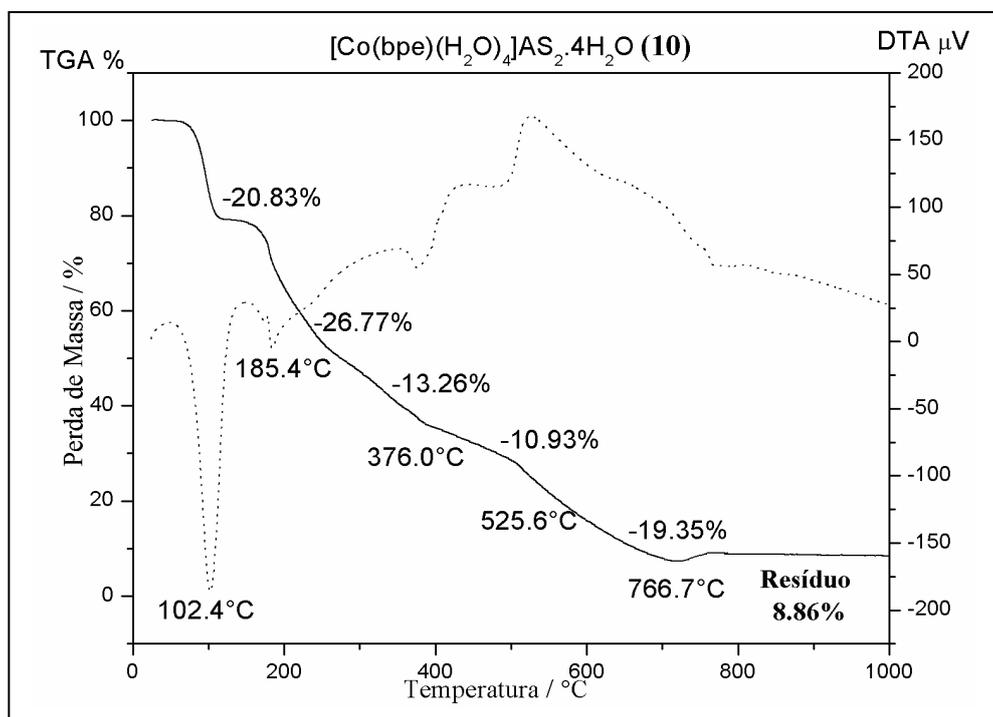


Figura 5.26. Curvas TGA e DTA do composto **10** sintetizado.

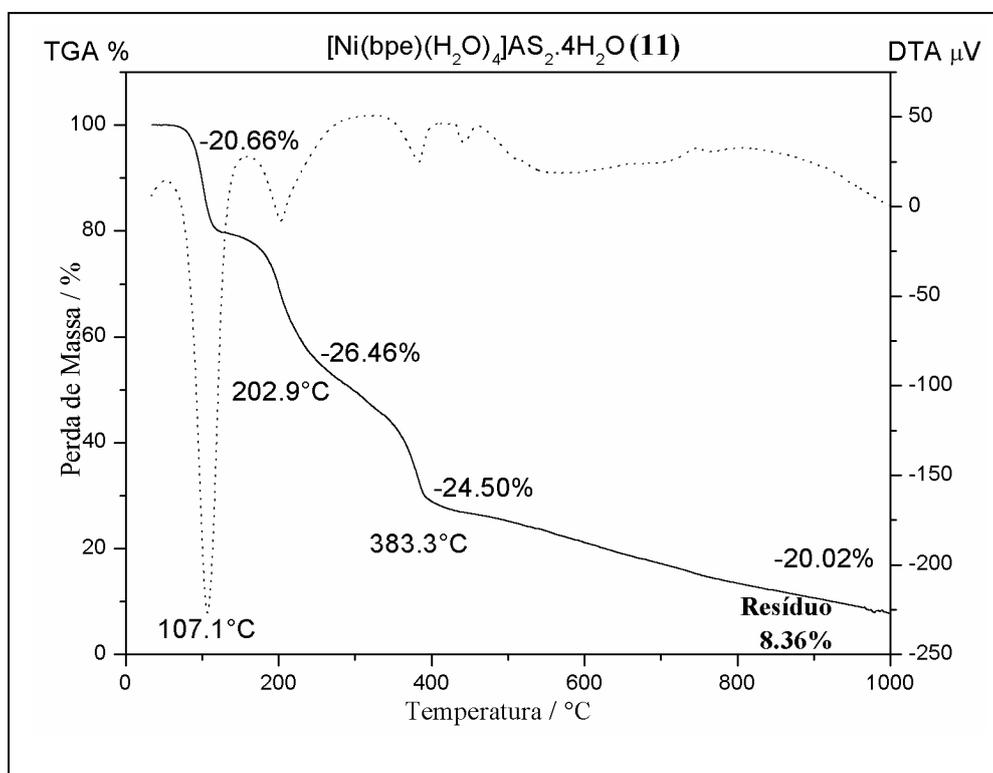


Figura 5.27. Curvas TGA e DTA do composto **11** sintetizado.

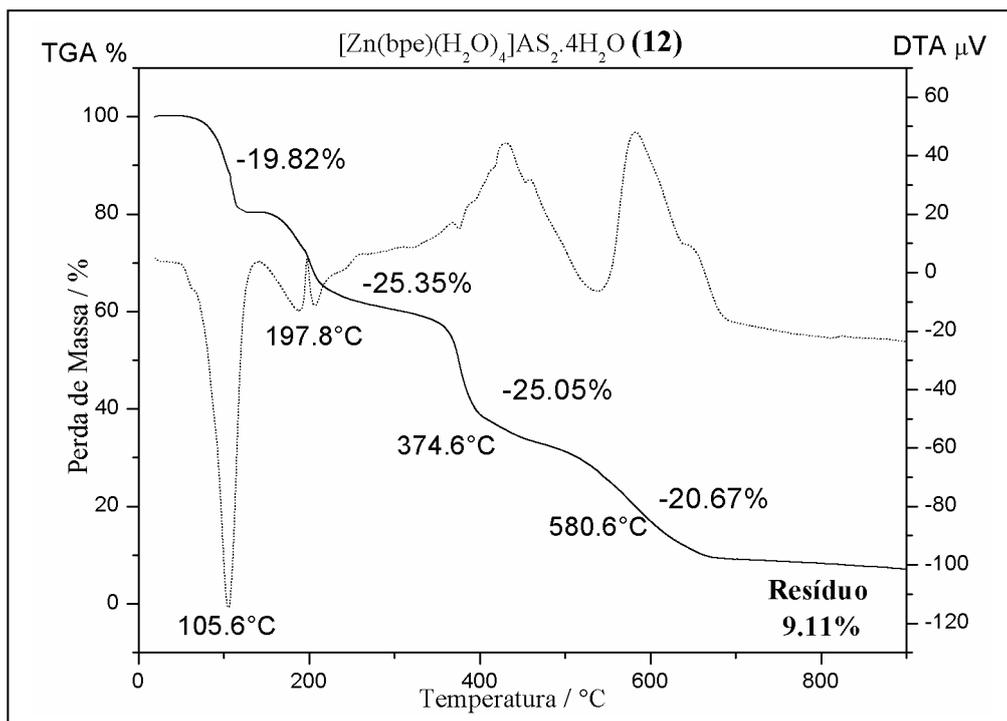


Figura 5.28. Curvas TGA e DTA do composto **12** sintetizado.

Uma segunda perda de massa consegue ser observada de maneira concomitante em torno de 200 °C, sendo atribuída a termodecomposição de um mol do ligante bpe, no composto **10** (calc./exp.: 26,42%/26,77%), **11** (calc./exp.:26,43%/26,46%) e **12** (calc./exp.:26,18%/25,35%). As demais perdas observadas e não calculadas foram relacionadas à termodecomposição do bloco construtor aniônico AS⁻. O resíduo obtido a partir de 700 °C foi atribuído tentativamente, como sendo referente à formação de um mol do metal calc./exp.: 8,55%/8,86%, calc./exp.:8,51%/8,36% e calc./exp.:9,48%/9,11% para os compostos **10**, **11** e **12**, respectivamente.

5.4.3 Espectroscopia Vibracional

Os espectros vibracionais de ambos os ligantes utilizados em síntese e dos complexos **10**, **11** e **12**, obtidos nesta etapa do trabalho estão dispostos nas Figuras 5.29, 5.30 (infravermelho) e 5.31 (Raman), respectivamente. Os espectros dos compostos apresentaram o mesmo perfil de curva, sugerindo um similar arranjo cristalino. Os principais modos vibracionais, associados as suas bandas estão resumidos na Tabela 5.16, bem como a sua tentativa de atribuição, que foram baseados em sistemas químicos similares (AKKAYA & AKYUZ, 2006; PANICKER *et al.*, 2002).

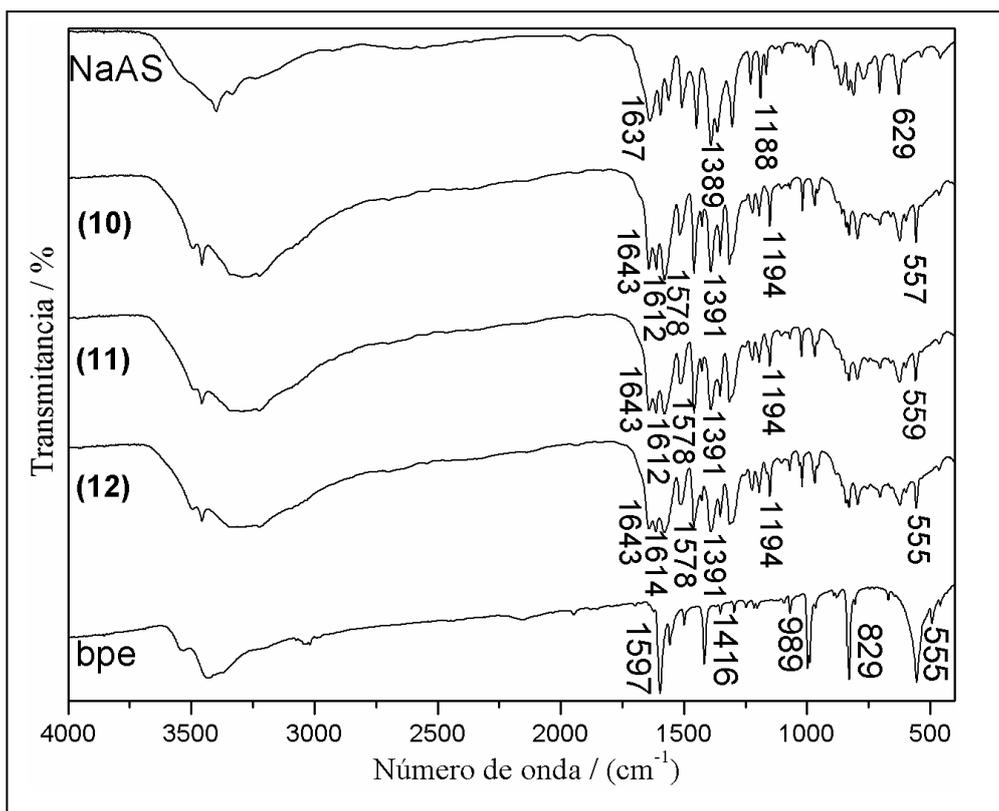


Figura 5.29. Espectros infravermelho na região 4000 – 400 cm^{-1} dos complexos $[\text{Co}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10), $[\text{Ni}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11), $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12) e dos ligantes AS^- e bpe.

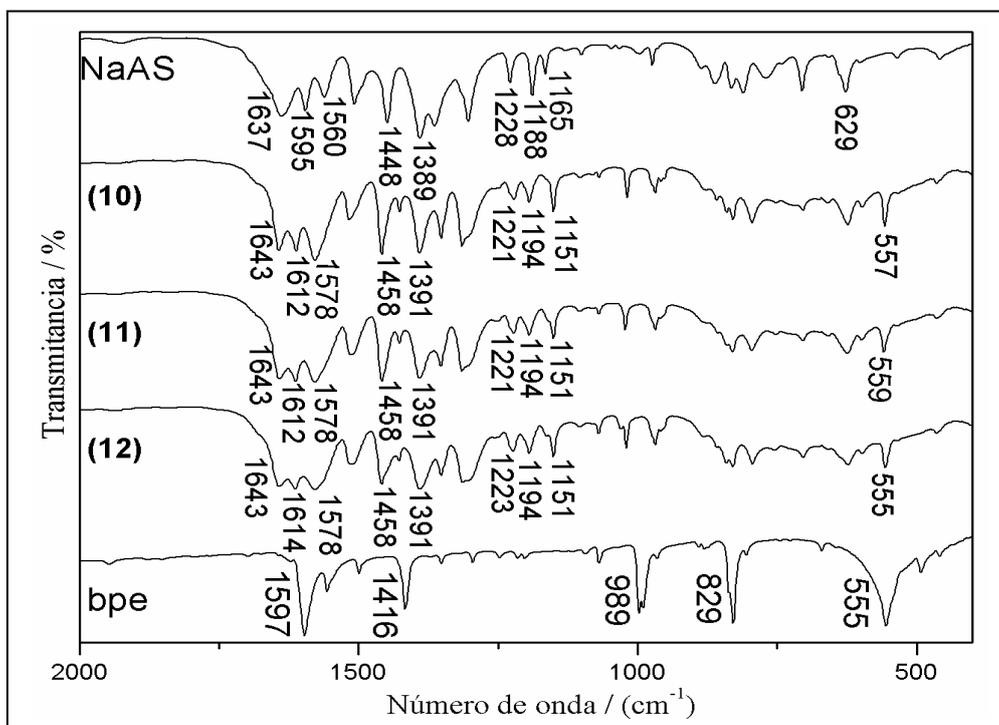


Figura 5.30. Espectros infravermelho na região 2000 – 400 cm^{-1} dos complexos 10, 11, 12 e dos ligantes AS^- e bpe.

Para os complexos **10**, **11** e **12** os espectros infravermelho mostram uma banda intensa em torno de 1643 cm^{-1} , que foi atribuída ao modo de estiramento $\nu\text{C}=\text{C}$, presente entre os dois anéis piridil do ligante bpe. O aparecimento dessa banda deve-se provavelmente a uma mudança de simetria, causada ao bloco construtor bpe em seu processo de coordenação, uma vez que a mesma não aparece no espectro infravermelho do ligante em sua forma livre. Outra banda que pode ser utilizada para confirmar a presença desse ligante, e principalmente a sua coordenação ao sítio metálico, ocorre por volta de 1612 cm^{-1} , referente ao estiramento $\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$ do anel piridil. Podemos observar que esse sinal aparece deslocado em torno de 15 cm^{-1} , em comparação ao ligante livre (ocorre 1597 cm^{-1}), reforçando novamente a sua coordenação ao sítio metálico. Ainda mais quando levamos em comparação trabalhos na literatura envolvendo o uso dos ligantes piridil, associados a íons metálicos (GARCIA *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2007; La PINTA *et al.*, 2010). A presença do bloco construtor AS^- na formação da estrutura supramolecular, pode ser confirmado através de um sinal intenso em 1391 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ do grupo carboxilato. Outro conjunto de três bandas consecutivas bem características, classificadas como de média e fraca intensidade são observadas em torno de 1221 , 1194 e 1151 cm^{-1} e foram atribuídas aos modos $\nu\text{C}-\text{O}$, $\nu\text{C}=\text{O}$ e $\delta\text{CH} + \delta\text{CC}$.

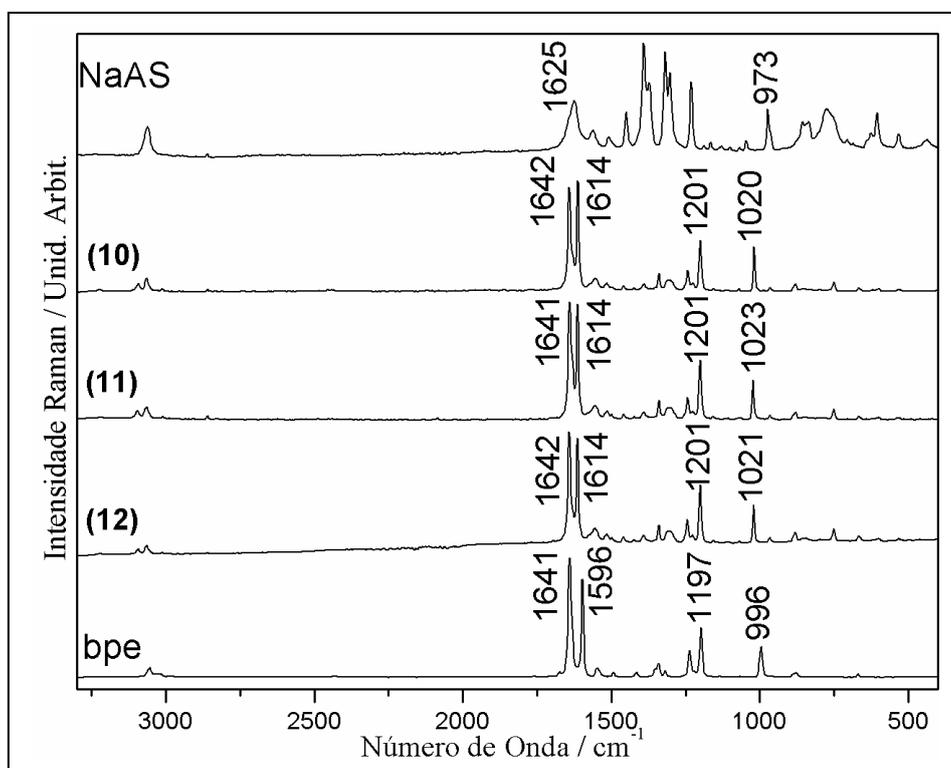


Figura 5.31. Espectros Raman dos complexos **10**, **11**, **12** e seus blocos construtores.

Os espectros Raman dos complexos sintetizados neste trabalho apresentaram o perfil muito similar, com suas principais bandas de elevada intensidade relacionadas ao ligante bpe. Como exemplo, podemos mencionar a presença de duas bandas, que ocorrem em torno de 1614 e 1021 cm^{-1} , atribuídas aos modos $\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$ e de respiração do anel (vanel), respectivamente. Em comparação ao ligante livre, podemos notar que ambas as bandas, aparecem deslocadas para maior número de onda, sugerindo assim a coordenação do ligante bpe ao sítio metálico. Outros dois sinais intensos e que não sofreram um deslocamento muito efetivo, podem ser observados em 1642 e 1201 cm^{-1} e atribuídos aos modos $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ e $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ presentes na cadeia alifática entre os dois anéis piridil. Um fato que chamou a nossa atenção através da espectroscopia Raman, refere-se à diminuição ou o desaparecimento das principais bandas, relacionadas à presença do bloco construtor AS^- , na constituição da estrutura supramolecular. Uma explicação plausível até o momento pode ser dada através da formação da cadeia polimérica, representada por $[\text{M}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{2+}$, que deve apresentar um poder de espalhamento com n ordens de magnitude maiores que o ânion AS^- , fazendo com que suas bandas sejam intensificadas, e assim melhor observadas nos espectros Raman.

Tabela 5.16. Atribuição vibracional infravermelho e Raman para os complexos **10**, **11**, **12** e ligantes utilizados no trabalho.

NaAS		bpe		[Co(bpe)(H ₂ O) ₄]AS ₂ ·4H ₂ O (10)		[Ni(bpe)(H ₂ O) ₄]AS ₂ ·4H ₂ O (11)		[Zn(bpe)(H ₂ O) ₄]AS ₂ ·4H ₂ O (12)		Atribuição Tentativa
<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	
810 m				797 m		795 m		795 m		δ _{CC}
		829 vs								δ _{i,p,C-N} + ν _{C-C}
831 m	834 m			829 m		829 m		829 m		δ _{CH}
862 m	858 m				880 w		879 w		881 w	δ _{CH}
973 m	973 m			968 m		968 m		968 m		δ _{NH2}
		997 vs	996 m	1018 m	1020 m	1022 m	1023 w	1020 m	1021 m	Respiração anel
1165 w				1151 m		1151 m		1151 m		δ _{CH} + δ _{i,p,C-C}
1188 m				1194 w		1194 w		1194 w		ν _{(C-O)h}
			1197 s		1201 m		1201 s		1201 s	ν _{C-C}
1228 m	1232 s			1221w		1221 w		1223 w		ν _{(C-O)h}
			1237 m		1243 w		1243 w		1245 w	δ _{i,p,CH}
1304 s	1318 s			1315 s		1315 s		1313 s		ν _{CC}
			1342 w	1352 m	1339 w	1352 m	1339 w	1352 m	1340 w	δ _{CH} + ν _{CC}
1388 s	1392 s			1391 s		1391 s		1391 vs		ν _{O-C=O}
		1416 vs								ν _{CC}
1448 s	1450 m			1458 vs		1458 vs		1458 s		ν _{CC}
			1492 w							ν _{C-N} + ν _{C-C}
1508 m				1518 m		1514 m		1514 m		ν _{CC}
		1556 s	1548 w	1578 vs	1555 w	1578 vs	1554 w	1580 vs	1556	ν _{C-N} + ν _{C-C}
		1597 vs	1596 vs	1612 s	1614 vs	1612 s	1614 vs	1612 vs	1614 vs	ν _{CC} / ν _{CN}
1637 s	1625 m									ν _{C=O}
			1641 vs	1643 s	1642 vs	1643 s	1641 vs	1643 s	1643 vs	ν _{C=Cv}
		3036 w	3054 w							ν _{CH}
	3062 m			3068 sh	3066 w	3074 sh	3065 w	3072 sh	3064 w	ν _{CH}
3334 m				3340 br		3335 br		3350 br		ν _{H2O}
3402 m				3456 m		3456 m		3456 m		ν _{NH2}

5.4.4 Difração de Raios X

O arranjo estrutural dos três complexos sintetizados nesta etapa do trabalho foi revelado por difração de raios X. As Tabelas 5.17 e 5.18 exibem os dados cristalinos e os principais parâmetros geométricos (distância e ângulo de ligação, ligação de hidrogênio) dos compostos. Através dos parâmetros cristalográficos podemos perceber que todos os compostos são isoestruturais, cristalizando em um sistema monoclinico e apresentando um grupo espacial $P2_1/c$.

Tabela 5.17. Dados cristalográficos dos complexos **10**, **11** e **12**.

Composto	[Co(bpe)(H ₂ O) ₄]AS ₂ . 4H ₂ O (10)	[Ni(bpe)(H ₂ O) ₄]AS ₂ . 4H ₂ O (11)	[Zn(bpe)(H ₂ O) ₄]AS ₂ . 4H ₂ O (12)
Formula	C ₂₆ H ₃₈ CoN ₄ O ₁₄	C ₂₆ H ₃₈ NiN ₄ O ₁₄	C ₂₆ H ₃₈ ZnN ₄ O ₁₄
Peso Molecular / g mol ⁻¹	689,53	689,29	695,99
Sistema Cristalino	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico
Grupo Espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	13,731(2)	13,641(6)	13,723(3)
$b / \text{Å}$	7,642(2)	7,654(3)	7,642(2)
$c / \text{Å}$	14,806(3)	14,759(6)	14,806(4)
$\beta / ^\circ$	96,75(2)	96,69(4)	96,80(2)
$V / \text{Å}^3$	1543,0 (6)	1530,5(11)	1541,9(7)
Z	2	2	2
Tamanho do Cristal / mm	0,24 x 0,32 x 0,87	0,16 x 0,28 x 0,38	0,29 x 0,36 x 0,93
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,484	1,496	1,499
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	0,631	0,709	0,871
Fator de Transmissão(min/max)	0,785/0,859	0,788/0,893	0,693/0,777
Reflexões medidas/únicas	7772/3166	7406/3143	8212/3165
Reflexões Observ. [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	2615	2550	2640
Nº. de Parâmetros Refinados	233	249	250
$R[F_o > 2\sigma(F_o)]$	0,0385	0,0429	0,0345
$wR[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$	0,1244	0,1424	0,1050
S	1,135	1,143	1,219
RMS peak / e ⁻ Å ⁻³	0,072	0,108	0,155

Tabela 5.18. Principais parâmetros geométricos dos compostos **10**, **11** e **12**.

Distância de Ligação / Å	[Co(bpe)(H ₂ O) ₄]AS ₂ . 4H ₂ O (10)	[Ni(bpe)(H ₂ O) ₄]AS ₂ . 4H ₂ O (11)	[Zn(bpe)(H ₂ O) ₄]AS ₂ . 4H ₂ O (12)
M–O4	2,076(2)	2,046(2)	2,076(2)
M–O5	2,126(2)	2,076(2)	2,133(2)
M–N2	2,165(2)	2,119(2)	2,161(2)
O3–C5	1,355(3)	1,362(3)	1,354(2)
N2–C8	1,338(3)	1,337(3)	1,336(3)
N2–C12	1,344(2)	1,332(3)	1,331(3)
C13–C13	1,313(6)	1,340(6)	1,325(5)
	Ângulo de Ligação / °		
O4–M–O4	180,0	180,0	180,0
O4–M–O5	89,09(7)	89,72(10)	89,55(8)
O4–M–O5	90,91(7)	90,28(10)	90,45(8)
O5–M–O5	180,0	180,0	180,00(12)
O4–M–N2	90,34(7)	90,12(8)	90,42(7)
O5–M–N2	91,23(8)	91,33(9)	91,56(7)
	D [⋯] A/Å		
N1 [⋯] O7	3,023(3)	3,022(3)	3,020(3)
O3 [⋯] O2	2,534(3)	2,524(2)	2,522(2)
O4 [⋯] O1	2,730(3)	2,733(3)	2,727(3)
O4 [⋯] O2	2,730(3)	2,745(3)	2,740(2)
O5 [⋯] O6	2,776(3)	2,778(4)	2,781(3)
O6 [⋯] O7	2,832(3)	2,842(4)	2,840(3)
O6 [⋯] O2	2,832(3)	2,837(4)	2,824(3)
O7 [⋯] O3	2,932(3)	2,925(4)	2,945(3)
O7 [⋯] O1	2,794(3)	2,794(4)	2,791(3)
	D–H [⋯] A / °		
N1–HN1A [⋯] O7	171(3)	164(5)	158(3)
O3–H3 [⋯] O2	147,00	147,00	147,00

A Figura 5.32 representa a unidade de repetição dos compostos **10**, **11** e **12**, sintetizados nesta etapa do trabalho. Podemos observar para estas estruturas a presença de uma cadeia unidimensional, formada pelo ligante bpe ligado de maneira covalente ao sítio metálico, que também se apresenta coordenado a quatro moléculas de água, gerando uma unidade de repetição monomérica, com a fórmula $[M(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{2+}$. Neutralizando esse bloco catiônico observamos a presença de dois blocos construtores aniônicos AS^- , terminando a unidade de repetição ainda temos a presença de quatro moléculas de água de cristalização, que foram omitidas da figura para uma melhor visualização.

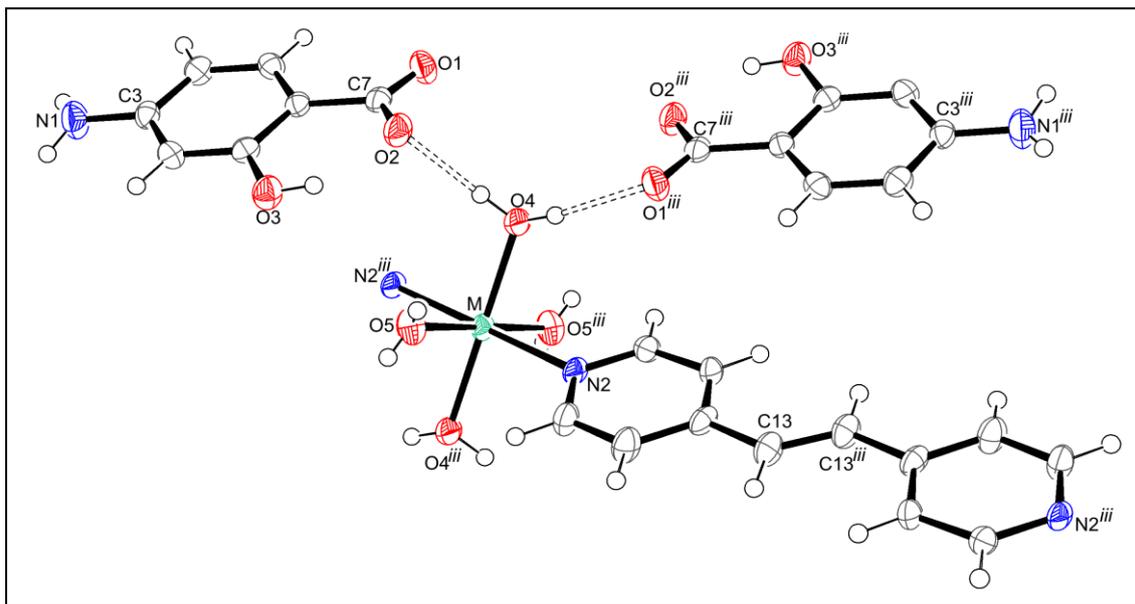


Figura 5.32. Representação ORTEP da cadeia covalente 1D e os AS^- para os complexos **10**, **11** e **12**. Código de simetria: (iii) : $-x, -y, -z$.

A esfera de coordenação, que envolve o íon metálico apresenta uma geometria octaédrica levemente distorcida, onde cada anel piridil proveniente de ligantes bpe independentes está posicionado no eixo axial, enquanto os quatro ligantes *aqua* localizam-se em posições equatoriais. As distâncias médias de ligação M–O e M–N são 2,101(2) e 2,165(2) Å para o composto **10**, 2,061(2) e 2,119(2) Å para o composto **11** e 2,104(2) e 2,161(2) Å para o composto **12**. O ligante bpe apresenta um modo de coordenação classificado como bis monodentado (ou em ponte) entre dois sítios metálicos adjacentes ($\text{Co}^{\cdots}\text{Co} = 13.731(2)$ Å, $\text{Ni}^{\cdots}\text{Ni} = 13.641(2)$ Å, $\text{Zn}^{\cdots}\text{Zn} = 13.723(2)$ Å) com a formação de uma cadeia unidimensional infinita. A Figura 5.33(a) apresenta

um interessante arranjo supramolecular que se estende ao longo do eixo *a* envolvendo a cadeia polimérica 1D $[M(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{2+}$, comum aos três complexos sintetizados.

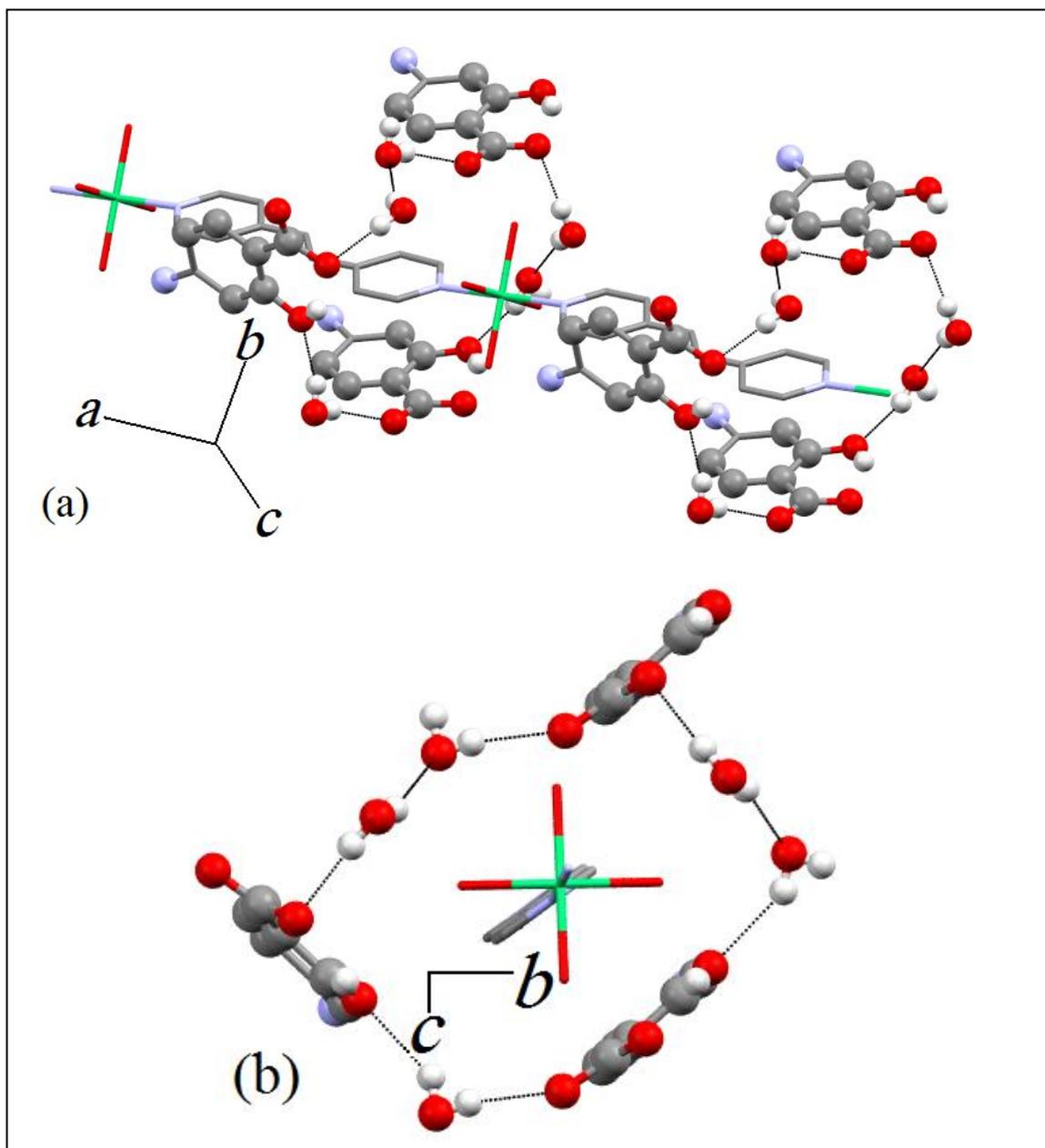


Figura 5.33. Duas diferentes observações da cadeia covalente 1D $[M(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{2+}$: (a) ao longo do eixo *a* e (b) no plano *bc* envolvido por um anel.

Essa interação ocorre somente através de ligação de hidrogênio entre ânions aminosalicilato e moléculas de água de cristalização, com a formação de um anel 2D que encapsula (ou envolve) a cadeia polimérica 1D por toda a sua extensão, formando um conjunto de estrutura conhecido como clatrato (agregado hospedeiro-convidado). A cadeia polimérica unidimensional interage com esse anel supramolecular, através de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água de coordenação, com as moléculas de

água de cristalização e grupos carboxilatos e hidroxil do ânion AS^- . A Figura 5.33(b) exhibe o perfil do anel formada ao longo do plano bc , o qual é constituído por três ânions aminosalicilato e cinco moléculas de água interagindo entre si através de ligação de hidrogênio. Estas interações são classificadas como moderada e fraca devido as suas distâncias de ligação $2.5 < x < 2.8 \text{ \AA}$ e $x > 2.8 \text{ \AA}$, respectivamente. Onde o termo x representa a distância de interação entre átomos doadores e receptores presentes na estrutura. Outra classificação para esta cavidade supramolecular formada via ligação de hidrogênio, pode ser dada através da classificação de Bernstein *et. al.*, representada pela topologia $N_1 = C_4^4(16)R_8^8(26)S(6)$.

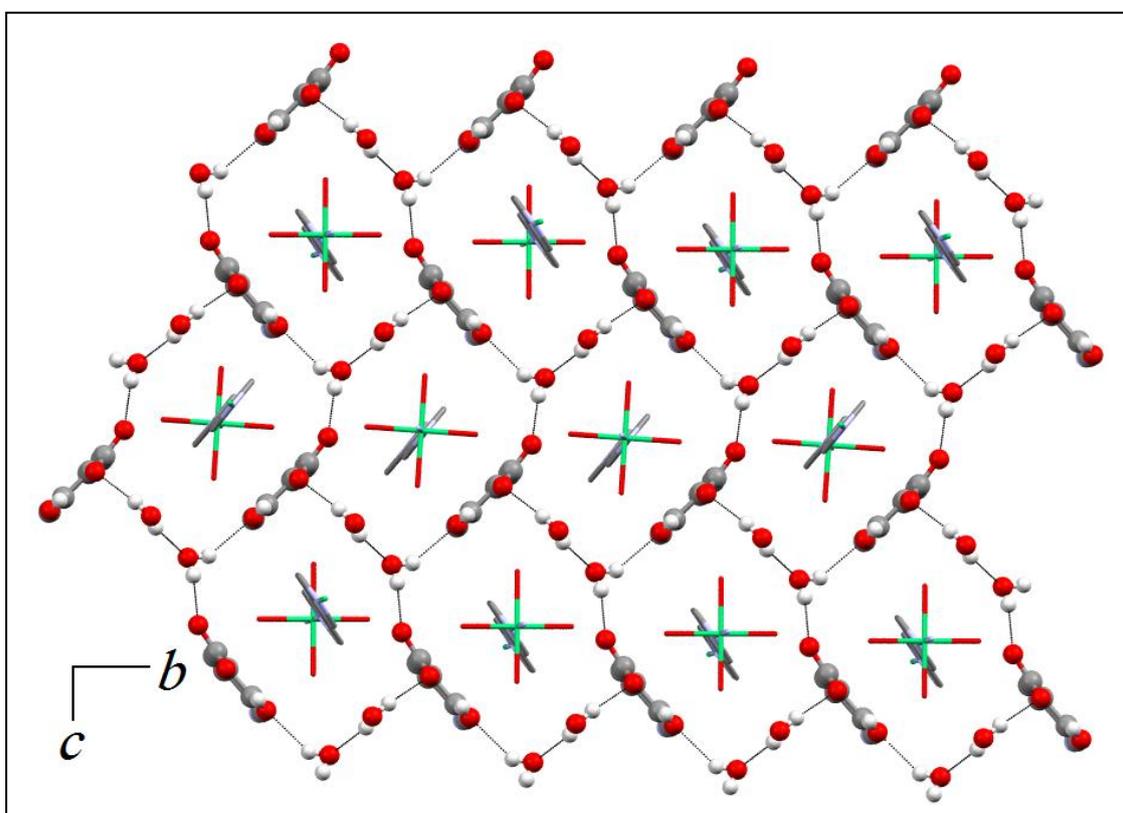


Figura 5.34. Arranjo supramolecular dos compostos **10**, **11** e **12**, com a formação de uma estrutura denominada de pseudo favo de mel.

A Figura 5.34 representa o arranjo supramolecular bidimensional, estendido ao longo do plano bc , com a formação de anéis que estão conectados através de interações de hidrogênio, entre ânions AS^- e moléculas de água de cristalização, onde cada uma dessas conexões participam de três anéis independentes na estrutura. O interessante na formação desses anéis, a um nível geométrico refere-se ao fato de parecerem com

hexágonos imperfeitos; onde as interações desses hexágonos imperfeitos, criam uma nova estrutura que se assemelha a um favo de mel. No entanto como esse arranjo supramolecular formado, somente existe através de ligações de hidrogênio, o sistema passou a ser intitulado como sendo um pseudo favo de mel. Podemos observar ainda no interior de cada pseudo favo de mel, a presença da cadeia polimérica unidimensional estendendo de forma covalente, através de seu fragmento monomérico $[M(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{2+}$ ao longo do eixo cristalográfico *a*. A presença de interações supramoleculares no pseudo favo de mel, ao longo do plano *bc* com a formação de um arranjo 2D, associado com a cadeia polimérica 1D ao longo do eixo cristalográfico *a*, faz com que a estabilidade cristalina do complexo sintetizado seja considerado 3D, via ligação de hidrogênio. Favorecendo ainda esta estabilidade supramolecular, podemos observar adicionalmente a presença de interações do tipo empacotamento π , entre os anéis do ligante bpe e os ânions aminosalicilato, com distância de interação centróide-centróide na ordem de 3,999 Å, 3,701 Å e 3,701 Å para os compostos **10**, **11** e **12**, respectivamente. Outras interações consideradas além da molécula ainda são observadas, como do tipo N–H $\cdots\pi$ (similar C–H $\cdots\pi$) entre o átomo de hidrogênio do grupo amino presente no AS $^-$ e o anel de outro ânion aminosalicilato, apresentando distância de interação de 3,516 Å, 3,497 Å e 3,511 Å para os compostos **10**, **11** e **12**, respectivamente (KHLOBYSTOV, 2001).

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS HASbpa (13) e [Co(bpa)(H₂O)₄]AS₂.4H₂O (14)

5.5.1 Análise Elementar

Tabela 5.19. Resultados de análise elementar para os compostos **13** e **14** sintetizados.

	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₃ (13)		C ₂₆ H ₄₀ CoN ₄ O ₁₄ (14)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
%C	67,04	67,50	45,16	45,96
%H	5,68	5,61	5,83	5,86
%N	12,46	12,51	8,10	8,23

A Tabela 5.19 apresenta o resultado de análise elementar, referente à fórmula molecular mínima dos componentes; carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes em ambas às amostras. O resultado sugere para o composto **13** a ausência de moléculas de água, na formação da estrutura cristalina, possivelmente devido à utilização de uma maior quantidade de etanol como solvente, favorecendo de fato a evaporação do solvente aquoso. Para o composto **14** o resultado mostra a presença de moléculas de água na formação da estrutura, distribuídas possivelmente entre moléculas de hidratação e coordenação, devido à quantidade calculada. Um fato interessante observado foi que a fórmula molecular mínima obtida para o composto **14** é semelhante a dos compostos **10**, **11** e **12** descritos anteriormente, com substituição do ligante nitrogenado bpe pelo bpa, utilizados em cada um dos trabalhos.

5.5.2 Análise Térmica

Os resultados de análise térmica envolvendo a TGA e DTA dos compostos **13** e **14** estão dispostos nas Figuras 5.35 e 5.36, respectivamente. Para fins de comparação o anexo 3 apresenta as curvas, referentes às perdas de massas dos ligantes utilizados nesta etapa do trabalho.

A curva termogravimétrica do composto **13** exibe uma perda inicial de massa em 149,4 °C, associada a um evento endotérmico e atribuída como sendo referente à saída de um mol de CO₂ (razão calc./exp.: 13,05%/13,40%). Esta conclusão foi alcançada em comparação, com a curva do HAS e adotando a fórmula molecular mínima obtida a partir dos resultados de análise elementar. Uma segunda perda de massa consegue ser observada em 248,0 °C, em conjunto com outro evento endotérmico, referente ao rompimento das ligações que participam da composição dos anéis aromáticos,

resultando na decomposição completa de todo o material orgânico analisado, sem a formação de resíduo (0% resíduo). O interessante a ser observado no composto **13** é que sua curva termogravimétrica coincide em muitos aspectos, com a perda de massa de seus precursores, sugerindo assim uma mudança estrutural sutil, para essa estrutura sintetizada. Como exemplo pode ser citado à formação de novas interações supramoleculares, responsáveis pela estabilização do sistema formado.

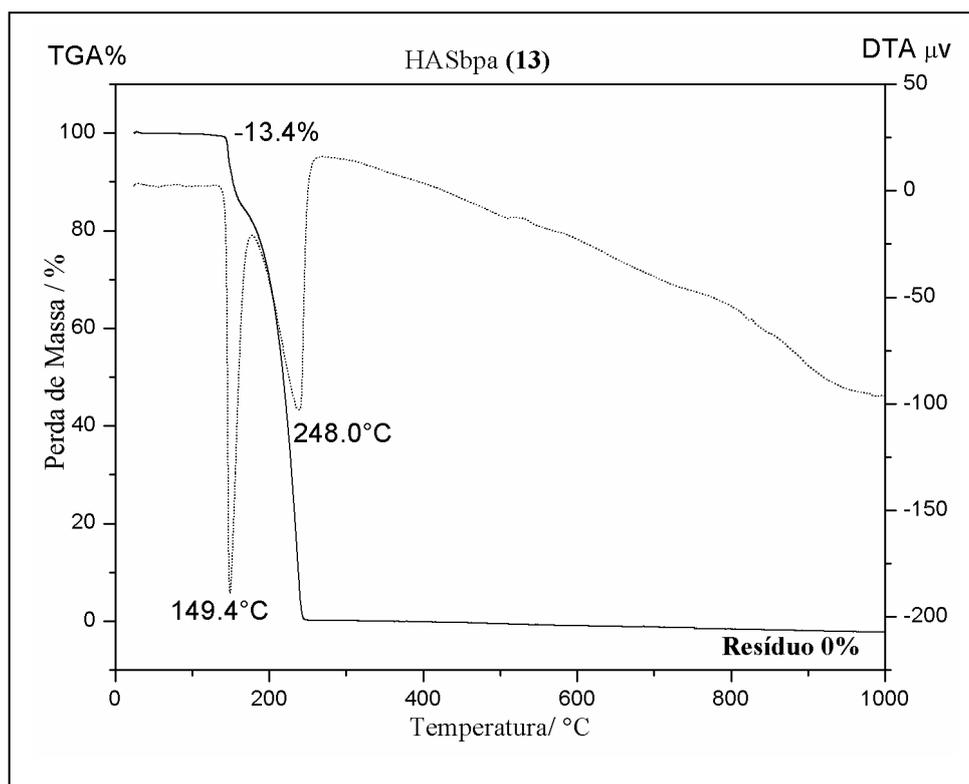


Figura 5.35. Curvas TGA e DTA do composto **13**.

Para o complexo **14**, a curva TGA exhibe uma primeira perda de massa em 87,1 °C, acompanhada de um evento endotérmico, a qual pode ser associada à saída de oito mols de água (razão calc./exp.: 20,82%/20,36%). Uma segunda perda de massa pode ser observada em 171,7 °C, atribuída à saída de um mol do ânion AS^- , associado a um mol de CO_2 (calc./exp.: 28,34%/28,94%). Uma terceira perda de massa pode ser verificada em 354,5 °C e relacionada à saída de um mol do AS^- remanescente, sem o grupo carboxilato (calc./exp.: 15,61%/15,85%). Um último evento associado à perda de massa foi observado, iniciando o seu processo por volta de 427,4 °C e atribuído ao rompimento das ligações Co–N, e a saída de um mol do ligante bpa remanescente (calc./exp.: 26,62%/26,47%). Sendo assim, a presença do resíduo foi atribuída à formação de um mol da espécie metálica (calc./exp.: 8,52%/8,38%). Pelos resultados

obtidos para o composto **14**, podemos perceber que as informações fortemente sugerem a formação de novas ligações covalentes, em comparação com as curvas TGAs observadas de seus precursores, que foram responsáveis pelo aumento da estabilidade térmica dessa estrutura.

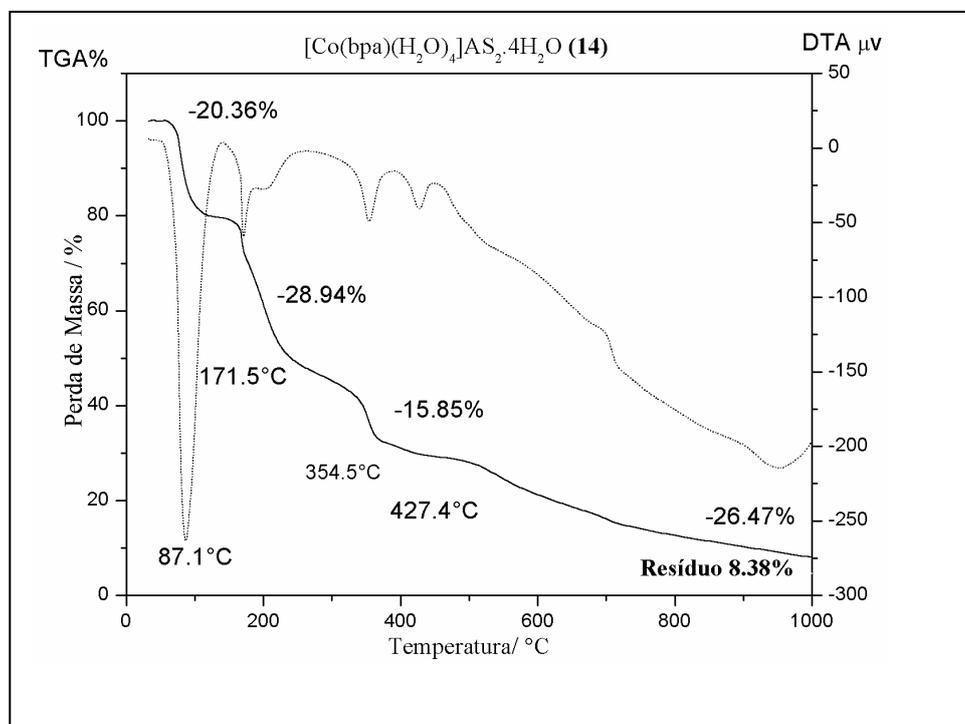


Figura 5.36. Curvas TGA e DTA do composto **14**.

5.5.3 Espectroscopia Vibracional

Os espectros vibracionais (infravermelho e Raman) dos compostos **13** e **14** sintetizados nesta etapa do trabalho estão mostrados nas Figuras 5.37 e 5.38, respectivamente. A atribuição por tentativa das principais bandas, relacionadas com os seus apropriados modos vibracionais, foram obtidos a partir do estudo de sistemas químicos similares (PANICKER *et al.*, 2002; KURT & YURDAKUL, 2003) e dispostos na Tabela 5.20.

No espectro infravermelho do HAS, podemos observar a presença de duas bandas de média intensidade em 3497 e 3389 cm^{-1} , localizadas em uma região de maior número de onda e atribuídas tentativamente a modos de estiramento assimétrico e simétrico do grupo NH_2 (νNH_2), respectivamente. Um fato interessante é que estas duas bandas, são normalmente suprimidas em compostos que apresentam moléculas de água em sua composição. Um intenso sinal desse bloco construtor consegue ser observado

em 1649 cm^{-1} , atribuído a estiramento CO ($\nu\text{C=O}$) da carbonila presente na estrutura. No caso da neutralização do HAS esta mesma banda aparece deslocada em torno de 15 cm^{-1} devido à formação de estruturas de ressonância, relacionadas ao modo de estiramento presente no grupo carboxilato $\nu\text{O-C=O}$. Outra importante banda consegue ser evidenciada em 1171 cm^{-1} e atribuída ao $\nu\text{C-O}$ do grupo hidroxil, também presente na constituição da estrutura.

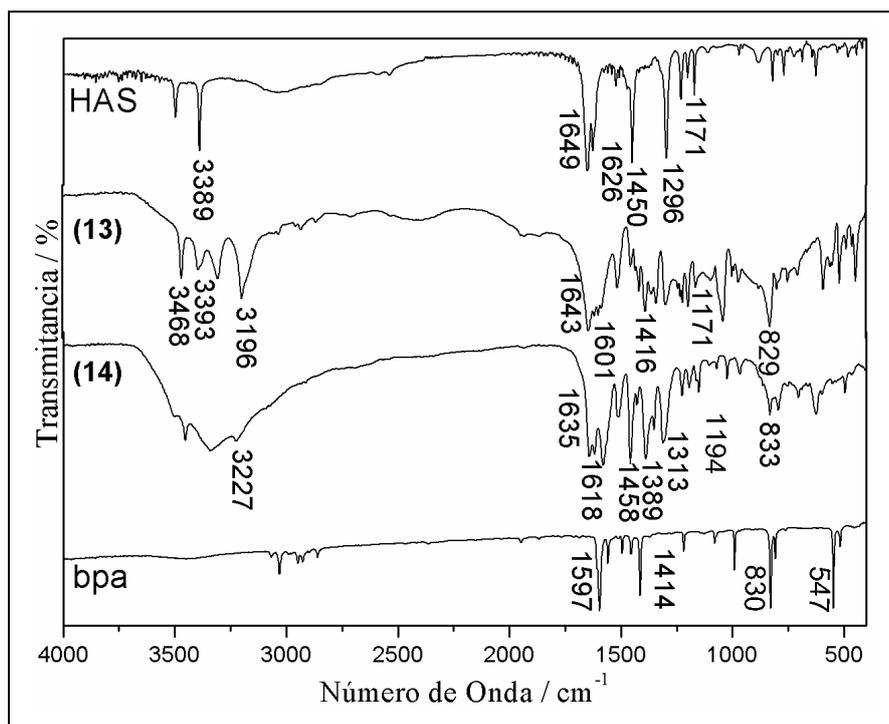


Figura 5.37. Espectros infravermelho dos compostos HASbpa (**13**), $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**14**) e de seus blocos construtores HAS e bpa.

No espectro infravermelho do composto **13** podemos observar um conjunto de quatro bandas presente na região de $3500 - 3100\text{ cm}^{-1}$; as bandas em 3468 e 3393 cm^{-1} , foram atribuídas νNH_2 (assimétrico e simétrico), enquanto que os sinais em 3304 e 3196 cm^{-1} , foram referentes aos modos νCH do ligante bpa. Todas estas bandas podem ser observadas apresentando certa intensidade, devido à ausência de moléculas de água na formação do arranjo cristalino. Outro intenso sinal pode ser observado em 1643 cm^{-1} , referente ao modo de estiramento $\nu\text{C=O}$ do grupo carboxílico. Podemos perceber que essa banda apresenta um pequeno deslocamento, quando comparada ao mesmo sinal de seu bloco construtor HAS, sugerindo fortemente a permanência do próton e uma possível ligação de hidrogênio, com outros blocos construtores, que possam estar fazendo parte da estrutura sintetizada. Para confirmação do ligante bpa na estrutura

podemos observar a presença de duas bandas em 1601 e 833 cm^{-1} , atribuídas aos modos acoplados de estiramentos $\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$ e δ_{CH} . Ambos os modos sofrendo um pequeno deslocamento (dentro da resolução de 4 cm^{-1} do aparelho), exibindo que processos de coordenação ou de protonação não são observados de fato no sistema estudado. Em comparação com o composto **14**, a banda em 1635 cm^{-1} foi relacionada à desprotonação do bloco construtor HAS, e conseqüentemente associada ao modo assimétrico do grupo carboxilato $\nu_{\text{O}-\text{C}=\text{O}}$ formado. Esta argumentação torna-se ainda mais concisa através do aparecimento de uma banda em 1389 cm^{-1} , referente $\nu_{\text{O}-\text{C}=\text{O}}$ simétrico do grupo carboxilato criado. A presença do ligante bpa coordenado pode ser feita através da banda localizada em 1618 cm^{-1} , deslocada para maior número de onda em relação ao ligante livre e associada ao modo de estiramento $\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$ do anel piridil.

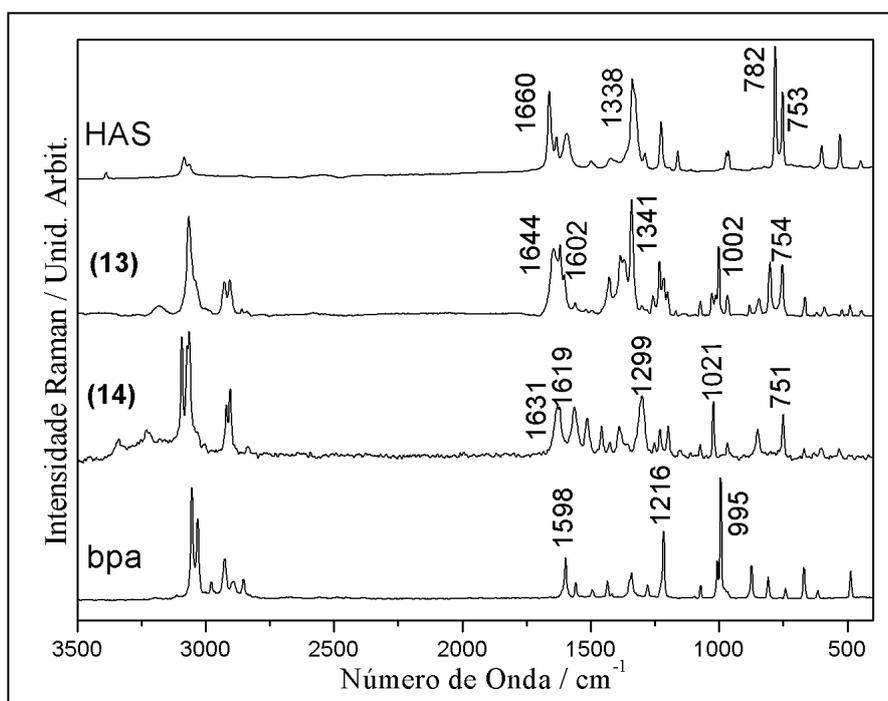


Figura 5.38. Espectros Raman dos compostos **13**, **14** e de seus blocos construtores HAS e bpa.

Os espectros Raman para os compostos **13** e **14** exibem informações semelhantes, ao que foi discutido no espectro infravermelho, no entanto apresentando uma melhor resolução das bandas observadas. Para o composto **13** podemos verificar a presença de uma banda em 1644 cm^{-1} , referente ao $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ do bloco construtor HAS, onde o seu deslocamento pode ser explicado, a um processo de interação supramolecular existente entre este grupo da estrutura. Em comparação com o composto **14**, esse mesmo pico apresenta um maior deslocamento, ocorrendo em 1631 cm^{-1} e

atribuído $\nu\text{O}=\text{C}=\text{O}$ do bloco construtor AS^- sem o seu próton, sugerindo assim o enfraquecimento dessa ligação. Outras bandas, referentes ao composto **13** são também observadas em 1602 e 1002 cm^{-1} , e relacionadas aos modos $\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$ e vanel do ligante bpa, respectivamente. Para o composto **14** estas mesmas bandas aparecem deslocadas para um maior número de onda 1619 e 1021 cm^{-1} , sugerindo a coordenação do ligante nitrogenado ao sítio metálico utilizado. Sendo assim os resultados obtidos a partir das análises vibracionais, fortemente propõem a formação de uma estrutura, constituída por blocos construtores neutros, denominada de co-cristal e a de um complexo no qual a coordenação ocorre, entre o ligante bpa e íon cobalto, apresentando o AS^- como bloco aniônico, responsável pela neutralização da estrutura formada.

A Figura 5.39 representa os espectros Raman de uma comparação realizada, entre o composto **13** e uma mistura mecânica, constituída de uma razão molar 1:1 do ligante bpa e HAS. Podemos observar que não existe uma mudança muito significativa, referente às principais bandas que compõem os espectros Raman. No entanto verificamos a diferença de intensidade em alguns picos como as bandas em torno de 3000 cm^{-1} referentes aos νCH aromáticos e alifáticos, as bandas em 802 e 754 cm^{-1} e principalmente o conjunto de picos localizados em torno de 1232 cm^{-1} .

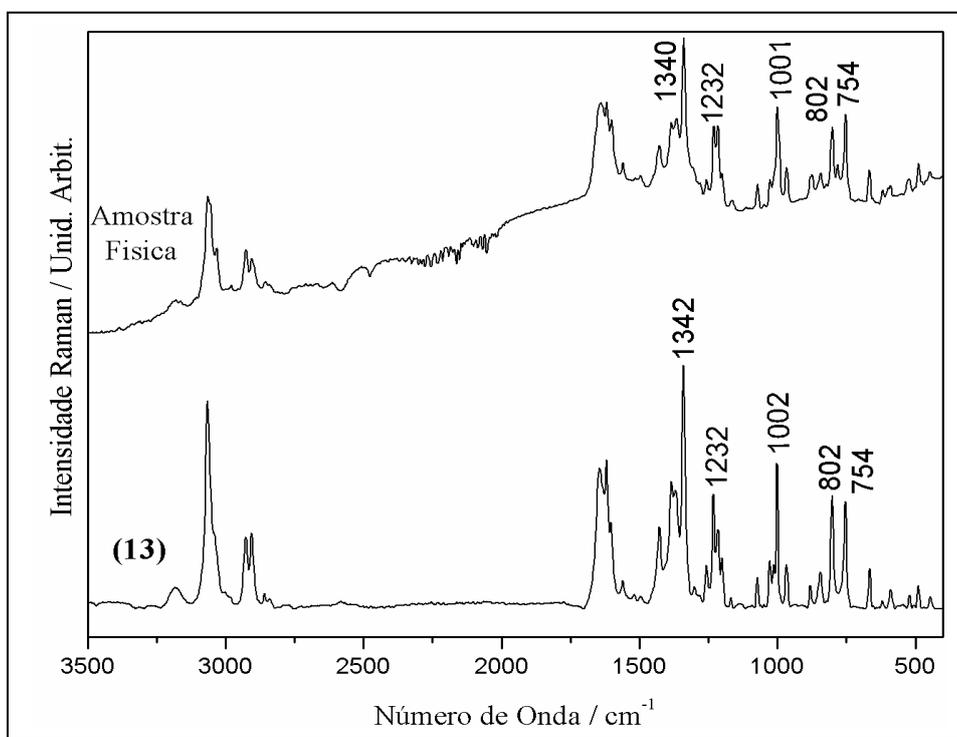


Figura 5.39. Espectros Raman do composto **13** e da mistura mecânica, formada de maneira equimolar por HAS e bpa.

Tabela 5.20. Atribuição vibracional (por tentativa) infravermelho e Raman dos compostos **13**, **14** e dos blocos construtores utilizados neste trabalho.

HAS		bpa		HASbpa (13)		[Co(bpa)(H ₂ O) ₄]AS ₂ ·4H ₂ O (14)		Atribuição Tentativa
IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	
	529 m			520 m				$\delta_{i,p} \text{CO}(h)$
		547 vs		549 w				$\delta_{o,p} \text{CH} + \delta_{\text{CH}_2}$
	601 w			590 m	589 w			$\delta_{i,p} \text{C=O}$
	753 s				754 m		751 m	ν_{CC}
770 w	782 vs				802 m	795 m		δ_{NH_2}
		830 vs		829 s		833 m	848 w	$\delta_{o,p} \text{CH}$
	964 w					966 w	968 w	Respiração do anel
		991 m	995 vs		1002 s	1024 w	1022 s	Respiração do anel
	1171 m							$\nu_{\text{C-O}(h)}$
			1216 s			1194 m	1197 w	$\delta_{i,p} \text{CH}$
1231m	1226 m			1221 m	1232 m	1227 m	1230 w	$\nu_{\text{C-O}(h)}$
1296vs				1298 s		1313 s	1300 s	$\delta_{i,p} \text{OH}(h)$
	1338 vs			1339 s	1342 vs	1352 m		$\nu_{\text{CC}(e)}$
						1389 vs	1390 m	$\nu_{\text{O-C=Osim.}}$
		1414 s		1416 s				$\nu_{\text{anel}} + \delta_{o,p} \text{CH}$
1450vs				1454 m		1458 vs	1458 m	ν_{CC}
	1592 m					1580 vs		ν_{CC}
		1597 vs	1598 s	1601 s	1602 m	1618 vs	1619 s	$\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$
1626 s	1633 m			1620 s	1620 s			$\nu_{\text{C=O}}$
						1635 vs	1631 s	$\bar{\nu}_{\text{O-C=Oassim.}}$
1649vs	1660 s			1643 vs	1644 s			$\nu_{\text{C=O}}$
			2924 s	2930 w	2927 m	2929 sh	2920 s	ν_{CH_2}
			3054 vs	3043 w	3065 vs	3073 sh		ν_{CH}
				3196 s		3225 m	3229 w	ν_{CH}
				3304 s		3342 s	3338 w	ν_{CH}
3389 s	3387 w			3393 m		3454 m		$\nu_{\text{NH}_2\text{sim.}}$
3497m				3468 s		3494 sh		$\nu_{\text{NH}_2\text{ass.}}$

5.5.4 Difração de Raios X

A natureza cristalina dos compostos **13** e **14**, obtidos a partir da reação entre o HAS, bpa e Co^{2+} nesta etapa do trabalho, foi revelada por difração de raios X. Os dados cristalinos de ambos os compostos estão listados na Tabela 5.21, enquanto que alguns parâmetros como distância e ângulos, ligação de hidrogênio estão presentes na Tabela 5.22.

Tabela 5.21. Dados cristalográficos dos compostos **13** e **14**.

Composto	HASbpa (13)	[Co(bpa)(H ₂ O) ₄]AS ₂ ·4H ₂ O (14)
Fórmula	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₃	C ₂₆ H ₄₀ CoN ₄ O ₁₄
Peso Molecular / g mol ⁻¹	337.37	691.55
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	6.468(4)	13.725(3)
<i>b</i> / Å	9.151(5)	7.685(2)
<i>c</i> / Å	15.3978(9)	14.882(4)
α / °	73.71(5)	90.00
β / °	83.89(5)	95.95(2)
γ / °	79.08(5)	90.00
<i>V</i> / Å ³	857.5(9)	1561.4(7)
<i>Z</i>	2	2
Tamanho do Cristal / mm	0.27 x 0.25 x 0.10	0.72 x 0.27 x 0.15
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.307	1.471
μ (Mo K α) / cm ⁻¹	0.090	0.623
Fator de Transmissão (min/max)	0.976 / 0.991	0.817 / 0.911
Reflexões Medidas/Únicas	6812 / 3497	8435 / 3204
Reflexões Observ. [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	2047	2642
Nº. Parâmetros Refinados	246	245
<i>R</i> [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0.0513	0.0296
<i>wR</i> [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	0.1464	0.0890
<i>S</i>	1.051	1.057
RMS / e ⁻ Å ⁻³	0.041	0.062

Tabela 5.22. Principais parâmetros geométricos dos compostos **13** e **14**.

Distância de Ligação / Å	HASbpa (13)	Distância de Ligação / Å	[Co(bpa)(H ₂ O) ₄]AS ₂ ·4H ₂ O (14)
C10–C9	1.379(3)	Co1–O4	2.061(1)
C8–C9	1.373(3)	Co1–O5	2.121(1)
C8–N2	1.328(3)	Co1–N2	2.158(1)
N2–C12	1.312(3)	N2–C12	1.336(2)
C10–C11	1.372(3)	C10–C11	1.376(3)
C13–C10	1.504(2)	C13–C10	1.505(2)
C13–C13	1.511(4)	C13–C13	1.521(3)
C5–N1	1.359(2)	C5–N1	1.366(2)
C1–O1	1.301(2)	C1–O1	1.244(2)
C1–O3	1.243(2)	C1–O3	1.290(2)
C7 – O2	1.348(2)	C7–O2	1.358(1)
Ângulos de Ligação / °			
O3–C1–O1	122.01(16)	O4–Co1–O5	88.96(6)
O3–C1–C2	122.06(17)	O4–Co1–O5	91.04(6)
C12–N2–C8	117.23(16)	O4–Co1–N2	90.48(5)
		O4–Co1–N2	89.52 (5)
Ligação de Hidrogênio			
D [⋯] A / Å			
O1–H1 [⋯] N2	2.556(2)	O4–H4A [⋯] O3	2.729(1)
N1–H1NA [⋯] N3	3.013(3)	O5–H5B [⋯] O6	2.794(2)
O2–H2 [⋯] O3	2.570(2)	O2–H2 [⋯] O3	2.530(1)
		O6–H6A [⋯] O7	2.849(2)
		O7–H7A [⋯] O1	2.801(2)
D–H [⋯] A / °			
O1–H1 [⋯] N2	168(2)	O4–H4A [⋯] O3	159(1)
N1–H1NA [⋯] N3	172.4(18)	O5–H5B [⋯] O6	167(2)
O2–H2 [⋯] O3	147.00	O2–H2 [⋯] O3	147.00

A Figura 5.40 exibe a unidade de repetição referente ao composto **13**, constituída exclusivamente pelos blocos construtores HAS e bpa, ambos em sua forma neutra, interagindo através de ligações de hidrogênio e formando um arranjo cristalino denominado no meio científico como co-cristal (TABATABAEE *et al.*, 2011). A ausência de moléculas de água de cristalização pode ser considerada uma característica interessante na estrutura, sendo observado também através de sua curva termogravimétrica e seus espectros vibracionais. Esse fato consegue ser explicado através da síntese do produto obtido, onde a pouca quantidade de solvente aquoso, propiciou a sua saída mais rapidamente em relação ao solvente etanólico, através de suas interações supramoleculares, do tipo ligações de hidrogênio formadas. Um fator preponderante para a formação desse produto denominado co-cristal, pode ser atribuído a uma maior quantidade de solvente etanólico utilizado no meio reacional, impossibilitando de fato a liberação do próton pelo bloco construtor HAS (procedimento comum em meio aquoso) e consequentemente a protonação do ligante bpa.

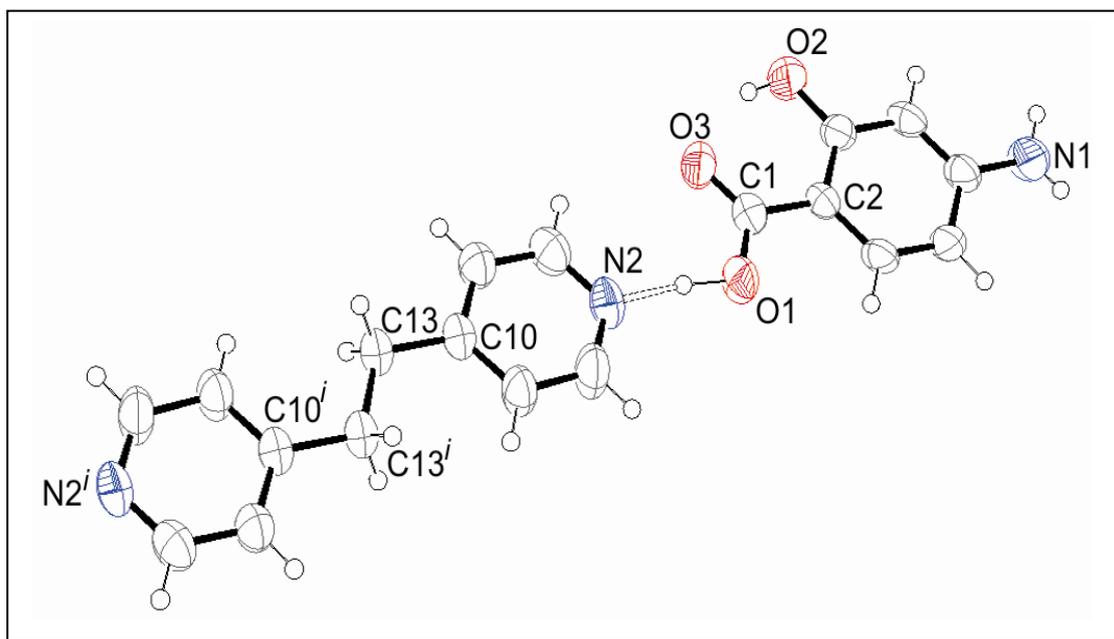


Figura 5.40. Representação ORTEP para o composto **13**. Os elipsoides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%, exceto para os átomos de hidrogênio, que está representado por círculos arbitrários. Código de simetria:
i) $2 - x, 2 - y, 2 - z$.

A Figura 5.41 representa o arranjo supramolecular dessa estrutura em um nível bidimensional, ao longo das direções (011) e (101).

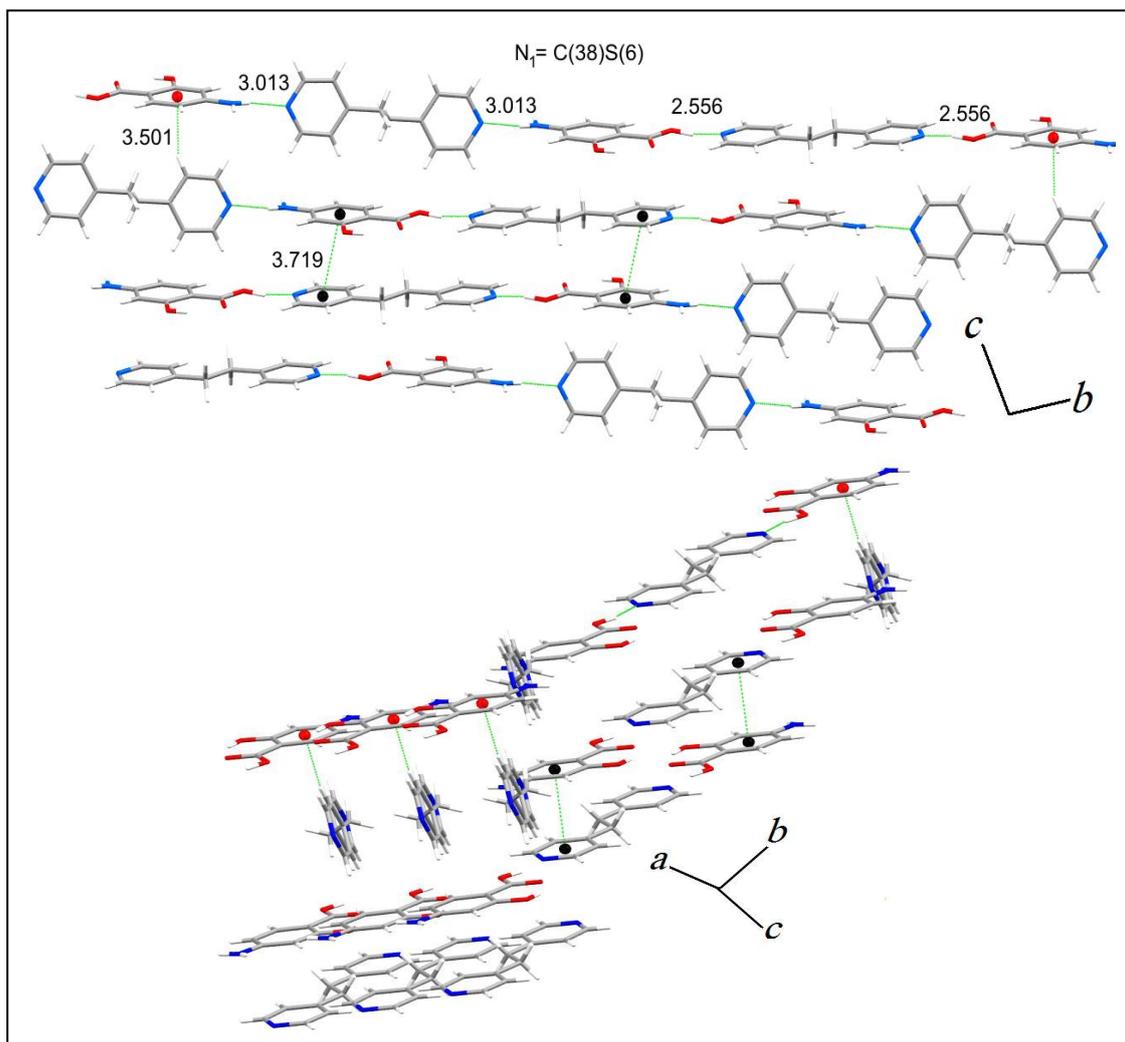


Figura 5.41. Arranjo supramolecular formado no plano bc e na diagonal ac para o composto **13**.

De uma maneira geral podemos observar que os blocos construtores formados pelo ligante bpa, apresentam duas orientações distintas ao longo do plano bc . A formação de cadeias supramoleculares pode ser observada, através de ligações de hidrogênio, entre grupos amino e carboxílico do bloco HAS, com átomos de nitrogênio do grupo piridil, presentes no ligante bpa. Essa cadeia supramolecular observada consegue ser descrita através da topologia denominada $N_1 = C(38)S(6)$. Outro conjunto de interações supramoleculares, consideradas importantes para a estabilidade da rede cristalina formada, pode ser observado na direção do eixo cristalográfico c entre os anéis aromáticos do ligante bpa e do HAS. Onde o empacotamento π evidenciado

apresenta distância centróide-centróide de 3,719(4) Å. Adicionalmente, outras interações, como C–H $\cdots\pi$ entre os átomos de hidrogênio do ligante bpa e anéis aromáticos do HAS são também verificadas, apresentando distância de interação de 3,501(2) Å entre o centróide e o átomo de carbono denominado doador (D) (KHLOBYSTOV *et al.*, 2001).

A Figura 5.42 representa a unidade de repetição do composto **14**, revelada por difração de raios X por monocristal. A estrutura sintetizada cristaliza-se em um sistema monoclinico, apresentando o grupo espacial $P2_1/c$. O arranjo molecular unidimensional exibe um fragmento catiônico monomérico denominado $[M(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{2+}$, constituído por um íon metálico coordenado em uma geometria octaédrica levemente distorcida a quatro moléculas de ligante *aqua*, em posições equatoriais e dois átomos de nitrogênio provenientes de ligantes bpa distintos, nas posições axiais, adotando uma conformação *Trans* (ou *T*) com distância de separação N–N de 9,441(2) Å (ASLANI *et al.*, 2008). As distâncias de ligações Co–O4, Co–O5 e Co–N são 2,061(1), 2,121(1) e 2,158(3) Å, respectivamente. Para neutralização da carga, podemos observar a presença de dois blocos construtores AS^- , para cada fragmento monomérico formado. Além disso, cada unidade de repetição apresenta quatro outras moléculas de água de cristalização, que foram omitidas da figura, para melhor visualização, mas estando envolvidas de maneira importante em ligações de hidrogênio, no sistema formado.

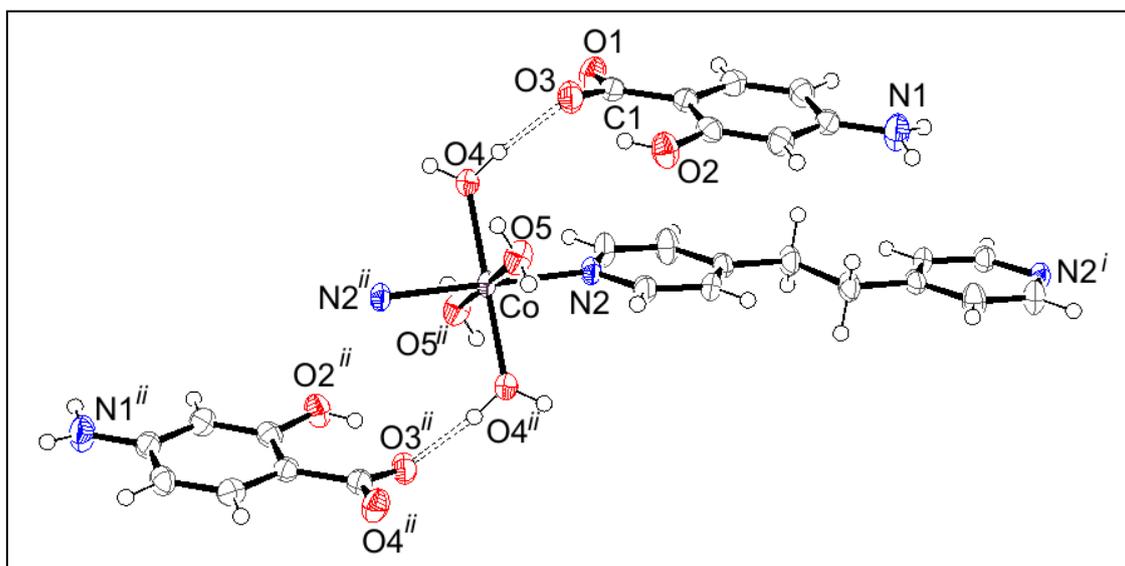


Figura 5.42. Representação ORTEP para o composto **14**. Os elipsoides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%, exceto para o átomo de hidrogênio, que está representado por círculos arbitrários. Código de simetria: i) $2 - x, 1 - y, -z$; ii) $1 - x, 1 - y, -z$;

O arranjo 3D verificado através da associação de ligações covalentes e interações supramoleculares consegue ser observado através da Figura 5.43(a); ao longo do eixo cristalográfico a , podemos observar o prolongamento da cadeia covalente linear $[M(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{2+}$, estendendo de maneira polimérica somente nesta direção. Interações supramoleculares do tipo ligações de hidrogênio formado através dos ânions AS^- e moléculas de água de cristalização, conseguem ser observadas envolvendo a cadeia polimérica, formando uma espécie de anel supramolecular, que pode ser mostrado representativamente através da Figura 5.43(b). Este arranjo supramolecular observado consegue ser representado de uma maneira topológica (BERNSTEIN *et al.*, 1995) como $N_1 = C_4^4(16)R_8^8(26)S(6)$.

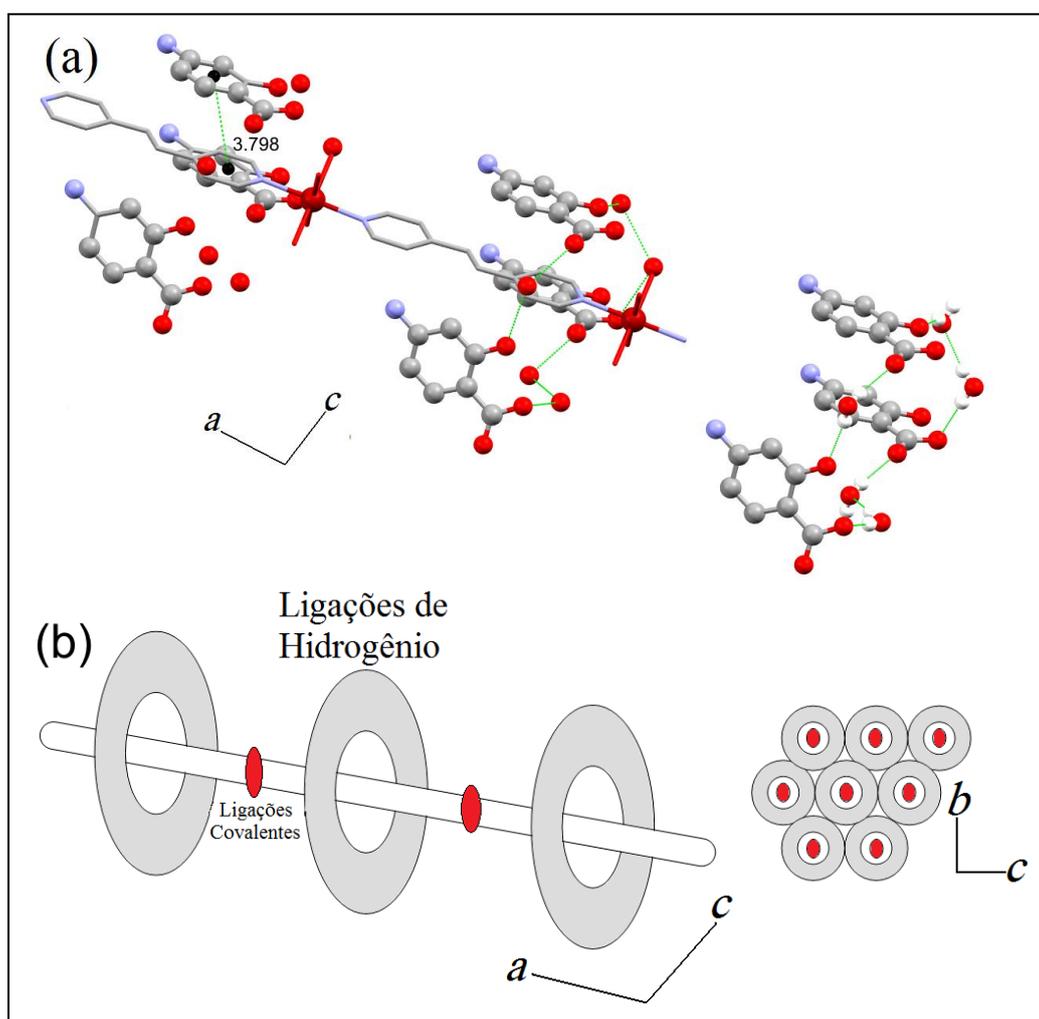


Figura 5.43. (a) Cadeia covalente 1D $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{2+}$ ao longo do eixo a e (b) formação de anéis através de ligações de hidrogênio, ao longo do plano bc envolvendo a cadeia covalente.

A análise topológica envolvendo interações do tipo empacotamento π , exibe que os anéis do ânion AS^- e do ligante bpa apresentam uma interação centróide-centróide de 3,798(2) Å. Outra importante interação supramolecular pode ser notada entre os átomos de hidrogênio do grupo amino presentes no AS^- e o centróide de outro bloco AS^- , formando interações do tipo $N-H\cdots\pi$, com distância de 3,569(2) Å entre o átomo de nitrogênio e o centróide.

Um fato interessante consiste na semelhança estrutural encontrada no composto **14**, com os complexos **10**, **11** e **12** denominados pseudo favo de mel, que já foram previamente discutidos nessa tese. O composto supramolecular **14**, sintetizado e discutido nesta investigação apresenta o mesmo grupo espacial e sistema cristalino das estruturas anteriormente mencionadas. O resultado obtido nessa etapa do trabalho sugere que a mudança do ligante nitrogenado bpe pelo bpa não influenciou no tipo de sistema cristalino formado, uma vez que a diferença entre esses ligantes consiste unicamente na cadeia alifática, presente entre os anéis piridil da molécula.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS $[\text{Mn}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**15**), $[\text{Co}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**16**) e $[\text{Zn}(\text{bpp})(\text{AS})_2]$ (**17**)

5.6.1 Análise Elementar

A Tabela 5.23 exibe o resultado de análise elementar dos compostos **15**, **16** e **17** sintetizados neste trabalho.

Tabela 5.23. Resultados de análise elementar para os compostos **15**, **16** e **17** sintetizados.

	$\text{C}_{80}\text{H}_{90}\text{Mn}_2\text{N}_{12}\text{O}_{17}$ (15)		$\text{C}_{80}\text{H}_{90}\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_{17}$ (16)		$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{ZnN}_4\text{O}_6$ (17)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
%C	59,01	60,00	59,02	59,70	57,03	57,10
%H	5,77	5,66	6,02	5,64	4,61	4,61
%N	10,51	10,50	10,75	10,44	9,93	9,87

Podemos observar que as porcentagens dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, referente à fórmula molecular mínima dos compostos **15**, **16** e **17**, apresentaram desvios considerados não significativos entre os valores experimentais e calculados aceitáveis, dentro de uma faixa de erro de 5%. Verificamos ainda pelos resultados que os compostos **15** e **16**, além de se apresentarem hidratados, possuem a mesma quantidade de componentes por fórmula molecular mínima, o que pode sugerir um mesmo arranjo estrutural para ambas as estruturas, embasado ainda na similaridade de suas sínteses. Para o composto **17**, verificamos uma composição química diferente, sem a presença de moléculas de água de cristalização e/ou hidratação, o que fortemente inspira um novo arranjo cristalino, em comparação com os demais complexos obtidos nesta etapa do trabalho.

5.6.2 Análise Térmica

Devido à similaridade dos resultados observados pela análise elementar, a Figura 5.44 apresenta a curva térmica dos complexos **15** e **16** sintetizados nesta etapa do trabalho. Para estes compostos a curva TGA apresenta uma primeira perda de massa em torno de 100 °C, associado a um pronunciado evento endotérmico observado através da curva DTA e atribuído à saída de cinco mols de água (calc./exp.: 5,6%/5,5%) e (6,6%/5,6%), em comparação com a fórmula molecular mínima calculada. Em seguida uma segunda perda de massa pode ser observada, em torno de 156 – 160 °C, a qual foi

inferida como sendo referente à remoção de quatro mols de CO_2 (calc./exp.:11,0%/11,2%) e (10,9%/11,1%). Outras perdas de massas também são observadas com o aumento da temperatura e foram relacionadas à decomposição do material orgânico presente na amostra. O resíduo final foi atribuído como sendo referente à formação de dois mols do metal (calc./exp.:6,9%/6,8%) e (calc./exp.: 7,3%/7,5%) para os compostos **15** e **16**, respectivamente.

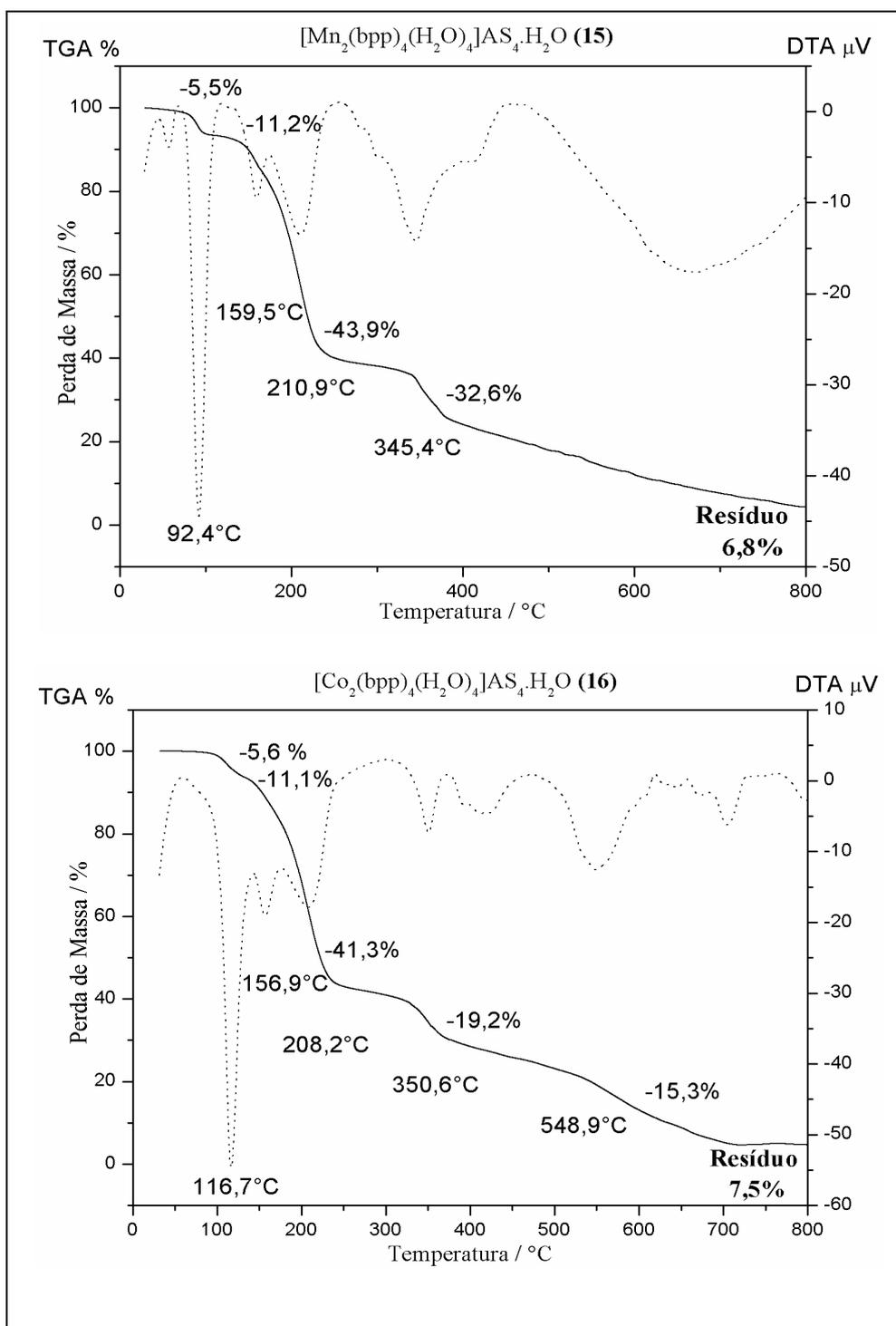


Figura 5.44. Curvas TGA e DTA dos compostos **15** e **16** sintetizados.

Para o composto **17**, a Figura 5.45 exibe uma curva térmica TGA e DTA do produto obtido. Podemos observar que a curva TGA do complexo apresenta uma primeira perda de massa somente em 211 °C, sugerindo a ausência de moléculas de água na formação da estrutura, que foram observadas nos compostos **15** e **16** descritos anteriormente em uma temperatura inferior. Esta primeira perda de massa foi atribuída à saída de dois mols dos fragmentos CO₂ e NH₂ (calc./exp.:21.2%/21.9%) pertencentes ao bloco construtor AS⁻. Outras três perdas consecutivas, também são observadas com o aumento da temperatura e foram relacionadas à decomposição do material orgânico presente na amostra. O resíduo observado de 11,7% (calc.:11,6%) foi atribuído como sendo referente a formação de um mol do metal.

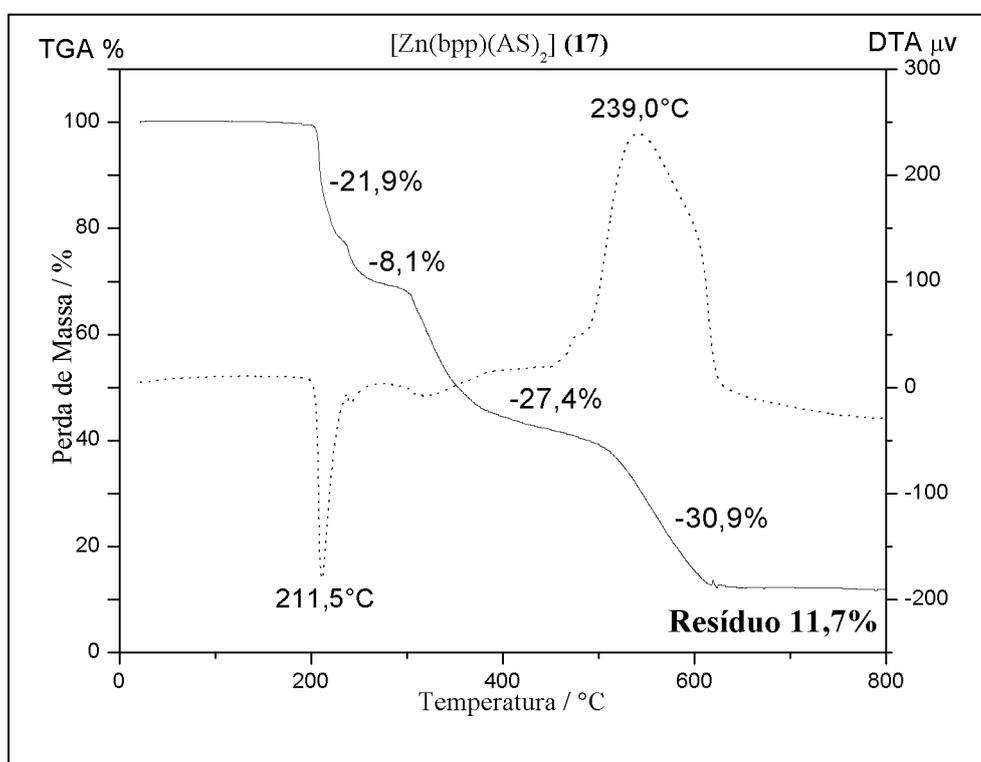


Figura 5.45. Curvas TGA e DTA do composto **17** sintetizado.

5.6.3 Espectroscopia Vibracional

Os espectros vibracionais dos complexos **15**, **16** e **17**, obtidos nesta etapa do trabalho estão dispostos nas Figuras 5.46, 5.47 (infravermelho) e 5.48 (Raman), respectivamente. Os principais modos vibracionais, associados as suas principais bandas estão resumidos na Tabela 5.24, bem como a sua tentativa de atribuição, baseado em comparação com sistemas químicos similares (ERDOGDU *et al.*, 2008; PANICKER *et al.*, 2002).

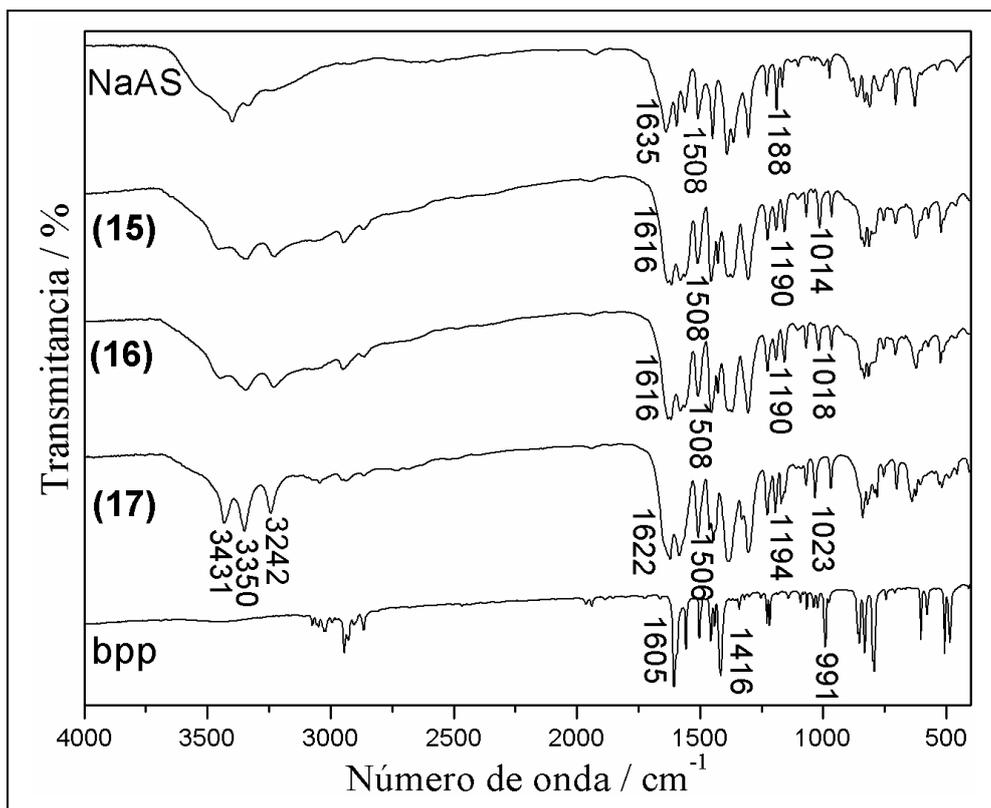


Figura 5.46. Espectros infravermelho dos compostos $[\text{Mn}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15), $[\text{Co}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (16), $[\text{Zn}(\text{bpp})(\text{AS})_2]$ (17) e dos blocos construtores NaAS e Bpp.

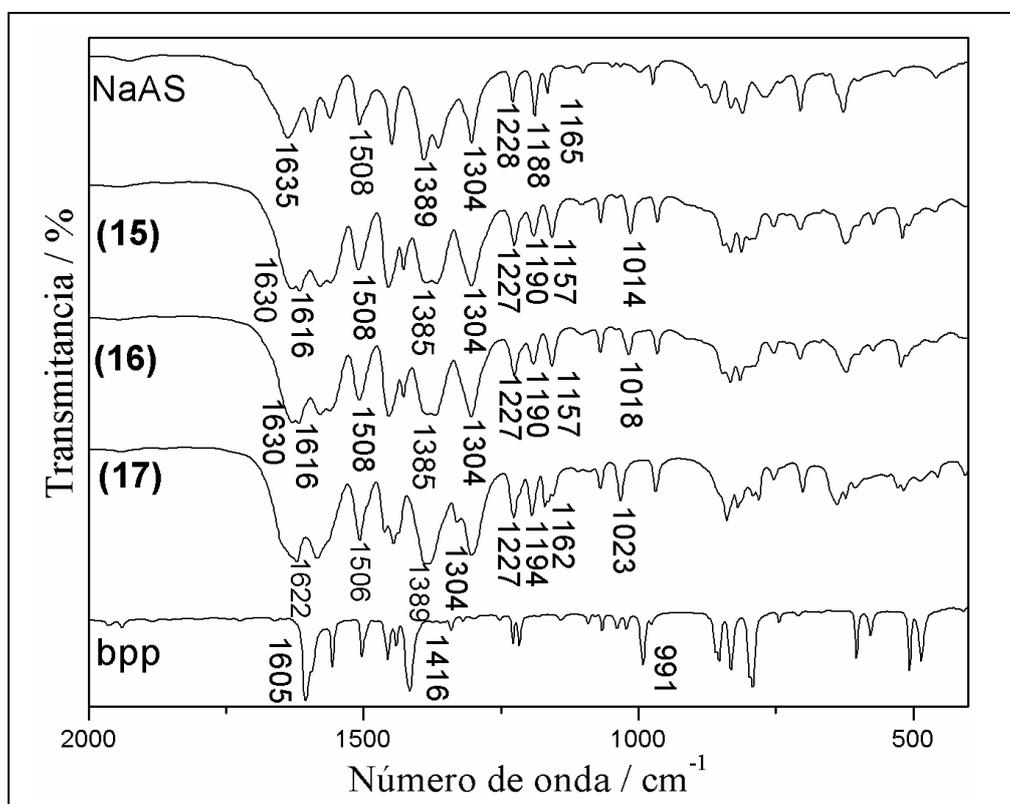


Figura 5.47. Espectros infravermelho na região $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ dos compostos 15, 16, 17 e dos blocos construtores NaAS e Bpp.

Inicialmente a análise dos espectros envolvendo os compostos **15**, **16** e **17** exibiu a presença de um conjunto de três bandas consecutivas, localizadas na região de maior número de onda, por volta de 3452, 3346 e 3228 cm^{-1} e atribuídas aos modos de estiramentos νNH_2 , νOH e νNH_2 do bloco construtor AS^- utilizado nesta síntese. Observamos ainda que a intensidade destas três bandas manifestou-se de uma forma melhor definida no composto **17**, sugerindo novamente a ausência de moléculas de água na composição dessa estrutura. O que não pode ser observado nos espectros dos compostos **15** e **16**, através do aparecimento de uma banda larga nessa região, que similarmente a outros sistemas químicos, apresenta a capacidade de encobrir completamente, suprimindo dessa forma a constatação de qualquer outra banda. Outro sinal do bloco construtor AS^- , que ocorre de maneira similar para os três complexos, aparece por volta de 1630 e 1385 cm^{-1} relacionado ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato $\nu\text{O}-\text{C}=\text{O}$, respectivamente. A presença e o perfil ainda de três bandas consecutivas em torno de 1227, 1190 e 1157 cm^{-1} para os compostos **15**, **16** e 1227, 1194 e 1162 cm^{-1} para o composto **17** foram atribuídos aos modos $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{h}}$, $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{h}}$ e $(\delta\text{CH} + \delta\text{C}-\text{C})$, confirmando inequivocamente a presença desse bloco construtor na formação das estruturas sintetizadas. O ligante nitrogenado bpp pode ser identificado através da presença de duas bandas consideradas marcadores espectroscópicos, referentes ao anel piridil, localizadas em 1616 e 1014 cm^{-1} para o composto **15**, 1616 e 1018 cm^{-1} para o composto **16** e 1622 e 1023 cm^{-1} para o composto **17** e atribuído aos modos de estiramento $\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$ e νanel , respectivamente. Podemos observar pelos resultados que todas as bandas analisadas estão deslocadas para um maior número de onda, sugerindo a coordenação entre o sítio metálico utilizado em cada síntese, com o ligante nitrogenado bpp.

Os espectros Raman dos compostos **15** e **16** sintetizados apresentaram o contorno de suas curvas de uma maneira muito similar, sugerindo que ambas as estruturas pudessem apresentar o mesmo arranjo cristalino. Em comum para os três compostos, podemos observar a presença de uma banda marcadora em 1018, 1018 e 1022 cm^{-1} para os compostos **15**, **16** e **17**, e atribuída ao νanel piridil do ligante bpp. Outro importante sinal desse bloco construtor pode ser observado em torno de 1615 e 1617 cm^{-1} , para os complexos **15** e **16** e referente ao modo de estiramento $\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$ da estrutura. Para o composto **17** essa mesma banda não foi observada, provavelmente devido alguns fatores como uma mudança de simetria, diminuição da intensidade ou o

próprio deslocamento de alguma outra banda provocando assim uma sobreposição de sinais. A presença do bloco construtor AS^- , consegue ser verificada através de uma banda de elevada intensidade em 1625 cm^{-1} para o composto **17** e na forma de um ombro em 1625 e 1629 cm^{-1} para os compostos **15** e **16**, atribuídos ao estiramento assimétrico $\nu O-C=O$ do grupo carboxilato, respectivamente. As mesmas bandas referentes ao estiramento simétrico do grupo carboxilato aparecem em torno de 1369 cm^{-1} para os compostos **15** e **16**, no entanto para o complexo **17** esta mesma banda pode ser observada em 1384 cm^{-1} . Esse resultado sugere que estes dois conjuntos de estruturas, possam apresentar o grupo carboxilato do bloco construtor AS^- envolvidos em ambientes químicos, como ligação química e/ou interações supramoleculares distintos.

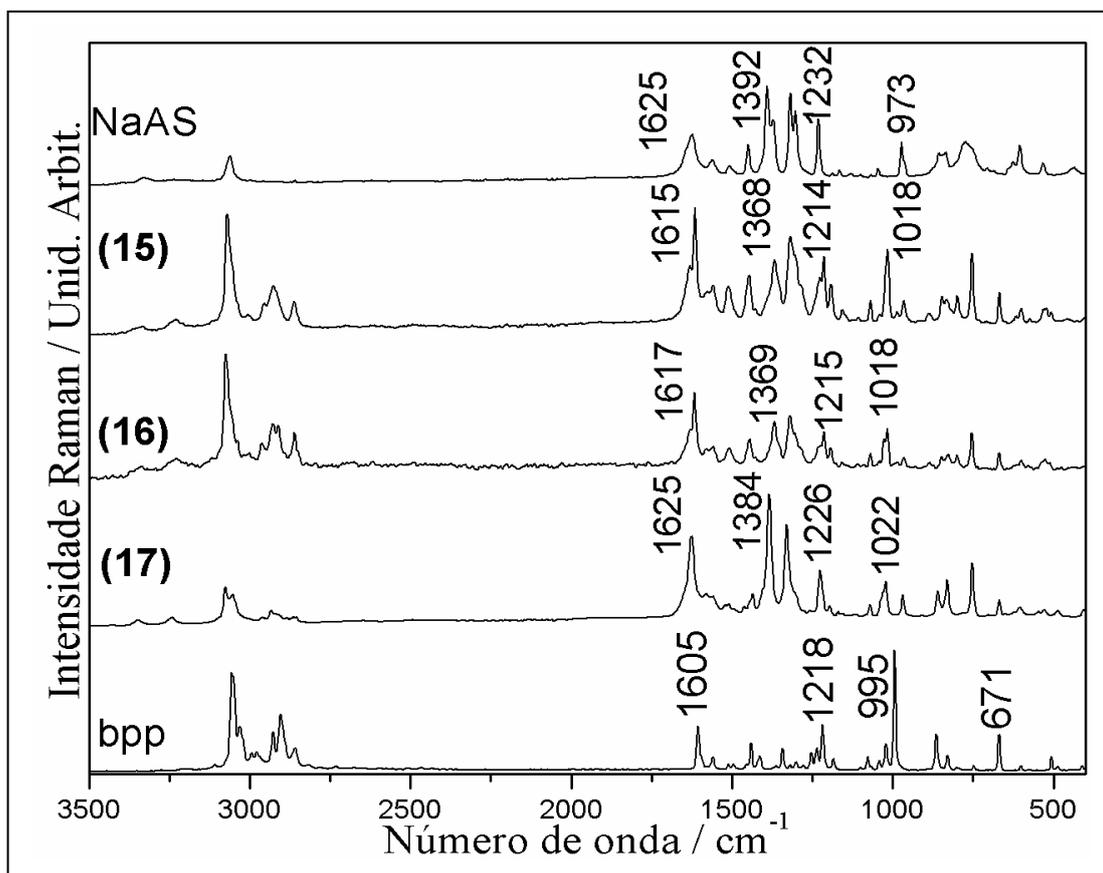


Figura 5.48. Espectros Raman dos compostos $[Mn_2(bpp)_4(H_2O)_4]AS_4 \cdot H_2O$ (**15**), $[Co_2(bpp)_4(H_2O)_4]AS_4 \cdot H_2O$ (**16**), $[Zn(bpp)(AS)_2]$ (**17**) e dos blocos construtores NaAS e bpp.

Tabela 5.24. Atribuição vibracional (por tentativa) infravermelho e Raman para os complexos **15**, **16**, **17** e ligantes utilizados no trabalho.

NaAS		bpp		[Mn ₂ (bpp) ₄ (H ₂ O) ₄]AS ₄ ·H ₂ O (15)		[Co ₂ (bpp) ₄ (H ₂ O) ₄]AS ₄ ·H ₂ O (16)		[Zn(bpp)(AS ₂)] (17)		Atribuição Tentativa
<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	
629 m				623 m		621 m		623 m		δ _{CC}
			671 m		669 m		669 w		669 w	δ _{anel} + ν _{anel}
706 m				706 w		706 w		700 w		δ _{CC}
	777 m				753 s		753 m		753 s	δ _{NH2}
810 m				812 m		816 m		820 m		δ _{CC}
831 m	834 m			833 m	832 m	833 m	829 w	839 m	831 m	δ _{CH}
		852 m			848 m		850 w		853 m	
862 m	858 m									δ _{CH}
973 m	973 m			966 m	965 w	966 m	966 w	968 m	970 m	δ _{NH2}
		991 m	995 vs	1014 m	1018 s	1018 m	1018 m	1023 m	1022 m	Respiração do anel
1168 w				1168 m		1168 m		1168 m		δ _{CH} + δ _{i,pC-C}
1188 m				1190 m	1193 m	1190 m	1195 m	1194 m		ν _{(C-O)h}
		1217 w	1218 m		1214 s		1214 s		1226 s	ν _{anel} + δ _{CH}
1228 m	1232 s			1226 m	1225 sh	1226 m	1231 sh	1227 m		ν _{(C-O)h}
1304 s	1318 s			1304 s	1316 s	1304 s	1320 s	1304 s	1330 s	ν _{CC}
			1344 w							δ _{CCH}
1388 s	1392 s			1385 s	1368 s	1385 s	1369 s	1387 s	1384 vs	ν ⁻ _{O-C=O} sim
1448 s	1450 m			1456 s	1448 m	1454 s	1446 m	1447 m	1436 w	ν _{CC}
1508 m				1508 s	1511 m	1508 s	1509 m	1506 s	1507 w	ν _{CC}
		1605 vs	1605 m	1616 s	1615 vs	1616 s	1617 vs	1622 vs		ν _{CC/CN}
1635 s	1625 m				1625 sh		1629 sh		1625 vs	ν ⁻ _{O-C=O} assim.
		2946 w	2925 s	2947 w	2927 s	2951 w	2929 s		2932 w	ν _{CH(alif.)}
	3062 m	3074 m	3056 s		3069 vs		3075 vs		3075 s	ν _{CH(arom)}
3236 m				3228 w		3230 w		3232 m		ν _{NH2}
3334 m				3346 w		3344 w		3350 m		ν _{OH}
3402 m				3452 w		3448 w		3451 m		ν _{NH2}

5.6.4 Difração de Raios X

Para o complexo **15**, devido à falta de uma amostra monocristalina adequada para difração de raios X, foi necessário para fins de comparação à realização de uma medida de difração de policristais, envolvendo todas as estruturas sintetizadas. Dessa forma, a Figura 5.49 apresenta os difratogramas referentes aos complexos **15**, **16** e **17**, sintetizados nesta etapa do trabalho.

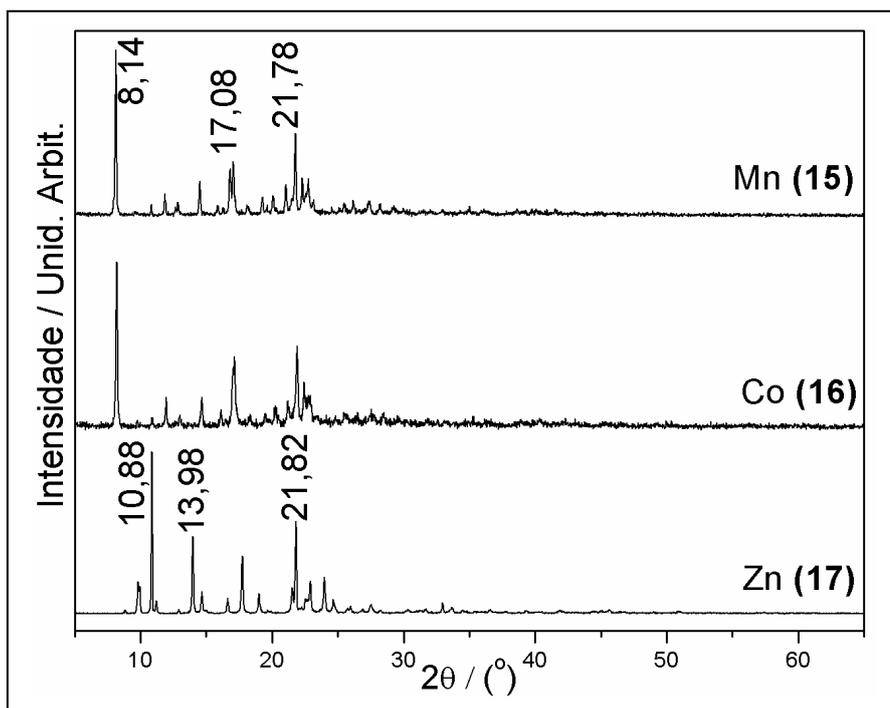


Figura 5.49. Difratograma dos complexos **15**, **16** e **17** sintetizados.

Podemos observar pelos difratogramas dos complexos sintetizados, que o composto **15** apresenta um perfil de curva similar ao composto **16**, com picos de alta intensidade localizados em regiões coincidentes como 8,14, 17,08 e 21,78° em 2θ . Esse resultado sugere que as estruturas **15** e **16** são isoestruturais, apresentando o mesmo arranjo cristalino no estado sólido. Para o composto **17** podemos verificar que o perfil de seu difratograma apresenta-se diferente dos demais compostos, com picos de elevada intensidade em regiões distintas, como 10,88, 13,98 e 21,82° em 2θ . Esse resultado comprova que se trata de outro arranjo cristalino formado, como já havia sido sugerido através das técnicas espectroscópicas (infravermelho e Raman) anteriormente mencionadas.

O arranjo cristalino dos compostos **16** e **17** sintetizados nesta etapa do trabalho, também foi revelado por difração de raios X de monocristal. Dessa forma todas as informações obtidas e que serão discutidas sobre o arranjo estrutural do composto **16**, valem também para o composto **15** (exceção das tabelas contendo distância e ângulo de ligação) uma vez que são estruturas consideradas isoestruturais. As Tabelas 5.25 e 5.26 exibem os dados cristalinos e os principais parâmetros geométricos (distância, ângulo e ligação de hidrogênio) desses compostos.

Tabela 5.25. Dados Cristalográficos dos complexos **16** e **17**.

Composto	[Co ₂ (bpp) ₄ (H ₂ O) ₄]AS ₄ ·H ₂ O (16)	[Zn(bpp)(AS) ₂] (17)
Fórmula	C ₈₀ H ₈₈ Co ₂ N ₁₂ O ₁₇	C ₂₇ H ₂₆ ZnN ₄ O ₆
Peso Molecular / g mol ⁻¹	1607,48	567,89
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Grupo Espacial	<i>Pccn</i>	<i>Aba2</i>
<i>a</i> / Å	13,3529(3)	16,2969(8)
<i>b</i> / Å	18,1097(4)	18,0405(10)
<i>c</i> / Å	16,2065(4)	17,8121(11)
α / °	90,00	90,00
β / °	90,00	90,00
γ / °	90,00	90,00
<i>V</i> / Å ³	3919,0(2)	6236,8(5)
<i>Z</i>	2	8
Tamanho do Cristal / mm	0,33 x 0,23 x 0,14	0,36 x 0,14 x 0,12
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1,362	1,441
μ (Mo K α) / cm ⁻¹	0,499	0,987
Fator de Transmissão (min/max)	0,873/0,934	0,850/0,883
Reflexões Medidas/Únicas	15411/4012	8986/3504
Reflexões Observ. [<i>F</i> _o ² >2 σ (<i>F</i> _o ²)]	2732	2842
Nº. Parâmetros Refinados	288	370
<i>R</i> [<i>F</i> _o >2 σ (<i>F</i> _o)]	0,0518	0,0556
<i>wR</i> [<i>F</i> _o >2 σ (<i>F</i> _o) ²]	0,1582	0,1576
<i>S</i>	1,087	1,055
RMS / e ⁻ Å ⁻³	0,061	0,065

Tabela 5.26. Principais parâmetros geométricos dos compostos **16** e **17**.

Distância de Ligação / Å	de [Co ₂ (bpp) ₄ (H ₂ O) ₄]AS ₄ ·H ₂ O (16)	Distância de Ligação / Å	[Zn(bpp)(AS) ₂] (17)
Co1–N1	2,142(2)	Zn1–N1	2,044(6)
Co1–N2	2,176(2)	Zn1–N2	2,034(6)
Co1–O4	2,138(3)	Zn1–O1	1,959(6)
Co1–O5	2,096(3)	Zn1–O4	1,956(5)
N2 – C12	1,346(3)	N2–C13	1,359(9)
C8 – C9	1,517(4)	C8–C11	1,524(10)
C9–C13	1,377(4)	C11–C12	1,363 (11)
C9–C10	1,379(4)	C9–C10	1,357(11)
C7–C8	1,528(5)	C7–C8	1,504(10)
C7–C6	1,530(4)	C7–C6	1,531(10)
O2–C14	1,220(9)	O2–C14	1,209(15)
Ângulo de Ligação/°		Ângulo de Ligação/°	
O5–Co1–N2	88,61(6)	O4–Zn1–O1	103,2(3)
O4–Co1–N2	91,39(6)	O4–Zn1–N2	95,4(2)
N1–Co1–N2	88,87(9)	O1–Zn1–N2	136,4(4)
N1–Co1–N2	91,21(9)	O4–Zn1–N1	116,0(3)
C8–C7–C6	112,0(3)	C6–C7–C8	112,2(5)
D [⋯] A / Å		D [⋯] A / Å	
O3–H3 [⋯] O1	2,492(9)	O3–H3 [⋯] O1	2,623(11)
O4–H4A [⋯] O2	3,041(6)	O6–H6 [⋯] O5	2,582(8)
O5–H5A [⋯] O2	2,658(6)		
O6–H60A [⋯] O3	2,830(6)		
N3–H3NB [⋯] O2	3,059(8)		
D–H...A/°		D–H...A/°	
O6–H60A [⋯] O3	167(4)	O6–H6 [⋯] O5	153(6)
O3–H3 [⋯] O1	150	O3–H3 [⋯] O1	141,00

A Figura 5.50 exibe uma representação da unidade catiônica denominada [Co₂(bpp)₄(H₂O)₄]⁴⁺ do complexo **16** sintetizado. Devido à complexidade da estrutura, os quatro blocos aniônicos representados pelo AS⁻, responsáveis pela neutralização do sistema, juntamente com as moléculas de água de cristalização não estão representados, para fins de simplificação. A estrutura apresenta os dois sítios metálicos, coordenados em uma geometria octaédrica levemente distorcida, formada por dois ligantes *aqua* em

posições equatoriais, juntamente com dois grupos piridil, provenientes de ligantes bpp distintos. A esfera de coordenação aparece preenchida, através da presença de dois outros grupos piridil, em posições axiais provenientes de outros dois blocos construtores utilizados, apresentando distâncias de ligações na ordem de 2,142(2) Å Co1–N1, 2,138(3) Å Co1–O4 e 2,176(2) Å para a ligação Co1–N2. O sistema apresenta ainda os ligantes bpp coordenados em modo bis-monodentado (ou em ponte) entre dois sítios metálicos, formando uma figura geométrica que se assemelha a um retângulo, com os átomos de Co1 e C6 localizados em seus vértices.

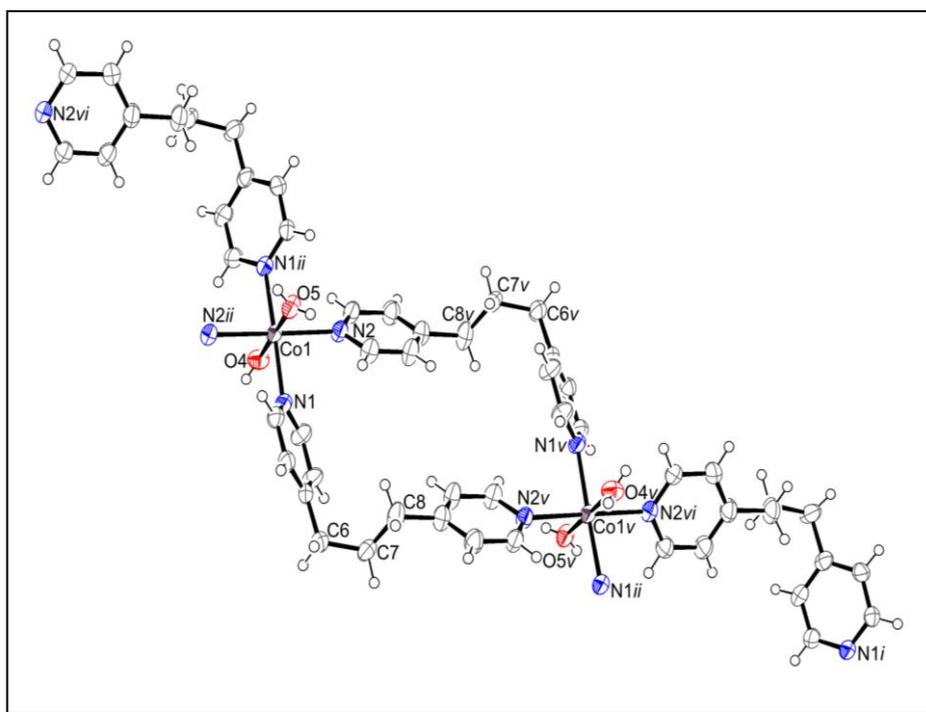


Figura 5.50. Representação ORTEP (elipsóides desenhados para um nível de probabilidade de 50%) da unidade catiônica formada pelo composto **16**. Código de Simetria: (i) $x + 1/2, -y, -z + 1/2$; (ii) $-x + 1/2, -y + 1/2, z$; (v) $-x, -y, -z$; (vi) $x + 1/2, y + 1/2, -z$.

A Figura 5.51 mostra o perfil de ordenamento cristalino observado no composto **16** perpendicular ao eixo c e composto por duas distintas camadas, constituídas por ligações covalentes e ligações de hidrogênio, respectivamente. A Figura 5.51(a) apresenta a extensão da cadeia polimérica formada ao longo da diagonal do plano ab . Observamos adicionalmente inseridos no plano ab , o sítio metálico coordenado aos quatro átomos de nitrogênio do anel piridil, onde o ligante bpp apresenta uma

conformação denominada *Trans-Gauche* (ou *TG*), com distância entre seus átomos de nitrogênio por volta de 8,350(2) Å (CARLUCCI *et al.* 2002).

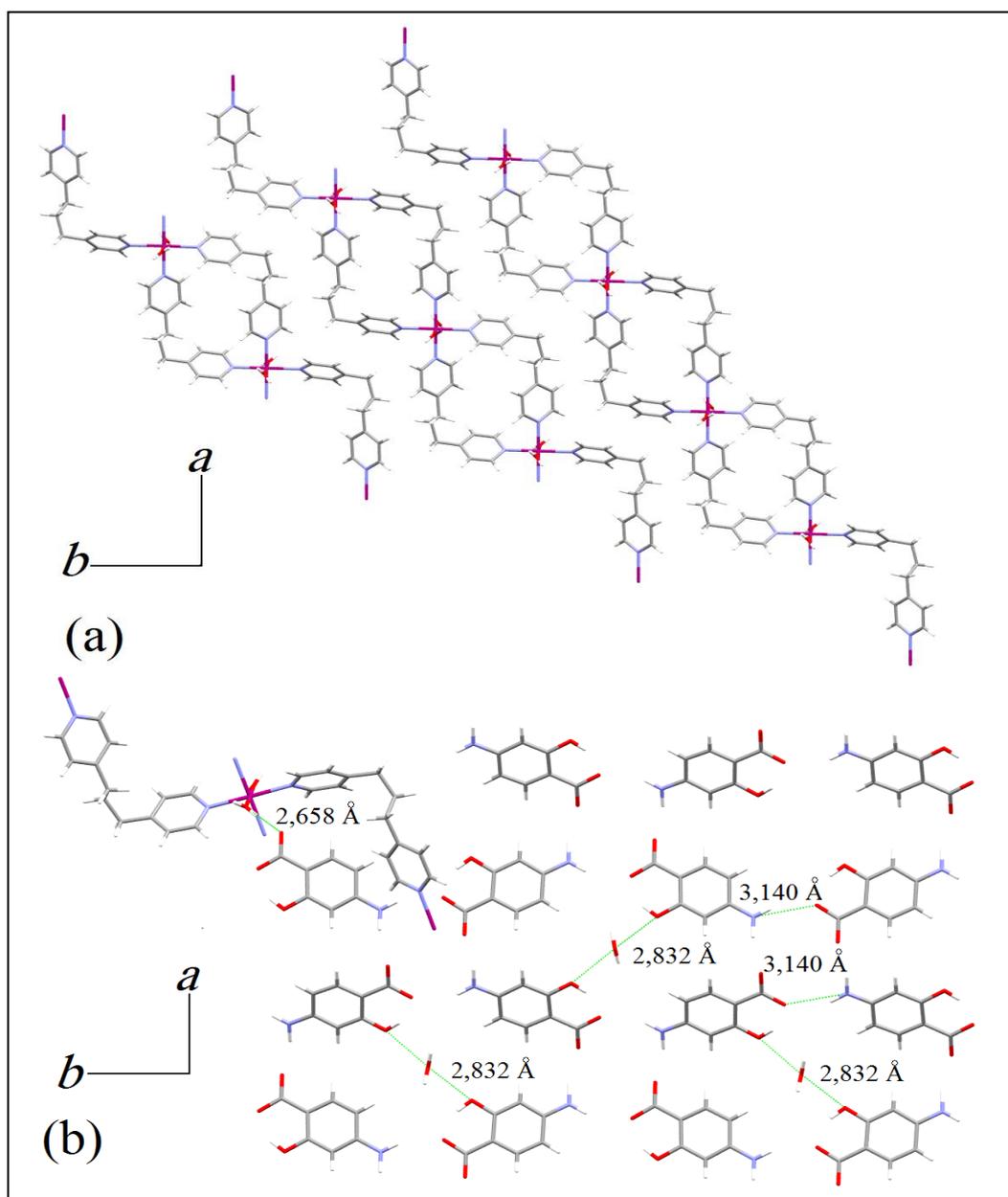


Figura 5.51. Arranjo 2D do complexo **16** perpendicular ao eixo *c*: (a) formado por ligações covalentes, (b) formado por ligações de hidrogênio.

As interações supramoleculares formadas por ligações de hidrogênios são observadas na Figura 5.51(b), apresentando distância de ligação em torno de 2,832 (1) Å entre as moléculas de água de cristalização contidas neste plano e o grupo OH dos blocos construtores AS^- . Outra ligação de hidrogênio de distância 2,658 (1) Å ocorre entre o grupo carboxilato do AS^- e moléculas de água de coordenação, ligação esta observada entre planos distintos do sistema (Figura 5.51(a) e (b)). Apesar da existência

de anéis aromáticos na estrutura provenientes do ligante bpp e do AS^- , interações do tipo empacotamento π não foram observadas no sistema estudado, uma vez que a distância centróide-centróide, entre os anéis apresentaram valores que excederam o limite estipulado pela literatura de 3,80 Å (KHLOBYSTOV *et al.*, 2001).

A Figura 5.52 exibe a unidade de repetição referente ao composto **17**, formada por blocos neutros, cujo fragmento monomérico foi estipulado como sendo constituído pelo íon zinco, coordenado em uma geometria tetraédrica, com dois ânions AS^- e dois anéis piridil de ligantes bpp diferentes, em uma geometria bis-monodentada (ou em ponte). O ligante bpp apresenta uma distância entre os átomos de nitrogênio de 9,472(2) Å, adotando assim uma conformação denominada *Trans-Trans* (ou *TT*), segundo a distância entre estes dois átomos (CARLUCCI *et al.* 2002). Chama a atenção o problema de desordem posicional, encontrado no átomo de oxigênio O2 e O2A, onde após um procedimento adequado de refinamento, chegou-se a um fator de ocupação de 0,78 representando a proporção de 78% e 22% nas posições dos átomos de oxigênio O2 e O2A, respectivamente.

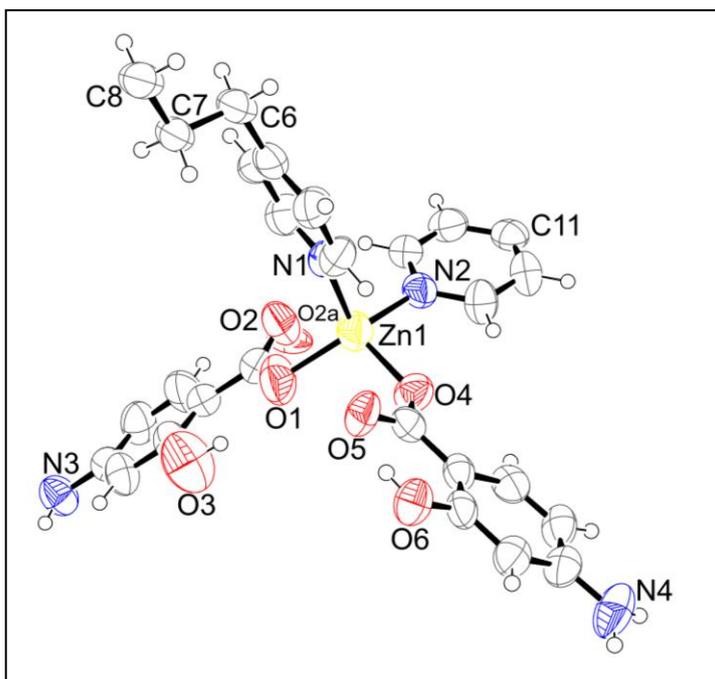


Figura 5.52. Representação ORTEP (elipsóides desenhados para um nível de probabilidade de 50%) da unidade de repetição referente à estrutura **17**.

A Figura 5.53(a) representa a extensão do polímero unidimensional formado ao longo da diagonal *bc*. Podemos observar que os blocos construtores AS^- apresentam-se coordenados de forma monodentado, e que na estrutura sintetizada não foi observada a presença de moléculas de água de cristalização e coordenação, o que já havia sido previsto pelas análises de espectroscopia vibracional. A Figura 5.53(b) exhibe a existência de um único tipo de interação supramolecular, o empacotamento π que ocorre entre dois ânions AS^- provenientes de cadeias poliméricas independentes e apresentando distância centróide-centróide de 3,784(3) Å. Podemos perceber ainda que estas cadeias poliméricas formadas, em um mesmo plano apresentam sempre a mesma orientação, diferente das cadeias formadas em planos consecutivos diferentes, onde as orientações dos planos observados são de aproximadamente 90°.

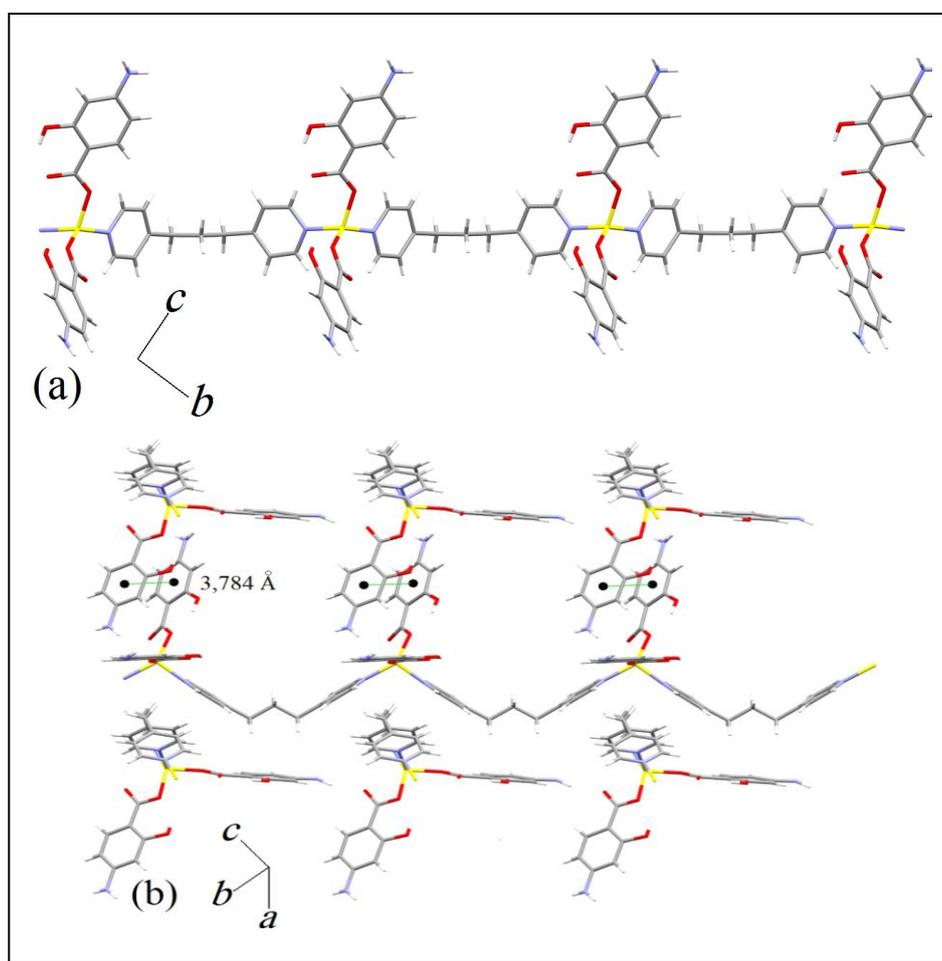


Figura 5.53. Arranjo supramolecular evidenciado no complexo 17: (a) formando uma cadeia polimérica ao longo da diagonal *bc* (b) empacotamento π formado entre cadeias poliméricas.

5.7 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**), $[\text{Co}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (**19**), $[\text{Ni}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (**20**) e $[\text{Zn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (**21**)

5.7.1 Análise Elementar

A Tabela 5.27 informa os resultados de análise elementar, referentes aos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, dos compostos obtidos nesta etapa do trabalho, adicionalmente com as suas respectivas fórmulas moleculares mínimas encontradas.

Tabela 5.27. Resultados de análise elementar para os compostos **18**, **19**, **20** e **21** sintetizados.

	$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{MnN}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$ (18)		$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{CoN}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$ (19)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
%C	51,03	50,83	50,10	50,61
%H	4,95	4,72	4,84	4,69
%N	6,02	6,24	5,92	6,21
	$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{NiN}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$ (20)		$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{ZnN}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$ (21)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
%C	50,35	50,62	51,15	50,25
%H	4,91	4,70	4,73	4,66
%N	5,98	6,21	6,04	6,17

Através das informações obtidas podemos verificar que todos os compostos, apresentaram uma boa concordância entre os valores experimentais e os calculados, possuindo seus respectivos desvios dentro de uma faixa de erro aceitável de 5%. Podemos perceber ainda que os compostos de **18**, **19**, **20** e **21** possuem a mesma fórmula molecular, com a presença de moléculas de água (coordenação e/ou cristalização) participando como componente de hidratação nas estruturas sintetizadas nesta etapa do trabalho. No entanto não podemos dizer nada, sob o tipo de arranjo cristalino e o modo de coordenação das estruturas obtidas. As informações adquiridas a partir desta análise, sugerem ainda uma estequiometria de reação 1:2:2 referente ao sítio metálico, o bloco construtor Hbpa e o bloco aniônico 4-sb²⁻ utilizados respectivamente, sendo um resultado diferente da estequiometria utilizada para a síntese, que foi de 1:1:1.

5.7.2 Espectroscopia Vibracional

Os espectros vibracionais dos compostos **18**, **19**, **20**, e **21**, juntamente com seus ligantes bpa e 4-HKsb podem ser vistos nas Figuras 5.54, 5.55 (infravermelho) e 5.56, 5.57 (Raman). As principais bandas associadas aos seus respectivos modos vibracionais estão presentes na Tabela 5.28, bem como as suas tentativas de atribuição, referentes à comparação de sistemas químicos similares (ZHANG & ZHU, 2009; ZHANG & ZHU, 2006; GARCIA *et al.*, 2011).

O espectro infravermelho do bloco construtor 4-KHsb, apresenta bandas características de sua estrutura, consideradas marcadoras e servindo como uma maneira espectroscópica de confirmar a presença desse bloco construtor, na formação dos complexos sintetizados. Podemos observar a presença de uma banda intensa em 1726 cm^{-1} , referente ao estiramento CO ($\nu\text{C=O}$). Como de praxe em trabalhos envolvendo a presença de grupos carboxilatos, essa banda sofre um deslocamento para menor número de onda, devido à formação de estruturas de ressonância (ou menor número da ordem de ligação) no grupo carboxilato. Outro importante conjunto de bandas intensas foram observadas em 1032 e 1009 cm^{-1} , atribuídas a modos de estiramento assimétrico do grupo sulfônico $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$. Para o ligante bpa podemos observar a presença de uma banda importante em 1597 cm^{-1} , referente aos modos acoplados $\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$ de sua estrutura.

Para todos os compostos obtidos em síntese, evidenciamos a presença de bandas classificadas como de média e fraca intensidade em 1637 cm^{-1} , referente ao modo $\nu\text{O-C=O}$ do grupo carboxilato presente no bloco construtor 4-sb²⁻, que perdeu o seu próton para formação do arranjo supramolecular. Outras bandas coincidentes nos compostos são também observadas em torno de 1032 e 1009 cm^{-1} e foram atribuídas ao modo $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ do grupo sulfônico, presente no mesmo bloco construtor. Para confirmação do ligante bpa, podemos verificar a presença de uma banda muito importante para a confirmação desse bloco construtor, em torno de 1616 cm^{-1} , referente ao modo $\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$. Podemos observar que esta banda aparece deslocada, em relação ao ligante livre, sugerindo dessa forma a coordenação do bloco construtor aos sítios metálicos utilizados na síntese. Outra banda característica do ligante bpa, que foi observada em todos os compostos sintetizados, ocorre em torno de 830 cm^{-1} , e foi atribuída ao modo de deformação $\delta_{\text{o,p}}(\text{CH})$, apresentando um abrupto decréscimo de sua intensidade, quando comparado ao ligante livre.

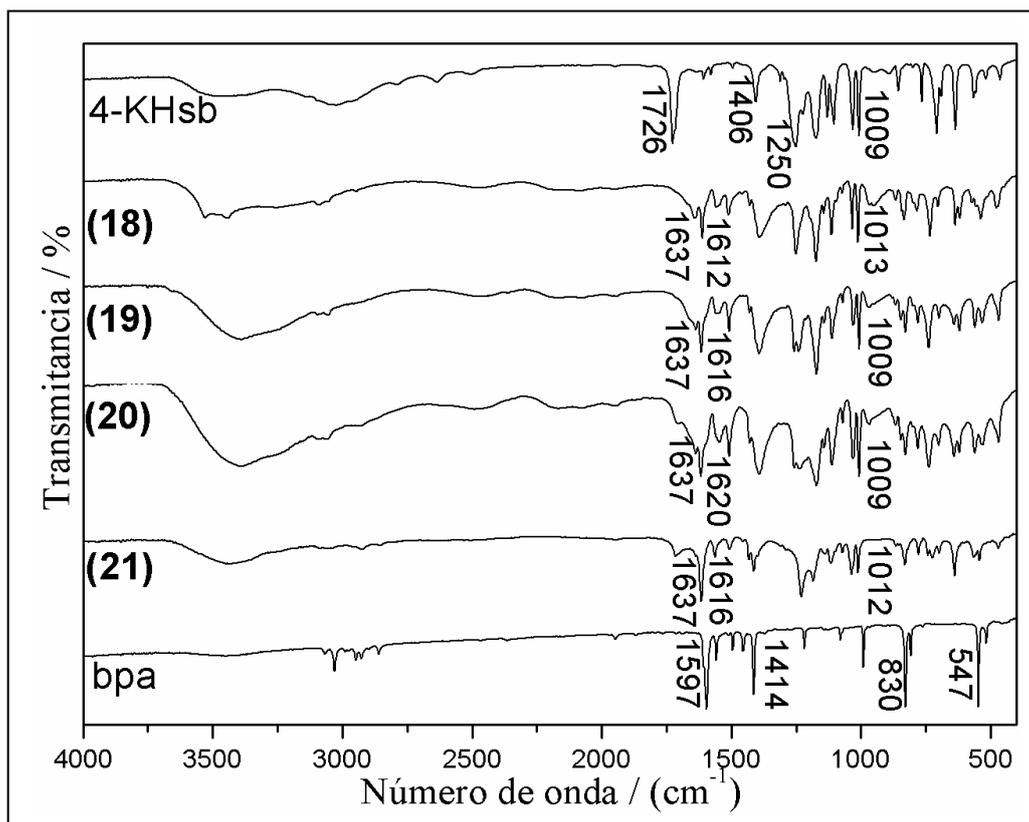


Figura 5.54. Espectros infravermelho dos compostos $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**), $[\text{Co}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (**19**), $[\text{Ni}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (**20**), $[\text{Zn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (**21**) e dos blocos construtores **bpa** e **4-KHsb**.

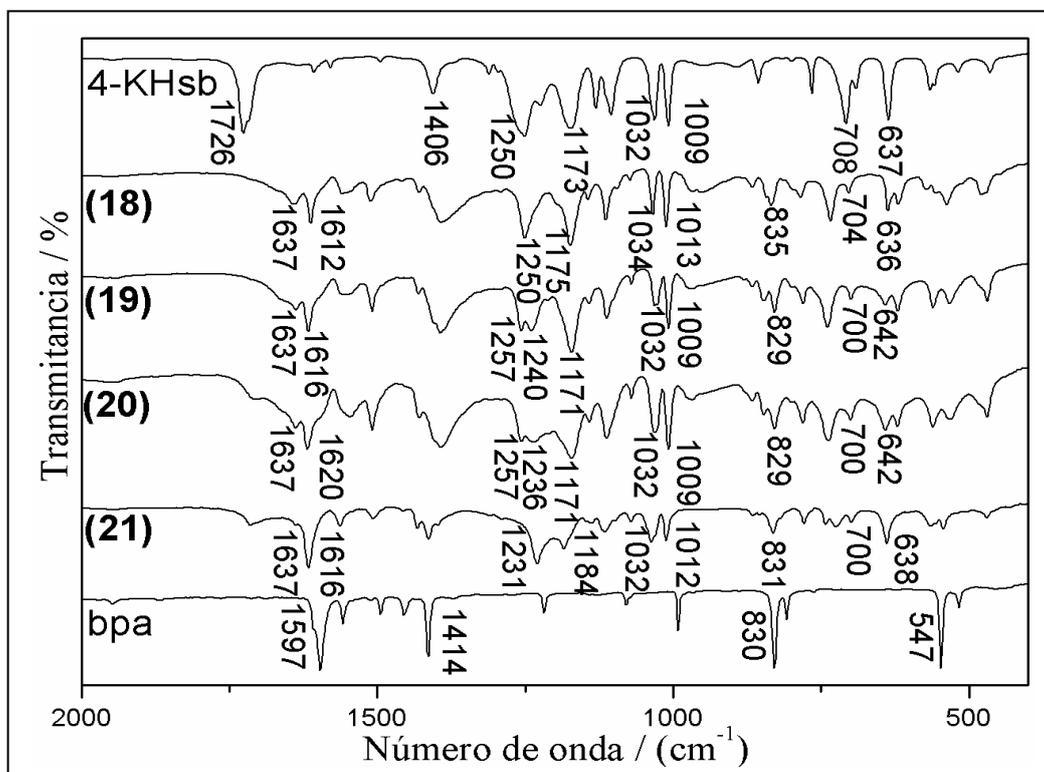


Figura 5.55. Espectros infravermelho de 2000 – 400 cm^{-1} dos compostos **18**, **19**, **20**, **21** e dos blocos construtores **bpa** e **4-KHsb**.

O espectro Raman do bloco construtor 4-KHsb utilizado na síntese ostenta a presença de bandas intensas, localizadas em regiões distintas. Podemos mencionar as bandas em 1708, 1620 e 801 cm^{-1} , que foram atribuídas respectivamente aos modos νCO , $\nu(\text{CC})$ e $\delta_{\text{o,p}}(\text{COOH})$ desse bloco construtor. Assim como discutido anteriormente para o infravermelho, as bandas referentes ao grupo carboxílico (protonado ou sem próton) da estrutura funcionam como um excelente marcador espectroscópico, que podem ser utilizadas para confirmar a presença deste bloco construtor nas estruturas sintetizadas. De maneira equivalente, as principais bandas do bloco construtor bpa, também são consideradas importantes para confirmação deste bloco construtor no arranjo dos compostos sintetizados. Os sinais mais intensos são observados em 1598, 1216 e 995 cm^{-1} , referente aos modos $\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$, $\delta_{\text{i,p}}(\text{CH})$ e νanel , respectivamente.

Para os compostos sintetizados podemos observar que os espectros Raman apresentaram um perfil muito similar, com a presença de uma banda de elevada intensidade em uma região de maior número de onda, em torno de 3100 cm^{-1} a qual foi atribuída ao modo de estiramento νCH aromático, dos blocos construtores. Outras bandas características desses blocos construtores, também podem ser observadas separadamente. Para o ligante bpa dois importantes sinais localizados em torno de 1617 e 1023 cm^{-1} foram observados para todos os compostos e atribuídos aos modos $\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$ e νanel . A presença destas duas bandas deslocadas para um maior número de onda é uma informação espectroscópica muito importante, que sugere a coordenação entre os íons metálicos utilizados, com o átomo de nitrogênio do grupo piridil, presente no bloco construtor analisado. Outra banda importante desse ligante foi observada nos compostos em torno de 1216 cm^{-1} e atribuída $\delta_{\text{i,p}}(\text{CH})$. Como podemos perceber este sinal nos respectivos espectros não sofreu nenhum deslocamento pronunciado (permanecendo dentro da resolução do aparelho), mas apresentou um decréscimo em sua intensidade. Para o bloco construtor 4-sb²⁻ percebemos que a banda localizada em 1720 cm^{-1} , sofreu um deslocamento para menor número de onda nos compostos sintetizados, sendo observada agora por volta de 1635 cm^{-1} e atribuída ao modo de estiramento assimétrico $\nu\text{O}-\text{C}=\text{O}$ do grupo carboxilato formado após a saída de seu próton. Outra informação que corrobora com este fato está no desaparecimento do intenso sinal observado no bloco construtor 4-KHsb em torno de 801 cm^{-1} , referente ao modo de deformação angular fora do plano $\delta_{\text{o,p}}(\text{COOH})$, nas estruturas sintetizadas.

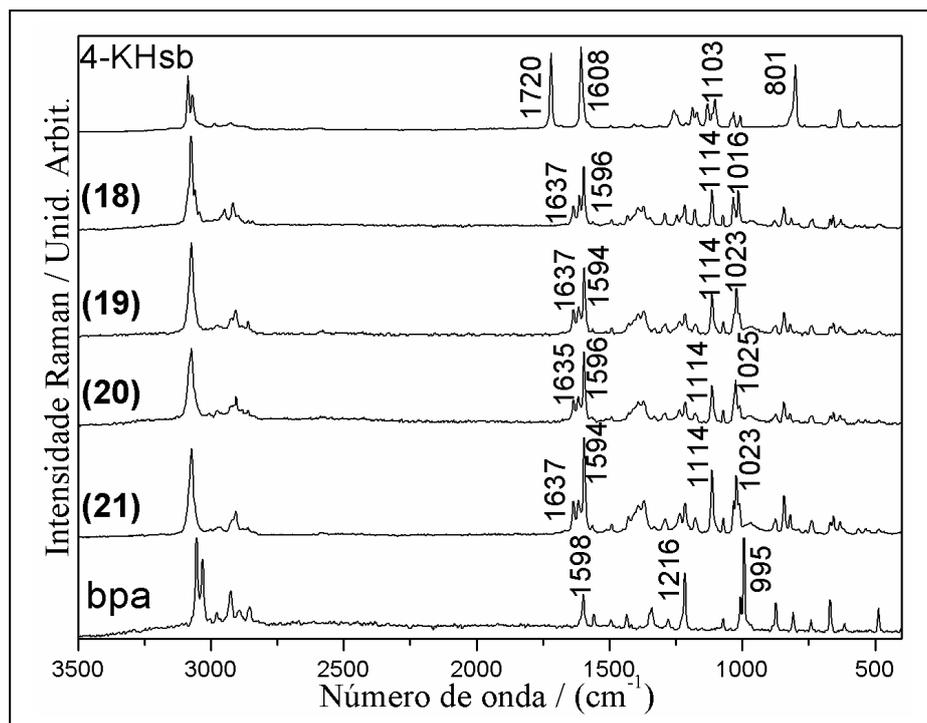


Figura 5.56. Espectros Raman dos compostos **18**, **19**, **20**, **21** e dos blocos construtores bpa e 4-KHsb.

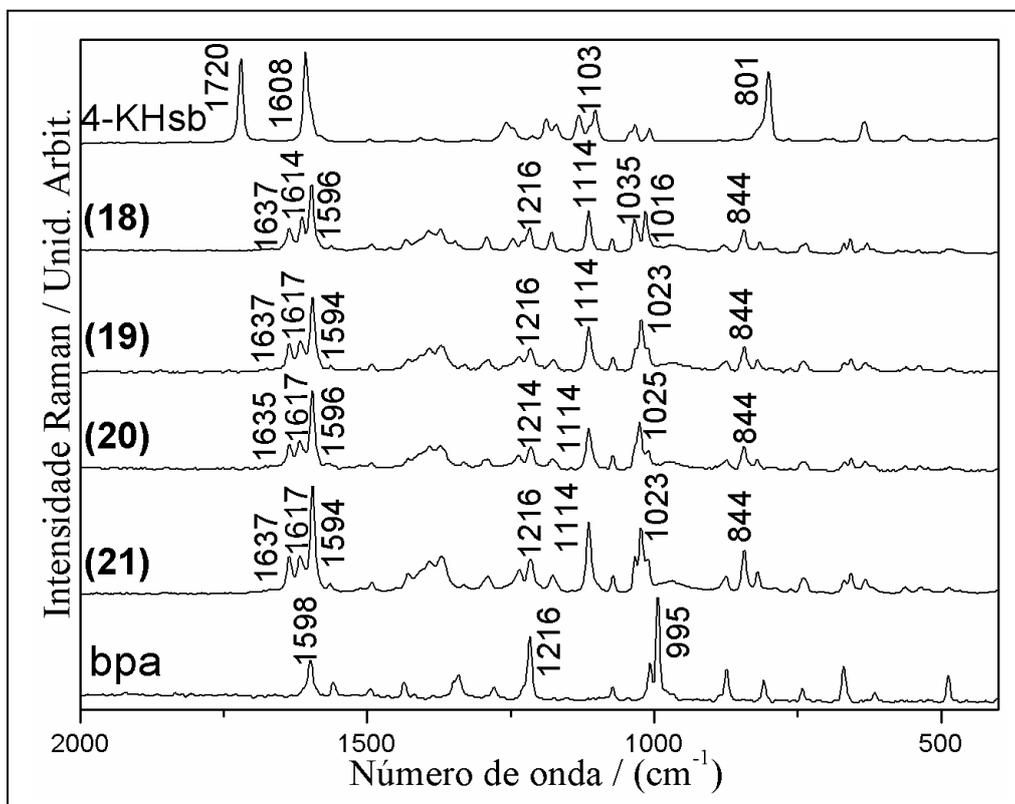


Figura 5.57. Espectros Raman região de $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ dos compostos **18**, **19**, **20**, **21** e dos blocos construtores bpa e 4-KHsb.

Tabela 5.28. Atribuição vibracional infravermelho e Raman para os compostos $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**), $[\text{Co}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (**19**), $[\text{Ni}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (**20**), $[\text{Zn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (**21**) e seus blocos construtores utilizados.

4-KHsb		bpa		Mn (18)		Co (19)		Ni (20)		Zn (21)		Atribuição Tentativa
IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	
559 w	563 w					561 w		561 m		565 w		$\delta_{\text{o,p}}(\text{OH}) + \delta_{\text{o,p}}(\text{CH})$
636 vs	634 m			638 m		642 w		642 m		638 m		$\delta_{\text{o,p}}(\text{CC})$
708 vs				734 m	736 m	739 s	741 m	739 s	744 m	743 w	742 m	$\delta_{\text{i,p}}(\text{CC})$
766 m												$\delta_{\text{o,p}}(\text{OH})$
	801 s											$\delta_{\text{o,p}}(\text{COOH})$
		830 vs		835 m		829 m		829 m		831 m		$\delta_{\text{o,p}}(\text{CH})$
856 m				862 w		865 w						$\delta_{\text{i,p}}(\text{CH})$
			873 m		878 w		875 w		879 w		875 w	$\delta_{\text{o,p}}(\text{CH})$
		991 m	995 vs		1016 s		1023 s		1025 s		1023 s	Respiração do anel
1009 vs	1006 w			1013 s		1009 s		1009 vs	1009 sh	1012 s		$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
1032 vs	1033 w			1034 s	1035 s	1030 s		1032 s		1033 s		$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
1105 s	1102 m			1115 m	1114 s	1113 m	1114 s	1113 s	1114 s		1114 s	
1173 vs	1170 m			1175 vs	1178 m	1171 vs	1176 w	1173 vs	1176 w	1184 s	1178 w	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
	1187 m		1216 s		1216 m		1216 m		1214 m		1216 m	$\delta_{\text{i,p}}(\text{CH})$
1227 sh						1240 vs		1236 vs		1230 vs		$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$
1250 vs	1257 m			1250 vs	1247 w	1257 vs		1257 vs				$\nu(\text{COOH})$
1406 m				1393 s	1394 m	1394 s	1392 m	1393 vs	1392 m	1414 vs	1392 m	$\nu(\text{S=O})$
		1414 s				1508 m		1508 m		1508 w		$\nu_{\text{anel}} + \delta_{\text{o,p}}(\text{CH})$
		1597 vs	1598 s	1612 s	1614 s	1612 s	1617 s	1620 s	1617 s	1616 s	1617 s	$\nu(\text{CC})/\nu(\text{CN})$
	1608 vs				1596 vs		1594 vs		1596 vs		1594 vs	$\nu(\text{CC})$
				1637 m	1637 m	1637 m	1637 m	1637 m	1635		1637 s	$\nu_{\text{as}}(\text{O=C=O})$
1726 vs	1720 vs									1717 m		$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$
			2924 s		2917 m		2908 m		2906 m		2908 m	$\nu(\text{CH}_2)$
			3054 vs									$\nu(\text{CH})$
	3069 s				3073 vs		3073 vs		3073 vs		3073 vs	$\nu(\text{CH})$
	3087 s											$\nu(\text{CH})$

5.7.3 Difração de Raios X

Os arranjos estruturais dos compostos **18**, **19**, **20** e **21** foram também revelados por difração de raios X. As Tabelas 5.29 e 5.30 apresentam os dados cristalinos e os principais parâmetros geométricos referentes à distância, ângulo e ligações de hidrogênio observadas.

Tabela 5.29. Dados cristalográficos dos compostos $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**) e $[\text{M}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$.

Composto	$[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18)	$[\text{Co}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (19)	$[\text{Ni}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (20)	$[\text{Zn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (21)
Fórmula	$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{MnN}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{CoN}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{NiN}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{ZnN}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$
Formula Molecular (g mol^{-1})	897,84	901,83	901,59	908,29
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> (Å)	9,960(1)	9,753(3)	9,664(1)	9,681(1)
<i>b</i> (Å)	10,637(1)	10,018(2)	10,054(1)	10,114(1)
<i>c</i> (Å)	11,008(1)	11,371(3)	11,485(1)	11,499(1)
$\alpha/^\circ$	101,15(1)	87,76(2)	87,80(1)	87,54(1)
$\beta/^\circ$	96,58(1)	86,27(2)	85,72(1)	85,50(1)
$\gamma/^\circ$	117,15(1)	64,61(2)	65,55(1)	65,56(1)
<i>V</i> (Å) ³	990,38(11)	1001,4(1)	1013,0(1)	1021,9(1)
<i>Z</i>	1	1	1	1
Tamanho do Cristal (mm)	0,71 x 0,35 x 0,11	0,59 x 0,53 x 0,25	0,47 x 0,26 x 0,15	0,76 x 0,56 x 0,21
<i>D</i> _{calc} (g cm^{-3})	1,505	1,495	1,478	1,476
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (cm^{-1})	0,513	0,606	0,655	0,775
Fator de Transmissão (min/max)	0,807/0,945	0,706/0,857	0,813/0,904	0,599/0,848
Reflexões Medidas/únicas	8317/4057	44782/5574	10581/4141	8461/4179
Reflexões Observ. [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	3185	4463	2523	3125
Nº Parâmetros Refinados	288	289	288	288
<i>R</i> [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0,0400	0,0479	0,0590	0,0577
<i>wR</i> [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	0,0943	0,1345	0,1488	0,1561
<i>S</i>	1,038	1,092	0,975	1,079
RMS peak (e Å^{-3})	0,064	0,118	0,115	0,088

Tabela 5.30. Principais parâmetros geométricos dos compostos de fórmula $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**) e $[\text{M}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$.

	$[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18)	$[\text{Co}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (19)	$[\text{Ni}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (20)	$[\text{Zn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (21)
Distância de Ligação/Å				
M–N1	2,283(2)	2,147(4)	2,095(3)	2,144(4)
M–O1	2,154(2)	2,112(5)	2,065(3)	2,085(3)
M–O2(O7)	2,195(2)	2,063(5)	2,043(3)	2,125(3)
S1–O2	1,466(2)	1,454(4)	1,455(3)	1,457(4)
S1–O3	1,444(2)	1,423(4)	1,424(3)	1,432(4)
S1–O4	1,441(2)	1,434(4)	1,440(3)	1,444(4)
C13–O5	1,262(2)	1,234(6)	1,243(4)	1,254(5)
C13–O6	1,250(2)	1,246(6)	1,240(4)	1,244(5)
Ângulos de Ligação/°				
O1–M–O1	180,0	180,0	180,0	180,0
O1–M–O2(O7)	84,72(7)	89,4(3)	89,36(13)	89,94(14)
O1–M–O2(O7)	95,28(7)	90,6(3)	90,64(13)	90,06(14)
O2(O7)–M–N1	91,79(6)	90,10(18)	90,41(13)	90,26(15)
O2(O7)–M–N1	88,21(6)	89,90(18)	89,59(13)	89,74(15)
N1–M–N1	180,0	180,0	180,0	180,0
D [⋯] A / Å				
O7 [⋯] O6	2,842(3)			
O1 [⋯] O5(O4)	2,851(3)	2,889(7)	2,833(5)	2,888(5)
O1 [⋯] O6(O2)	2,711(3)	2,647(7)	2,650(4)	2,707(5)
N2 [⋯] O5	2,591(3)	2,626(7)	2,619(5)	2,614(6)
D–H [⋯] A / °				
O7–H7B [⋯] O6	167(4)			
N2–H2N [⋯] O5	174(3)	166(6)	162(7)	167(8)

Podemos observar pelos resultados obtidos que os compostos sintetizados cristalizaram em um sistema triclinico, apresentando o mesmo grupo espacial $P-1$. No entanto para o composto **18** verificamos um arranjo cristalino diferente dos demais, como observado na Figura 5.58. Para esta estrutura verificamos que o sítio metálico apresenta-se em uma geometria octaédrica levemente distorcida, constituída por dois ligantes aqua e dois ligantes 4-sb²⁻ em posições equatoriais, apresentando distância de ligação de 2,154(2) e 2,195(2) Å para Mn–O1e Mn–O2, respectivamente. Completando a esfera de coordenação, observamos ainda a presença de dois grupos piridil em posições axiais, provenientes de ligantes bpa distintos, possuindo distância de ligação M–N de 2,283(2) Å. Para o composto sintetizado podemos verificar que a neutralidade consegue ser mantida, através da presença de dois blocos aniônicos sb²⁻, coordenados através de seus grupos sulfônicos, e a dois ligantes bpa coordenados de maneira terminal ao íon metálico. Para o ligante bpa verificamos ainda que os átomos de nitrogênio (N2) não coordenados ao sítio metálico, aparecem protonados, completando assim o equilíbrio de carga, referente à unidade de repetição sintetizada.

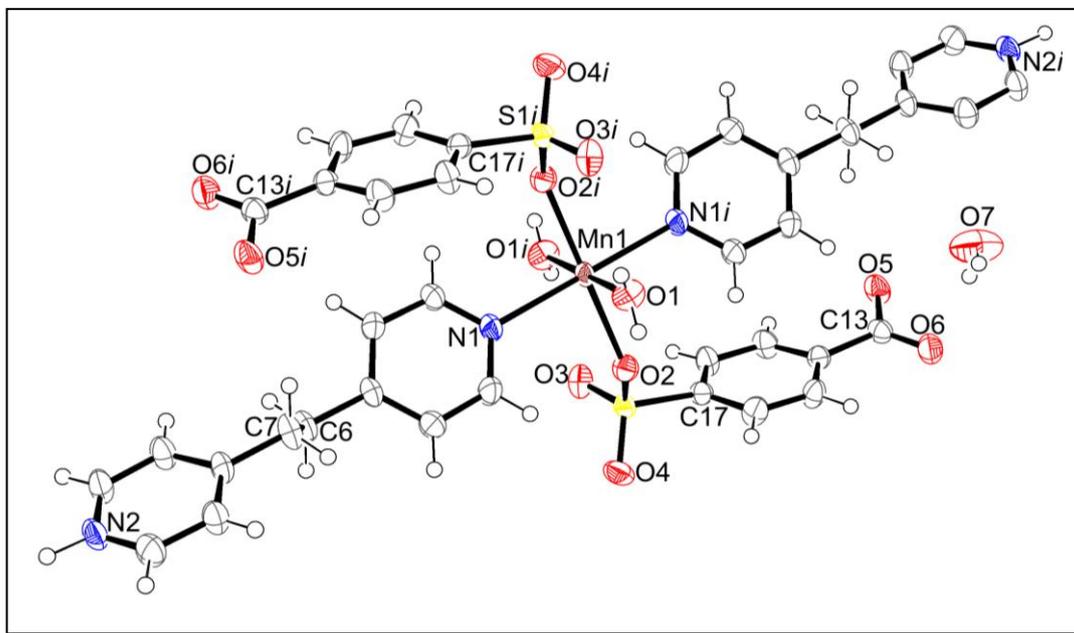


Figura 5.58. Representação ORTEP para o composto **18**. Os elipsoides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%, exceto para o átomo de hidrogênio que está representado por círculos arbitrários. Código de simetria: (i): $1-x, 1-y, 2-z$.

O arranjo supramolecular do composto sintetizado consegue ser observado através da Figura 5.59(a). Podemos verificar a presença dos sítios metálicos localizados na direção do eixo c e ao longo da diagonal ac , formando blocos construtores neutros constituído pelos ligantes H_2bpa^+ e $4-sb^{2-}$. A interação entre os blocos construtores neutros ocorre via empacotamento π entre os anéis do ligante nitrogenado bpa , apresentando distância de interação de $3,735(2)$ Å entre seu centróides. Ligações de hidrogênio classificadas como média, também são observadas entre o átomo de nitrogênio protonado do ligante bpa e o átomo de oxigênio do grupo sulfônico, apresentando distância de ligação de $2,591(3)$ Å ($N2^+ \cdots O5$). A presença de interações supramoleculares do tipo empacotamento π em direção ao eixo c e ligações de hidrogênio ao longo da diagonal ac , formam um plano que pode ser observado na Figura 5.59(b). Esse plano descrito apresenta a sua interação com o plano vizinho, através de ligações de hidrogênio entre grupos carboxilatos e moléculas de água de coordenação e cristalização presentes na estrutura, formando assim um arranjo supramolecular tridimensional.

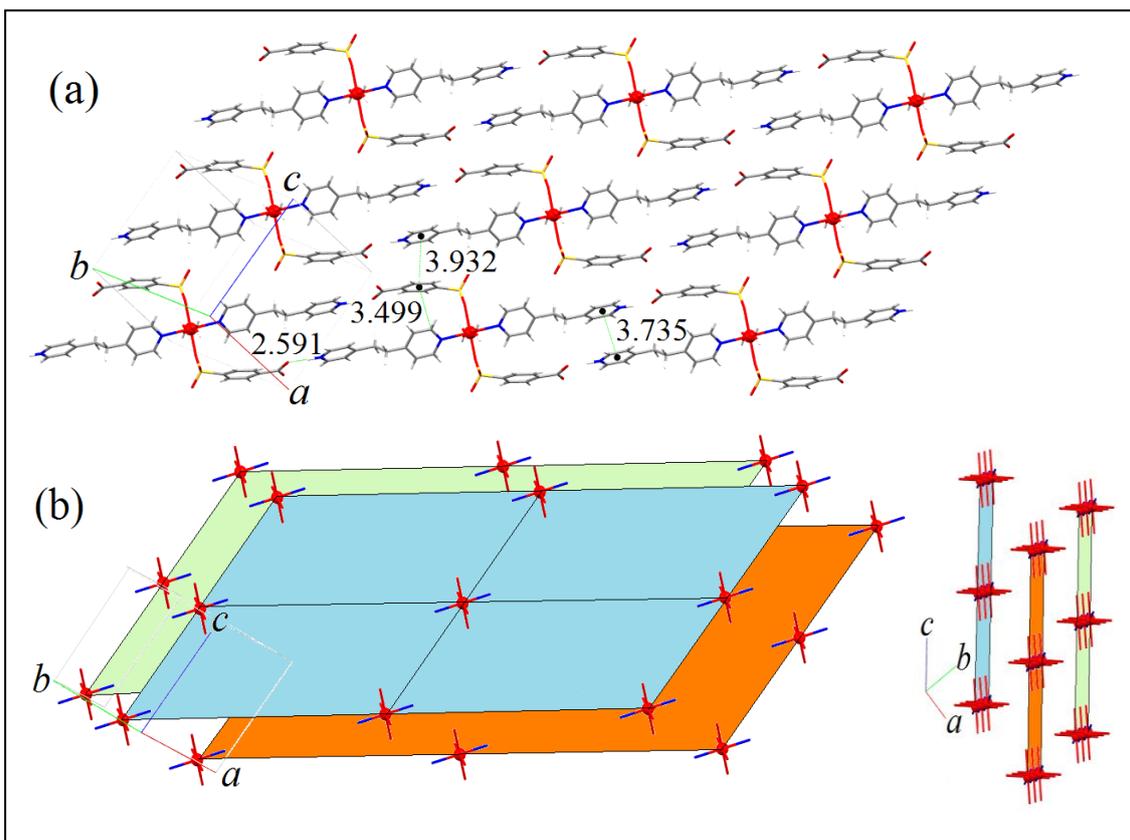


Figura 5.59. Arranjo supramolecular do composto **18**: (a) Formando um arranjo supramolecular 2D, (b) Arranjo supramolecular 3D com o plano vizinho.

A Figura 5.60 apresenta a unidade de repetição dos compostos **19**, **20** e **21** sintetizados, podemos observar que a diferença principal existente em relação ao composto **18**, decorre da presença dos blocos construtores 4-sb^{2-} na forma de contra-íon, criando unidades aniônicas independentes. Estas duas unidades aniônicas são neutralizadas por um bloco construtor catiônico, constituído por um sítio metálico, coordenado em uma geometria octaédrica levemente distorcida, a dois grupos piridil provenientes de dois blocos construtores bpa distintos, em posições axiais e a quatro moléculas de água em posições equatoriais. As distâncias metal-ligante são: M–N 2,147(4), 2,095(3), 2,144(4), M–O1 2,112(5), 2,065(3), 2,085(3) e M–O7 2,063(5), 2,043(3), 2,125(3) Å para os compostos **19**, **20** e **21**, respectivamente. Podemos observar ainda nestes compostos sintetizados a ausência na sua constituição de moléculas de água de cristalização, mesmo assim a sua fórmula molecular apresentou-se semelhante ao composto **18** discutido anteriormente.

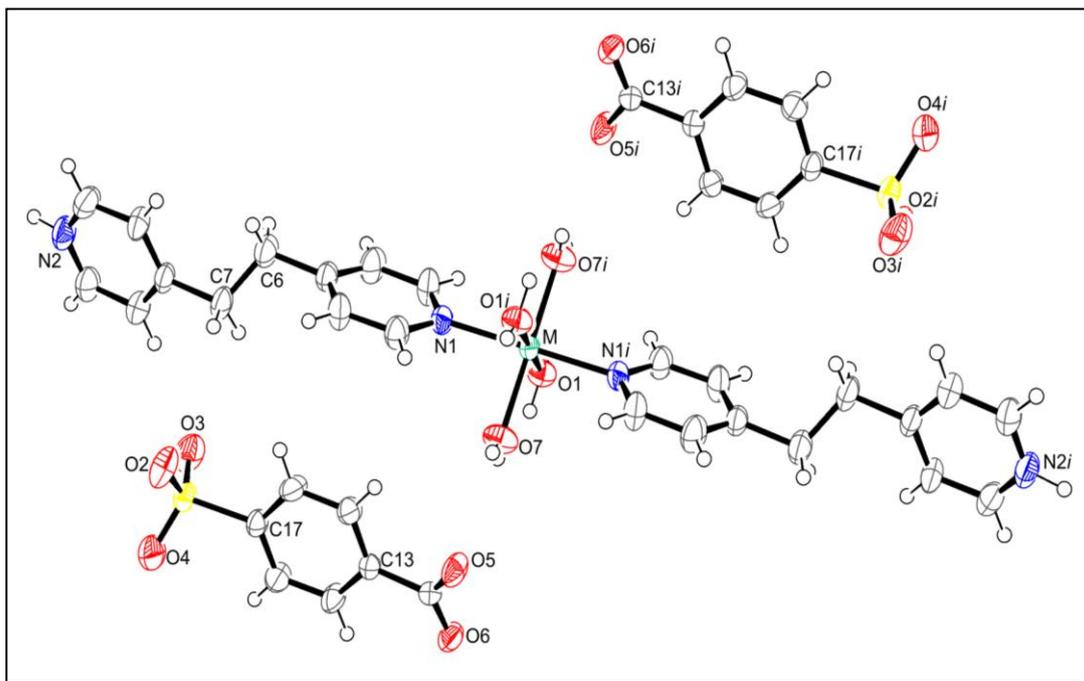


Figura 5.60. Representação ORTEP para os compostos **19**, **20** e **21**. Os elipsóides estão desenhados para um nível de probabilidade de 50%, exceto para o átomo de hidrogênio que foi representado por círculos arbitrários. Código de simetria: (i): $1-x, -y, 1-z$.

A Figura 5.61 apresenta o arranjo supramolecular evidenciado nos compostos **19**, **20** e **21** sintetizados nesta etapa do trabalho. Podemos observar a presença dos sítios metálicos coordenados ao ligante bpa, assumindo a mesma orientação do eixo cristalográfico *c*, ocorrendo de forma semelhante ao composto **18**. A diferença deste conjunto de estruturas pode ser verificado, através da presença de blocos construtores catiônicos $[M(Hbpa)_2(H_2O)_4]^{4+}$, interagindo via interação eletrostática com blocos aniônicos do tipo $4-sb^{2-}$ presentes na formação dos respectivos compostos. Outros tipos de interações supramoleculares observadas foram as ligações de hidrogênio, existentes entre os grupos carboxilatos do bloco construtor $4-sb^{2-}$ e o átomo de nitrogênio protonado do ligante bpa, sendo classificada como média e apresentando distância de interação de 2,618(2) Å entre o átomo doador/receptor. Interações do tipo empacotamento π também são observadas entre os anéis aromáticos dos ligantes nitrogenados bpa, possuindo uma distância centróide-centróide calculada de 3,678(3) Å. O bloco construtor $4-sb^{2-}$ também está envolvido em uma interação do tipo $C-H\cdots\pi$, com átomos de hidrogênio do ligante nitrogenado bpa, apresentando uma distância interação de 3,736(3) Å entre o átomo doador (carbono) e o centróide do anel aromático.

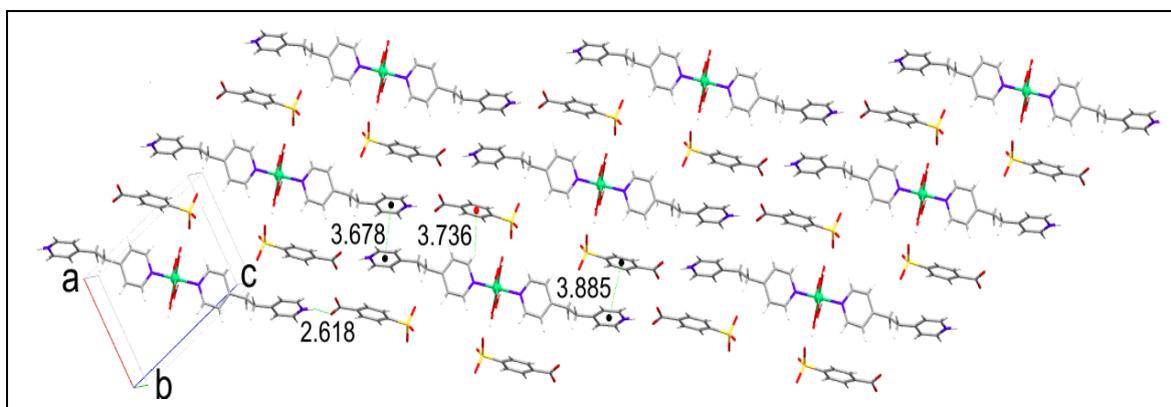


Figura 5.61. Arranjo supramolecular bidimensional observado nos compostos **19**, **20** e **21** via: interação eletrostática, ligação de hidrogênio, empacotamento π e interação $C-H\cdots\pi$.

A Figura 5.62 apresenta as ligações de hidrogênio formadas entre o grupo carboxilato e moléculas de água de coordenação dos compostos **19**, **20** e **21**. Esta interação supramolecular é importante para a ligação não covalente, entre os planos existentes na Figura 5.61 e conseqüentemente, pelo arranjo tridimensional da estrutura sintetizada. Fato diferente para o composto **18**, pois nesta estrutura as ligações de hidrogênio, responsáveis pelo arranjo 3D ocorrem através dos grupos carboxilatos, moléculas de água de cristalização e de coordenação.

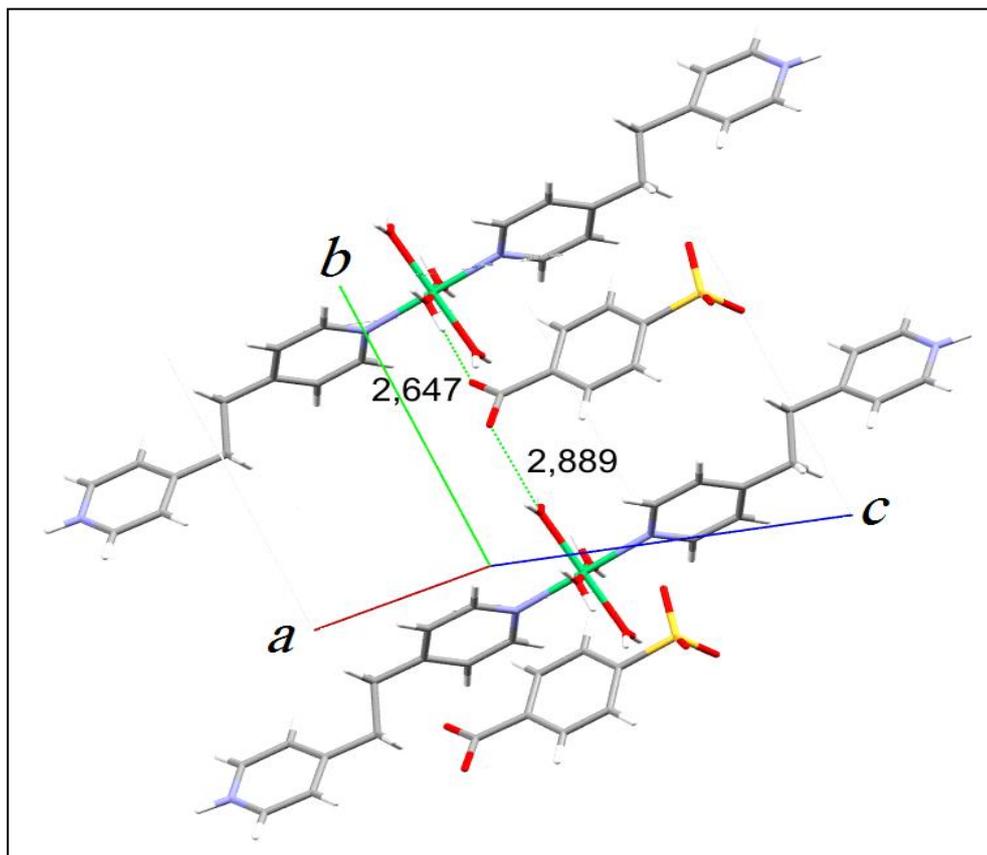


Figura 5.62. Ligação de hidrogênio entre grupo carboxilato e moléculas de água de coordenação.

5.8 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS $[\text{Mn}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**22**), $[\text{Mn}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**23**) e $[\text{Mn}(\text{bpp})_2(\text{HVi})]\text{H}_2\text{O}$ (**24**)

5.8.1 Análise Elementar

A Tabela 5.31 apresenta o resultado das porcentagens de carbono, nitrogênio e hidrogênio, referentes às fórmulas moleculares mínimas dos compostos **22**, **23** e **24**, sintetizados nesta etapa do trabalho.

Tabela 5.31. Resultados de análise elementar referente aos compostos **22**, **23** e **24**.

	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{MnN}_{10}\text{O}_{12}$ (22)		$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{MnN}_{10}\text{O}_{12}$ (23)		$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{MnN}_7\text{O}_5$ (24)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
%C	44,85	44,75	47,63	47,59	60,60	57,69
%H	3,89	3,76	4,81	4,49	5,34	5,00
%N	18,24	18,64	17,13	17,34	16,35	15,70

Podemos observar que as informações contidas na Tabela 5.31, apresentam uma concordância aceitável, entre os valores calculados e obtidos de maneira experimental, sugerindo uma fórmula mínima e uma razão estequiométrica, condizente para os três compostos sintetizados. Pelos resultados obtidos podemos inferir que além dos blocos construtores utilizados em síntese, temos ainda a presença de moléculas de água de cristalização e/ou coordenação, contida na formação do arranjo supramolecular das estruturas. Outra informação pertinente refere-se ao fato de os compostos **22** e **23**, apresentarem o mesmo número de constituintes em sua fórmula molecular mínima, com exceção ao tipo de ligante nitrogenado utilizado. Este fato sugere que ambos os compostos, possam apresentar o mesmo tipo de coordenação e interação entre os blocos construtores utilizados neste trabalho. O mesmo fato não foi observado para o composto **24**, inferindo dessa forma que seu arranjo estrutural, possa apresentar diferença em relação aos demais compostos.

5.8.2 Análise Térmica

A Figura 5.63 exibe as curvas TGA e DTA dos compostos **22** e **23** sintetizados neste trabalho. Podemos observar que a estabilidade térmica das estruturas atinge uma temperatura em torno de 150°C, onde na proximidade desta região ocorre a primeira perda de massa, atribuída a saída de 4 mols de água e apresentando uma razão de valores calc./exp. de 9,60%/10,20% e 8,92/9,40%, em relação à fórmula molecular

mínima dos compostos **22** e **23**, respectivamente. Outras sucessivas perdas de massas podem ser observadas com o aumento de temperatura, terminando com um resíduo de 7,30%/7,30% para o composto **22**, atribuído à formação de um mol do metal. Para o composto **23** o resíduo formado de 22,80% associado com o perfil da curva no final da temperatura de medida de 750°C, sugere a incompleta decomposição da amostra, ficando difícil inferir o tipo de resíduo formado.

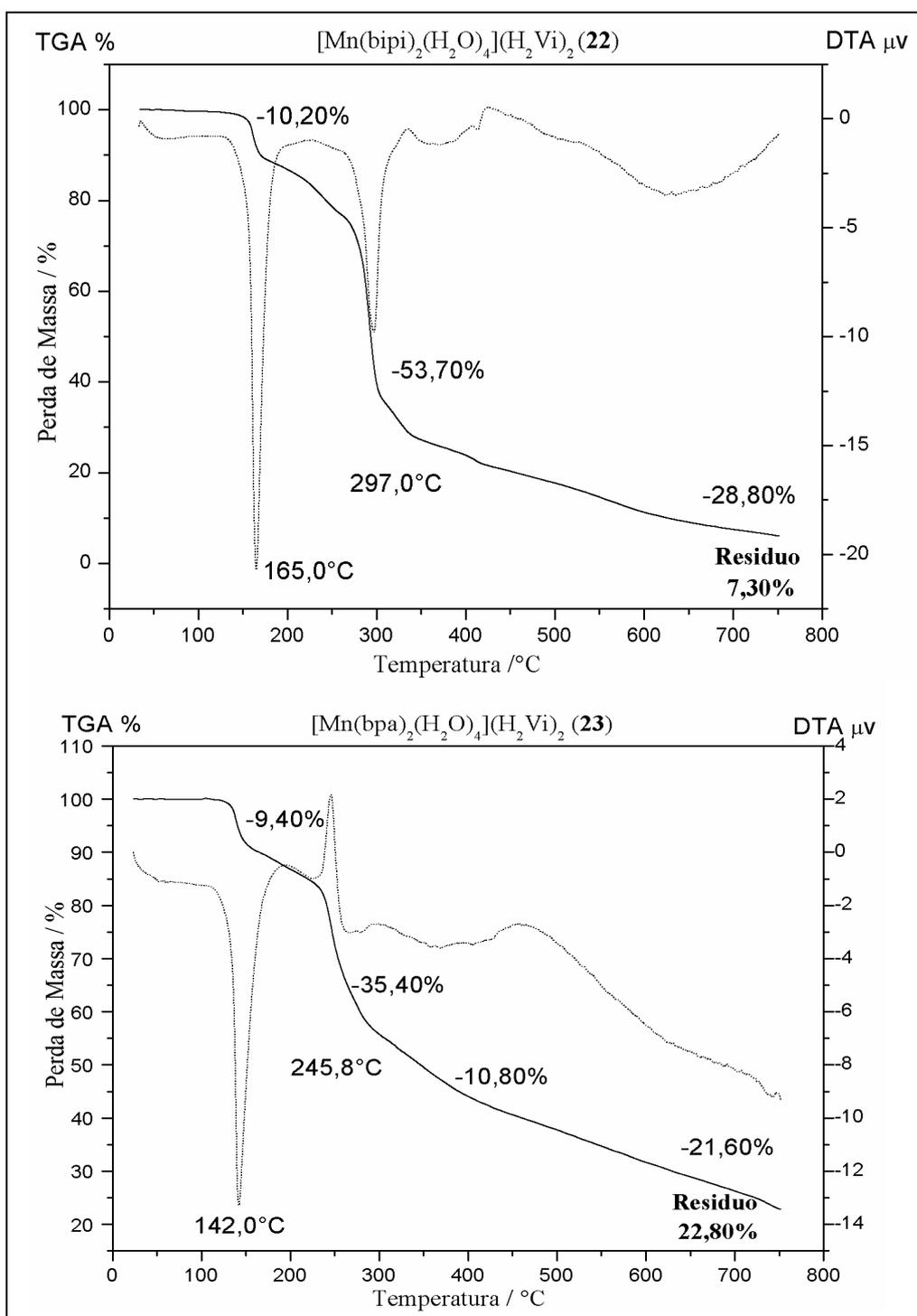


Figura 5.63. Curvas TGA e DTA dos compostos **22** e **23** sintetizados.

A Figura 5.64 representa a curva térmica TGA e DTA do composto **24** sintetizado. Podemos observar uma primeira perda de massa acontecendo no início do aquecimento, em 47,0°C atribuída à saída de um mol de molécula de água, em comparação com a fórmula molecular mínima proposta. A baixa temperatura atribuída à saída deste bloco construtor sugere que as moléculas de água, estejam presentes como moléculas de cristalização (e não de coordenação), exercendo dessa forma uma pequena interação com os outros ligantes presentes na formação da estrutura. Com o aumento gradativo da temperatura, podemos observar ainda a perda de outras massas, que podem ser atribuídas a decomposição dos blocos construtores orgânicos presentes na formação da estrutura. O resíduo formado 8,80%/8,60 foi atribuído como sendo referente à formação de um mol do metal.

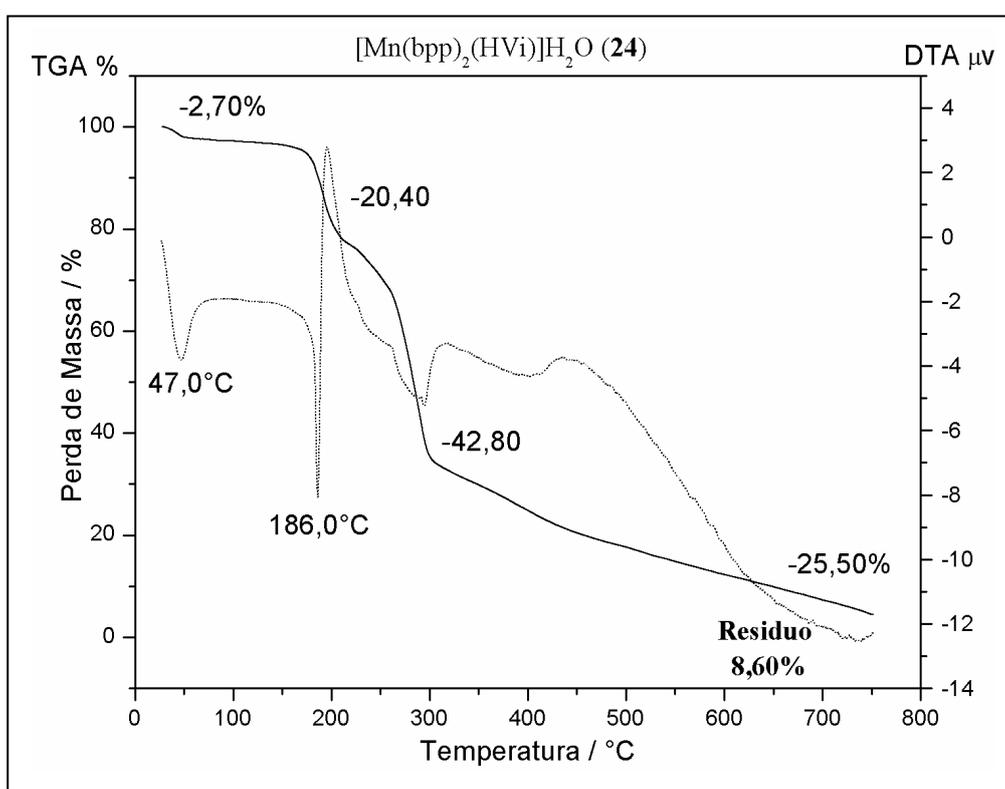


Figura 5.64. Curvas TGA e DTA do composto **24**.

5.8.3 Espectroscopia Vibracional

Os espectros vibracionais infravermelho e Raman dos compostos **22**, **23**, **24** e do H_3Vi estão representados nas Figuras 5.65 e 5.66, respectivamente. As atribuições das principais bandas, bem como os seus respectivos modos vibracionais, relacionados por tentativas, foram realizados a partir do estudo de sistemas químicos similares presentes

na literatura (DE OLIVEIRA *et al.*, 1991; CONSTANTINO *et al.*, 1992; GARCIA 2009 *et al.*). O anexo 4 apresenta os espectros Raman e infravermelho dos blocos construtores H_3Vi e NaH_2Vi , com a atribuição das principais bandas deste sal, para fins de comparação com as estruturas obtidas.

O espectro infravermelho do bloco construtor H_3Vi apresenta bandas características, referentes aos grupos funcionais relacionados à constituição da estrutura. Para o bloco construtor isolado podemos observar a presença de duas bandas, ocorrendo de modo seguido em uma região de maior número de onda em 3547 e 3499 cm^{-1} , sendo que ambas as bandas foram relacionadas νOH da estrutura ainda protonada. Outro conjunto importante de bandas, que ocorrem de maneira consecutiva pode ser observado em 1775 , 1742 e 1721 cm^{-1} , referentes ao modo $\nu C=O$. Apesar de se tratar do mesmo grupo funcional estas três bandas apresentam suas localizações distintas, devido à presença de ambientes químicos diferentes ligados ao átomo de carbono, de cada grupo carbonila ($R_2C=O$). O espectro vibracional ainda exibe a presença de três bandas de elevada intensidade localizadas em 1431 , 1333 e 1263 cm^{-1} , que foram atribuídas como sendo referentes aos modos de combinação ($\nu_{\text{anel}}(\nu C-N) + \delta NH_{i,p}$).

Para os compostos **22**, **23** e **24** podemos perceber que seus espectros apresentaram um perfil muito similar, mesmo com o uso de diferentes ligantes nitrogenados (bipi, bpa e bpp) para a síntese dos produtos obtidos. Para confirmação da presença do bloco construtor proveniente do ligante H_3Vi , podemos observar na região referente às bandas das carbonilas ($\nu C=O$) da estrutura, a presença de sinais de elevada intensidade em 1670 e 1649 cm^{-1} para o composto **22**, 1688 e 1655 cm^{-1} para o composto **23** e 1724 , 1693 e 1636 cm^{-1} para o composto **24**. Para o composto **24** verificamos que o seu espectro apresentou o sinal de suas três carbonila, diferindo-se, portanto dos demais compostos. Essa mudança em seu perfil pode sugerir ao sistema uma simetria diferente, que pode ser ocasionada devido a um diferente modo de coordenação. Outra banda interessante deste bloco construtor e presente em todos os compostos, pode ser observada em 1406 , 1414 e 1412 cm^{-1} , atribuída aos modos de combinação $\nu_{\text{anel}}(\nu C-N) + \delta NH_{i,p}$. As principais bandas referentes aos diferentes ligantes nitrogenados foram observadas em 1599 e 1221 cm^{-1} para o composto **22**, 1609 e 1227 cm^{-1} para o composto **23** e 1609 e 1230 cm^{-1} para o composto **24**, e atribuídas ao modo combinado $\nu CC/\nu CN$ e δCH , dos blocos construtores, respectivamente.

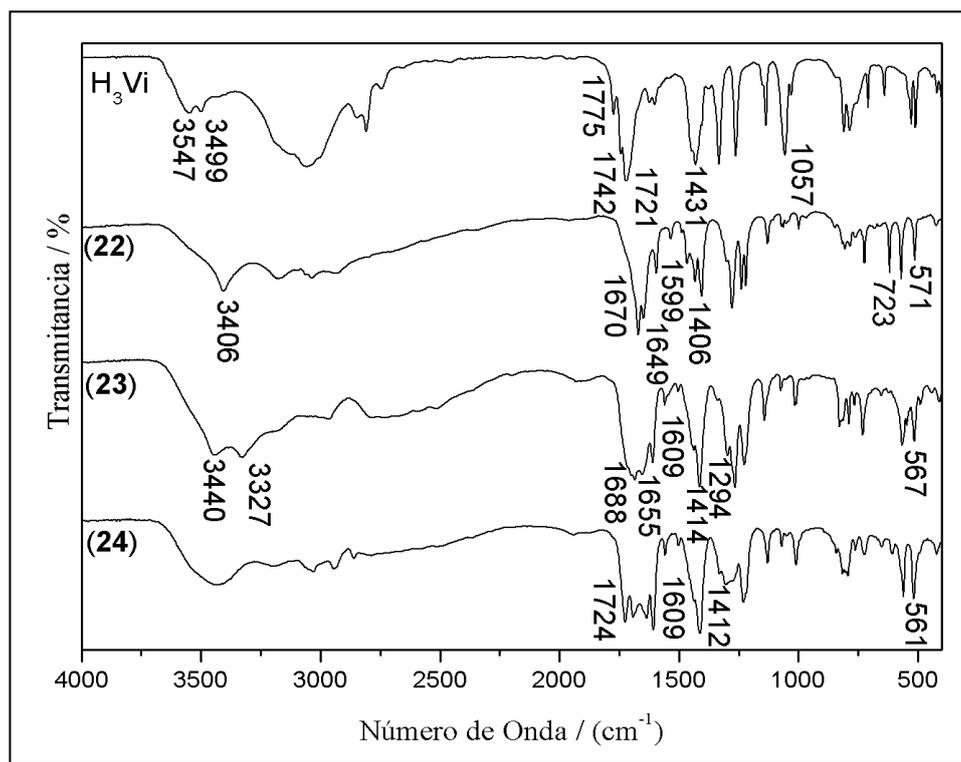


Figura 5.65. Espectros infravermelho dos compostos $[\text{Mn}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**22**), $[\text{Mn}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**23**) e $[\text{Mn}(\text{bpp})_2(\text{HVi})]\text{H}_2\text{O}$ (**24**) e do bloco construtor H_3Vi na região $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

O espectro Raman do ligante H_3Vi apresenta o seu perfil extremamente limpo, com a presença de apenas três bandas de elevada intensidade. Podemos observar a presença de uma banda em 1736 cm^{-1} que foi atribuída ao modo $\nu\text{C}=\text{O}$ de uma de suas carbonilas, outras bandas são observada em 1577 e 645 cm^{-1} e assinaladas com sendo referentes ao modo $\nu\text{C}=\text{N}(5)$ e ao modo de Respiração do anel, respectivamente. Em comparação como o espectro de seu sal (NaH_2Vi) presente no anexo 4, podemos perceber que estes dois últimos sinais sofrem uma grande perturbação devido a saída do próton presente na estrutura, formando estruturas de ressonância, responsáveis pela estabilização do ânion formado, assim como foi discutido para o ânion barbiturato um análogo do ácido violúrico.

Os espectros Raman dos três compostos sintetizados apresentaram o seu perfil bastante parecido, com distinção dos diferentes ligantes nitrogenados utilizados para obtenção de cada composto. Podemos observar para a região de maior número de onda, mais precisamente em torno de $2800 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ o aumento gradativo de sinais

começando pelo composto **22** e terminando no composto **24**. Este aumento gradativo foi atribuído à presença do modo νCH aromáticos e ao aumento da cadeia alifática presentes nos ligantes nitrogenados bipi, bpa e bpp utilizados de maneira distinta em cada uma das sínteses realizadas nesta etapa. Outras duas bandas importantes e principalmente inequívocas para estes ligantes podem ser observada em 1604 e 1012 cm^{-1} para **22**, 1615 e 1016 cm^{-1} para **23** e 1608 e 1012 cm^{-1} para o composto **24**, atribuídos ao modo acoplado $\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$ e ao modo νanel , respectivamente. Como de praxe na literatura, para os estudos envolvendo os ligantes piridínicos nitrogenados, podemos perceber que ambas as bandas aparecem deslocadas para um maior número de onda em relação ao ligante livre, sugerindo dessa forma a sua coordenação ao sítio metálico. Outra banda comum para estes ligantes nitrogenados utilizados pode ser observada em 1224, 1216 e 1218 cm^{-1} , respectivamente e atribuído como sendo referente ao modo δCH desse bloco construtor.

Para confirmação da presença do bloco construtor H_3Vi , na constituição das estruturas sintetizadas, podemos perceber a existência de uma banda em 657, 655 e 653 cm^{-1} , para os compostos **22**, **23** e **24** respectivamente, este sinal foi atribuído com sendo referente à respiração do anel. Em relação ao bloco construtor livre, verificamos que essa banda aparece deslocada para um maior número de onda, sugerindo dessa forma a desprotonação do ligante, com a formação de suas respectivas estruturas de ressonância, responsáveis pelo fortalecimento das ligações presentes no anel. Outro conjunto de bandas presentes nos compostos sintetizados e referente aos estiramentos CO de suas carbonilas podem ser observados em 1695 e 1650 cm^{-1} para **22**, 1698 e 1652 cm^{-1} para **23** e 1722 e 1695 cm^{-1} para o composto **24**. Podemos perceber que os compostos **22** e **23** apresentaram suas bandas localizadas em regiões muito próximas, sugerindo dessa forma que possam apresentar a mesma forma de coordenação, como observado também pelas análises de CHN. Para o composto **24** verificamos o perfil de seu espectro um pouco diferente em relação à posição das bandas referentes aos modos das suas carbonilas. Outro fato preponderante para essa afirmação consiste na diferença existente entre os resultados de análise elementar e de termogravimetria obtidas para esses compostos. Uma confirmação espectroscópica importante que difere intrinsecamente os compostos **22** e **23** em relação ao composto **24** refere-se à presença de uma banda marcadora importante em 1286 e 1284 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu\text{N}=\text{O}$. Esta banda não é observada no composto **24** sugerindo dessa forma que o sítio metálico presente na

estrutura, possa estar coordenado de forma quelato através dos átomos de oxigênio (O4) e oxigênio (O5) presentes na estrutura. Este fato também consegue explicar o menor deslocamento da banda referente à carbonila do composto **24**, devido à formação do quelato. Portanto, a formação das estruturas de ressonância ficou prejudicada, impedindo assim o enfraquecimento da ligação C=O.

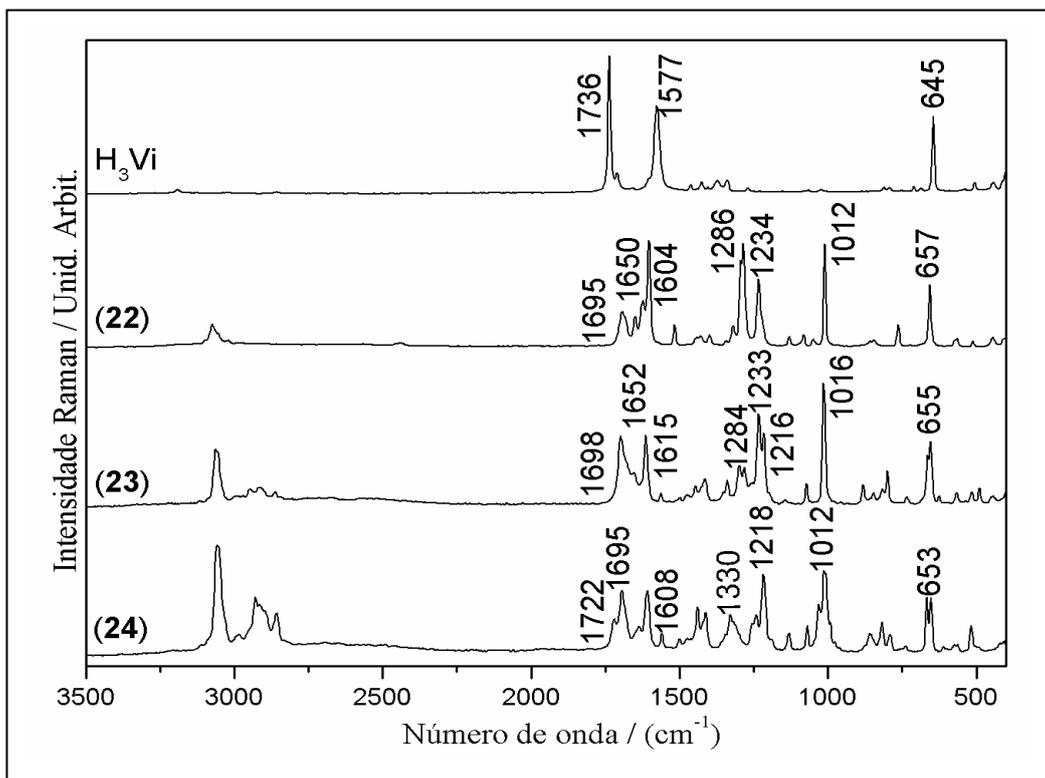


Figura 5.66. Espectros Raman dos compostos **22**, **23**, **24** e do bloco construtor H₃Vi na região de 4000 – 400 cm⁻¹.

Tabela 5.32. Atribuição vibracional infravermelho e Raman para os compostos **22**, **23**, **24** e H₃Vi.

H ₃ Vi		bipi/bpa/bpp		[Mn(bipi) ₂ (H ₂ O) ₄](H ₂ Vi) ₂ (22)		[Mn(bpa) ₂ (H ₂ O) ₄](H ₂ Vi) ₂ (23)		[Mn(bpp) ₂ (HVi)]H ₂ O (24)		Atribuição Tentativa
<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	
511 m	504 w									$\delta_{\text{anel}} + \delta_{\text{C=O i.p.}}$
528 m										δ_{anel}
640 w	645 s				657 s		655 s		653 s	Respiração do anel
710 w	711 w			723 w		731 w		725 w		$\delta_{\text{N=O o.p.}} + \delta_{\text{C=O o.p.}}$
787 s	794 w			785 w		788 w		793 w		$\delta_{\text{NH o.p.}}$
810 s	811 w			806 w		829 w		816 w		$\nu, \delta_{\text{anel}}$
		989 m	1000 s		1012 vs		1016 vs		1012 vs	ν_{anel}
1030 sh										$\nu_{\text{N-O}}$
1057 s										$\nu_{\text{anel}}(\text{V}_{\text{C-C}})$
1136 m				1130 w		1141 w		1130 w		$\nu_{\text{anel}}(\text{V}_{\text{C-N}})$
		1219 m	1218 m	1221 w	1224 sh	1227 s	1216 s	1230 s	1218 vs	δ_{CH}
1263 s				1279 s		1265 s		1265 br		$\nu_{\text{anel}}(\text{V}_{\text{C-N}}) + \delta_{\text{NHi.p.}}$
				1296 sh	1286 vs	1294 vs	1284 m			$\nu_{\text{N=O}}$
1333 s	1338 w							1331 m		$\nu_{\text{anel}}(\text{V}_{\text{C-N}}) + \delta_{\text{NHi.p.}}$
	1372 w									$\nu_{\text{anel}}(\text{V}_{\text{C-N}}) + \delta_{\text{NHi.p.}}$
				1406 s		1414 vs		1412 vs		$\nu_{\text{anel}}(\text{V}_{\text{C-N}}) + \delta_{\text{NHi.p.}}$
1431 s	1425 w			1433 w				1436 sh		$\nu_{\text{anel}}(\text{V}_{\text{C-N}}) + \delta_{\text{NHi.p.}}$
	1463 w			1468 w						$\delta_{\text{NONi.p.}}$
	1577 s									$\text{V}_{\text{C=N(5)}}$
		1591 s	1606 s	1599	1604 vs	1609 m	1615 s	1609 vs	1608 s	$\text{V}_{\text{CC/VCN}}$
1720 vs	1709 w							1636 s	1637 m	$\text{V}_{\text{C=O}}$
1743 sh	1737 vs			1649 s	1650 s	1655 s	1652 m	1693 s	1695 s	$\text{V}_{\text{C=O}}$
1775 sh				1670 vs	1695 s	1688 s	1698 s	1724 s	1722 s	$\text{V}_{\text{C=O}}$
3059 s										ν_{NH}
3499 m										ν_{OH}
3547 m										ν_{OH}

5.8.4 Difração de Raios X

A medida de difração do composto denominado $[\text{Mn}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**22**) ainda não foi realizada, no entanto os dados espectroscópicos, juntamente com as informações obtidas através de análise elementar e termogravimétrica, fortemente sugerem que o mesmo, deva apresentar o mesmo arranjo estrutural do composto $[\text{Mn}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**23**). A Figura 5.67 representa a unidade de repetição do composto **23** que foi medido, no entanto o seu refinamento não foi completamente resolvido, por isso não entraremos ainda em detalhe sobre o arranjo estrutural do composto obtido.

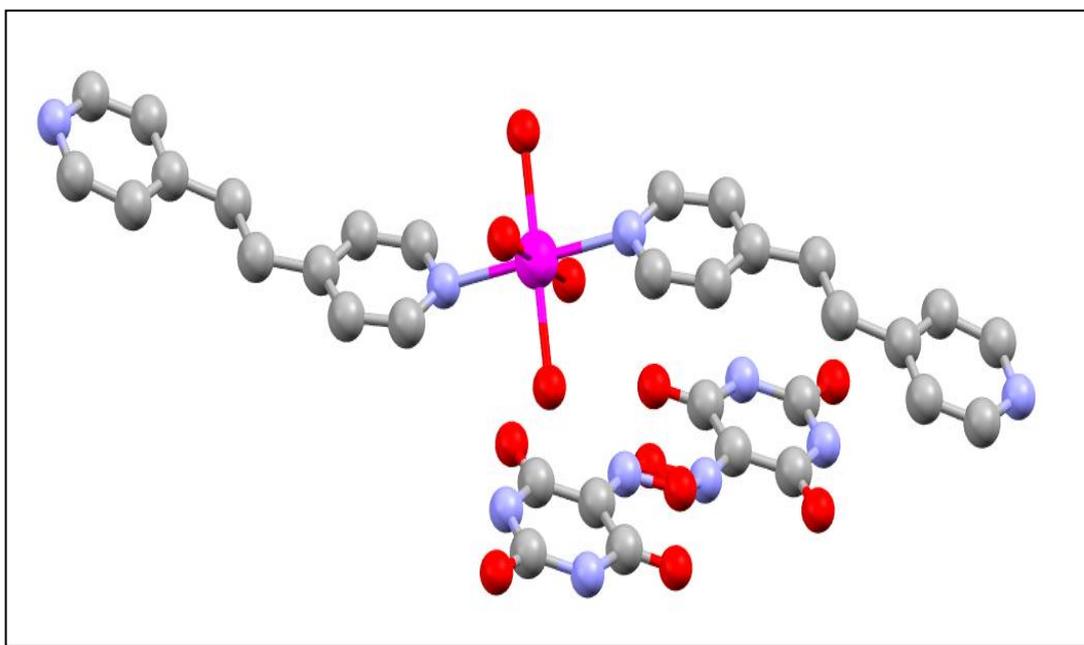


Figura 5.67. Unidade de Repetição do composto $[\text{Mn}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**23**) obtido. **O seu refinamento ainda não foi finalizado.**

Podemos observar inicialmente, a presença de um bloco construtor catiônico, que foi denominado $[\text{Mn}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, constituído por dois ligantes nitrogenados bpa, coordenados de forma terminal ao sítio metálico. Completando ainda a esfera de coordenação, podemos evidenciar a presença de quatro ligantes *aqua*. Verificamos ainda a existência de dois ligantes H_2Vi^- atuando como blocos construtores aniônicos e neutralizando a unidade de repetição obtida.

A Figura 5.68 apresenta uma proposta obtida através das técnicas espectroscópicas utilizadas, sob o possível arranjo estrutural do composto $[\text{Mn}(\text{bpp})_2(\text{HVi})]\text{H}_2\text{O}$ (**24**).

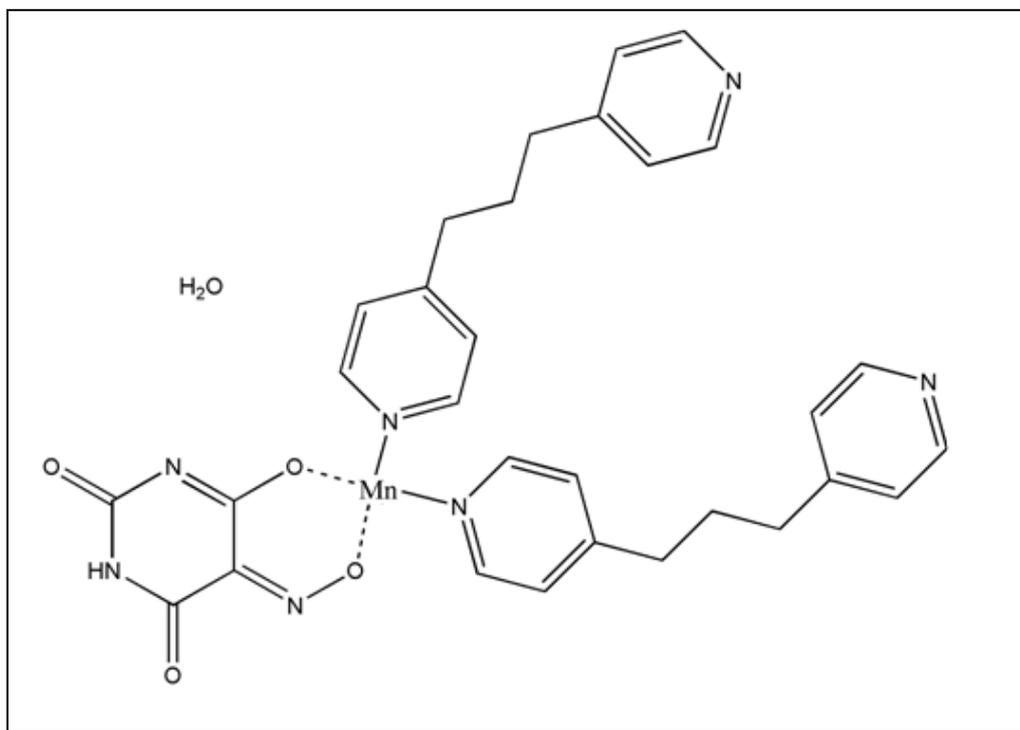


Figura 5.68. Proposta de estrutura através de análise espectroscópica para o composto $[\text{Mn}(\text{bpp})_2(\text{HVi})]\text{H}_2\text{O}$ (**24**) sintetizado.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho descreve a síntese e a caracterização de vinte quatro compostos supramoleculares nomeados $[\text{Mn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**) e $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**), $(\text{bipi})(\text{Hbipi}^+)\text{AS}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\text{Co}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ASCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**7**), $(\text{H}_2\text{bpe})\text{B}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**), $[\text{Fe}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Co}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**10**), $[\text{Ni}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11**), $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**12**), HASbpa (**13**), $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**14**), $[\text{Mn}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**15**), $[\text{Co}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**16**), $[\text{Zn}(\text{bpp})(\text{AS})_2]$ (**17**), $[\text{Mn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-sb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**), $[\text{Co}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (**19**), $[\text{Ni}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (**20**), $[\text{Zn}(\text{Hbpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4](4\text{-sb})_2$ (**21**), $[\text{Mn}(\text{bipi})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**22**), $\text{Mn}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{Vi})_2$ (**23**) e $[\text{Mn}(\text{bpp})_2(\text{HVi})]\text{H}_2\text{O}$ (**24**). Para a maioria dos compostos a síntese foi realizada de maneira convencional, com a utilização de procedimentos como difusão, agitação e aquecimento, comum em nosso laboratório. Entretanto apenas para a obtenção do composto **5** utilizamos o procedimento de síntese denominado solvotérmico. A caracterização destes compostos foi realizada através da utilização de técnicas analíticas, envolvendo a análise elementar (ou CHN) e termogravimétrica (TG/DTA), técnicas espectroscópicas vibracionais como infravermelho e Raman, que permitiram estabelecer a coordenação entre os ligantes nitrogenados, com os sítios metálicos utilizados e principalmente a confirmação através da presença de bandas marcadoras dos principais blocos construtores presentes na formação do produto. A difração de raios X apresentou-se como outra técnica de caracterização importante, permitindo a confirmação e um estudo mais acurado dos arranjos cristalinos, como modo de coordenação distância de ligação e principalmente as interações supramoleculares existentes e responsáveis em grande parte pela estabilidade da maioria dos compostos sintetizados.

Assumindo uma ideia puramente supramolecular, podemos dizer que esta tese envolvendo o estudo dos blocos construtores utilizados, apresentou importantes informações acerca de suas preferências, quanto à formação dos seus respectivos produtos. Dessa forma verificamos a preferência do ácido barbitúrico em abrir o seu anel, para a formação do composto **5**, quando submetido em um meio reacional de elevada temperatura e pressão. Outro caso importante refere-se aos compostos **6** e **7**, no qual fica nítida a preferência de coordenação do ligante nitrogenado bipi em um

ambiente que apresente o íon cobalto, em relação à protonação do mesmo. Observamos ainda a influência do tipo de solvente utilizado para obtenção do composto **13**, no qual uma mudança na constante dielétrica do meio impossibilitou a ionização do próton presente no ácido aminosalicílico (HAS), propiciando a formação de estruturas conhecidas na literatura como co-cristais. E por fim a importância das fracas interações supramoleculares, que permitiram uma discussão mais profunda sobre cada um dos sistemas formados, e a formação de arranjos interessantes como os observados nos compostos **10**, **11** e **12** e denominados como pseudo favo de mel.

De uma maneira global, podemos dizer que a química supramolecular se insere dentro de um contexto mais amplo das nanociências, em que pesquisadores do campo da química, física, engenharia e ciência dos materiais vêm aprimorando técnicas para o desenvolvimento de novos sistemas químicos. Estes novos sistemas têm sido desenvolvidos visando à obtenção e melhoramentos de suas propriedades físico-químicas intrínsecas, diferente dos materiais idênticos em escala macroscópica. A síntese e o entendimento dessas interações ditas supramoleculares podem produzir algumas vantagens, das quais incluem: aumento da integridade estrutural, melhoria de condutividade elétrica, melhor resistência à tensão mecânica, melhoria de proteção contra radiação UV, maior capacidade de transmissão e armazenamento de informação de maneira óptica e magnética, etc. Portanto, podemos dizer que este trabalho realizado, apresenta informações importantes para que possa ser inserido na área da síntese de novos materiais. O procedimento de síntese e o entendimento das propriedades desses novos materiais, segundo correlatos de sistemas similares na literatura, abre caminho para uma provável utilização destes compostos como sensores ou aplicações tecnológicas como armazenamento de informação. Tendo em vista que o controle preciso quanto tamanho, formato e arranjo pode ser obtido inicialmente através da rota sintética empregada desses materiais.

REFERÊNCIAS

- Akkaya, Y., Akyuz, S., **Vibrational Spectroscopy** 42, 292, 2006.
- André, V., Braga, D., Grepioni, F., Duarte, M. T., **Crystal Growth & Design** 9, 5108, 2009.
- Araki, K., Toma, H. E., **Química Nova** 25, 962, 2002.
- Ariga, I., Richards, G. J., Ishihara, S., Izawa, H., Hill, J. P., **Sensors** 10, 6796, 2010.
- Aslani, A., Morsali, A., Zeller, M., **Solid State Sciences** 10, 854, 2008.
- Avvaru, B. S., Kim, C. U., Sippel, K. H., Gruner, S. M., Agbandje-Mckenna, M., Silverman, D. N., Mckenna, R., **Biochemistry** 49, 249, 2010.
- Badjic, J. D., Nelson, A., Cantrill, S. J., Turnbull, W. B., Stoddart, J. F., **Accounts of Chemical Research** 38, 723 2005.
- Baeg, J. Y., Lee, S. W., **Inorganic Chemistry Communications** 6, 313, 2003.
- Bailey, M. A., Ingram, M. J., Naughton, D. P., Rutt, K. J., Dodd, H. T., **Transition Metal Chemistry** 33, 195, 2008.
- Beer, P. D., Gale, P. A., Smith, D. K., **Supramolecular Chemistry**, Oxford University Press. Inc.: New York, 1999.
- Bent, H. A., **Chemical Reviews** 68(5), 587, 1968.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L., Chang, N-L., **Angewandte Chemie International Edition in English** 34, 1555, 1995.
- Blatov, V. A., Carlucci, L., Ciani, G., Proserpio, D. M., **CrystEngComm** 6(65), 377, 2004.
- Blessing, R. H., An Empirical Correction for Absorption Anisotropy, **Acta Crystallographica Section A**, 51(1), 33, 1995.
- Braga, D., Grepioni, F., André, V., Duarte, M. T., **CrystEngComm** 11, 2618, 2009.
- Carlucci, L., Ciani, G., Proserpio, D. M., **Coordination Chemistry Reviews** 246, 247, 2003.
- Carlucci, L., Ciani, G., Proserpio, D. M., Rizzato, S., **CrystEngComm** 4(22), 121, 2002.

- Castelli, V. A., Cort, A. D., Mandolini, L., **Journal of the American Chemistry Society** 120, 12688, 1998.
- Castilho, O., Alonso, J., García-Couceiro, U., Luque, A., Román, P., **Inorganic Chemistry Communications** 6, 803, 2003.
- Castilho, O., Muga, I., Luque, A., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., Sertucha, J., Vitoria, P., Román, P., **Polyhedron** 18, 1235, 1999.
- Clark, R. J. H., Dines, T. J., **Angewandte Chemie International Edition in English** 25, 131, 1986.
- Clausen, H. F., Chen, Y-S., Jayatilaka, D., Overgaard, J., Koutsantonis, G. A., Spackman, M. A., Iversen, B. B., **The Journal of Physical Chemistry A** 115, 12962, 2011.
- Constantino, V. R. L., Toma, H. E., De Oliveira, L. F. C., **Journal of Raman Spectroscopy**, 23, 629, 1992.
- CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltda., Versão 1.171.32.38 (compilado 17 novembro 2008, 13:58:09).
- De Oliveira, L. F. C. Tese de Doutorado, **Instituto de Química da Universidade de São Paulo**, São Paulo 1991.
- De Oliveira, L. F. C., Santos, P. S., Rubim, J. C., **Journal of Raman Spectroscopy** 22, 197, 1991.
- Desiraju, G. R., **Current Opinion in Solid State & Materials Science** 2, 451, 1997.
- Desiraju, G. R., **Accounts of Chemical Research** 35, 565, 2002.
- Diniz, R. Tese de Doutorado, **Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais**, 2003.
- Dul, M-C., Pardo, E., Lescouëzec, R., Journaux, Y., Ferrando-Soria, J., Ruiz-Garcia, R., Cano, J., Julve, M., Lloret, F., Cangussu, D., Pereira, C. L. M., Stumpf, H. O., Pasán, J., Ruiz-Pérez, C., **Coordination Chemistry Reviews** 254, 2281, 2010.
- Erdogdu, Y., Gulluoglu, T., Kurt, M., **Spectrochimica Acta Part A** 71, 377, 2008.
- El-Kemary, M., Sobhy, S., El-Daly, S., Abdel-Shafi, A., **Spectrochimica Acta Part A** 79, 1904, 2011.

- Etter, M. C., MacDonald, J. C., **Acta Crystallographica** B46, 256, 1990.
- Fan, S-R., Zhu, L-G., **Inorganica Chimica Acta** 362, 2962, 2009.
- Farrugia, L. **Journal Applied Crystallography** 30, 565, 1997.
- Fourmigué, M., Batail, P., **Chemical Reviews** 104, 5379, 2004.
- Fu, Z-Y., Lin, P., Du, W-X., Cheng, L., Cui, C-P., Zhang, W-J., Wu, X-T., **Polyhedron** 20 1925, 2001.
- Fujita, M., Kwow, Y. J., Washizu, S., Ogura, K., **Journal of the American Chemical Society** 116, 1151, 1994
- Garcia, H. C., Diniz, R., Yoshida, M. I., de Oliveira, L. F. C., **CrystEngComm** 11, 881, 2009.
- Garcia, H. C., Almeida, F. B., Diniz, R., Yoshida, M. I. de Oliveira, L. F. C., **Journal of Coordination Chemistry** 64, 1125, 2011.
- Giacovazzo, C., **Fundamentals of Crystallography**, 2^o edição. IUCr Texts on Crystallography 7 Oxford: IUCr/Oxford University Press, 2002.
- Grobelny, P., Mukherjee, A., Desiraju, G. R., **CrystEngComm** 13, 4358, 2011.
- Gryl, M., Krawczuk, A., Stadnicka, K., **Acta Crystallographica B** 64, 623, 2008.
- Hall, N., **Neoquímica A química moderna e suas aplicações**, Ed. Bookman, 2004.
- Hisaki, I., Kometani, E., Shigemitsu, H., Saeki, A., Seki, S., Tohnai, N., Miyata, M., **Crystal Growth & Design** 11, 5488, 2011.
- Hou, H., Song, Y., Fan, Y., Zhang, L., Du, C., Zhu, Y., **Inorganic Chimica Acta** 316, 140, 2001.
- Hu, D-X., Chen, P-K., Luo, F., Xue, L., Che, Y., Zheng, J-M., **Inorganica Chimica Acta** 360, 4077, 2007.
- Huheey, J. E., **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, 4^a Edição, Editora Harper Collins, 1993.
- Ivanova, B. B., Spitteller, M., **Crystal Growth & Design** 10, 2470, 2010.
- Jenkins, R., Snyder, R. L., **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**, John Wiley & Sons, Inc. 2002

- Khlobystov, A. N., Blake, A. J., Champness, N. R., Lemenovskii, D. A., Majouga, A. G., Zyk, N. V., Schröder, M., **Coordination Chemistry Reviews** 222, 155, 2001.
- Koleva, B. B., Bakalska, R., Seidel, R. W., Kolev, T., Mayer-Figge, H., Sheldrick, W. S., Spitteller, M., **Journal of Molecular Structure** 965, 89, 2010.
- Kurt, M., Yurdakul, S., **Journal of Molecular Structure** 654, 1, 2003.
- La Pinta, N., Martín, S., Urtiaga, M. K., Barandika, M. G., Arriortua, M. I., Lezama, L., Madariaga, G., Cortés, R., **Inorganic Chemistry** 49, 10445, 2010.
- Larson, A. C., In “**Crystallographic Computing**” Ed. F. R. Ahmed, Munksgaard, Copenhagen, 1970, pp. 291-294.
- Lehn, J-M., **Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives**, VHC-Weinheim: New York, 1995.
- Li, L., Chen, B., Song, Y., Li, G., Hou, H., Fan, Y., Mi, L., **Inorganica Chimica Acta** 344, 95, 2003.
- Li, X-Q., Zhang, H-B., Wu, S-T., Lin, J-D., Lin, P., Li, Z-H., Du, S-W., **CrystEngComm** 14, 936 2012.
- Li, X. Y., Wu, Y. Q., Gu, D. D., Gan, F. X., **Materials Science and Engineering B** 158, 53, 2009.
- Liu, J-Q., Wang, Y-Y., Ma, L-F., Zhang, W-H., Zeng, X-R., Shi, Q-Z., Peng, S-M., **Inorganica Chimica Acta** 361, 2327, 2008.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M., de Streek, J. V., **Journal Applied Crystallography** 39, 453, 2006.
- Marinho, M. V., Yoshida, M. I., Guedes, K. J., Krambock, K., Botoluzzi, A. J., Hörner, M., Machado, F. C., Teles, W. M., **Inorganic Chemistry** 43, 1539, 2004.
- Min, K. S., Suh, M. P., **Journal of Solid State Chemistry** 152, 183, 2000.
- Moulton, B., Zaworotko, M. J., **Chemical Reviews** 101, 1629, 2001.
- Mukhopadhyay, S., Chatterjee, P. B., Mandal, D., Mostafa, A. C., Slageren, J. V., Weakley, T. J. R., Chaudhury, M., **Inorganic Chemistry** 43, 3413, 2004.
- Noro, S-I., Kitaura, R., Kondo, M., Kitagawa, S., Ishii, T., Matsuzaka, H., Yamashita, M., **Journal of the American Chemical Society** 124, 2568, 2002.

- Okamoto, K., Chithra, P., Richards, G. J., Hill, J. P., Ariga, K., **International Journal of Molecular Sciences** 10, 1950, 2009.
- Panicker, C. Y., Varghese, H. T., John, A., Philip, D., Istvan, K., Keesztury, G., **Spectrochimica Acta A** 43, 306, 2002.
- Pearson, R. G., **Journal of the American Chemical Society** 85, 3533, 1963.
- Raman, C. V., Krishnan, K. S., **Nature** 121, 501, 1928.
- Refat, M. S., El-Korashy, S. A., Ahmed, A. S., **Spectrochimica Acta Part A**, 71, 1084, 2008.
- Ristova, M., Petrusevski, G., Raskovska, A., Soptrajanov, B., **Journal of Molecular Structure** 924, 93, 2009.
- Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M., **Microporous and Mesoporous Materials** 73, 3, 2004.
- Sheldrick, G. M., SHELXL-97 – A Program for Crystal Structure Refinement, Germany, 1997
- Singh, R., **Physics in Perspective** 4, 399, 2002.
- Souza, M. V. N., Vasconcelos, T. R. A., **Química Nova** 28(4), 678, 2005.
- Steed, J. W., Atwood, J. L., **Supramolecular Chemistry**, 2ª Edição, Editora John Wiley & Sons, 2009.
- Tabatabaee, M., Kukovec, B.-M., Kazerooni, M., **Polyhedron** 30, 1114, 2011.
- Topaçlı, S. Akyüz, **Spectrochimica Acta A** 51, 633, 1995.
- Varughese, S., Desiraju, G. R., **Crystal Growth & Design** 10, 4184, 2010.
- Vila Nova, S. P., Pereira, G. A. L., Sá, G. F., Júnior, S. A., Bazin, H., Mathis, G., **Química Nova** 27, 709, 2004.
- Watson, J. D., Crick, F. H. C., **Nature** 171, 737, 1953.
- Westhorpe, R. N., Ball, C., **International Congress Series** 1242, 57, 2002.
- Woolfson, M. M., **An Introduction to X-ray Crystallography**, Cambridge University Press, 1997.
- Xiong, Y., He, C., An, T.-C., Cha, C.-H., Zhu, X.-H., **Transition Metal Chemistry** 28, 69, 2003.

- Zhang, J., Chen, Y-B., Li, Z-J., Qin, Y-Y., Yao, Y-G., **Inorganic Chemical Communications** 9, 449, 2006.
- Zhang, J., Zhu, L-G., **Journal of Molecular Structure** 931, 87, 2009.
- Zhang, L-P., Zhu, L-G., **CrysEngComm** 8, 815, 2006.
- Zhuang, Z., Cheng, J., Jia, H., Zeng, J., Han, X., Zhao, B., Zhang, H., Zhang, G., Zhao, W., **Vibrational Spectroscopic** 43, 306, 2007.
- Yaghi, O. M., Li, H., **Journal of the American Chemical Society** 118, 295, 1996.
- Yin, P-X., Zhang, J., Cheng, J-K., Li, Z-J., Yao, Y-G., **Inorganic Chemistry Communications** 9, 541, 2006.
- Yu, H-H., Cui, X-B., Lu, J., Sun, Y-H., Duan, W-J., Cui, J-W., Yi, Z-H., Xu, J-Q., Wanc, T-G., **Journal Molecular Structure** 156, 879, 2008.

APÊNDICE A – Publicações Referentes a Este Trabalho.

Supramolecular structures of metal complexes containing barbiturate and 1,2-bis(4-pyridyl)-ethane

HUMBERTO C. GARCIA†, FILIPE B. DE ALMEIDA†, RENATA DINIZ†,
MARIA I. YOSHIDA‡ and LUIZ FERNANDO C. DE OLIVEIRA*†

†Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química,
Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário s/n, Martelos,
Juiz de Fora, MG 36036-900, Brazil

‡Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais,
Belo Horizonte, MG, Brazil

(Received 4 November 2010; in final form 10 January 2011)

This work describes the synthesis, thermal, spectroscopic properties (Raman and infrared), and crystal structures of five new supramolecular compounds $[\text{Mn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Fe}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4), and $\text{Co}_2\text{mal}_2\text{bpa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5), where B is the anion of barbituric acid, bpa is 1,2-bis(4-pyridyl)-ethane, and mal is malonate ion. Compounds 1–4 are isostructural, showing covalent linear 1-D $[\text{M}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ chains, which interact by hydrogen-bonding and π -stacking interactions with barbiturate and crystallization water molecules resulting in a 3-D arrangement, belonging to *Pbcn* space group. Compound 5 has been obtained from the opening of the barbituric acid ring, with the formation of malonate, coordinated simultaneously to three cobalts in a 1-D chain along the *c*-axis, whereas bpa ligand gives rise to another 1-D chain along the *a*- and *b*-axes, resulting in a 3-D coordination polymer containing cavities. The vibrational spectra of 1–4 are also very similar; Raman spectra display two intense bands related to bpa at 1616 and 1020 cm^{-1} , assigned to the ($\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$) and ring stretching modes, respectively. The barbiturate is also confirmed by a band at 684 cm^{-1} ; the interesting point to be emphasized is this vibrational mode is not observed for 5, corroborating the absence of this building block in the structure.

Keywords: Supramolecular structures; Metal complexes; Raman spectroscopy; Barbituric acid; Malonate ion

1. Introduction

Synthesis of metallic–organic complexes has attracted interest from a structural point of view and due to their potential applications in catalysis, electrical conductivity, magnetism, and photochemistry [1–5]. There is growing interest on the design and construction of metallic–organic polymers achieving supramolecular structures based on strong covalent metal–ligand interactions as well as weak intermolecular forces, such as hydrogen bonding, Coulombic, and π -stacking interactions [6–8]. These weak non-covalent interactions, especially hydrogen bonds, play a crucial role in fundamental

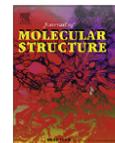
*Corresponding author. Email: luiz.oliveira@ufjf.edu.br



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molstruc

From molecular to coordination complex: Two new supramolecular networks involving 4,4'-bipy, aminosalicic acid and Co(II) ions

Humberto C. Garcia, Ronaldo T. Cunha, Renata Diniz, Luiz Fernando C. de Oliveira*

Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário s/n, Martelos, Juiz de Fora, MG 36036-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 January 2011

Received in revised form 7 February 2011

Accepted 7 February 2011

Available online 12 February 2011

Keywords:

Supramolecular chemistry

Crystal structure

Vibrational spectra

ABSTRACT

In this work, two new compounds, named $(bpy)(Hbpy)^+AS^- \cdot H_2O$ (1) and $[Co(bpy)_2(H_2O)_4]ASCl \cdot 3H_2O$ (2) (where bpy is 4,4'-bipyridine, Hbpy is the protonated 4,4'-bipyridine and AS^- is the aminosalicylate anion), were obtained and investigated by single crystal X-ray diffraction and vibrational (Raman and infrared) spectroscopic techniques. For both complexes the existence of supramolecular interactions such as electrostatic, hydrogen bonding, π -stacking and $C-H \cdots \pi$ was observed. All of them responsible for the crystalline lattice stability and the formation of a three-dimensional supramolecular arrangement. For compound (1) an interesting hydrogen bonding interaction was observed through the formation of cavities, and interacting with the Hbpy⁺ cation by π -stacking interaction. The vibrational spectra for both complexes are in a good agreement with the crystal data; for compound (1) the infrared spectrum exhibits bands at 1641 and 1195 cm^{-1} , assigned to O=C=O and C–O stretching modes of the aminosalicylate anion (carboxyl and hydroxyl groups, respectively). In the Raman spectra bands at 1598 and 1006 cm^{-1} refer to the ν_{CC}/ν_{CN} and ν_{ring} modes, respectively, for Hbpy⁺ cation. For compound (2), it has been observed in the infrared spectrum bands at 1634 and 1193 cm^{-1} referring to the $\nu_{O=C=O}$ and ν_{C-O} modes of aminosalicylate anion, whereas the bands in the Raman spectrum at 1617 and 1021 cm^{-1} are concerned to the ν_{CC}/ν_{CN} and ν_{ring} modes of 4,4'-bipyridine. The successful synthesis and characterization of these two new compounds show that the mixed ligands can provide multiple interactions in a supramolecular structure, and the use of 4-aminosalicylic acid, which can act as both H-donor and H-acceptor, contributes with new features to the rapidly expanding area of supramolecular chemistry.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the last 20 years an extensive research has been devoted to the synthesis of molecular complexes with characteristic physical and/or chemical properties, including magnetism, conductivity, non-linear optical responses, catalysis, gas storage, and ion exchange [1–3]. The design and synthesis of organic and metal-organic compounds with unusual and tailorable structures are fundamental steps to discover and produce several functional supramolecular devices or technologically useful materials. It is well-known that the choice of bridging ligands containing appropriate coordination sites linked to the inorganic connectors (as for instance transition metal ions), which can adopt different coordination geometries, is especially crucial for the construction of desirable frameworks.

In this context, the organic ligand 4-aminosalicylic acid (HAS) has appeared as a interesting building block, mainly due to the possibility of different coordination sites, as well as its pharmacological properties [4]. HAS is an antibiotic used since the 1940s in the tuberculosis treatment [5], and has also been shown to be safe and effective in the treatment of inflammatory bowel diseases (IBDs), namely distal ulcerative colitis and Crohn's disease [6], for over 60 years. Chemically HAS has been studied by Bailey et al. [7] associated with EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) and Cu(II) as potential anti-inflammatory pro-drugs, and also as a promising drug with anti-cancer properties, due to proteolytic attack resistance. However, investigations involving HAS coordination chemistry associated with transition metal ions and nitrogen ligands have been rarely discussed in the literature, thus becoming a focus of great interest to our research group.

The other ligand employed in this investigation is 4,4'-bipyridine (bpy), which is an excellent building block in the design and construction of molecular complexes [8,9]. It cannot only act as bidentate bridging ligand, but can also act as a terminal ligand or an uncoordinated guest molecule, which may be further

* Corresponding author. Tel./fax: +55 32 3229 3310.

E-mail address: luiz.oliveira@ufjf.edu.br (L.F.C. de Oliveira).

Two New Supramolecular Compounds that Involve *Trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpe), Barbituric Acid and Fe(II) ions

Humberto C. Garcia, Renata Diniz and Luiz Fernando C. de Oliveira*

Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário s/n, Martelos, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brazil

Abstract: In this study, the synthesis, spectroscopic properties (infrared and Raman) and crystal structures of two new compounds named $(H_2bpe)B_2 \cdot 2H_2O$ (**1**) and $[Fe(bpe)(H_2O)_4]B_2 \cdot 4H_2O$ (**2**) have been reported, where bpe is *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene, H_2bpe is protonated bpe and B^- is the barbiturate anion. For both complexes, we observed the presence of supramolecular interactions, such as electrostatic, hydrogen bonding and π -stacking interactions. Compound **1** crystallised in a triclinic system with the space group *P*-1, which was generated by cationic and anionic units formed by protonated bpe, the barbiturate anion and water molecules. These molecules interacted through weak intermolecular interactions and were responsible for the crystalline stability of the synthesised compounds. For compound **2**, an orthorhombic crystal system was observed with a *Pbcn* space group. In this crystal, the metallic site adopted a distorted octahedral geometry that was coordinated by two pyridine nitrogen atoms and four oxygen atoms from coordinated water molecules. The three-dimensional arrangement of the structure consisted of one covalent one-dimensional linear cationic $[Fe(bpe)(H_2O)_4]^{2+}$ chain, which interacts by forming hydrogen-bonding, π -stacking and electrostatic interactions with barbiturate anions and water molecules that were trapped in the crystal. The vibrational spectra of the two compounds were very similar despite the different crystalline arrangements that were adopted by the two structures. In the infrared spectra, two intense bands at 1684 and 1630 cm^{-1} were observed and assigned to the CO stretching (ν_{CO}) of the barbiturate anion and $\nu_{C=C}$ of the bpe ligand, respectively. In the Raman spectra of the compounds, the most important bands were attributed to the bpe ligand at 1629 and 1006 cm^{-1} , which were assigned to the $\nu_{C=C}$ and ν_{ring} , respectively. The presence of the barbiturate anion was confirmed by the presence of a band of low intensity located at 680 cm^{-1} and was assigned as the ring-breathing mode.

Keywords: *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene, barbiturate anion, iron complexes, supramolecular structure, crystal structure, Raman spectra.

INTRODUCTION

The construction of supramolecular arrays through building blocks has developed into a central theme of supramolecular chemistry [1, 2]. Many novel supramolecular complexes have been produced through organic blocks and/or metallic centres to generate expanding systems in one-, two- and three-dimensions [3, 4]. The main purpose of research in this area is the strategic construction of specific architectures as well as a more complete understanding of the connection between the structure and the physical-chemical properties [5]. These types of studies are important for scientific vision and technology and have several applications in optical, electronic, and catalytic processes as well as magnetic properties [6-8].

The investigation of pyrimidine systems has become a focus for several research groups due to their function in biological environments as hypnotic drugs of the nervous system [9] and recently, as building blocks for generating

supramolecular systems through weak noncovalent interactions [10]. In this context, barbituric acid has been determined to be a new supramolecular building block because the presence of a pyrimidine ring in its structure favours π -stacking and C-H $\cdots \pi$ type interactions as well as the presence of three carbonyl and two imino groups that can act as hydrogen bond acceptors and donors, respectively. Barbituric acid is a weak acid ($pK_a = 3.99$) [11] due to the ability of the CH_2 group to lose one of its hydrogen atoms, which provides extra stabilisation to this species by resonance delocalisation [12] and is shown in Fig. (1). Barbituric acid and the barbiturates, including the thiobarbiturate anion and violuric acid, possess hydrogen bond donor and acceptor groups, which may make them suitable for crystal engineering materials with specific or programmed properties. In addition, there are already known barbituric acid derivatives that exhibit NLO properties [13, 14].

Another well-known nitrogen ligand in supramolecular chemistry used in this study is *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpe) and is mainly used for its spectroscopic characteristics and properties, such as its catalytic, optic and magnetic properties when combined with other building blocks and metal ions [15, 16]. Bpe can act as a rigid organic ligand or as a bridge between two metallic sites. The protonation of one or two of the nitrogen atoms of

*Address correspondence to this author at the Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário s/n, Martelos, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brazil; Tel: +55 (32) 3229-3310; Fax: +55 (32) 3229-3310; E-mail: luiz.oliveira@ufjf.edu.br



Co-crystal and crystal: Supramolecular arrangement obtained from 4-aminosalicylic acid, bpa ligand and cobalt ion

Humberto C. Garcia, Ronaldo T. Cunha, Renata Diniz, Luiz Fernando C. de Oliveira*

Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 November 2011

Received in revised form 23 November 2011

Accepted 23 November 2011

Available online 1 December 2011

Keywords:

Crystal and co-crystal
Raman spectroscopy
Supramolecular chemistry
Crystal structure
Molecular spectroscopy

ABSTRACT

In this study, the synthesis, spectroscopic properties (infrared and Raman) and crystal structures of two new compounds co-crystal and crystal named HASbpa (**1**) and $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) have been reported, where bpa is *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethane, HAS is 4-aminosalicylic acid and AS^- is aminosalicylate anion. The crystalline arrangement of the compound **1** exhibits a triclinic system with space group $P\bar{1}$. The formation of a structure known as co-crystal, composed by building blocks in their neutral form; being the first work of this type involving the HAS and nitrogen ligand as bpa. For compound **2**, a monoclinic system was observed with $P2_1/c$ space group. The crystalline arrangement of the structure consisted of a covalent one-dimensional cationic $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ chain, which interacts by hydrogen bonding, π -stacking and electrostatic interactions with aminosalicylate anions and water molecules that were trapped in the crystal. These interactions form supramolecular cavities denominated as pseudo honeycombs. For compound **1**, the infrared spectrum revealed the presence of bands at 1643 and 1601 cm^{-1} assigned to the stretching mode of CO [$\nu(\text{CO})$] and CC/CN groups [$\nu(\text{CC/CN})$]. For the Raman spectrum, these same modes appear around 1644 and 1602 cm^{-1} related to HAS and bpa blocks, respectively. For compound **2**, the largest displacement of the bands compared to free ligand suggested the formation of covalent bonds between bpa ligand and metallic site and loss of the proton in HAS molecule. In the infrared spectrum we can observe the presence of bands around 1635 and 1618 cm^{-1} attributed to the stretching $\nu(\text{COO}^-)$ and $\nu(\text{CC/CN})$, for the Raman spectrum these same modes appear around 1631 and 1619 cm^{-1} related to AS^- and bpa ligand respectively.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The synthesis and design of molecules capable of spontaneously association into large and well defined systems by noncovalent intermolecular interactions remain one of the foremost challenges in supramolecular chemistry. Nature offers countless examples of self-assembling processes which inspire the work of the synthetic chemist, the creation of analogues from natural complex systems [1]. Recent studies in the literature show that specificity and energetic nature are key determinants of many biochemical phenomena, including substrate selection by enzymes and gene regulation of metabolic activity [2].

In recent years the study of supramolecular chemistry started to have great prominence in scientific research in both physical and biological aspects, in order to try understanding the phenomena of self-assembly and self-organization. Feature frequently present in chemical systems that show noncovalent interactions as hydrogen bonding, electrostatic, C–H... π , π -stacking and hydrophobic interactions, which may arise mainly from the type of building

block used for formation of supramolecular arrangements [3,4] and new structures known scientifically by the name of co-crystals [5–7].

In this context, the organic ligand 4-aminosalicylic acid (HAS) has appeared as a hopeful building block, due to its different coordination sites, as well as its pharmacological properties [8], being used since 1940 as an antibiotic to treat tuberculosis and has also been shown to be safe and effective in the treatment of inflammatory bowel diseases (IBDs), namely distal ulcerative colitis and Crohn's disease, for over 70 years [9]. However, works involving the coordination chemistry of HAS associated with transition metal ions and nitrogen ligands have been rarely discussed in the literature, and have becoming a focus of great interest to our research group [10].

The other ligand employed in this investigation is *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethane or simply bpa, which is a versatile bifunctional building block used in the design and construction of molecular complexes due to its aliphatic chain $[-(\text{CH}_2)_2-]$ between two pyridyl rings [11,12]. It cannot only act as bidentate bridging ligand, but can also serve as a terminal ligand or an uncoordinated guest molecule, which may be further involved in hydrogen bonding and/or π -stacking interactions, due to the presence of aromatic ring. Furthermore, magnetic properties, host–guest, gas storage and

* Corresponding author. Tel./fax: +55 32 3229 3310.

E-mail address: luiz.oliveira@ufjf.edu.br (L.F.C. de Oliveira).

Cite this: *CrystEngComm*, 2012, **14**, 1812

www.rsc.org/crystengcomm

PAPER

An interesting pseudo-honeycomb supramolecular arrangement obtained from the interaction between 4-aminosalicylic acid, *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene and transition metal ions†

Humberto C. Garcia, Renata Diniz and Luiz Fernando C. de Oliveira*

Received 22nd June 2011, Accepted 8th December 2011

DOI: 10.1039/c2ce05771a

In this work, three new compounds containing coordination polymers named $[\text{Co}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Ni}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2) and $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) (where AS is aminosalicylate anion and bpe is *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene) were synthesized and characterized by X-ray diffraction and vibrational spectroscopy (infrared and Raman). All complexes are isomorphous, crystallizing in a monoclinic system with space group $P2_1/c$. The crystalline arrangement shows the presence of a cavity called pseudo-honeycomb imperfect, parallel to the *bc*-plane formed through hydrogen bonding between aminosalicylate anions and water molecules of crystallization. The vibrational spectra of the compounds are very similar, in agreement with the crystal data. The Raman spectra show bands for bpe at 1642 and 1614 cm^{-1} , assigned to $\nu(\text{C}=\text{C})$ and $\nu(\text{CC})/\nu(\text{CN})$, respectively. This study can be considered as the first work in the literature where the aminosalicylate anion is associated with coordination polymers just filling the cavities of pseudo-honeycomb structures.

Introduction

The synthesis and characterization of novel supramolecular arrangements have become a focus of study of a large number of scientific groups in the last few years. Work involving the understanding of chemical bonds (such as covalent bonds) is increasingly losing pace to that of weak intermolecular interactions, such as the already known hydrogen bonding, electrostatic, $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ and π -stacking interactions.¹⁻⁴ The search for a more accurate understanding of these interactions, so important as they extend beyond the individual molecules, has developed a new branch of science which has received the suggestive name of supramolecular chemistry.^{5,6}

The study of these weak non-covalent interactions, especially the hydrogen bonds, plays a crucial role in fundamental biological processes, as for instance, the transfer of genetic information and molecular recognition between receptors and substrates. These weak interactions can be major contributors to the binding of drugs to proteins and DNA targets and can form the basis for developing sensors to monitor the concentration of specific ions or molecules. In terms of coordination chemistry, the weak supramolecular interactions are responsible for the

construction of complicated extended arrays of molecular self-organization and self-assemblies. This arrangement is the result of the association of several chemical entities organized in higher complexity and known as building blocks, giving rise to compounds with a wide range of applications in biological, optic, electronic and microporous materials.⁷⁻⁹

In this context, the organic ligand 4-aminosalicylic acid (HAS) has appeared as a hopeful building block, due to the possibility of different coordination sites, as well as its pharmacological properties.¹⁰ HAS is an antibiotic used since the 1940's in the treatment of tuberculosis;¹¹ on the other hand, there are only a few studies in the literature involving this type of structure associated with transition metal ions, nitrogen ligands, or generating anionic building blocks,^{12,13} mainly due to the instability of the aminosalicylate salt, evidenced by the darkening of the solution.

Another organic ligand used in this study is the nitrogenous compound named *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpe), which is an excellent building block in the design and construction of molecular complexes.^{14,15} It can not only act as a chelating ligand, but can also serve as a terminal ligand or an uncoordinated guest molecule, which may be further involved in hydrogen bonding, $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ and π -stacking interactions, due to the presence of the pyridyl ring. Furthermore, magnetic properties, host-guest and non-linear optical (NLO) materials are also observed for this ligand, mainly when associated with transition metal ions.^{16,17}

In the present work the synthesis, crystal structures and vibrational spectroscopic analysis (infrared and Raman) of three

Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário s/n, Martelos, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brazil. E-mail: luiz.oliveira@ufjf.edu.br; Fax: +55 (32)21023310; Tel: +55 (32)21023310

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC reference numbers 794353, 794354 and 794355. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2ce05771a

Artigos Submetidos**Synthesis, X-ray studies and spectroscopy (Raman and infrared) of three new complexes of Mn²⁺, Co²⁺ and Zn²⁺ containing 1,3-bis(4-pyridyl)propane and aminosalicylate anion (J. MOLECULAR STRUCTURE)**

Humberto C. Garcia^a, Renata Diniz^a and Luiz Fernando C. de Oliveira^{a*}

^a Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário s/n, Martelos, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brazil

Supramolecular architectures of metal complexes containing 4-Sulfobenzoate dianion and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (POLYHEDRON)

Humberto C. Garcia^a, Renata Diniz^a and Luiz Fernando C. de Oliveira^{a*}

^a Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário s/n, Martelos, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brazil

APÊNDICE B – Súmula Curricular**DADOS PESSOAIS**

Nome: Humberto Costa Garcia

Local e data de nascimento: São Paulo – SP, 03 de junho de 1978.

EDUCAÇÃO

Escola Estadual Senador Levindo Coelho, Ubá – MG, 1994-1996. Ensino Médio.

Universidade Federal de Juiz de Fora - MG – Graduação em Química (Licenciatura e Bacharelado) 2003-2007.

Universidade Federal de Juiz de Fora - MG – Mestrado em Química (Físico-Química) 2007-2009.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CAPES 08/2007 – 03/2009 e Doutorado, CAPES, 03/2009 – 02/2013.

OUTRAS PUBLICAÇÕES (Artigos completos referentes ao período de iniciação científica e mestrado)

1. Garcia, Humberto C.; de Oliveira, Luiz F. C.; Ribeiro, Mauro C. C.. Raman spectra of a pseudo-oxocarbon anion in ionic liquids. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 524-528, 2010.
2. Garcia, Humberto C.; Diniz, Renata; Yoshida, Maria I.; de Oliveira, Luiz Fernando C.. Synthesis, structural studies and vibrational spectroscopy of Fe²⁺ and Zn²⁺ complexes containing 4,4'-bipyridine and barbiturate anion. **Journal of Molecular Structure**, v. 978, p. 79-85, 2010.
3. Garcia, Humberto C.; de Oliveira, Luiz F. C.; Nicolau, Bruno G.; Ribeiro, Mauro C. C.. Raman spectra of acetonitrile in imidazolium ionic liquids. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 1430-1434, 2010.

4. Garcia, Humberto C.; Diniz, Renata; Yoshida, Maria I.; de Oliveira, Luiz Fernando C.. Na intriguing hydrogen Bond arrangement of polymeric 1D chains of 4,4'-bipyridine coordinated to Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions having barbiturate as counter ions in a 3D network **CrystEngComm** (Cambridge. Online), v. 11, p. 881, 2009.

 5. da Silva, C. E.; Garcia, H. C.; Diniz, R.; Speziali, N. L.; Yoshida, M. I.; Edwards, H. G. M.; de Oliveira, L. F. C.. New Insight on the Investigation of the Role of Water in the Solid-State Structures of Potassium Croconate, $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and Its Anhydrate. **Journal of Physical Chemistry. A**, Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment, & General Theory, v. 111, p. 11990-11995, 2007.
- Apresentação de 10 trabalhos em congressos nacionais.

ANEXO 1

Espectros Infravermelho e Raman do Ácido Barbitúrico e Barbiturato de sódio.

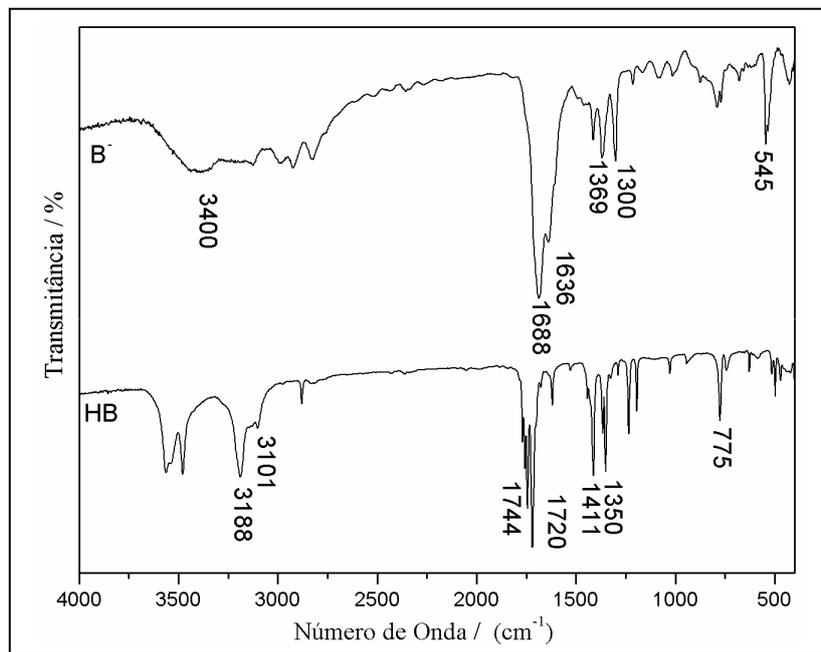


Figura 1. Espectro infravermelho do ácido barbitúrico (HB) e do barbiturato de sódio hidratado (NaB).

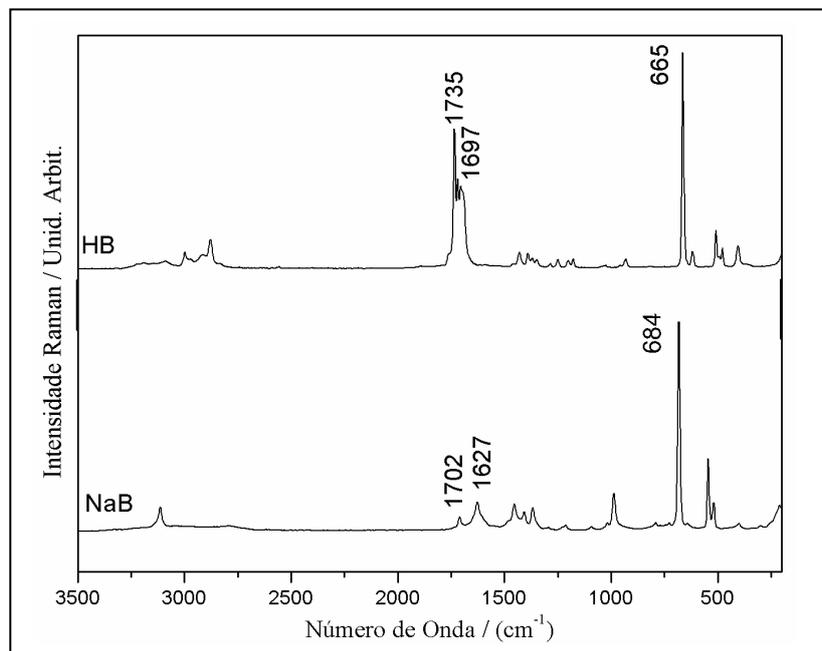


Figura 2. Espectro Raman do ácido barbitúrico (HB) e do barbiturato de sódio hidratado (NaB).

ANEXO 2

Espectros Raman e Infravermelho do Ácido Aminosalicílico e do Aminosalicilato de Sódio.

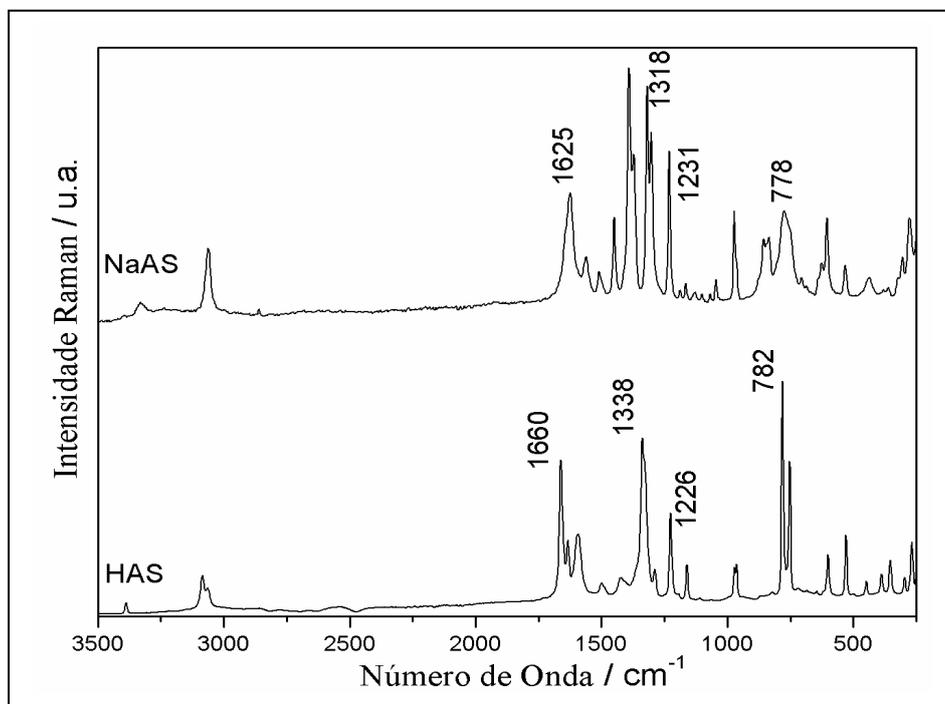


Figura 3. Espectros Raman do aminosalicilato de sódio (NaAS) e do Ácido aminosalicílico (HAS).

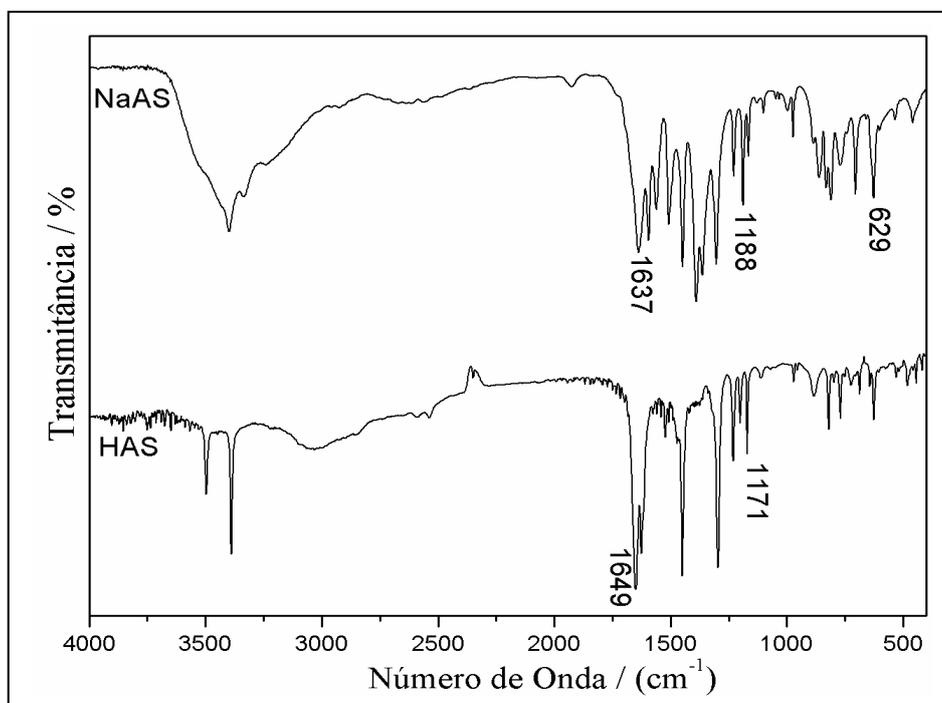


Figura 4. Espectros Infravermelho do aminosalicilato de sódio (NaAS) e do Ácido aminosalicílico (HAS).

ANEXO 3

Análise Termogravimétrica TGA e DTA do Ácido Aminosalicílico e do Ligante bpa.

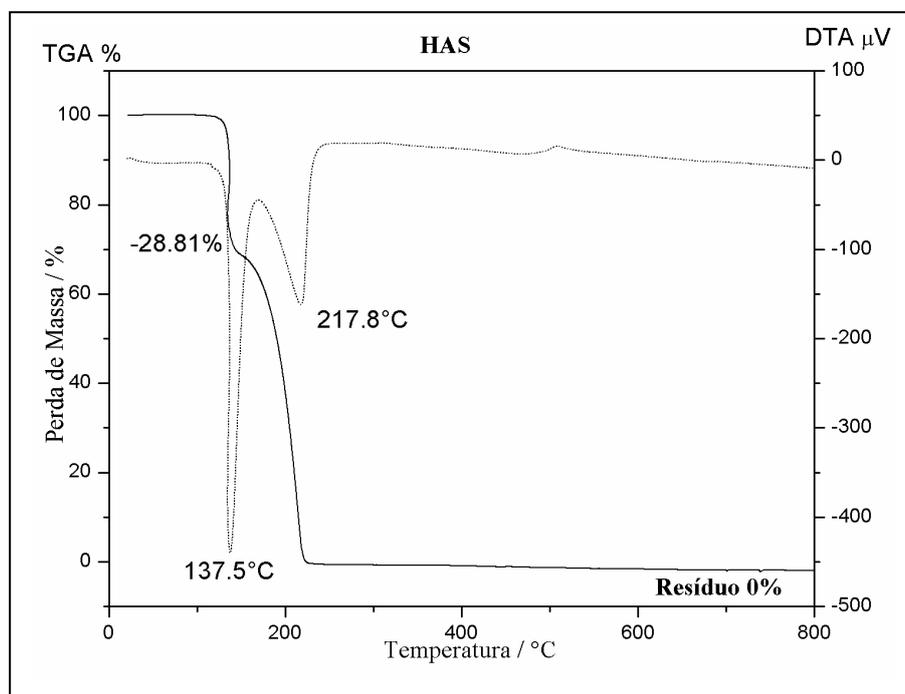


Figura 5. Curvas TGA e DTA do ácido Aminosalicílico.

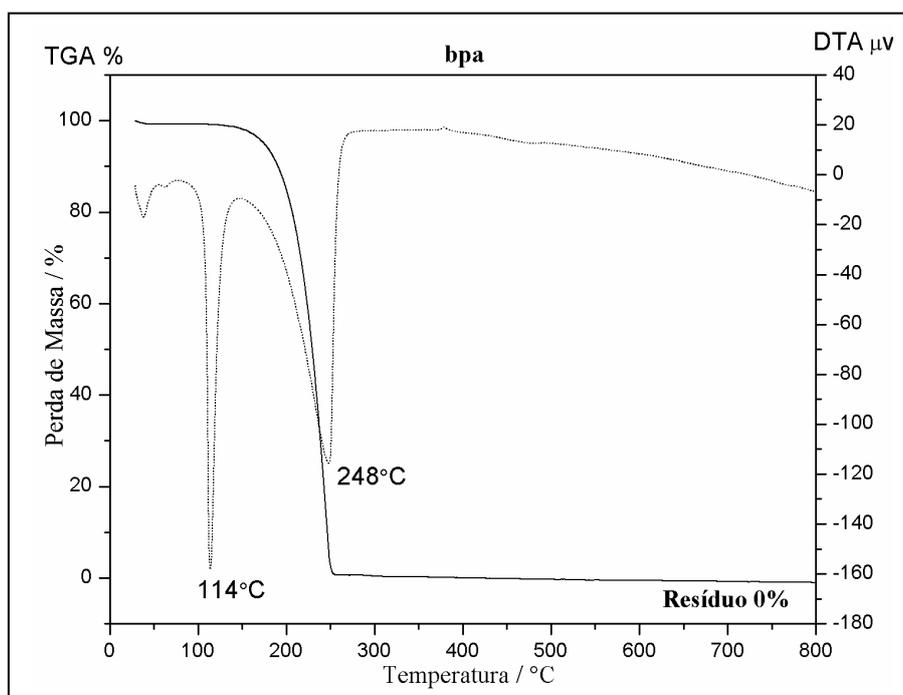


Figura 6. Curvas TGA e DTA do ligante bpa.

ANEXO 4

Espectros Raman e Infravermelho do Ácido Violúrico (H_3Vi) e do Violurato de sódio (NaH_2Vi).

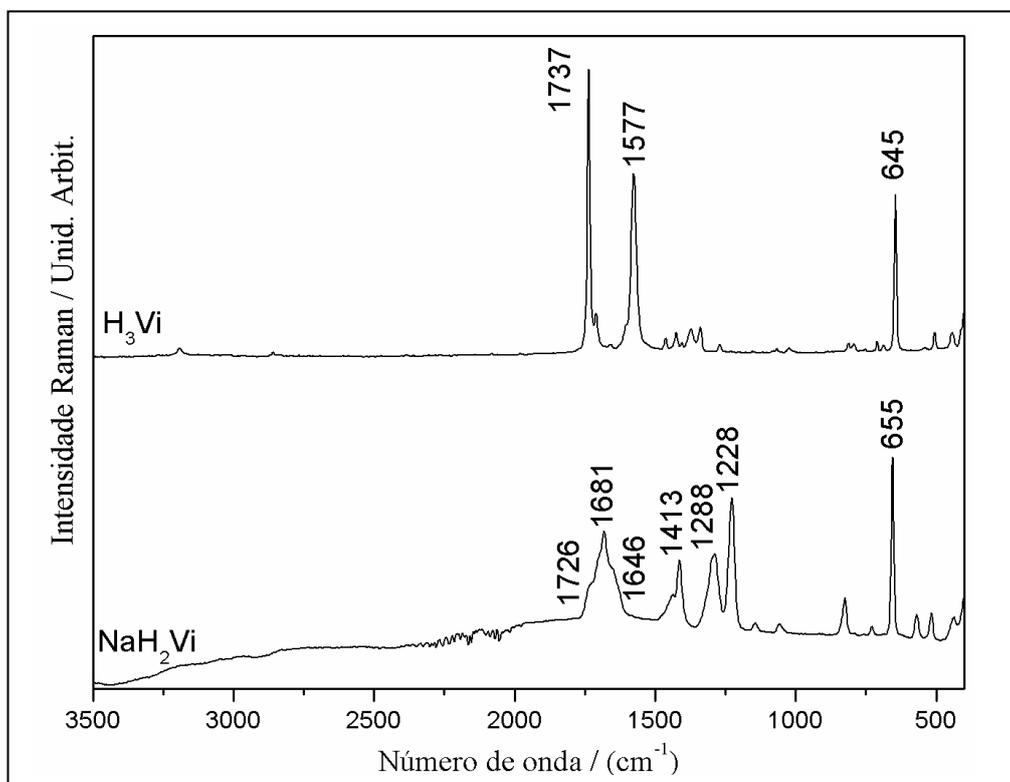


Figura 7. Espectros Raman H_3Vi e NaH_2Vi .

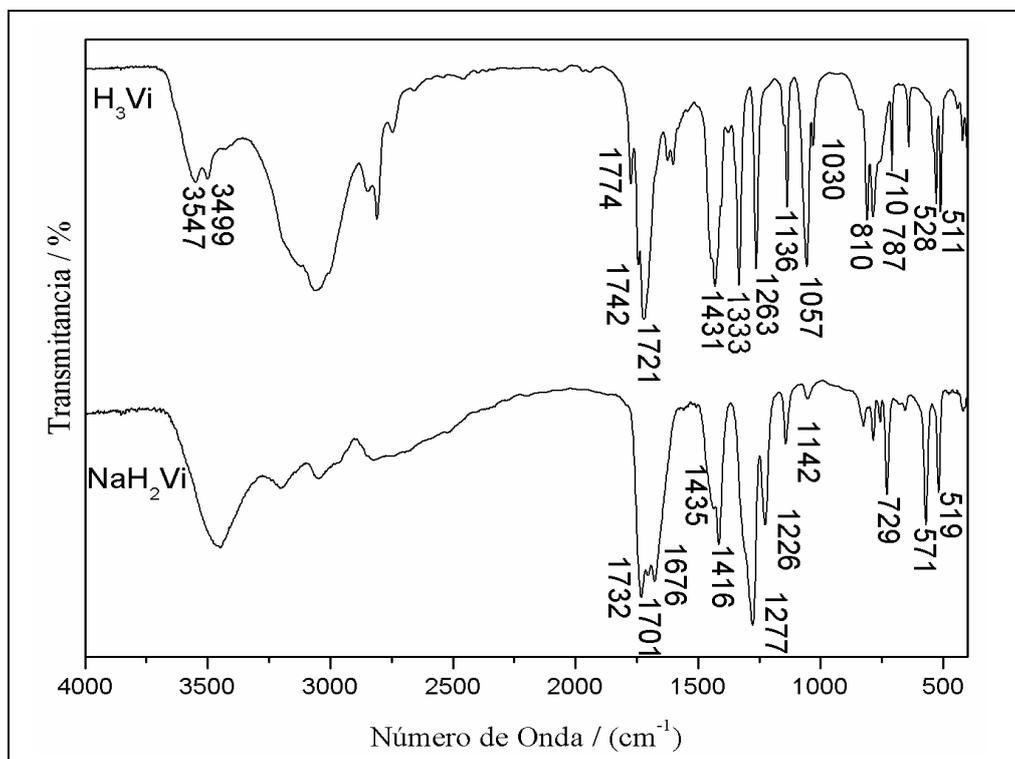


Figura 8. Espectros Infravermelho H_3Vi e NaH_2Vi .

Tabela de atribuição Raman e Infravermelho das espécies químicas H_3Vi e NaH_2Vi .

Tabela 1. Atribuição Raman infravermelho para os blocos construtores H_3Vi e NaH_2Vi .

H_3Vi		NaH_2Vi		Atribuição por Tentativa
<u>IV</u>	<u>R</u>	<u>IV</u>	<u>R</u>	
511 m	504 w	519 w		$\delta_{anel} + \delta_{C=O_{i.p.}}$
528 m				δ_{anel}
		571 w		$\delta_{C=O_{o.p.}}$
640 w	645 s		655 vs	Respiração do anel
710 w	711 w	729 m		$\delta_{N=O_{o.p.}} + \delta_{C=O_{o.p.}}$
787 s	794 w			$\delta_{NH_{o.p.}}$
810 s	811 w			ν, δ_{anel}
1030 sh				ν_{N-O}
1057 s				$\nu_{anel}(\nu_{C-C})$
1136 m		1142 w		$\nu_{anel}(\nu_{C-N})$
		1226 m	1228 s	$\nu_{anel}(\nu_{C-C})$
1263 s			1277 vs	$\nu_{anel}(\nu_{C-N}) + \delta_{NH_{i.p.}}$
			1288 m	$\nu_{N=O}$
1333 s	1338 w			$\nu_{anel}(\nu_{C-N}) + \delta_{NH_{i.p.}}$
	1372 w			$\nu_{anel}(\nu_{C-N}) + \delta_{NH_{i.p.}}$
		1416 m	1413 m	$\nu_{anel}(\nu_{C-N}) + \delta_{NH_{i.p.}}$
1431 s	1425 w	1435 sh	1438 sh	$\nu_{anel}(\nu_{C-N}) + \delta_{NH_{i.p.}}$
	1463 w			δ_{NON}
	1577 s			$\nu_{C=N(5)}$
1720 vs	1709 w	1676 s	1646 sh	$\nu_{C=O}$
1743 sh	1737 vs	1701 s	1681 s	$\nu_{C=O}$
1774 sh		1732 s	1726 sh	$\nu_{C=O}$
3059 s				ν_{NH}
3499 m				ν_{OH}
3547 m				ν_{OH}