

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós-graduação em Química
Mestrado em Química

Lippy Faria Marques

**Planejamento, Síntese e Caracterização de Arranjos Supramoleculares Contendo
Ânions Dicarboxilatos e Ligantes Nitrogenados**

Juiz de Fora
2010

Lippy Faria Marques

**Planejamento, Síntese e Caracterização de Arranjos Supramoleculares Contendo
Ânions Dicarboxilatos e Ligantes Nitrogenados**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Química Inorgânica, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Flávia Cavalieri Machado

Juiz de Fora
2010

Dedico este trabalho aos meus pais e a minha noiva Edilene.

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora Flávia Cavalieri Machado por ter me dado a oportunidade de há 7 anos atrás fazer parte do seu grupo de pesquisas, hoje o NEEM (Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular), que pendurou desde a graduação como docente, passando pela minha iniciação científica e culminando no mestrado. Além de uma excelente orientadora, uma amiga inestimável, por qual tenho uma imensa admiração.

Aos alunos de graduação e pós graduação do grupo: Felipe, Livia, Igor, Victor Hugo (Vituxo), Carlos Eduardo (Cadu).

Aos alunos de pós graduação do programa: João Vítor, Gustavo, Rafael (Mafrão), Rafael (Zão), Tatiane Teixeira Tavares.

Aos parceiros das horas boas (esbórnias) e ruins: Diego (Sherek) e Rafael Dornellas.

Aos grandes companheiros da “imensa” turma de Química Quântica de 2007: Mateus de Broglie, Harlem (playboy) e Leonardo.

A grande irmã do coração Charlane Cimini Côrrea pela grande amizade, carinho, alegria e grande prestatividade.

A grande irmã de todos os momentos, a qual devo muito pelos diversos ensinamentos desde o primeiro momento em que pisei no laboratório: Maria Vanda Marinho. Sua amizade foi (e sempre será) muito importante para mim.

Aos funcionários do departamento de Química: Simone e Alice.

Aos meus pais Lafontaine Risutti Marques e Leni Sousa Faria Marques pelo apoio em todos os momentos da minha vida, e sem os quais com certeza, também não estaria onde estou. Ao meu querido irmão Lafontaine Risutti Marques Júnior sempre me incentivando e torcendo pelo meu sucesso.

A minha noiva Edilene Bolutari Baptista, por sempre estar do meu lado me dando coragem para seguir em frente e pela imensa paciência nos meus momentos de stress.

E principalmente à Deus, por ter me concedido esta grande oportunidade em vida pois sem ELE nada disso seria possível.

“Existem dois mundos: o mundo que podemos medir com régua e compasso e o que sentimos com nosso coração e imaginação.”

LEIGH HUNT

“O tempo não se ocupa em realizar as nossas esperanças: faz o seu trabalho e voa”

EURÍPEDES BARSANULFO

Resumo

Este trabalho consistiu na síntese e caracterização de complexos de metais de transição, especialmente os íons metálicos da primeira série de transição, Cu^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , contendo o ânion dicarboxilato 2,6-piridinodicarboxilato bem como os ligantes nitrogenados rígido e flexível: 4,4'-bipiridina (BIPY) e 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP).

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e difração de raios X de monocristal.

O capítulo 1 abrange uma breve introdução sobre Polímeros de Coordenação. Adicionalmente, incluiu-se uma apresentação sobre Química Supramolecular seguido de uma apresentação sobre o ligante carboxilato e os ligantes nitrogenados utilizados neste trabalho, destacando a intensa pesquisa na área.

No capítulo 2 descreve-se a síntese do sal de sódio derivado do ácido dicarboxílico, bem como dos seis complexos contendo o ligante nitrogenado 1,3-bis(4-piridil)propano e o ligante nitrogenado BIPY. Estes complexos foram formulados como $[\text{Cu}(2,6\text{-PDC})(2,6\text{-PDCH}_2)].3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(2,6\text{-PDC})_2].\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) e $(\text{H}_2\text{BPP})[\text{Zn}(2,6\text{-PDC})_2].4\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Co}_2(\mu\text{-BIPY})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) e $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{Bipy})]_n$ (**6**).

O capítulo 3 relaciona-se com a caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado 1,3-bis(4-piridil)propano. Os complexos (**2**) e (**3**) tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal. O complexo (**2**) é homobimetálico com dois centros de Cu(II) em geometria pirâmide de base quadrada distorcida conectados através do ligante BPP em ponte.

Por outro lado, o composto (**3**) apresenta uma porção complexa aniônica formada por um centro de Co(II) e dois ânions piridinodicarboxilatos e uma cadeia polimérica catiônica, constituída por íons Co(II) e ligantes BPP em ponte. Em ambos os casos um sistema supramolecular 3-D é gerado através de ligações de hidrogênio. Os dados analíticos e espectroscópicos para o composto (**4**) sugerem a formação de um complexo formado por duas porções. A porção aniônica é formada por dois ligantes 2,6-piridinodicarboxilatos coordenados de forma tridentada através da coordenação (O-N-O) ao centro de Zn(II) e estabilizando a carga um ligante nitrogenado BPP duplamente protonado. Esse tipo de estrutura é bem suportado por vários exemplos da literatura.

O capítulo 4 engloba a caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado rígido 4,4'-bipiridina (BIPY). Os complexos **(5)** e **(6)** tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal. No complexo **(5)** temos a formação de um composto binuclear onde o ligante nitrogenado BIPY atua em ponte entre os sítios metálicos de Co(II) que por sua vez se encontram coordenados de modo tridentado ao ânion 2,6-piridinodicarboxilato e duas moléculas de água culminando em uma geometria octaédrica para o centro metálico. A natureza 3-D é evidenciada através de ligações de hidrogênio do tipo O – H \cdots O. No composto **(6)** verifica-se que cada centro metálico adota uma geometria pirâmide de base quadrada na qual a base é formada pelos oxigênio do grupos carboxilato e a posição apical ocupada por um átomo de nitrogênio proveniente do ligante BIPY, que atua em ponte entre os sítios de Cu(II), originando uma cadeia polimérica unidimensional.

O presente trabalho revela um grande interesse no estudo da Química Supramolecular, abrangendo importantes conteúdos em Química Inorgânica Supramolecular propondo-se diferentes rotas sintéticas para obtenção das estruturas supramoleculares.

Palavras-chave: Carboxilatos. Polímeros de Coordenação. Ligantes Nitrogenados.

Abstract

This work describes the synthesis and characterization of transition metal complexes, especially the metallic ions from the first row, Cu^{2+} , Co^{2+} and Zn^{2+} , containing the 2,6-pyridinedicarboxylate anion as well as the rigid and the flexible nitrogen ligands, 4,4'-bipyridine (BIPY) and 1,3-bis(4-pyridil)propane (BPP).

All the compounds were characterized by means of elemental analysis (CHN), thermal analysis (TG), infrared spectroscopy (IR) and single crystal X-ray diffraction analysis.

Chapter 1 involves a brief introduction about Coordination Polymers. In addition a presentation about Supramolecular Chemistry, carboxylate anions and nitrogen ligands used in this work, is include enphatizing the intensive research in this area.

In chapter 2, the synthesis of the sodium salt derived from the dicarboxylic acid, as well as of the six complexes containing the nitrogen ligands 1,3-bis(4-pyridil)propane and 4,4'-bipyridine are described. These complexes were named $[\text{Cu}(2,6\text{-PDC})(2,6\text{-PDCH}_2)].3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(2,6\text{-PDC})_2].\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) e $(\text{H}_2\text{BPP})[\text{Zn}(2,6\text{-PDC})_2].4\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Co}_2(\mu\text{-BIPY})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) e $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{Bipy})]_n$ (**6**).

Chapter 3 presents the characterization of the complexes containing the nitrogen ligand 1,3-bis(4-pyridil)propane. Complexes (**2**) and (**3**) had their structures determined by single crystal X-ray analysis. Complex (**2**) is homobimetallic were two Cu(II) centers in a distorted square-piramide geometry, connected by a BPP ligand in the bridging mode. On the other hand, compound (**3**) presents an anionic moiety, formed by a Co(II) center and two pyridinedicarboxylate anions and a cationic polymeric chain, formed by Co(II) ions and bridging BPP ligands. In both cases, a 3-D supramolecular array is generated through hydrogen bondings. The analytical and spectroscopic data for compound (**4**) suggest the formation of an ionic complex, in which the anionic moiety contains two 2,6-pyridinedicarboxylate anions coordinated to the Zn(II) center in the tridentate (ONO) fashion. The nitrogen ligand BPP is protonated, $(\text{H}_2\text{BPP}^{2+})$ estabilizing the anionic unit. This type of structure is well supported by several examples from literature.

Chapter 4 describes the characterization of the complexes containing the rigid nitrogen ligand 4,4'-bipyridine (BIPY). Complexes (**5**) and (**6**) have had their structures

determined by single crystal X-ray diffraction analysis. Complex **(5)** is homobinuclear in which the nitrogen ligand BIPY bridges two Co(II) sites that are also coordinated by 2,6-pyridinedicarboxylate anion in the tridentate mode as well as by two water molecules, in an distorted octahedral geometry. The 3-D supramolecular nature of the system is achieved through O – H \cdots O hydrogen bondings. In compound **(6)** it can be noticed that each metal center adopts the distorted square-pyramide geometry in which the base is formed by the oxygen atoms from the carboxylate groups and the apical positions is occupied by nitrogen atom from BIPY ligand. The BIPY ligands bridge the Cu(II) sites, generating a one-dimensional polymeric chain.

This work shows a great interest in the study of Supramolecular Chemistry, covering important content in Supramolecular Inorganic Chemistry proposing different synthetic routes to obtain of the supramolecular structures.

Keywords: Carboxylates. Coordination Polymers. Nitrogen Ligands.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representação esquemática de polímeros 1-D, na ordem da esquerda para a direita: cadeia linear, senoidal e escada.....	19
Figura 1.2 Representação esquemática de redes poliméricas 2-D de topologias (4,4) e (6,3).	20
Figura 1.3 Formação de um composto supramolecular a partir de um composto molecular que interagem com espécies catiônicas através de ligações não-covalentes.....	22
Figura 1.4 Representação esquemática de uma ligação de hidrogênio.....	24
Figura 1.5 Modos de coordenação do ligante carboxilato.....	26
Figura 1.6 Representação da utilização de blocos construtores ou unidades secundárias de construção (SBUs) na formação de materiais com alta porosidade: (I) sítios metálicos, (II) ligante 1,4-benzenodicarboxilato, (III) SBU gerada e (IV) estrutura resultante da rede 2D...	27
Figura 1.7 Estrutura molecular do ácido dicarboxílico selecionado.....	27
Figura 1.8 Estrutura molecular para o complexo em questão.....	26
Figura 1.9 Interação π - π stacking entre os dois anéis piridínicos.....	28
Figura 1.10 Ligações de hidrogênio gerando uma estrutura 2-D.....	29
Figura 1.11 Estrutura ORTEP do referido carboxilato de Cu(II).....	30
Figura 1.12 Ligantes nitrogenados selecionados para a execução do projeto.....	31
Figura 1.13 Ligação de hidrogênio formando um tetrâmero acíclico de água na estrutura do composto $\{Cu_2(2,6-PDC)_2(BIPY).4H_2O\}_n$	31
Figura 1.14 Estrutura cristalina para o complexo de Fe(II) com o ligante 4,4'-bipiridina.....	32
Figura 1.15 Estrutura cristalina para o complexo de Mn(II) com o ligante 4,4-bipiridina.....	33
Figura 1.16 Empacotamento cristalino mostrando as ligações de hidrogênio como linhas pontilhadas.....	33
Figura 1.17 Conformações assumidas pelo ligante 1,3-Bis(4-piridil)propano (BPP).....	34
Figura 1.18 BPP na conformação TT no complexo $[Zn(ClO_4)(BPP)_2]$	35
Figura 1.19 Conformação GG' do ligante BPP no complexo $[Ag(BPP)](CF_3SO_3)$	35

Figura 1.20 Estrutura cristalina para o complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{BPP})_2]_n$ onde o BPP se encontra nas conformações TT e GG'.....	36
Esquema 2.1 Representação esquemática da metodologia de obtenção do sal de sódio do ácido dicarboxílico.	37
Figura 2.1 Proposta inicial de síntese para o carboxilato de Cu(II) e de seus referidos polímeros de coordenação.	39
Figura 2.2 Proposta inicial para o carboxilato de Cu(II).....	38
Figura 2.3 Estrutura obtida por difração de raios X.....	40
Figura 2.4 Representação esquemática do método de obtenção do complexo (2)	41
Figura 2.5 Representação Esquemática do método <i>in-situ</i> por difusão da síntese de (3)	43
Figura 2.6 Esquema do método de difusão para a síntese do complexo (3)	43
Figura 2.7 Representação da rota sintética para obtenção do complexo (4)	45
Figura 2.8 Curva exibindo o perfil térmico empregado na síntese do complexo (4)	45
Figura 2.9 Representação esquemática do método de obtenção do complexo (5)	47
Figura 2.10 Esquema da rota sintética para obtenção do complexo (6)	48
Figura 3.1 Curva termogravimétrica para o complexo (2)	52
Figura 3.2 Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante BPP.	53
Figura 3.3 Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo (2)	54
Figura 3.4 Estrutura cristalina para o complexo homobinuclear (2)	57
Figura 3.5 Estrutura supramolecular 1-D vista ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i>	59
Figura 3.6 Representação das ligações de hidrogênio entre as unidades homobinucleares.	59
Figura 3.7 Rede supramolecular 2-D vista ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i> , mostrando as ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas) entre as cadeias 1-D em forma de escada.	60
Figura 3.8 Complexo homobinuclear da literatura.	61
Figura 3.9 Curva termogravimétrica para o complexo (3)	62
Figura 3.10 Espectro vibracional da região do infravermelho para o composto (3)	63
Figura 3.11 Estrutura molecular para o complexo (3)	67

Figura 3.12 Rede polimérica bidimensional para o complexo (3) onde as moléculas de água foram omitidas para melhor visualização.	68
Figura 3.13 Empacotamento cristalino do complexo (3) ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> , mostrando as ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas) formando uma rede polimérica 3-D.68	
Figura 3.14 Estrutura molecular para o complexo $(pnH_2)[Co(2,6-PDC)_2].4H_2O$	69
Figura 3.15 Curva termogravimétrica para o complexo (4)	70
Figura 3.16 Espectro vibracional na região do IV para o complexo (4)	71
Figura 3.17 Proposta estrutural para o complexo (4)	72
Figura 3.18 Representação esquemática para o complexo mononuclear de Zn(II).....	73
Figura 3.19 Unidade assimétrica do complexo	72
Figura 3.20 Estrutura molecular para o complexo $(pdaH_2)[Zn(2,6-PDC)_2].4H_2O$	73
Figura 4.1 Curva TG para o complexo (5)	75
Figura 4.2 Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante BIPY.....	76
Figura 4.3 Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo (5)	77
Figura 4.4 Estrutura determinada por difração de raios X para o complexo (5)	80
Figura 4.5 Cadeia zig-zag para o composto (5) . Moléculas de água foram omitidas para uma melhor visualização.	80
Figura 4.6 Ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas) formando uma rede bidimensional para o composto (5)	81
Figura 4.7 Estrutura determinada por difração de raios X para o complexo $[Co(BIPY)_2(H_2O)_4][(2,6-PDC)].4H_2O$	83
Figura 4.8 Estrutura determinada por difração de raios X para o monômero $[Co(bpo)(2,6-PDC)(H_2O)_2].H_2O$	84
Figura 4.9 Representação esquemática da estrutura 3-D evidenciando as cavidades.....	84
Figura 4.10 Curvas termogravimétricas para os compostos em estudo.....	85
Figura 4.11 Espectros vibracionais na região do infravermelho para o complexo (6) e o ligante nitrogenado BIPY.....	86
Figura 4.12 Primeira esfera de coordenação para o complexo (6)	87

Figura 4.13 Vista ao longo do eixo cristalográfico b da cadeia 1-D do polímero de coordenação..... 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Distâncias A··B calculadas (calc) e observadas (obs) para algumas ligações de hidrogênio (em Å).....	25
Tabela 3.1 Principais frequências de absorção na região do IV para o composto (2) e seus constituintes. Valores em números de onda (cm ⁻¹)	55
Tabela 3.2 Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto (2)	56
Tabela 3.3 Distâncias interatômicas e ângulos de ligação selecionados para o complexo (2)	58
Tabela 3.4 Parâmetros selecionados para a ligação de hidrogênio no composto (2)	60
Tabela 3.5 Frequências de absorção do complexo (3) e seus precursores. Valores dados em números de onda (cm ⁻¹)	64
Tabela 3.6 Dados cristalográficos para o complexo (3)	65
Tabela 3.7 Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo (3)	66
Tabela 3.8 Parâmetros selecionados das ligações de hidrogênio no composto (3)	69
Tabela 4.1 Frequências de absorção na região do IV para o sal de sódio do ácido 2,6-piridinodicarboxílico, para o ligante BIPY e o complexo (5)	78
Tabela 4.2 Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento da estrutura do composto [Co(μ-BIPY)(2,6-PDC) ₂ (H ₂ O) ₄].2H ₂ O (5)	79
Tabela 4.3 Distâncias e ângulos (Å) de ligações (°) selecionados para o composto (5)	82
Tabela 4.4 Parâmetros selecionados das ligações de hidrogênio no composto (5)	82
Tabela 4.5 Frequências de absorção na região do IV para os compostos em estudo. As frequências são dadas em cm ⁻¹	86
Tabela 4.6 Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento da estrutura do composto [Cu ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ C ₄ H ₃ S) ₄ (BIPY)] _n	88
Tabela 4.7 Distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) para o complexo (6)	89

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- 2,6-PDC** Ácido 2,6-piridinodicarboxílico
- BIPY** 4,4'-bipiridina
- BPP** 1,3-bis(4-piridil)propano
- 2,6-PDC²⁻** ânion 2,6-piridinodicarboxilato
- TT** trans-trans
- TG** trans-gauche
- GG** gauche-gauche
- GG'** gauche-gauche
- NaOH** hidróxido de sódio
- KBr** brometo de potássio
- Na₂(C₇H₃O₄N)** sal 2,6-piridinodicarboxilato de sódio
- F** Forte
- m** médio
- f** fraco
- λ comprimento de onda
- PA** porcentagem analítica
- DMF** dimetilformamida
- EtOH** etanol
- mmol** milimol
- Co(NO₃)₂·6H₂O** nitrato de cobalto hexahidratado
- (ν_{OH}) estiramento OH
- (ν_{sCOO^-}) estiramento simétrico do grupo carboxilato
- (ν_{aCOO^-}) estiramento assimétrico do grupo carboxilato
- ($\nu_{\text{CC/CN-BPP}}$) estiramento do grupo CC/CN do ligante BPP
- ($\nu_{\text{CC/CN-BIPY}}$) estiramento do grupo CC/CN do ligante BIPY
- ($\nu_{\text{NH-BPPH}_2^{2+}}$) deformação do grupo NH do ligante BPP protonado
- ($\nu_{\text{CH}_2 \text{ alif}}$) estiramento do grupo CH₂ alifático
- ($\nu_{\text{CH arom}}$) estiramento do grupo CH aromático
- Δ diferença entre (ν_{aCOO^-}) e (ν_{sCOO^-})
- (**d**) decomposição

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	18
1.2 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.....	21
1.3 LIGANTES CARBOXILATOS.....	26
1.4 LIGANTES NITROGENADOS	30
1.5 OBJETIVOS	36
2 EXPERIMENTAL	37
2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	37
2.2 SÍNTESE DO SAL DE SÓDIO	37
2.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS	38
2.3.1 Síntese dos carboxilatos de Cu(II).....	38
2.3.2 Síntese do (μ -1,3-bis(4-piridil)propano)diaquabis(2,6- piridinodicarboxilato) dicobre(II) dihidratado $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	41
2.3.3 Síntese do bis(2,6-piridinodicarboxilato)cobaltato(II)detetraaqua[1,3-bis(4-piridil)propano]cobalto(II)monihidratado $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(2,6\text{-PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (3).....	42
2.3.4 Síntese do bis(2,6-piridinodicarboxilato)zincato(II)de1,3-bis(4-piridil)propanumtetrahidratado $(\text{H}_2\text{BPP})[\text{Zn}(2,6\text{-PDC})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4).....	44
2.3.5 Síntese do (μ -4,4'-bipiridino)tetraaquabis(2,6-piridinodicarboxilato)dicobalto(II)dihidratado $[\text{Co}(\mu\text{-BIPY})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	46
2.3.6 Síntese do complexo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{BIPY})]_n$ (6).....	47
2.4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
2.5 REAGENTES E SOLVENTES.....	49
2.6 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS UTILIZADOS	49
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS COMPOSTOS CONTENDO O LIGANTE NITROGENADO 1,3-BIS(4-PIRIDIL)PROPANO (BPP)	51
3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	51
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	52
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(2,6\text{-PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (3)	61
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $(\text{H}_2\text{BPP})[\text{Zn}(2,6\text{-PDC})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4).....	70

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS COMPOSTOS CONTENDO O LIGANTE NITROGENADO 4,4'-BIPIRIDINA (BIPY)	74
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	74
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $[\text{Co}(\mu\text{-BIPY})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ (5) ...	75
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{BIPY})]_n$ (6)	85
5 CONCLUSÕES	90
6 PERSPECTIVAS	91
REFERÊNCIAS	92
ANEXOS	98

1 Introdução

1.1 Polímeros de coordenação

A estratégia baseada na química de coordenação vem sendo cada vez mais empregada no desenvolvimento de sistemas supramoleculares, em função das vantagens associadas, como o aproveitamento das características de automontagem e seletividade proporcionadas pelo processo de coordenação metal-ligante. Portanto, uma proeminente abordagem está na síntese de polímeros de coordenação, tanto pelas questões científicas como pela síntese de novos compostos, que podem ser aplicados nas mais diferentes áreas, desde a óptica, eletrônica, catálise, até os chamados materiais microporosos (BLAKE *et al.*, 2002; ERXLEBEN, 2003; MANNA *et al.*, 2005; GHOSH *et al.*, 2004; BUJACI *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2006).

Segundo reportado por (JANIAK, 2000), os polímeros de coordenação podem ser definidos como compostos de coordenação que se estendem infinitamente em 1, 2 ou 3 dimensões via ligações metal-ligante. A especificidade dessa interação é definida pelo número de coordenação preferencial, geometria do íon metálico e o tipo e o arranjo espacial dos átomos doadores do ligante, podendo-se construir cadeias unidimensionais (1-D), redes bidimensionais (2-D) e finalmente tridimensionais (3-D). A maioria dos complexos poliméricos 1-D possui uma topologia simples de cadeia linear, estendendo-se em uma única direção, particularmente quando o metal interage com um ligante bidentado. A Figura 1.1 seguinte exibe a representação esquemática de algumas topologias de rede para complexos 1-D.

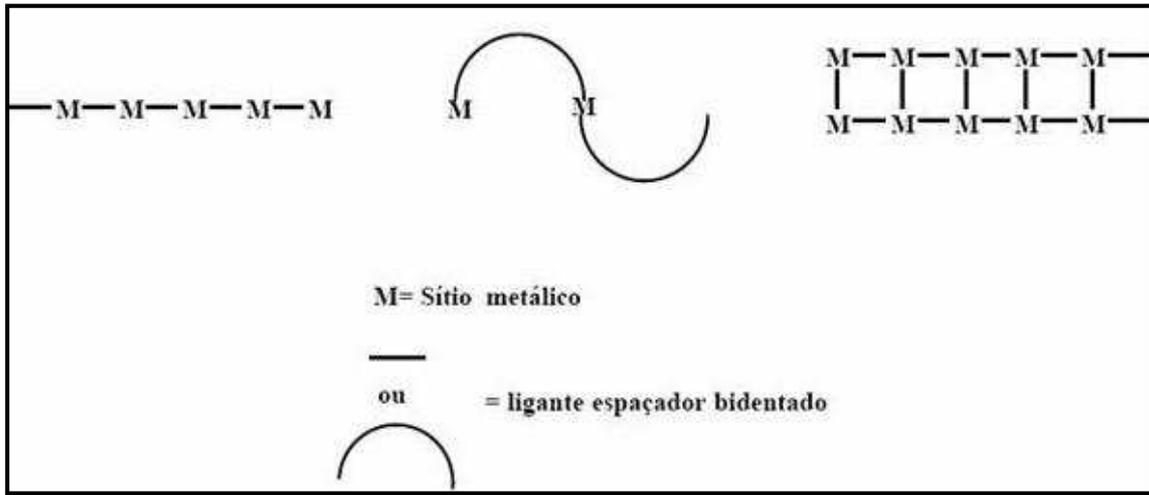


Figura 1.1 Representação esquemática de polímeros 1-D, na ordem da esquerda para a direita: cadeia linear, senoidal e escada.

Por outro lado, redes poliméricas bidimensionais podem ser construídas por uma sucessão de pontos ou nós, unidos por espaçadores. As topologias desse arranjos podem ser descritas em linguagem matemática (MOULTON-ZAWOROTKO, 2001), (n,p) , onde n é o número de nós presentes no menor caminho fechado na rede polimérica, e p o número de conexões que cada nó faz com a vizinhança. A Figura 1.2 exhibe alguns tipos de redes poliméricas bidimensionais.

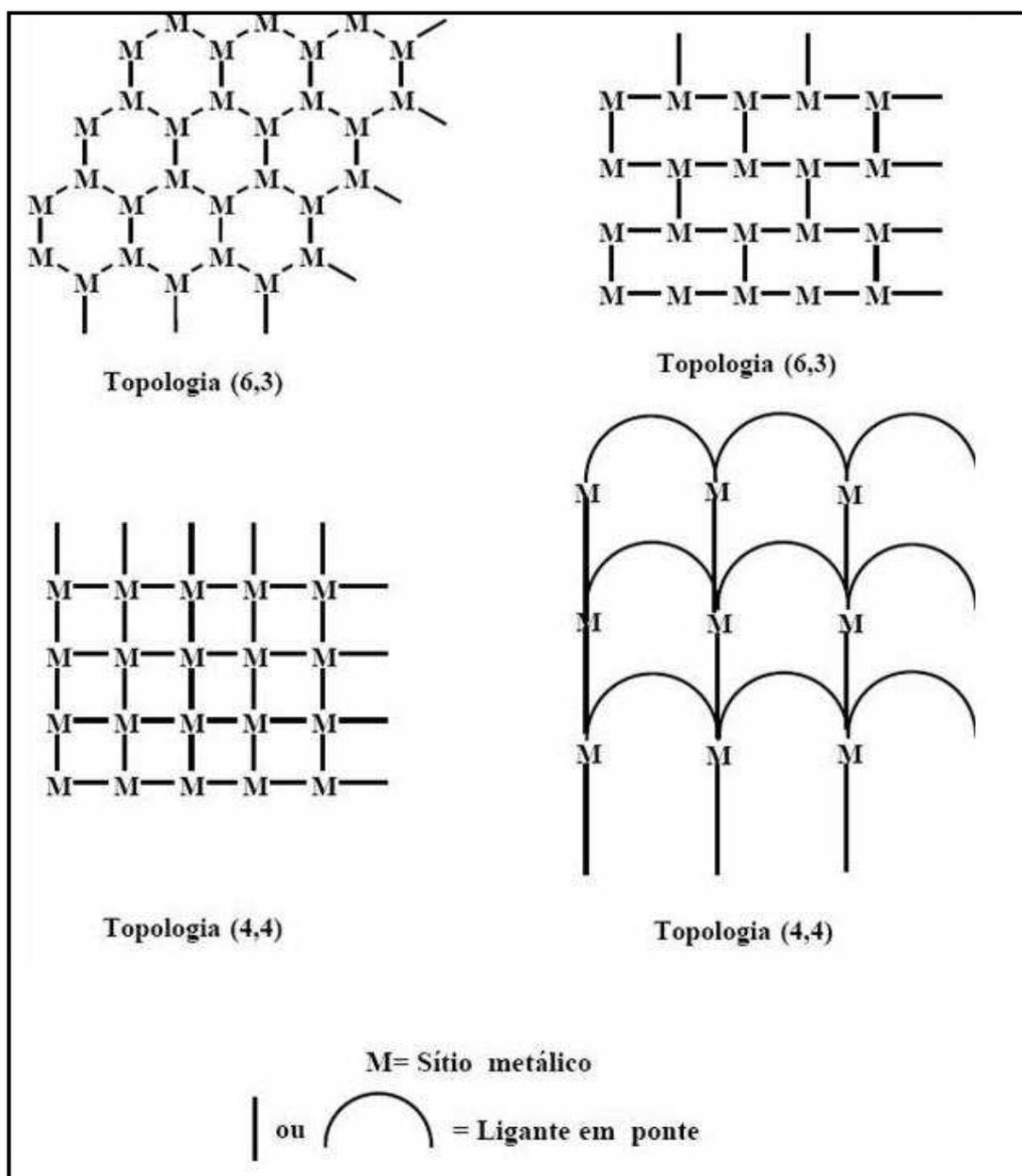


Figura 1.2 Representação esquemática de redes poliméricas 2-D de topologias (4,4) e (6,3).

Através de interações “fracas”, polímeros unidimensionais podem gerar arranjos bidimensionais, que por sua vez podem se estender em arranjos tridimensionais.

O planejamento estratégico de um polímero de coordenação vai muito além das características químicas do sítio metálico. É necessário considerar todos os tipos de interações que podem ter um papel decisivo na formação de estruturas supramoleculares.

1.2 Química Supramolecular

Por muitos anos, os químicos tentaram entender a natureza no nível puramente molecular, envolvendo sínteses e investigações de propriedades físico-químicas, considerando apenas estruturas e ligações covalentes fortes, como em trabalhos clássicos reportados na literatura. (LEHN, 1995., VOGTLE, 1993; BEER *et al.*, 1999 e CONSTABLE, 1999)

A observação de fenômenos biológicos de importância para os seres vivos, mostra que a maioria dos processos não envolve a quebra ou formação de ligação. As estruturas biológicas são constituídas a partir de agregados, mantidos por interações fracas não covalentes. Estas observações levaram a uma mudança de direção nos estudos da química das moléculas. O início desta mudança ocorreu em 1894, quando Emil Fischer introduziu o princípio “chave e fechadura” para descrever a interação de uma enzima com seu substrato. Dentro deste mecanismo estão dois princípios fundamentais da química supramolecular: reconhecimento molecular e função supramolecular. Para haver reconhecimento molecular, é necessário que o tamanho, a forma e a posição sejam compatíveis entre as espécies interagentes. O desenvolvimento da química supramolecular foi auxiliado, portanto, pela observação de compostos estáveis que não envolvem apenas ligações covalentes. A química supramolecular tem sido definida como a “química além da molécula” e envolve investigações de novos sistemas moleculares nos quais a característica mais importante é que os compostos estão interagindo por forças intermoleculares, não por ligações covalentes, como pode ser visto na Figura 1.3. Os químicos que trabalham nesta área podem ser vistos como arquitetos combinando moléculas em blocos, formando assim supermoléculas. A expressão “química supramolecular” foi cunhada por Jean-Marie Lehn, em 1969, em seu estudo de compostos de coordenação de inclusão e criptatos. A concessão do Prêmio Nobel de Química em 1987 a Charles Pererson, Donald Cram e Jean-Marie Lehn, significou o reconhecimento formal do assunto no cenário químico (LEHN, 1988).

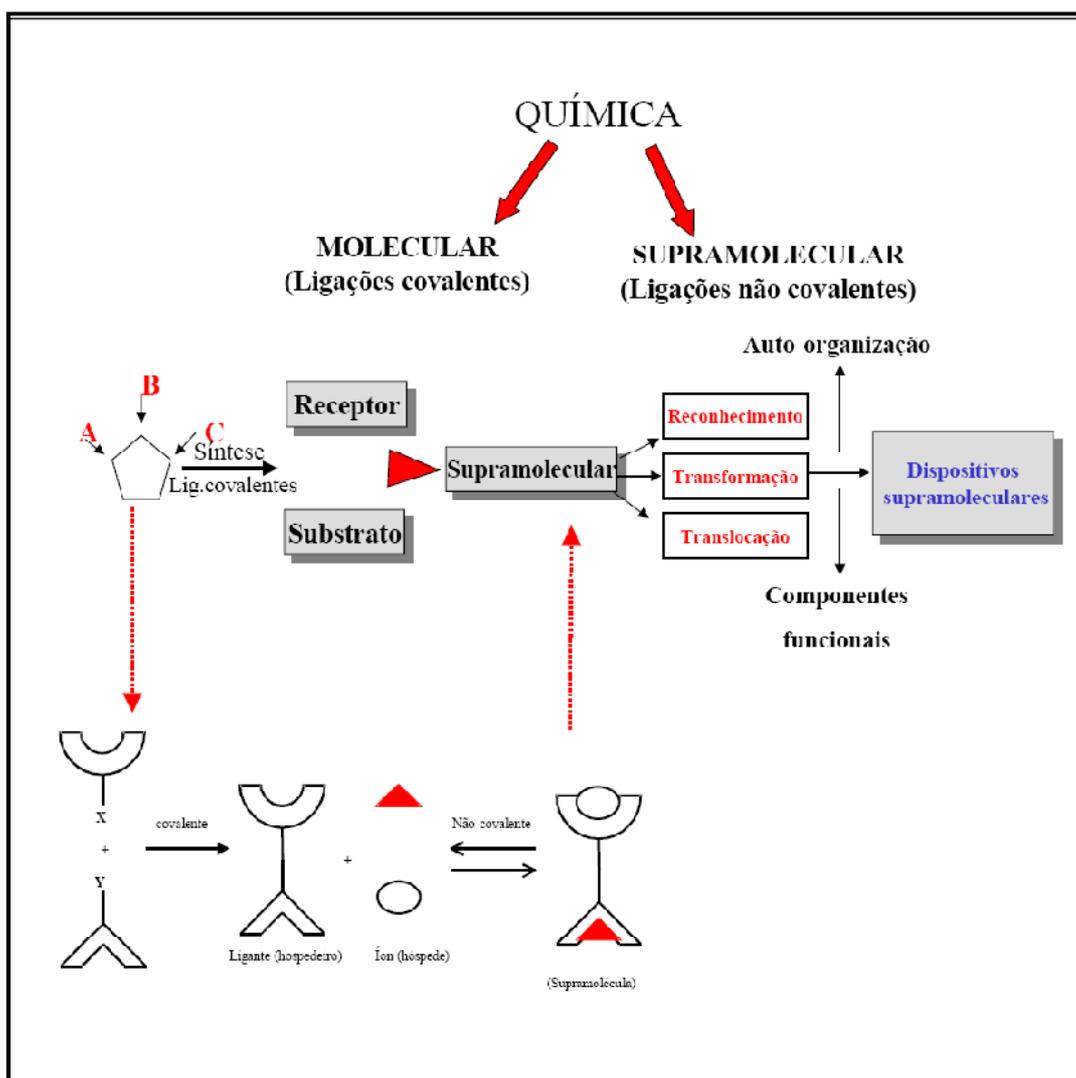


Figura 1.3 Formação de um composto supramolecular a partir de um composto molecular que interagem com espécies catiônicas através de ligações não-covalentes.

As estruturas supramoleculares são o resultado não somente de interações aditivas, mas também de interações cooperativas (LEHN, 1988), e suas propriedades são, em geral, conseqüências do caráter supramolecular. Estas propriedades são importantes tanto na ciência dos materiais (sensores ópticos não-lineares) como na biologia (desenho de drogas, dobramento de proteínas). A Figura 1.3 resume a química das supermoléculas, desde o aspecto molecular até a composição da idéia de dispositivos moleculares e supramoleculares.

A química supramolecular pode conter estruturas bem definidas, formadas por oligomoléculas discretas resultante da associação intermolecular de poucos

componentes, ou seja, um receptor e um substrato, seguindo o princípio do reconhecimento molecular, ou possuir entidades “polimoleculares” resultantes da associação espontânea de um número “indefinido” de uma fase específica que é organizada em nível microscópico, resultando em estruturas com características macroscópicas como por exemplo filmes, micelas, fases mesomórficas, estruturas do estado sólido, entre outros. As forças intermoleculares mencionadas, que originam as supermoléculas são do tipo eletrostática (íon-íon, íon-dipolo e dipolo-dipolo), interações metal-metal, de empilhamento π (π - π stacking), efeitos hidrofóbicos ou solvatofóbicos e ligações de hidrogênio. Dentre essas interações a ligação de hidrogênio é frequentemente considerada a mais importante.

Ligações de hidrogênio:

Uma definição simples da ligação de hidrogênio é muito difícil de ser enunciada. Em termos operacionais tal interação pode ser definida da seguinte maneira: *“a ligação de hidrogênio existe entre um grupo funcional A-H e um átomo, ou grupo de átomos, B, da mesma molécula ou de diferentes moléculas, quando há evidência da existência de uma ligação entre A-H e B que envolve especificamente o átomo de hidrogênio já ligado a A”*. De um modo mais simples tal interação também pode ser definida como sendo *“uma interação atrativa entre duas moléculas, ou entre duas partes de uma mesma molécula, que requer especificamente a presença do átomo de hidrogênio entre elas”*. Isto é, sobre o átomo de hidrogênio podem ocorrer duas ligações, onde o grupo A-H é chamado de doador de próton (ou receptor de elétrons) e o grupo B, de receptor de próton (ou doador de elétrons).

Quando as duas ligações sobre o hidrogênio são energeticamente diferentes entre si, a mais forte é denominada de ligação covalente entre o hidrogênio e o átomo A, ou simplesmente ligação A-H, enquanto que a mais fraca é denominada ligação de hidrogênio. Neste caso, as ligações de hidrogênio são representadas da seguinte maneira:

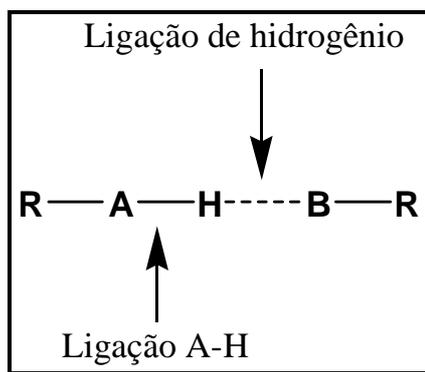


Figura 1.4 Representação esquemática de uma ligação de hidrogênio.

Onde A e B são átomos mais eletronegativos que o hidrogênio, por exemplo, O, N, F, Cl, S, P, e B um bom doador de elétrons π ou σ .

Essas ligações podem ser classificadas quanto à energia de ligação como: fracas (longas), médias e fortes (curtas). As ligações fracas e médias seguem o modelo covalente-eletrostático $A-H\cdots B$, onde o átomo cuja a ligação com o átomo de hidrogênio é covalente é chamado de doador e o de interação eletrostática é denominado receptor.

As ligações fortes ou curtas podem ser representadas por $A\cdots H\cdots B$, ou seja, a distância $A\cdots B$ torna-se curta, o átomo de hidrogênio tende a localizar-se equidistante de A e B. Nesse caso, a definição de átomos doador e receptor não se aplica aos átomos envolvidos, assim como a distinção entre as interações do átomo de hidrogênio com os átomos eletronegativos em totalmente covalente e eletrostática. Se A e B forem átomo de oxigênio, a ligação é considerada longa quando a distância $O\cdots O$ for maior que 2,8 Å; média se esta distância estiver entre 2,5 e 2,8 Å e curta quando estiver entre 2,4 e 2,5 Å. Se esta ligação for maior que 3,4 Å não pode ser considerada ligação de hidrogênio (DINIZ, 2003).

Vários fatores constituem os critérios para se distinguir uma ligação de hidrogênio dos outros tipos de ligações intermoleculares ou químicas. De acordo com o critério *energético*, sabe-se que a energia de formação de uma ligação de hidrogênio varia geralmente de 2 a 20 kcal.mol⁻¹, enquanto que a energia das forças de Van der Waals são geralmente menores que 2 kcal.mol⁻¹ e a das ligações de hidrogênio se

encontram no intervalo de 30 a 200 kcal.mol⁻¹. Já dentro do critério *estrutural* uma ligação de hidrogênio pode ser definida:

Em um cristal molecular o comprimento da ligação entre A...B é geralmente menor que a soma dos raios de Van der Waals entre A e B livres, ocorrendo o mesmo entre H...B e B livres, como mostra a Tabela 1.1.

Ainda mais, a ligação de hidrogênio é uma interação direcional e específica, geralmente linear, podendo contudo ocorrer variação do ângulo A-H...B, como já observado. Estes critérios não são rígidos, mas são importantes para situar os modelos teóricos no estudo das “diferentes” forças intermoleculares.

Tabela 1.1 Distâncias A...B calculadas (calc) e observadas (obs) para algumas ligações de hidrogênio (em Å)

Tipo de ligação	R(A...B)		Diferença	R(H...B)		Diferença
	(calc)*	(obs)		(calc)	(obs)	
O-H...H	2,8	2,7	0,1	2,6	1,7	0,9
O-H...N	2,9	2,8	0,1	2,7	1,9	0,8
O-H...Cl	3,2	3,1	0,1	3,0	2,2	0,8
N-H...F	2,9	2,8	0,1	2,6	1,9	0,7
N-H...O	2,9	2,9	0	2,6	2,0	0,6
N-H...Cl	3,3	3,3	0	3,0	2,4	0,6
N-H...N	3,1	3,0	0,1	2,7	2,2	0,5
C-H...O	3,2	3,0	0,2	2,6	2,3	0,3

* Soma dos raios covalentes de Van der Waals: (R_A + R_B)

A investigação de sistemas supramoleculares organizados em geral analisa interações intermoleculares que apresentam grupos que podem ser envolvidos em ligações de hidrogênio. Essas são provavelmente as interações mais usadas para gerar sistemas supramoleculares organizados, com inúmeros exemplos na literatura (MATHEW *et al.*, 2002). Já em compostos cíclicos que apresentam deslocalização eletrônica podem ser observadas interações do tipo empacotamento π , que desempenham um importante papel no empacotamento cristalino como reportado por Braga (BRAGA *et al.*, 2002). Desse modo, a análise das interações intermoleculares em sistemas cristalinos é muito importante em química supramolecular.

Das várias estruturas conhecidas que estão classificadas na química supramolecular, podemos citar os compostos contendo ligantes carboxilatos, sendo bastante explorados na construção de sistemas inorgânicos supramoleculares.

1.3 Ligantes carboxilatos

Ligantes carboxilatos são bastante versáteis pois podem adotar diferentes modos de coordenação (MARINHO *et al.*, 2004; YUAN *et al.*, 2001; HOU *et al.*, 2004; KONAR e ZANGRANDO, 2005 e WANG *et al.*, 2003) frente a cátions metálicos, tais como, monodentado, bidentado-quelato ou bidentado em ponte $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ nas conformações *syn-syn*, *syn-anti* e *anti-anti*. Outro tipo de coordenação exibido é a ponte monoatômica, no qual dois sítios metálicos estão conectados através de um único átomo de oxigênio do grupo carboxilato. Essa diversidade nos modos de coordenação pode ser observada na Figura 1.5.

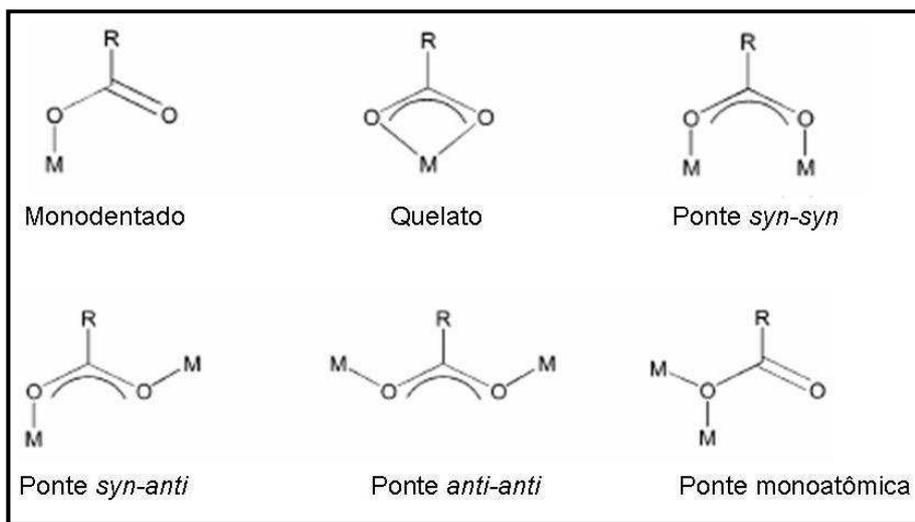


Figura 1.5 Modos de coordenação do ligante carboxilato.

Os ligantes carboxilatos têm sido amplamente aplicados como blocos construtores na obtenção de redes poliméricas de coordenação (EDDAUOUDI *et al.*, 2001) como exemplificado na Figura 1.6.

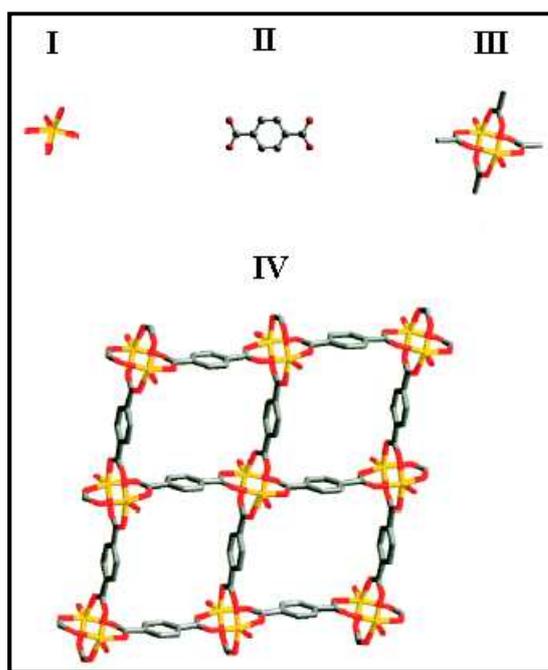


Figura 1.6 Representação da utilização de blocos construtores ou unidades secundárias de construção (SBUs) na formação de materiais com alta porosidade: (I) sítios metálicos, (II) ligante 1,4-benzenodicarboxilato, (III) SBU gerada e (IV) estrutura resultante da rede 2D.

O ligante dicarboxilato utilizado neste trabalho inclui o ácido 2,6-piridinodicarboxílico ($C_7H_5O_4N$), que tem sua estrutura representada pela Figura 1.7.

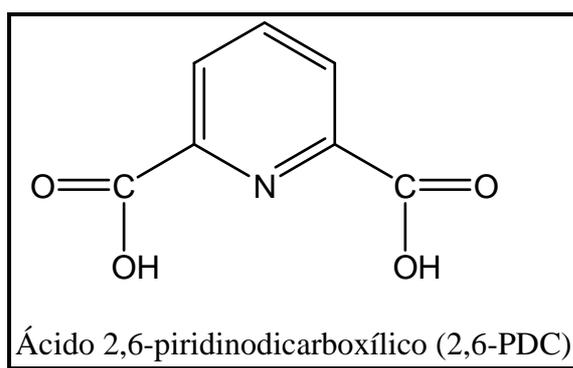


Figura 1.7 Estrutura molecular do ácido dicarboxílico selecionado.

Ácidos Piridinodicarboxílicos são de grande interesse na Química Medicinal, devido a grande variedade de propriedades fisiológicas. Tais ácidos estão presentes em muitos produtos naturais como os alcalóides, vitaminas e coenzimas, sendo seus

complexos metálicos importantes sistemas modelo, tomando como exemplo o trabalho de Khalil e Attia (KHALIL e ATTIA, 1999).

Conforme relatado recentemente a estratégia de auto-montagem intermolecular através de interações fracas é de importância crucial em reações biológicas específicas, bem como na concepção de novas supermoléculas com estruturas, propriedades químicas e físicas de grande interesse (HAN *et al.*, 2005; BRAGA e CREPIONI., 1991)

As principais forças intermoleculares, π - π stacking e ligações de hidrogênio permitem a interação das moléculas dos complexos, gerando estruturas uni, bi e tridimensionais (MEOT-NER, 2005; ALLISON, 1976)

Ligantes piridino-carboxilatos são fortemente influenciados por interações π - π stacking devido à presença do anel aromático piridínico, favorecendo a formação de um arranjo ordenado das moléculas, como por exemplo no complexo $(pnH_2)[Co(2,6-PDC)_2].4H_2O$ ($pn = 1,3$ -propanodiamina) (AGHABOZORG e GHADERMAZI, 2008), representado na Figura 1.8, onde podemos observar o empacotamento π - π entre dois anéis heteroaromáticos, como pode ser visualizado pela Figura 1.9 , enquanto que os grupos carboxilatos apresentam variação na coordenação com metais de transição podendo atuar de forma monodentada, bidentada (quelato) ou em ponte em tais complexos (FROSCH *et al.*, 2000; KAWANO *et al.*, 2000; KO *et al.*, 2002; RAO *et al.*, 2004; CHENG e HOUSER, 2001 e CHUY *et al.*, 1999)

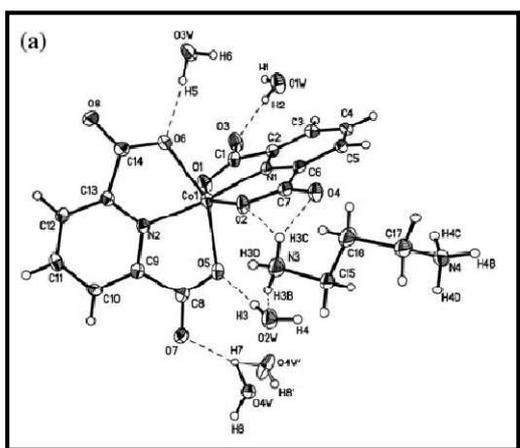


Figura 1.8 Estrutura molecular para o complexo em questão.

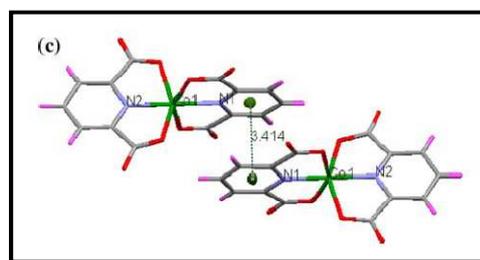


Figura 1.9 Interação π - π stacking dois anéis piridínicos.

A química de coordenação de ácidos dicarboxílicos e a informação estrutural dessa classe de complexos é relativamente escassa devido a tais ácidos formarem produtos insolúveis com sais de metais, tornando-se inviável a realização de estudos cristalográficos (DEVERAUX *et al.*, 2002). Por outro lado, os ácidos piridinodicarboxílicos possuem uma excelente capacidade de coordenação gerando estruturas supramoleculares, formando fortes ligações de hidrogênio e desempenhando um papel fundamental em diversos processos biológicos. A Figura 1.10 exibe a estrutura determinada para o complexo $[\text{Co}(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XIE *et al.*, 2007), evidenciando as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água de coordenação e um dos oxigênios provenientes do grupo carboxilato.

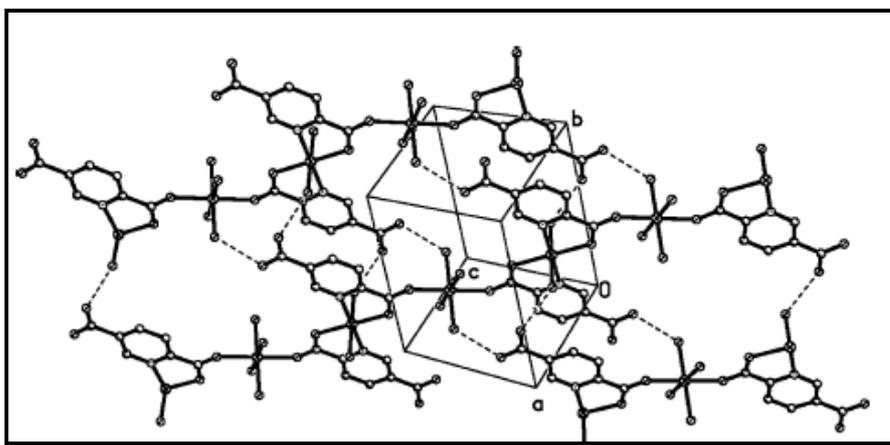


Figura 1.10 Ligações de hidrogênio gerando uma estrutura 2-D.

Devido ao interesse no estudo dos processos de desidratação e termodecomposição, a literatura (SILEO *et al.*, 1996) relata síntese e caracterização estrutural de uma série de carboxilatos de Cu(II), como por exemplo o dipicolinato $[\text{Cu}(2,6\text{-PDC})(2,6\text{-H}_2\text{PDC})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, no qual o centro metálico se encontra coordenado de forma tridentada a um ligante 2,6-piridinodicarboxilato, duplamente desprotonado e também de forma tridentada a uma molécula neutra do ácido 2,6-piridinodicarboxílico, como pode ser visto pela Figura 1.11 abaixo.

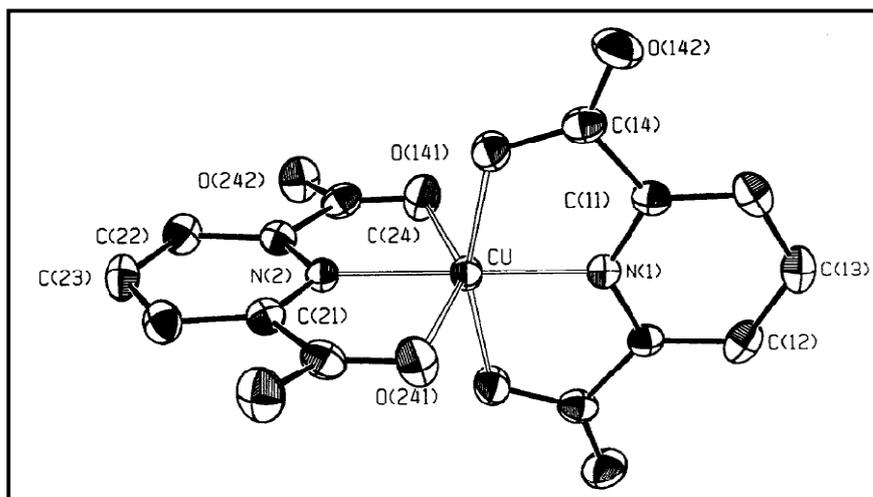


Figura 1.11 Estrutura ORTEP do referido carboxilato de Cu(II).

A literatura descreve intensamente a formação de polímeros de coordenação contendo carboxilatos (CHUI *et al.*, 1999; ZHANG *et al.*, 2006 e LI-YANG, 2004) e metais de transição e ainda ligantes nitrogenados como auxiliares ou espaçadores (SU *et al.*, 2005 e FRAN *et al.*, 2004). Tais compostos supramoleculares podem apresentar as mais distintas propriedades físicas e químicas dependendo da sua natureza estrutural e topológica.

1.3 Ligantes Nitrogenados (LN)

Ligantes multidentados derivados piridínicos que podem assumir diferentes conformações e conseqüentemente diversos modos de coordenação, apresentam-se como promissores constituintes no planejamento e na síntese de compostos com estruturas e topologias definidas. Estes ligantes, atuando de forma ancilar, estabilizam unidades metálicas, as quais podem ser utilizadas no estudo de reatividade de diversos sistemas, ou mesmo assumir o papel de blocos construtores para a formação de polímeros de coordenação ou estruturas supramoleculares, com diversos exemplos relatados (TELES e FILGUEIRAS, 1999; GRAF *et al.*, 1997; TELES e FILGUEIRAS, 2000; CHEN *et al.*, 2001; MORGAN *et al.*, 1992 e CARLUCCI *et al.*, 1997) No presente trabalho utilizam-se dois ligantes nitrogenados (Figura 1.12), com diversidade conformacional e versatilidade nos modos de coordenação, tornando-se pertinente uma breve apresentação.

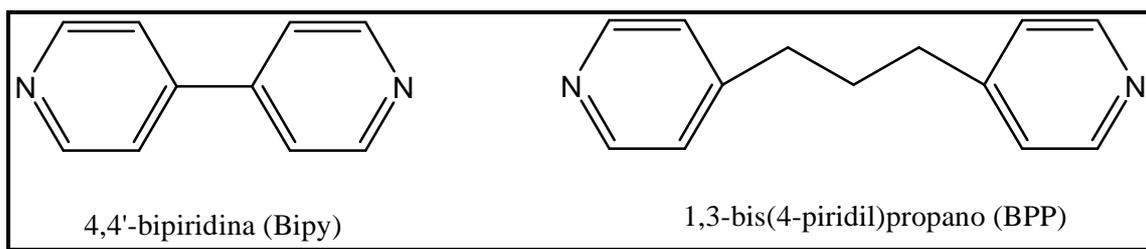


Figura 1.12 Ligantes nitrogenados selecionados para a execução do projeto.

O ligante 4,4'-bipiridina, denominado BIPY, é um ligante bidentado rígido, que atua em ponte entre dois sítios como por exemplo no complexo $\{Cu_2(2,6-PDC)_2(BIPY).4H_2O\}_n$ (GOSH e RIBAS., 2008) que consiste de um dímero de Cu(II) onde o Cu(1) na unidade assimétrica é pentacoordenado com uma geometria pirâmide de base quadrada, e o Cu(2) é hexacoordenado, com uma geometria tetragonal.

O ligante 4,4'-bipiridina se encontra em ponte entre esses sítios metálicos dando origem a estrutura dimérica. A molécula de água coordenada (Ow4) interage através de ligações de hidrogênio com uma unidade trimérica de água (Ow3, Ow2 e Ow1) formando por sua vez um tetrâmero acíclico de água, como pode ser visto pela Figura 1.13.

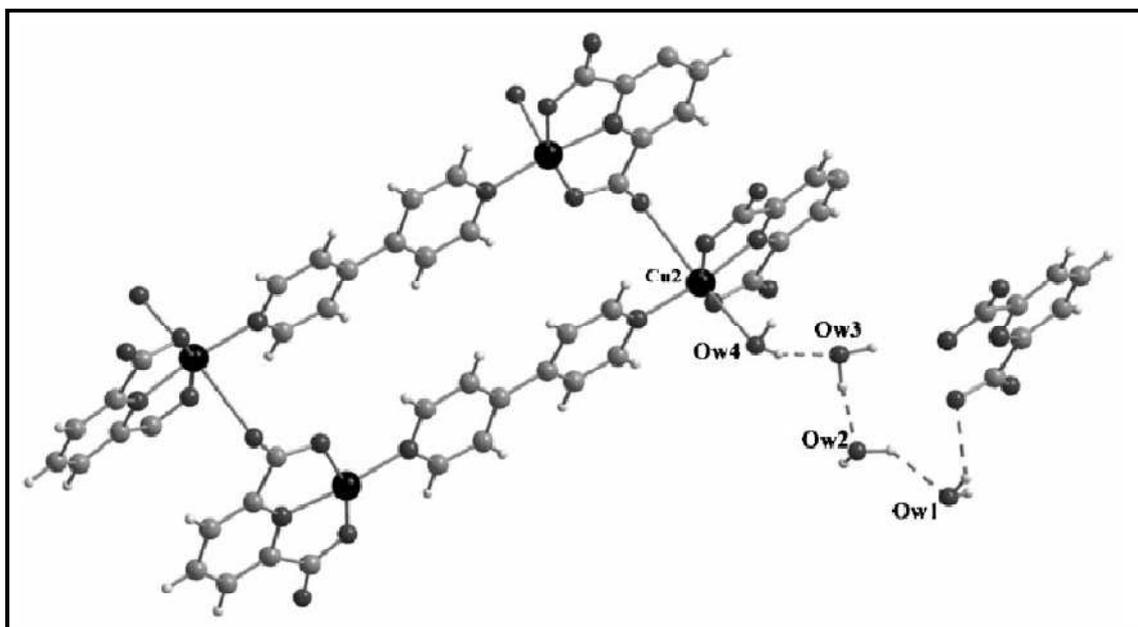


Figura 1.13 Ligação de hidrogênio formando um tetrâmero acíclico de água na estrutura do composto $\{Cu_2(2,6-PDC)_2(BIPY).4H_2O\}_n$.

Recentemente foi determinada a estrutura cristalina para os complexos isoestruturais $[\text{Fe}(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_4][2,6\text{-PDC}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (GAO *et al.*, 2007) (Figura 1.14) e $[\text{Mn}(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_4][2,6\text{-PDC}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (GAO *et al.*, 2007) (Figura 1.15), onde as porções catiônicas são formadas pelos centros metálicos octaédricos que se encontram coordenados a quatro ligantes aqua no plano equatorial e dois átomos de nitrogênio provenientes dos ligantes BIPY no plano equatorial, assumindo um arranjo *trans*. Estabilizando essas unidades catiônicas se encontram os ânions 2,6-piridinodicarboxilatos.

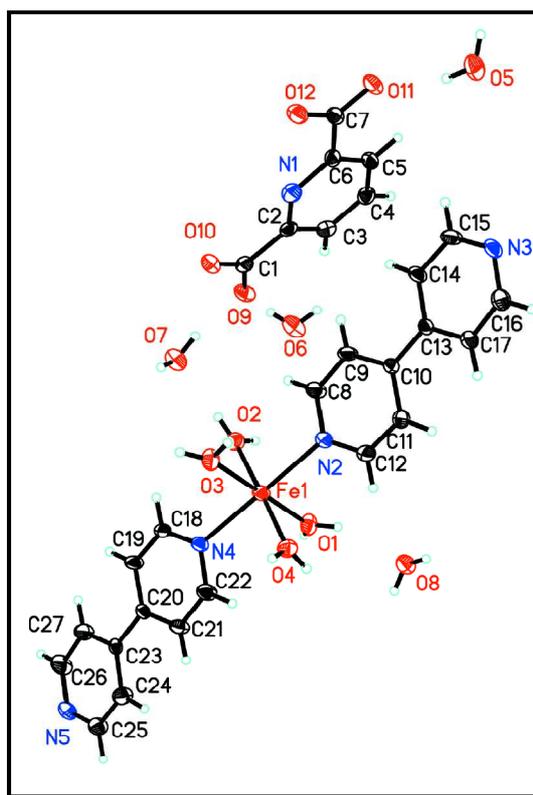


Figura 1.14 Estrutura cristalina para o complexo de Fe(II) com o ligante 4,4'-bipiridina.

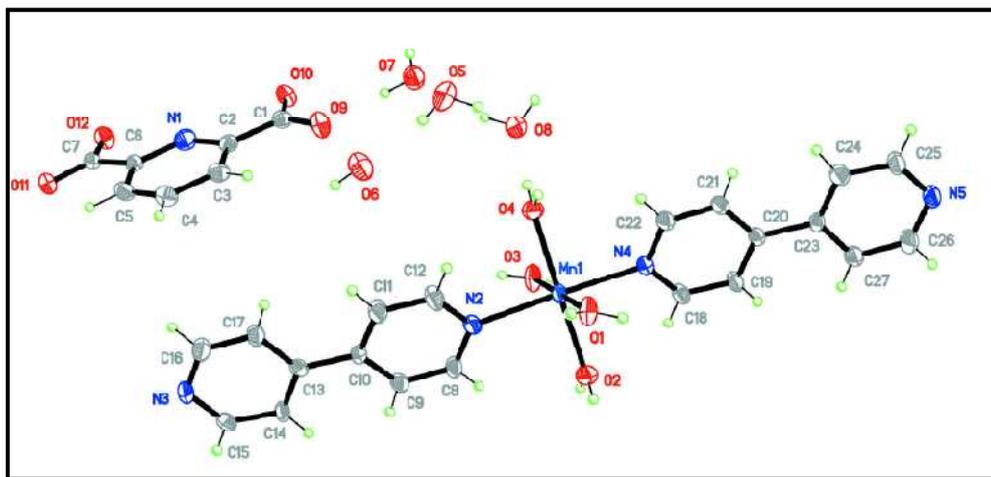


Figura 1.15 Estrutura cristalina para o complexo de Mn(II) com o ligante 4,4-bipiridina.

As porções catiônicas estão dispostas em camadas no plano cristalográfico *bc* com os ânions 2,6-PDC²⁻ formando ligações de hidrogênio com as moléculas de água coordenadas, dando origem a uma estrutura supramolecular 3-D, como pode ser observado pela Figura 1.16 abaixo.

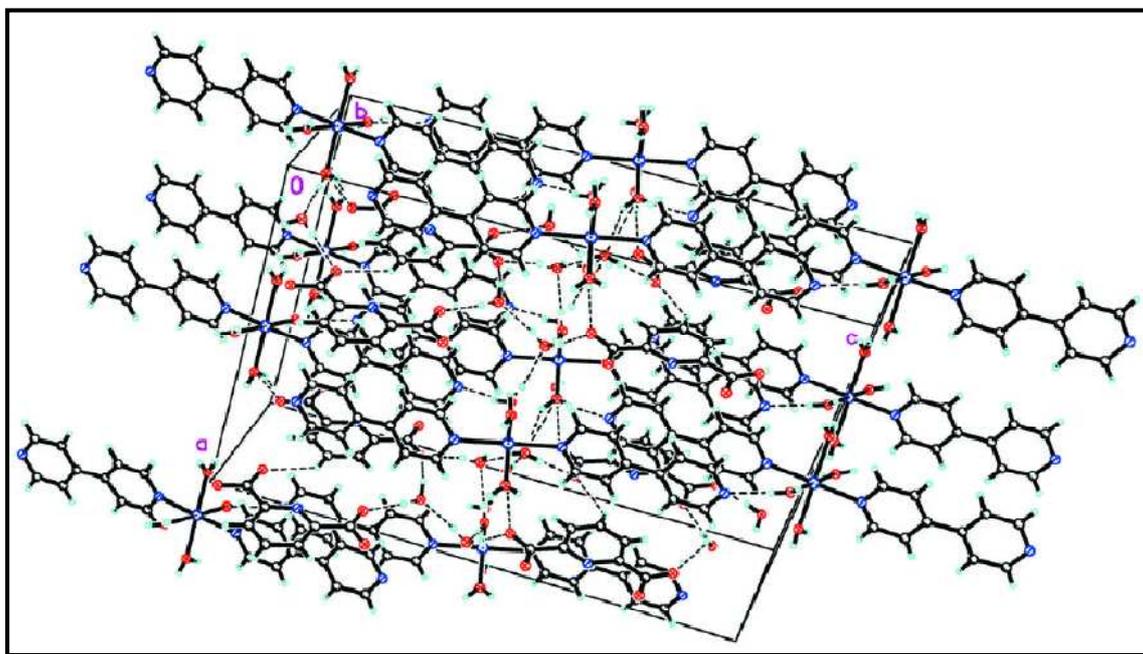


Figura 1.16 Empacotamento cristalino mostrando as ligações de hidrogênio como linhas pontilhadas.

Por outro lado, o 1,3-Bis(4-piridil)propano (BPP) é um ligante bidentado bastante flexível em função da cadeia alifática ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) presente entre os dois anéis piridínicos. Este ligante é usualmente empregado na construção de polímeros de coordenação, ligando-se em ponte entre dois sítios metálicos, gerando diferentes arranjos supramoleculares. Contrastando com o análogo 4,4'-bipiridina, que é rígido, o ligante BPP pode adotar diferentes conformações caracterizadas pela orientação relativa dos grupos CH_2 . As conformações *trans-trans* (TT), *trans-gauche* (TG), *gauche-gauche* (GG) e *gauche-gauche'* (GG'), mostradas na Figura 1.17, resultam em diferentes espaçamentos entre os nitrogênios piridínicos e conseqüentemente em diferentes topologias nos polímeros formados como já reportado na literatura por pesquisadores como Carlucci e Batten (CARLUCCI *et al.*, 1997 e BATTEN *et al.*, 1999) Essas conformações podem ser evidenciadas por medidas cristalográficas a partir da medida da distância entre os nitrogênios dos anéis piridínicos do BPP, sendo comparados com valores descritos na literatura onde, para a conformação TT tem-se a distância N-N entre 9,1 e 10,1 Å, para TG entre 8,6 e 9,2 Å, GG entre 3,9 e 5,3 Å e finalmente GG' entre 6,7 e 8,6 Å.

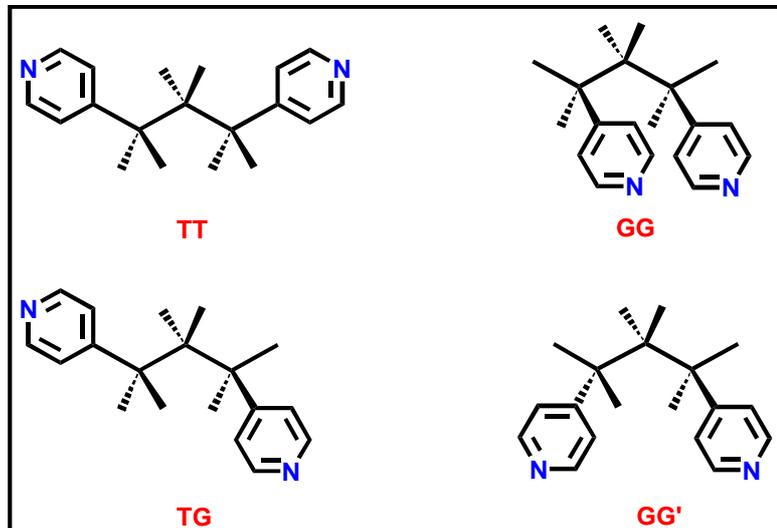


Figura 1.17 Conformações assumidas pelo ligante 1,3-Bis(4-piridil)propano (BPP).

Destas conformações, a TT é a mais comum e a GG é descrita em poucos exemplos na literatura (GAO *et al.*, 2003 e CHEN *et al.*, 2004) A Figura 1.18 mostra o complexo $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)(\text{BPP})_2]$ onde o ligante BPP está na conformação TT e na Figura

1.19 temos a estrutura do polímero de coordenação $[Ag(BPP)](CF_3SO_3)$, na qual a BPP assume a conformação GG'.

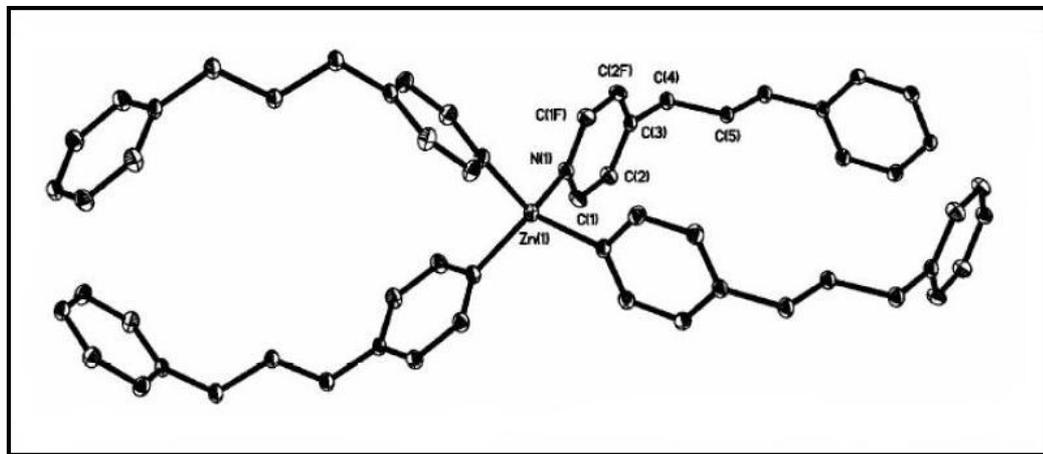


Figura 1.18 BPP na conformaçãoTT no complexo $[Zn(ClO_4)(BPP)_2]$ (SILVA *et al.*, 2006).

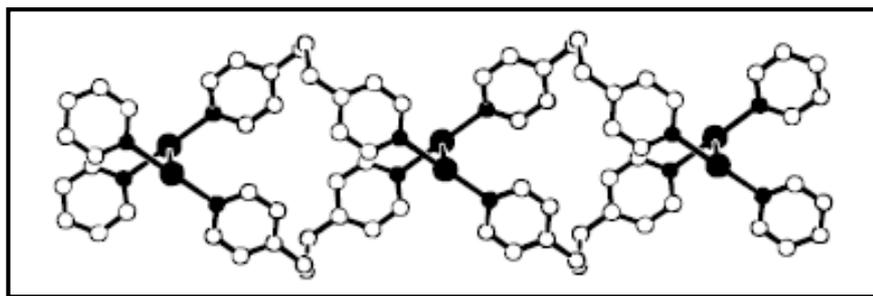


Figura 1.19 Conformação GG' do ligante BPP no complexo $[Ag(BPP)](CF_3SO_3)$.

Curiosamente, a Figura 1.20 mostra um complexo descrito na literatura, exibindo duas moléculas de BPP em diferentes conformações TT e GG' (CARLUCCI *et al.*,1997)

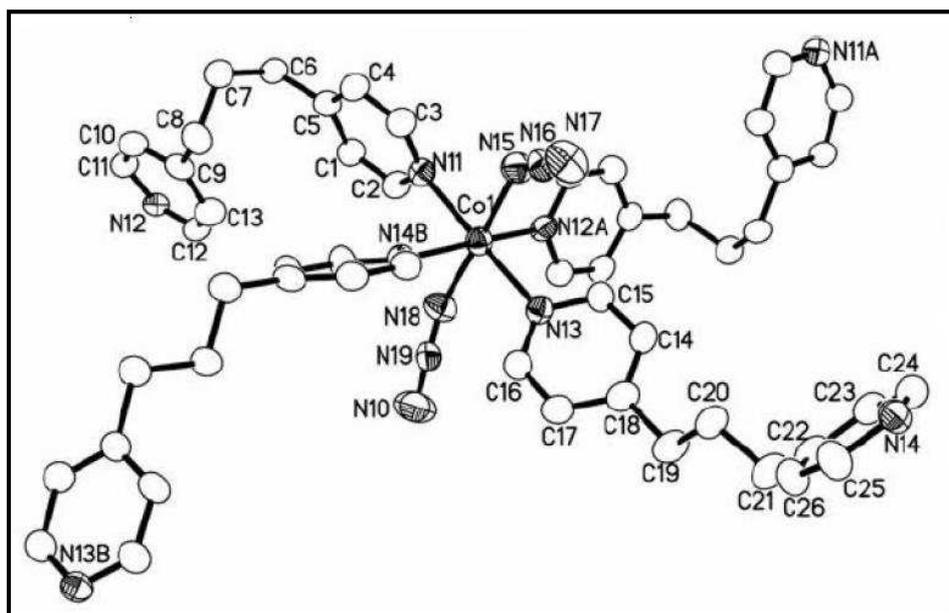


Figura 1.20 Estrutura cristalina para o complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{BPP})_2]_n$ onde o BPP se encontra nas conformações TT e GG'.

1.5 Objetivos

Nos últimos anos, a busca por novos polímeros de coordenação baseados em metais de transição e ligantes orgânicos multidentados tem se tornado um campo de grande interesse por diferenciados grupos de pesquisa.

O grande desafio é compreender e controlar os diversos fatores que governam a formação das redes de auto-organização, incluindo parâmetros como, a escolha de sítios metálicos, que adotam preferencialmente determinadas geometrias, características estruturas dos ligantes polidentados, a especificidade da interação metal-ligante (M-L), bem como a presença de contra-íons e solventes coordenantes. Estes são alguns dos fatores cruciais que direcionam ou podem influenciar na construção de redes poliméricas funcionais.

Este trabalho teve como principal objetivo a obtenção de compostos de coordenação com estruturas supramoleculares, desenvolvendo metodologias e buscando generalizações dos resultados obtidos. Desejou-se realizar o planejamento, síntese e caracterização de polímeros de coordenação com íons metálicos da primeira série de transição, principalmente os cátions divalentes Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , ânions carboxilatos e ligantes nitrogenados como moléculas espaçadoras, desenvolvendo um importante estudo em Química Inorgânica Supramolecular, atualmente uma das mais promissoras áreas de pesquisa em química.

2 Experimental

2.1 Considerações gerais

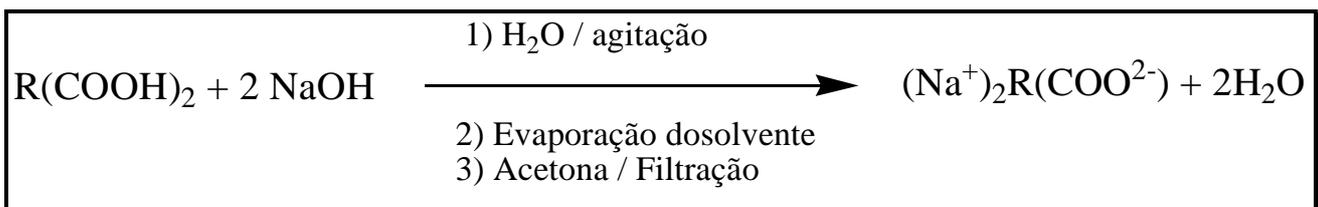
Este capítulo consiste na apresentação das sínteses de cinco complexos, envolvendo metais da primeira série de transição, mais especificamente Cu^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} com os ligantes nitrogenados 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e 4,4'-bipiridina (BIPY) e o ácido dicarboxílico 2,6-piridinodicarboxílico.

Os compostos foram denominados: $[\text{Cu}(2,6\text{-PDC})(2,6\text{-PDCH}_2)].3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(2,6\text{-PDC})_2.\text{H}_2\text{O}]_n\}$ (**3**), $(\text{H}_2\text{BPP})[\text{Zn}(2,6\text{-PDC})_2].4\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Co}_2(\mu\text{-BIPY})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) e $[\text{Cu}_2\text{-}\mu\text{-(O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S)}_4(\text{BIPY})]_n$ (**6**). Tais compostos foram obtidos de acordo com os procedimentos descritos na seção 2.3, envolvendo 3 metodologias de síntese. Adicionalmente, na seção 2.2 estará incluída a preparação dos respectivos sais de sódio dos ácidos carboxílicos. As metodologias de síntese dos complexos de Cu(II), Co(II) e Zn(II) foram desenvolvidas visando maior eficiência e rendimento nas reações.

Para caracterização desses complexos foram utilizadas as técnicas de análise elementar (%CHN), análise térmica (TG), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV). Adicionalmente, os compostos (**1**), (**2**), (**3**), (**5**) e (**6**) tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal.

2.2 Síntese do sal de sódio

A obtenção do sal de sódio do ácido dicarboxílico faz-se necessária para possível aplicação na síntese dos polímeros de coordenação, bem como para comparação com os referidos complexos. Para a síntese do sal 2,6-piridinodicarboxilato de sódio $\text{Na}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N})$ foi seguido o procedimento descrito abaixo, o qual pode ser visualizado pelo Esquema 2.1.



Esquema 2.1 Representação esquemática da metodologia de obtenção do sal de sódio do ácido dicarboxílico.

A uma suspensão aquosa do ácido 2,6-piridinodicarboxílico (1000 mg), foram adicionadas 11,96 mL de uma solução de NaOH (1 mol/L), em uma relação estequiométrica 1:2 respectivamente. Decorridos 30 minutos de agitação constante, a solução resultante foi filtrada e o solvente foi retirado no evaporador rotatório. O sólido branco obtido foi lavado 3 vezes com acetona e seco ao ar, com um rendimento de 95%.

2,6-piridinodicarboxilato de Sódio:

Ponto de Fusão: 297°C (d)

IV (KBr , cm^{-1}) : 3482 F (ν_{OH}) ; 3061,3038 m (ν_{CHarom}) ; 1683 F (ν_{CO}) ; 1621 F ($\nu_{\text{CC/CN}}$) ; 1580 F (ν_{aCOO^-}) ; 1388 F (ν_{sCOO^-})

2.3 Síntese dos complexos

2.3.1 Síntese dos carboxilatos de Cu(II)

Primeiramente objetivou-se a proposta de síntese para o carboxilato de Cu(II) a partir do sal previamente sintetizado, bem como as dos polímeros de coordenação utilizando os ligantes nitrogenados, como pode ser verificado pela Figura 2.1.

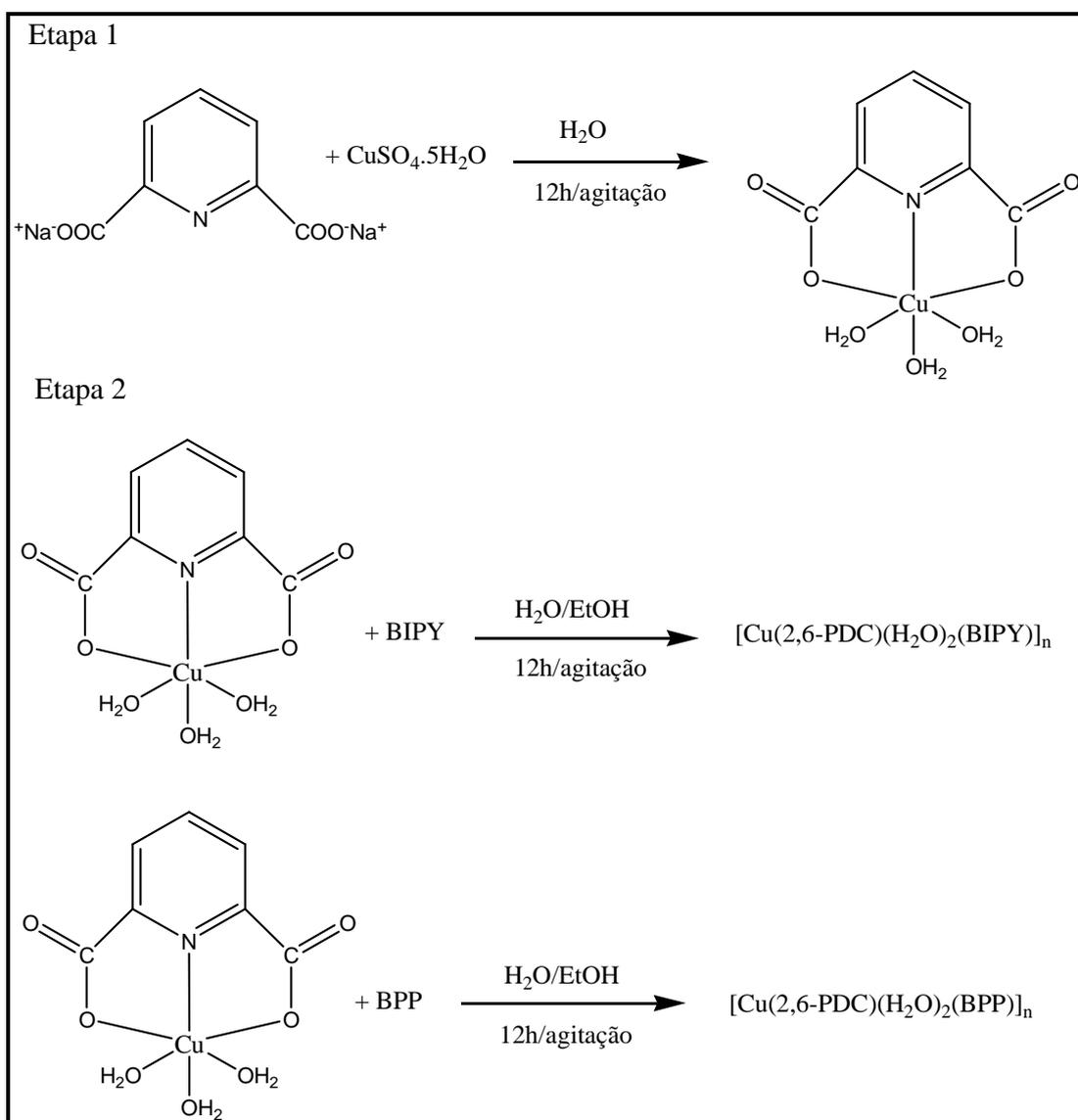


Figura 2.1 Proposta inicial de síntese para o carboxilato de Cu(II) e de seus referidos polímeros de coordenação.

Em um balão solubilizou-se 100 mg (0,47 mmol) do sal 2,6-piridinodicarboxilato de sódio em 30 mL de água. Em seguida foram adicionados sob agitação magnética 10 mL de uma solução aquosa contendo 0,118 mg (0,47 mmol) de sulfato de cobre pentahidratado. A mistura reacional foi mantida sob agitação durante 12 horas resultando em uma solução azul clara. Após alguns dias monocristais de coloração azul apropriados para determinação estrutural por difração de raios X foram obtidos a partir da água-mãe pela evaporação lenta do solvente.

Para tentativa de obtenção dos polímeros de coordenação procedeu-se a reação entre o possível carboxilato de Cu(II) e o ligante nitrogenado de interesse. A formação

do polímero de coordenação ocorreria através do deslocamento de um dos ligantes aqua da esfera de coordenação do metal pelo ligante nitrogenado. O procedimento experimental adotado para tal proposta é relatado a seguir.

Em um béquer solubilizou-se 80 mg (0,28 mmol) do composto $[\text{Cu}(\text{2,6-PDC})(\text{H}_2\text{O})_3]$ em 15 mL de H_2O . Em seguida foram adicionados, sob agitação constante 80 mg (0,51 mmol e 0,40 mmol) dos referidos ligantes nitrogenados de interesse (BIPY e BPP) em 15 mL de etanol, observando-se instantaneamente uma intensa precipitação. A mistura foi mantida por agitação durante 12 horas na temperatura ambiente. Em ambos os casos, o sólido azul claro resultante foi lavado com etanol e seco ao ar, apresentando-se insolúvel nos diversos solventes usuais.

O carboxilato de $\text{Cu}(\text{II})$ teve sua estrutura determinada por difração de raios X de monocristal, e totalmente diferente da proposta original (Figura 2.2), dois ligantes 2,6-piridinodicarboxilatos se encontram coordenados de forma tridentada ao metal, como pode ser observado abaixo pela Figura 2.3.

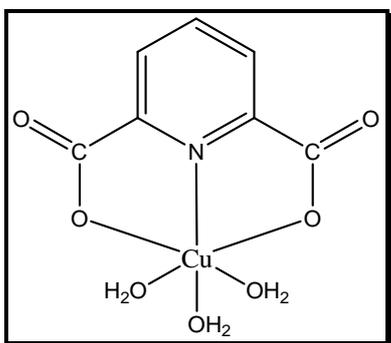


Figura 2.2 Proposta inicial para o carboxilato de $\text{Cu}(\text{II})$.

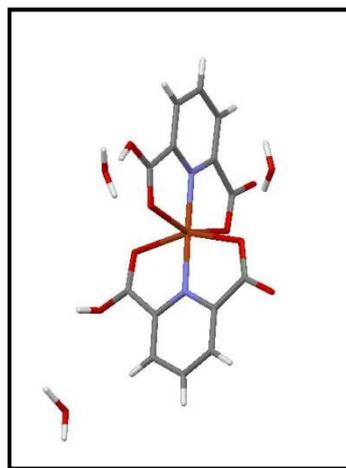


Figura 2.3 Estrutura obtida por difração de raios X para o composto **(1)**.

Assim, o efeito quelato exercido pelos ânions 2,6-piridinodicarboxilatos através dos átomos (O-N-O) estabiliza o complexo **(1)**, impedindo desse modo, a substituição de um desses ânions pelo ligante nitrogenado em questão, tornando inviável a rota sintética proposta inicialmente para a obtenção dos polímeros de coordenação. Vale a pena ressaltar que diversas alterações no esquema de síntese foram feitas, como por exemplo, alterações nas proporções estequiométricas metal: ligante, solventes e temperatura. Desse modo, a estratégia de síntese foi modificada, empregando-se

diferentes rotas sintéticas. A descrição da obtenção de tais compostos obtidos será relatada por ligante nitrogenado presente.

2.3.2 Síntese do $(\mu\text{-}1,3\text{-bis(4\text{-piridil)propano})\text{diaquabis(}2,6\text{-piridinodicarboxilato)dicobre(II)dihidratado}$ $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

O complexo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) foi preparado segundo o procedimento descrito abaixo. A Figura 2.4 representa esquematicamente a metodologia empregada.

Em um balão solubilizou-se 50 mg (0,29 mmol) do ácido 2,6-piridinodicarboxílico em 40 mL de etanol. Em seguida, foram adicionados sob agitação magnética, 30 mL de uma solução aquosa, contendo 59 mg (0,29 mmol) de acetato de cobre monohidratado e 5 mL de uma solução etanólica contendo 59 mg (0,29 mmol) do ligante 1,3-bis(4-piridil)propano. A mistura reagente foi mantida em refluxo à temperatura de 70°C por 12 horas. A solução azul resultante da filtração foi mantida em repouso por 15 dias a temperatura ambiente. Monocristais azuis em forma de agulhas foram obtidos pela evaporação lenta do solvente com 45% de rendimento.

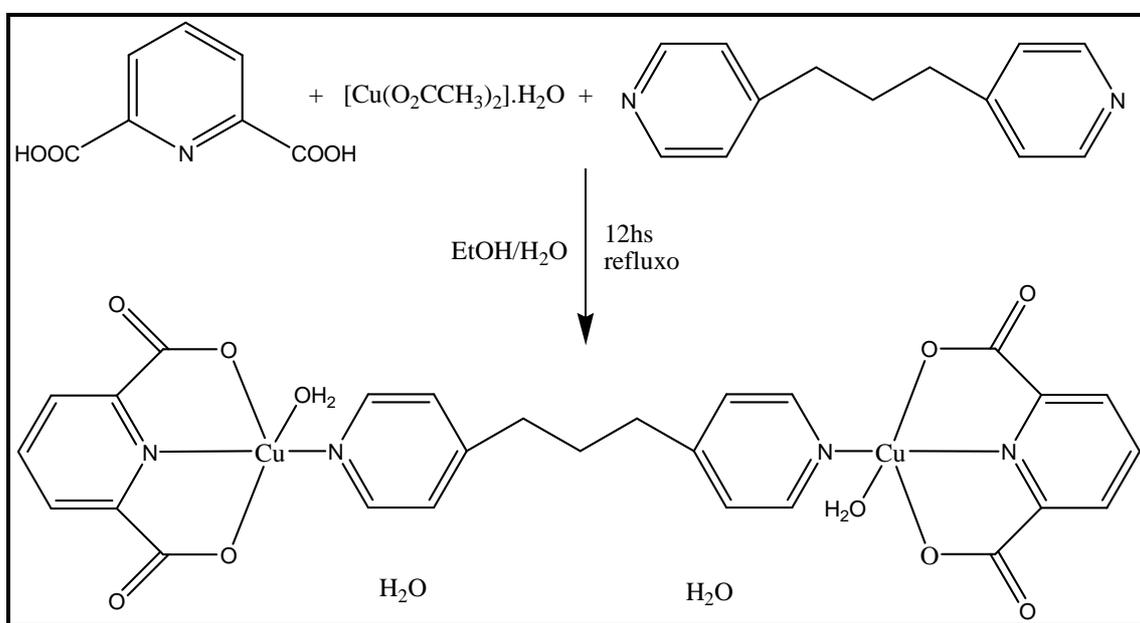


Figura 2.4 Representação esquemática do método de obtenção do complexo (**2**).

Ponto de Fusão: 278°C (d)

Análise Elementar: Experimental : C = 44,53 ; H = 3,17 e N = 7,78 (%)

Teórico: C = 44,57; H = 3,88 e N = 7,70 (%)

IV (KBr, cm⁻¹): 3420 F (ν_{OH}) ; 3058 f (ν_{CH} arom) ; 2912 f (ν_{CH2} alif) ;
1644 F (ν_aCOO⁻) ; 1619 F (ν_{CC/CN}-BPP) ; 1422 m (ν_sCOO⁻)

2.3.3 – Síntese do bis(2,6-piridinodicarboxilato)cobaltato(II)de tetraqua[1,3-bis(4-piridil)propano]cobalto(II)monohidratado
{[Co(H₂O)₄(BPP)] [Co(2,6-PDC)₂]. H₂O}_n (3)

O complexo (3) foi obtido solubilizando-se 34 mg (0,17 mmol) do ligante 1,3-bis(4-piridil)propano em 8 mL de dimetilformamida, sequencialmente transferido para um tubo de ensaio. Em seguida foram adicionados lentamente, pelas paredes do tubo, 10 mL de uma solução de dimetilformamida contendo 28 mg (0,17 mmol) do ácido 2,6-piridinodicarboxílico, seguido da adição de 10 mL de uma solução aquosa contendo 50 mg (0,17 mmol) de nitrato de cobalto hexahidratado. Essa mistura foi

mantida em repouso, e após 3 semanas foram obtidos monocristais de coloração laranja pela evaporação lenta do solvente com rendimento de 38%.

A Figura 2.5 exhibe a rota sintética por difusão para o complexo (3), enquanto a Figura 2.6 mostra o esquema do método *in situ* por difusão empregado.

Ponto de Fusão : 229°C (d)

Análise Elementar: Experimental: C = 42,80 ; H = 4,07 ; N = 7,37 (%)

Teórico: C = 44,04 ; H = 4,11 ; N = 7,61 (%)

IV (KBr , cm⁻¹) : 3487 F (ν_{OH}) ; 3096 f (ν_{CH} arom) ; 2863 f (ν_{CH2} alif) ;
1629 F (ν_aCOO⁻) ; 1609,1558 f (ν_{CC/CN}-BPP) ; 1390 f (ν_sCOO⁻).

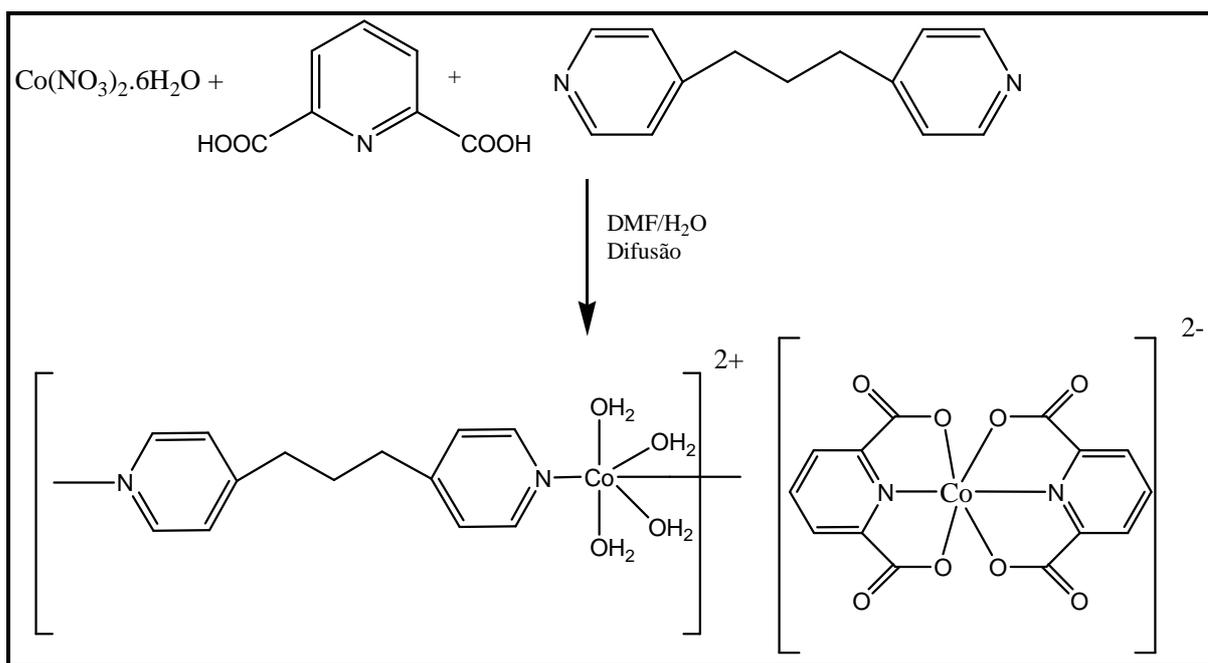


Figura 2.5 Representação Esquemática do método *in-situ* por difusão da síntese de **(3)**.

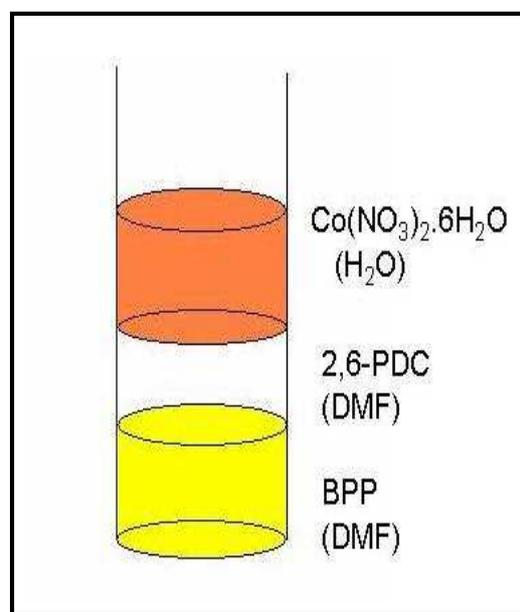


Figura 2.6 Esquema do método de difusão para a síntese do complexo **(3)**.

2.3.4 Síntese do bis(2,6-piridinodicarboxilato)zincato(II)de 1,3-bis(4-piridil)propanumtetrahidratado (H₂BPP) [Zn(2,6-PDC)₂].4H₂O (4)

O complexo (4) foi obtido pela solubilização de 50 mg (0,23 mmol) do sal 2,6-piridinodicarboxilato de sódio em 5 mL de água. Em seguida foram adicionados sob agitação magnética 5 mL de uma solução aquosa contendo 68 mg (0,23 mmol) de sulfato de zinco heptahidratado e 3 mL de uma solução aquosa contendo 46 mg (0,23 mmol) do ligante nitrogenado 1,3-bis(4-Piridil)propano. A mistura reagente foi mantida em agitação por 15 minutos, sendo sequencialmente transferida para um recipiente de teflon com autoclave de aço, aquecida a 180°C por 3 dias. O sistema foi resfriado durante 40 horas até a temperatura de 25°C, resultando em uma mistura de coloração marrom, a qual foi mantida em repouso à temperatura ambiente. Após uma semana, monocristais brilhantes em forma de agulhas foram obtidos com um rendimento de 39%. A Figura 2.7 mostra o esquema de síntese para o complexo (4) enquanto a Figura 2.8 exhibe o perfil térmico escolhido na preparação do composto.

Ponto de Fusão: 197°C (d)

Análise Elementar: Experimental : C = 48,54 ; H = 4,26 ; N = 8,21 (%)

Teórico : C = 48,55 ; H = 4,53 ; N = 8,39 (%)

IV (KBr , cm⁻¹) : 3429 F (ν_{OH}) ; 3090 f (ν_{CH} arom) ; 2952 f (ν_{CH2} alif) ;

1639 m(ν_{NH-BPPH₂²⁺}) ; 1659 m (ν_aCOO⁻) ; 1432 m (ν_sCOO⁻)

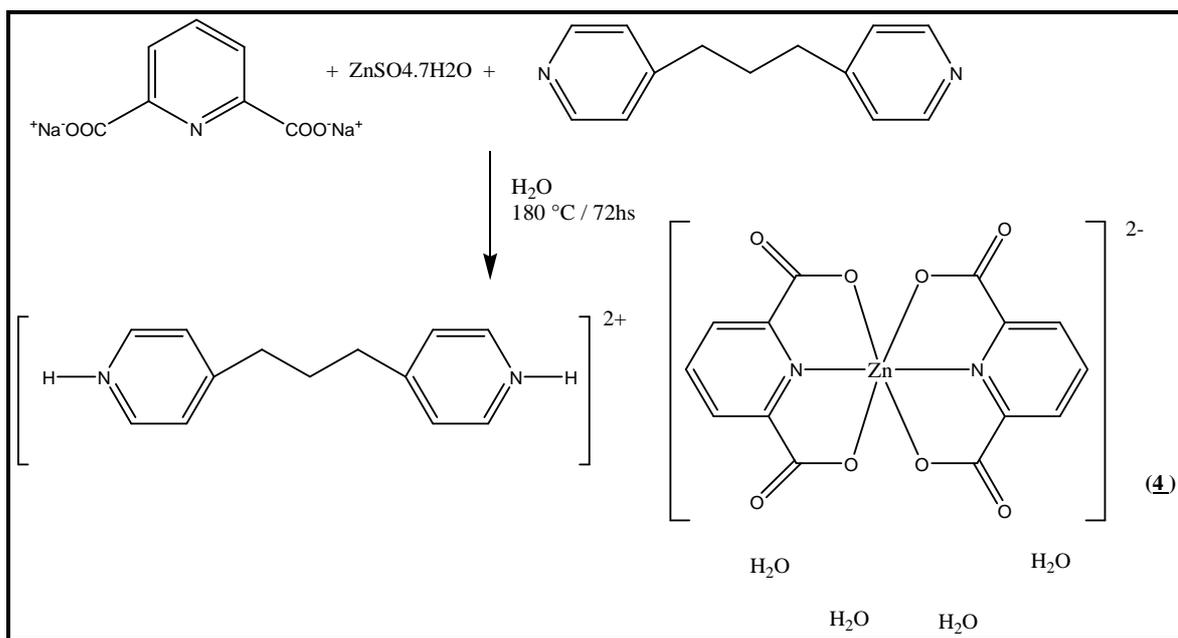


Figura 2.7 Representação da rota sintética para obtenção do complexo (4).

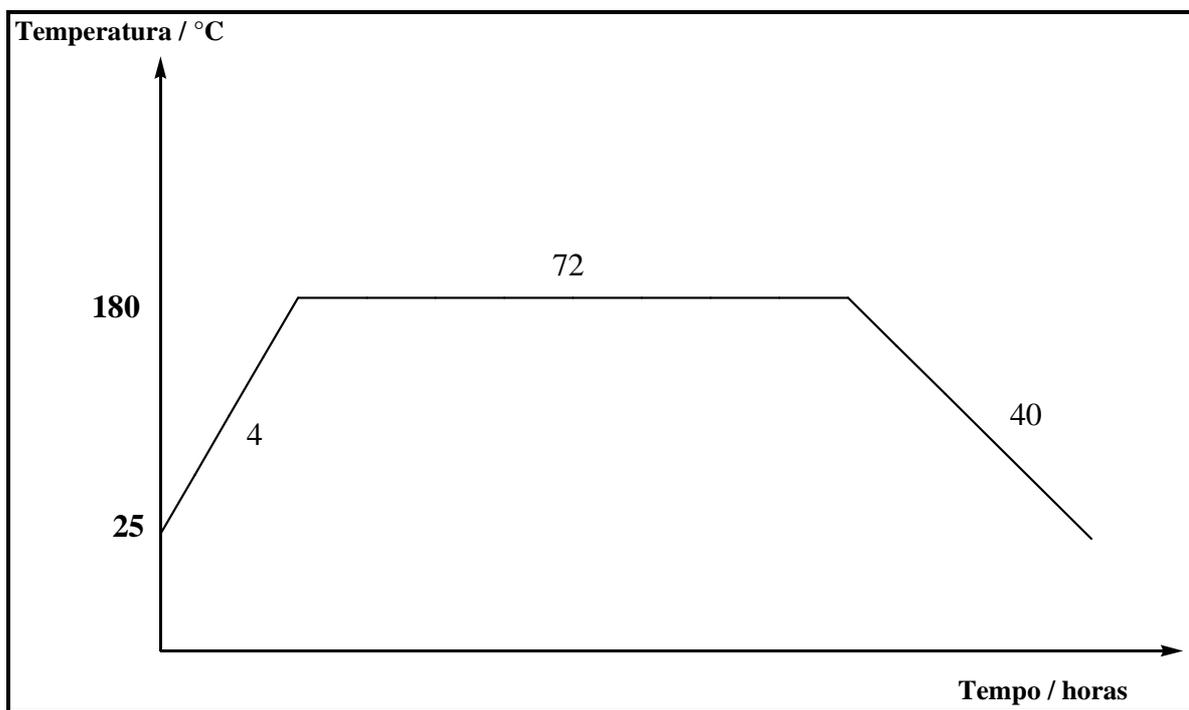


Figura 2.8 Curva exibindo o perfil térmico empregado na síntese do complexo (4).

**2.3.5 Síntese do (μ -4,4'-bipiridino)tetraquabis
(2,6-piridinodicarboxilato)dicobalto(II)dihidratado
[Co₂ (μ -BIPY) (2,6-PDC)₂(H₂O)₄]. 2H₂O (5)**

O complexo [Co₂ (μ -BIPY) (2,6-PDC)₂(H₂O)₄]. 2H₂O (5) foi obtido pela mesma rota sintética do composto (3).

Em um tubo de ensaio solubilizou-se 26 mg (0,17 mmol) do ligante 4,4'-bipiridina em 8 mL de dimetilformamida. Em seguida foram adicionados lentamente, pelas paredes do tubo, 10 mL de uma solução de dimetilformamida contendo 28 mg (0,17 mmol) do ácido 2,6-piridinodicarboxílico, seguido da adição de 10 mL de uma solução aquosa contendo 50 mg (0,17 mmol) de nitrato de cobalto hexahidratado. Após 4 semanas monocristais de coloração laranja foram obtidos pela evaporação lenta do solvente, com um rendimento de 27%. A Figura 2.9 mostra o esquema de síntese para o complexo (5).

Ponto de Fusão : 298°C (d)

Análise Elementar: Experimental: C = 38,61 ; H = 3,59 ; N = 7,62 (%)

Teórico : C = 40,47 ; H = 3,68 ; N = 7,87 (%)

IV (KBr, cm⁻¹) : 3422 F (v_{OH}) ; 3029 f (v_{CH} arom) ; 1655 F (v_aCOO⁻) ; 1612 F (v_{CC/CN}-BIPY) ; 1398 m (v_sCOO⁻)

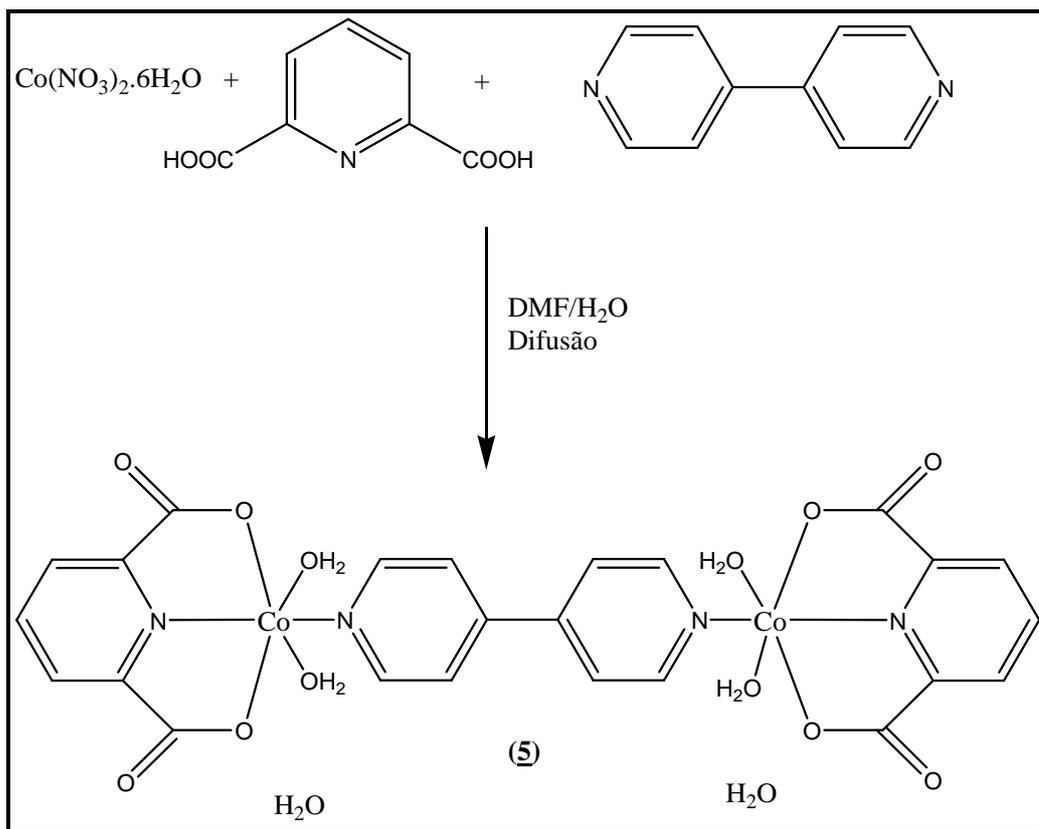


Figura 2.9 Representação esquemática do método de obtenção do complexo **(5)**.

2.3.6 – Síntese do complexo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{Bipy})]_n$ **(6)**

Adicionalmente, foi sintetizado um composto de Cu(II) contendo o ácido 3-tiofenoacético e o ligante nitrogenado rígido 4,4'-bipiridina. A Figura 2.10 mostra a rota de síntese para o complexo **(6)**.

Um volume de 10 mL de uma solução etanólica contendo 14 mg (0,09 mmol) do ligante BIPY foi lentamente adicionada a uma suspensão etanólica do precursor metálico $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4]$ (70 mg, 0,10 mmol) reportado na literatura (MARINHO *et al.*, 2004). A mistura permaneceu em agitação à temperatura ambiente por 12 horas sendo obtido um sólido verde. O sólido foi filtrado, lavado com etanol e seco ao ar. O produto foi dissolvido em DMSO e mantido em repouso. Após duas semanas, monocristais verdes susceptíveis para determinação estrutural por difração de raios X foram isolados com um rendimento de 75%.

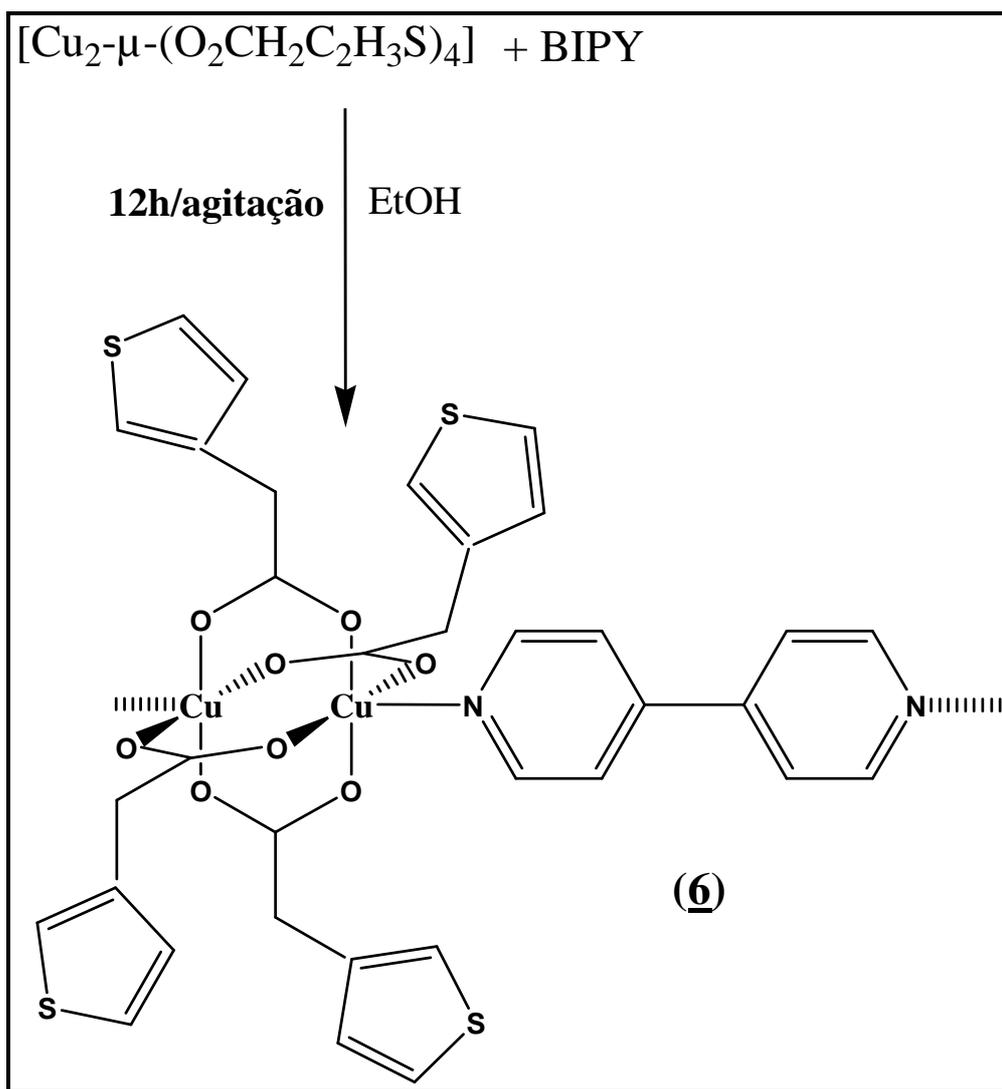


Figura 2.10 Esquema da rota sintética para obtenção do complexo (6).

Ponto de Fusão : 206°C (d)

Análise Elementar: Experimental: C = 46,24 ; H = 3,30 ; N = 3,23 (%)

Teórico : C = 48,12 ; H = 3,30 ; N = 3,30 (%)

IV (KBr, cm^{-1}) : 3058 f (ν_{CH} arom) ; 1607 F (ν_{aCOO^-}) ; 1622 F ($\nu_{\text{CC/CN-BIPY}}$) ; 1418 m (ν_{sCOO^-})

2.4 Materiais e métodos

Nesta seção abordam-se as considerações relativas aos reagentes utilizados nos procedimentos experimentais e especifica-se as metodologias físicas, analíticas e espectroscópicas, além dos respectivos equipamentos, empregados e discutidos nos capítulos.

2.5 Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes envolvidos são produtos comerciais, Aldrich, sendo especificado como de alto teor de pureza (PA). A água foi purificada por osmose reversa.

2.6 Equipamentos e métodos utilizados

Balança analítica

A balança analítica utilizada na realização deste trabalho, foi uma Shimadzu, modelo AY 220 com carga máxima de 210 g e precisão de 1 mg, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Análise térmica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TG-50 Mettler STARe. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 800 °C, em uma faixa de 10 °C/min, em atmosfera dinâmica de N₂. O equipamento pertence ao Laboratório de Análises Térmicas coordenado pela professora Maria Irene Yoshida do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Análise elementar

As análises dos teores percentuais de C, H e N foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer modelo 2400 na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Todos os complexos sintetizados foram submetidos à análise de absorção na região do infravermelho em um equipamento espectrômetro Bomem FTIR MB 102, na região de 4000-400 cm^{-1} . Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Determinação estrutural por difração de raios X de monocristal

As medidas de Difração de Raios X para o complexo **(1)** foram realizadas em um difratômetro Enraf-Nonius CAD-4, com monocromador $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71073 \text{ \AA}$.

As medidas de Difração de Raios X para o complexo **(3)** foram realizadas em um difratômetro Bruker Kappa CCD, utilizando radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda= 0,71073 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente. A coleta de dados, redução e os programas de refinamento da célula unitária foram realizados utilizando os programas COLLECT (ENRAF-NONIUS, 1997-2000), EVALCCD (DUISENBERG, 1992) e DIRAX (DUISENBERG *et al.* 2003), respectivamente. As estruturas foram resolvidas e refinadas usando o pacote de programas SHELX-97 (SHELDRICK, 1997). Foi refinado o parâmetro empírico x , decorreção de extinção isotrópico, de acordo com o método descrito por Larson (LARSON, 1970). Para o complexo **(5)** as medidas de Difração de Raios X foram realizadas em um difratômetro Oxford-Diffraction GEMINI-Ultra, utilizando radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda= 0,71073 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente. Integração de dados e dimensionamento das reflexões foram realizadas com o conjunto CrysAlis25. Parâmetros finais da célula basearam-se na montagem de todas as posições e reflexões. Correções de absorção usando reflexões equivalentes foram realizados com o programa SCALE3 ABSPACK (SCALE3 ABSPACK, OXFORD DIFFRACTION Ltd). As estruturas foram desenhadas utilizando dois programas do Windows chamados ORTEP-3 (FARRUGIA, 1997) e MERCURY (MACRAE *et al.*, 2006).

Os compostos **(1)**, **(5)** e **(6)** tiveram suas estruturas determinadas e resolvidas pelo grupo do Professor Nivaldo L. Speziali do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, o complexo **(3)** teve sua estrutura determinada e resolvida pelo Dr Lorenzo do Canto Visentin, do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3 Caracterização dos compostos contendo o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP)

3.1 Considerações gerais

Neste capítulo apresentamos a caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado flexível 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP), denominados: $[\text{Cu}_2 (\mu\text{-BPP}) (\text{2,6-PDC})_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4 (\text{BPP})] [\text{Co}(\text{2,6-PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) e $(\text{H}_2\text{BPP}) [\text{Zn}(\text{2,6-PDC})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Técnicas analíticas e espectroscópicas foram empregadas na caracterização desses complexos, tais como análise elementar (% C,H e N), análise térmica (TG) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Adicionalmente os compostos (**2**) e (**3**) tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal.

As seções **3.2**, **3.3** e **3.4** apresentam os conjuntos de resultados e a discussão destes para os complexos em estudo. Finalmente, a seção **3.5** consiste na conclusão geral sobre o presente capítulo.

3.2- Caracterização do composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)

Os dados analíticos sugerem a formação de um complexo cuja proporção estequiométrica é de (2:2:1:4) / (Cu^{2+} : 2,6-PDC²⁻ : BPP : H_2O), não obedecendo a estequiometria utilizada na reação que era de (1:1:1) / (Cu^{2+} : 2,6-PDC²⁻ : BPP).

Os resultados termogravimétricos (Figura 3.1) para o complexo indicam a primeira perda de massa em aproximadamente 100°C condizente com a perda de duas moléculas de água de hidratação. Acima de 210°C nota-se uma perda brusca de massa de 54,65% atribuída à saída dos constituintes orgânicos, totalizando 53,40%. No final do experimento um resíduo de 29,53% pode ser atribuído a dois mols de CuO a 700°C, confirmando a estequiometria proposta para o complexo.

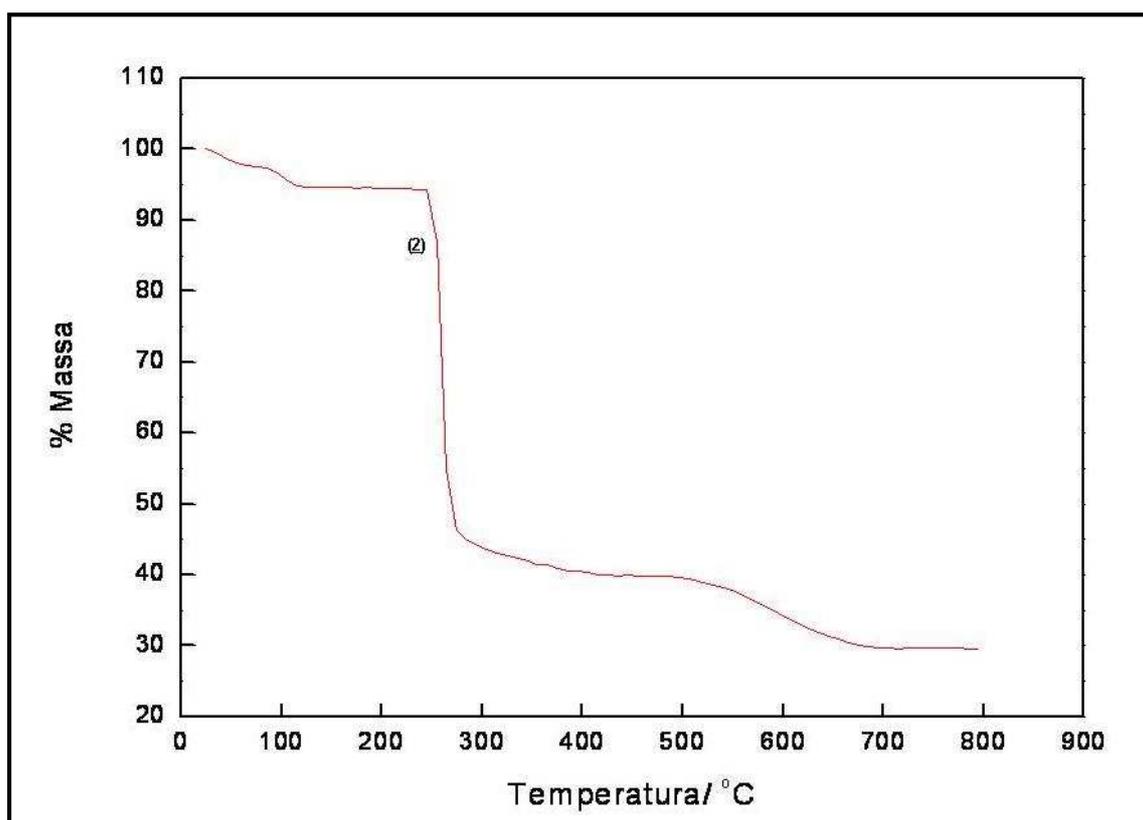


Figura 3.1 Curva termogravimétrica para o complexo (2).

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos para o ligante livre BPP (Figura 3.2) e para o composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como mostra a Figura 3.3. A região espectral entre 1600 e 1650 cm^{-1} , onde os modos de estiramento CC e CN são esperados, é muito importante na análise da coordenação do ligante BPP (MARINHO *et al.*, 2004 e CARLUCCI *et al.*, 1997). Essa banda aparece por volta de 1604 cm^{-1} no ligante livre, como mostra a Figura 3.2 e em maiores números de onda (aproximadamente 1620 cm^{-1}) quando se encontra coordenado ao sítio metálico. Esse resultado é amplamente discutido na literatura (TELES *et al.*, 1999; PLATER *et al.*, 2001; BUJACI *et al.*, 2002).

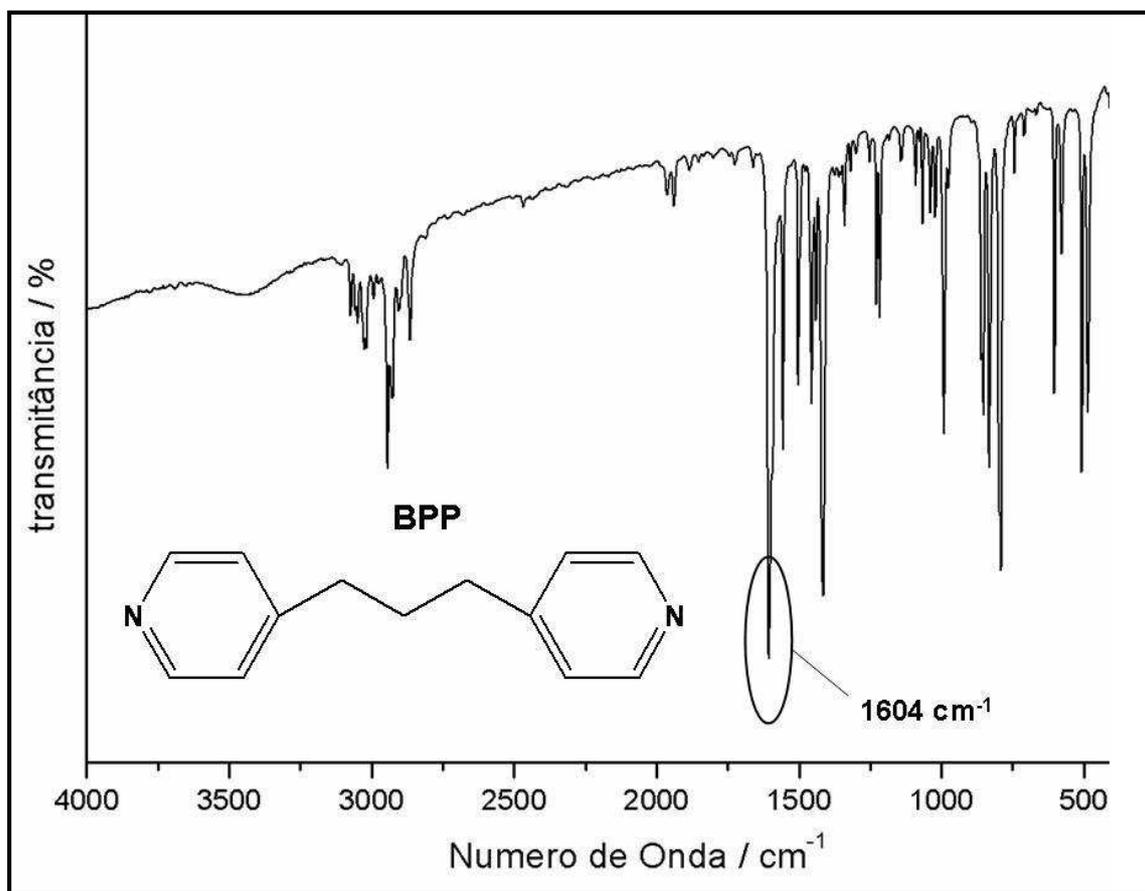


Figura 3.2 Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante BPP.

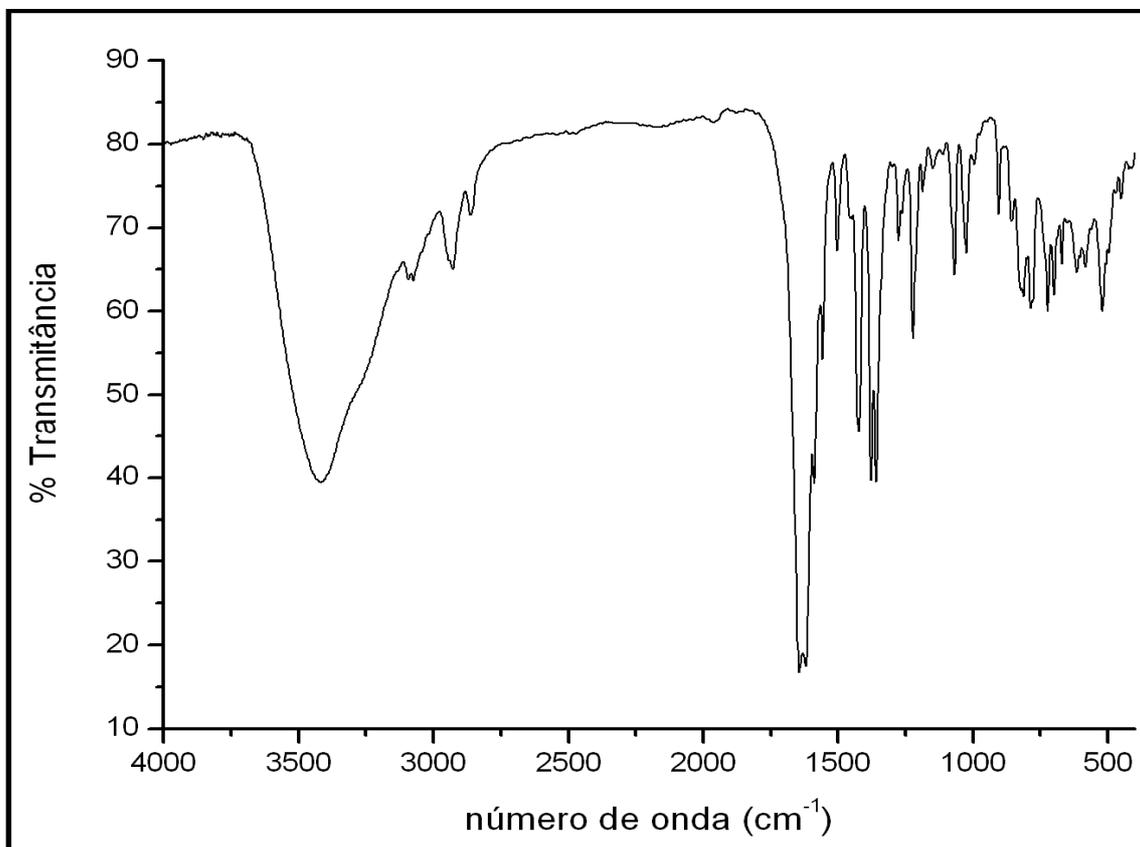


Figura 3.3 Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo (2).

Como pode ser observado pela Figura 3.3 acima, o espectro vibracional de $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) mostra uma banda larga de absorção na região de 3420 cm^{-1} , correspondente ao ν_{OH} , confirmando a presença de água nesse composto, bem como uma banda em 2912 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao modo de estiramento ν_{CH_2} do ligante nitrogenado BPP. Em adição, observa-se o surgimento do modo vibracional $\nu_{\text{CC/CN}}$ em maiores números de onda em relação ao ligante BPP livre, confirmando o envolvimento do nitrogênio piridínico na coordenação aos sítios metálicos.

Pode-se também notar bandas fortes referentes aos estiramentos assimétrico (ν_{aCOO^-}) e simétrico (ν_{sCOO^-}) do grupo carboxilato em 1644 cm^{-1} e 1422 cm^{-1} , respectivamente. A Tabela 3.1 apresenta as principais frequências de absorção na região

do infravermelho para o sal de sódio do ácido 2,6-piridinodicarboxílico, o ligante BPP e para o complexo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Tabela 3.1 Principais frequências de absorção na região do IV para o composto (**2**) e seus constituintes. Valores em números de onda (cm^{-1}).

Composto	$\nu_{\text{CC/CN}}$	ν_{aCOO^-}	ν_{sCOO^-}	$\Delta(\nu_{\text{a}}-\nu_{\text{s}})$
$\text{Na}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N})$	-	1580	1388	192
BPP	1604	-	-	-
(2)	1619	1644	1422	222

A diferença (Δ) entre ν_{aCOO^-} e ν_{sCOO^-} em comparação ao correspondente valor da espécie iônica indica o modo de coordenação do grupo carboxilato. De acordo com a literatura (NAKAMOTO, 1986), valores de Δ muito maiores do que o valor observado para espécies iônicas sugerem o modo de coordenação monodentado para os grupos carboxilatos, ao passo que, valores de Δ muito menores indicam uma coordenação no modo bidentado quelato. Por outro lado, se os valores de Δ do complexo e do composto iônico são relativamente próximos, pode-se inferir a existência no modo de coordenação em ponte entre dois centros metálicos.

Assim, o valor de $\Delta = 222 \text{ cm}^{-1}$ para o complexo (**2**) é maior que para o respectivo sal de sódio ($\Delta = 192 \text{ cm}^{-1}$), sugerindo fortemente o modo de coordenação monodentado dos grupos carboxilatos ao centro metálico de Cu(II) no composto.

O conjunto de resultados analíticos e espectroscópicos apresentados para $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) estão em perfeito acordo com a estrutura molecular e cristalina determinada por difração de raios X de monocristal. A Tabela 3.2 mostra os principais parâmetros cristalográficos e informações relativas à coleta de dados e refinamentos da estrutura de (**2**).

Tabela 3.2 Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto (2).

Fórmula Molecular	C ₂₇ H ₂₈ Cu ₂ N ₄ O ₁₂
Massa Molecular	726,029
Cor	Azul
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c
Z	4
a/Å	35,997(7)
b/Å	4,990(10)
c/Å	18,109(4)
α°	90
β°	115,41(3)
γ°	90
V/Å ³	2941,82
Dcalc (g/cm ³)	1,643
μ/ cm ⁻¹	1,517
F(000)	744
T/K	293
Radiação utilizada (λ/ MoKα/Å)	0,71073
Relexões Totais	3453
Reflexões Únicas	3350
Reflexões	2734
Observadas I>2σ(I)	216
Parâmetros	0,1358
Rw b (total)	0,0584
R	

$$aR = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \cdot bRw = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right\}^{1/2}, w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}, \text{ onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

A Figura 3.4 mostra a estrutura molecular para o complexo **(2)**, onde verifica-se a presença de dois sítios de Cu(II) pentacoordenados. Os ânions 2,6-piridinodicarboxilatos atuam de modo tridentado através da coordenação (O-N-O) ao metal, enquanto que o ligante BPP atua em ponte em uma conformação TT entre os sítios metálicos dando origem a uma estrutura bimetalica. O valor do índice de trigonalidade (τ) para complexos com número de coordenação igual a cinco pode ser utilizado para diferenciar uma geometria pirâmide de base quadrada de uma geometria bipirâmide trigonal. O valor de τ é dado por $\tau = (\beta - \alpha) / 60$, onde β é o maior ângulo basal e α o segundo em magnitude, sendo os valores de $\tau = 0$ e 1 para perfeita geometria pirâmide de base quadrada e bipirâmide trigonal, respectivamente (DEACON e PHILLIPS, 1980) Sendo assim, o valor de $\tau = 0,13$ encontrado para os íons de Cu(II) no composto **(2)** está de acordo com a geometria pirâmide de base quadrada distorcida, na qual a base é formada por O1, O2, N1 e N2 e a posição apical é ocupada pelo O3.

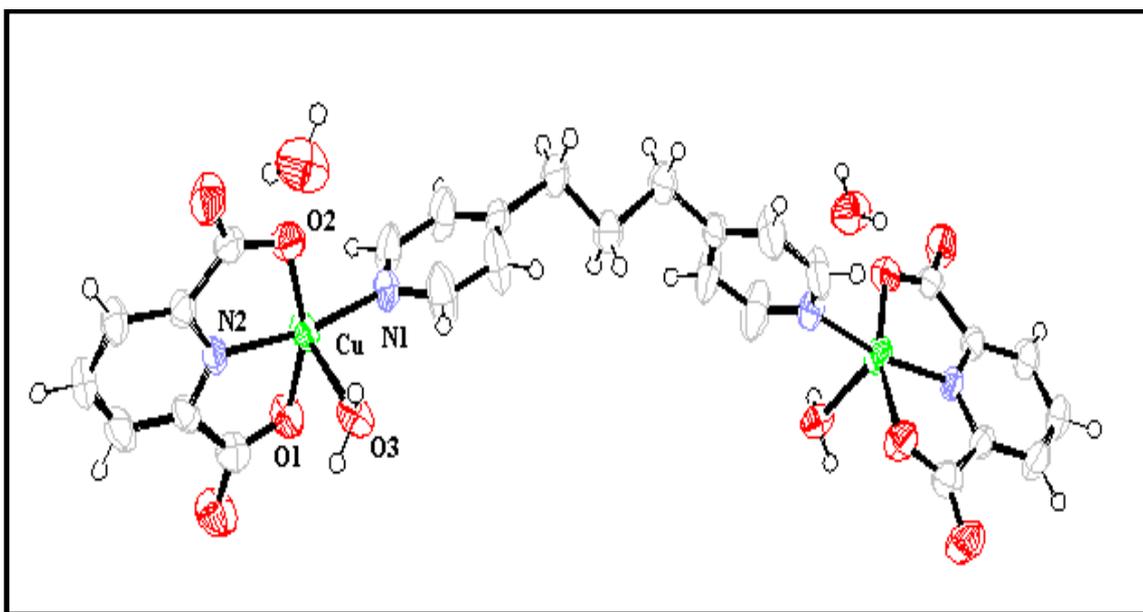


Figura 3.4 Estrutura cristalina para o complexo homobinuclear **(2)**.

A Tabela 3.3 mostra algumas distâncias interatômicas e ângulos de ligação selecionados para o complexo. Pode-se notar que a $d(\text{Cu} - \text{O}3) = 2,300(7) \text{ \AA}$ da posição apical é maior que as distâncias $\text{Cu} - \text{O}$ e $\text{Cu} - \text{N}$ da base da pirâmide, evidenciando a distorção Jahn-Teller.

Tabela 3.3 Distâncias interatômicas e ângulos de ligação selecionados para o complexo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Distância / \AA		Ângulo / $^\circ$	
Cu – N1	1,956(3)	O1 – Cu – N1	99,34(3)
Cu – N2	1,910(10)	O1 – Cu – N2	81,26(7)
Cu – O3 (w)	2,300(7)	O1 – Cu – O2	106,20(6)
Cu – O1	1,910(10)	O1 – Cu – O3	98,99(6)
Cu – O2	2,063(14)	N1 – Cu – O2	98,56(4)
		N1 – Cu – O3	92,75(4)
		N1 – Cu – N2	168,18(6)
		N2 – Cu – O2	79,49(4)
		N2 – Cu – O3	98,82(4)
		O2 – Cu – O5	88,54(6)

As unidades homobinucleares estão conectadas através de ligações de hidrogênio de um oxigênio não coordenado do ligante carboxilato (O4), uma água de hidratação (O6) e uma água de coordenação pertencente à unidade homobimetálica posterior (O5), dando origem a uma estrutura supramolecular em forma de zig-zag, vista ao longo do eixo cristalográfico b , como pode ser visualizado pela Figura 3.5.

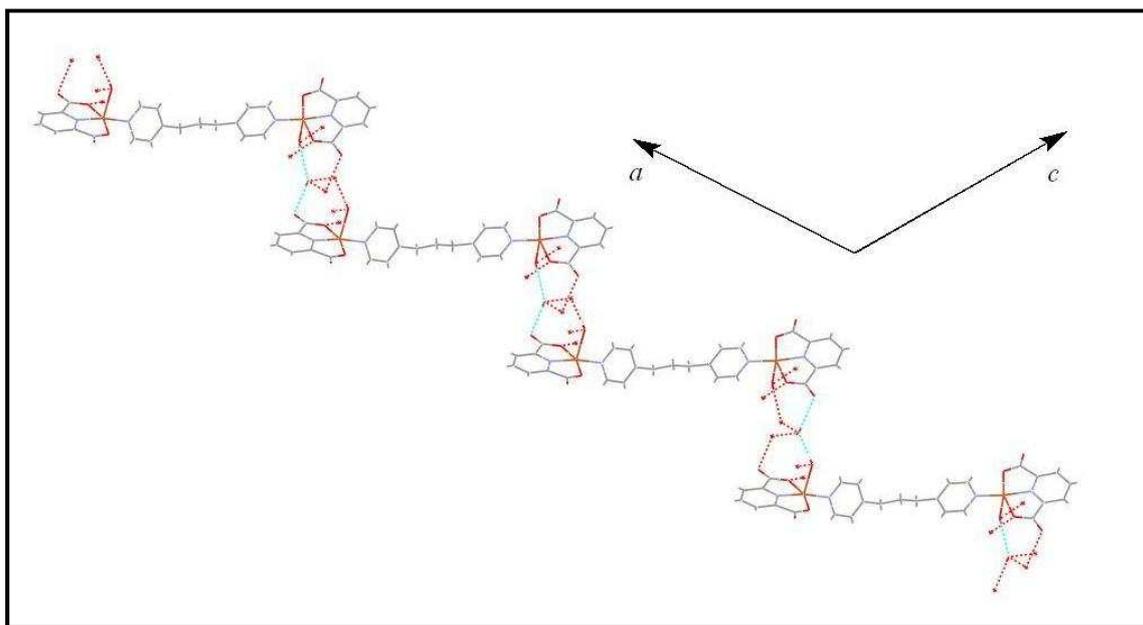


Figura 3.5 Estrutura supramolecular 1-D vista ao longo do eixo cristalográfico *b*.

A Figura 3.6 mostra mais detalhadamente as interações por ligações de hidrogênio que dão origem à estrutura supramolecular 1-D.

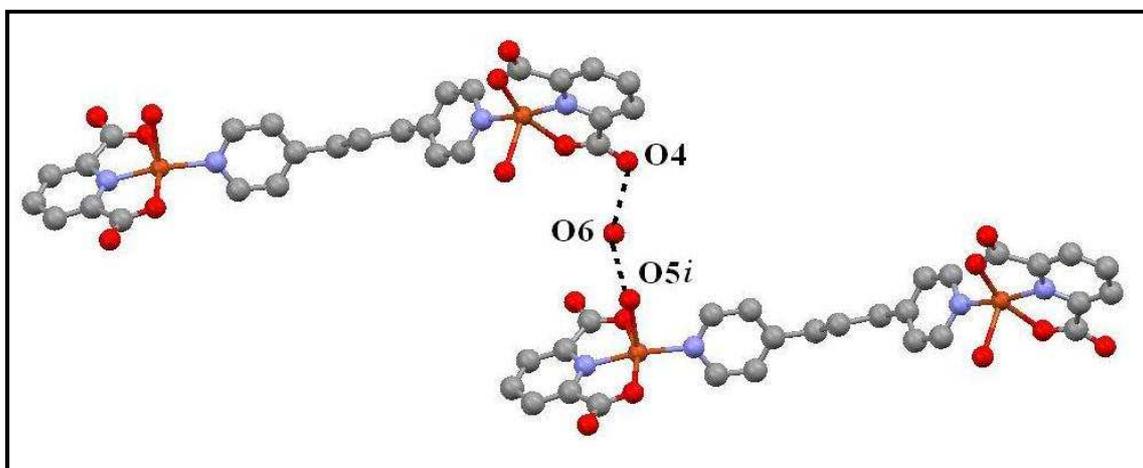


Figura 3.6 Representação das ligações de hidrogênio entre as unidades homonucleares.

A Tabela 3.4 abaixo traz alguns parâmetros selecionados para as ligações de hidrogênio presentes no composto (**2**).

Tabela 3.4 Parâmetros selecionados para ligação de hidrogênio no composto (2) .

D – H...A (Å)	d(D – H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	D – H...A (°)
O6 – H61...O5	0,816	1,890	2,702	173,06
O5 _i – H51...O6	0,820	2,018	2,834	174,01

Códigos de simetria: $i = (1.5-x, 1/2y, 1.5-z)$

A natureza bidimensional da estrutura supramolecular é revelada através de ligações de hidrogênio entre as cadeias em forma de zig-zag onde um átomo de oxigênio coordenado de uma unidade binuclear (O3) se encontra conectado a uma molécula de água de coordenação (O5) de outra unidade binuclear com distância $d(O5...O3) = 2.749 \text{ \AA}$, como pode ser visto pela Figura 3.7 abaixo.

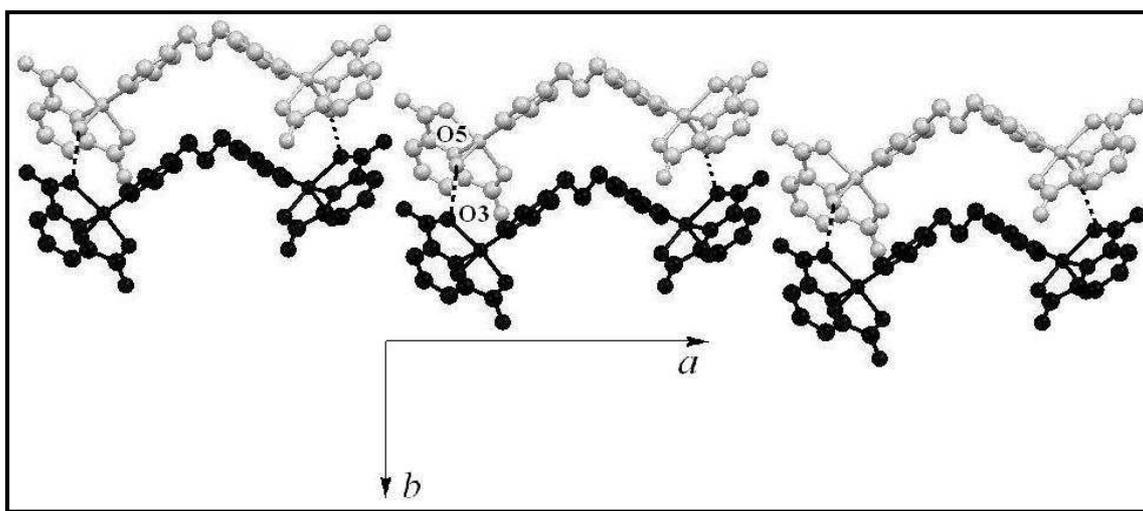


Figura 3.7 Rede supramolecular 2-D vista ao longo do eixo cristalográfico c , mostrando as ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas) entre as cadeias 1-D em forma de escada.

É interessante destacar que recentemente foi reportado na literatura por MANNA (MANNA *et al.*, 2008) o complexo dinuclear $\{[Cu_2(2,6-PDC)_2(BPP)(H_2O)_2].2H_2O\}_n$ muito semelhante ao composto (2) sintetizado, diferindo desse pelo seu sistema cristalino. O complexo relatado se cristaliza em um sistema triclinico, enquanto o

complexo **(2)** se cristaliza no sistema monoclinico. A Figura 3.8 mostra a estrutura molecular determinada por difração de raios X de monocristal para o complexo da literatura.

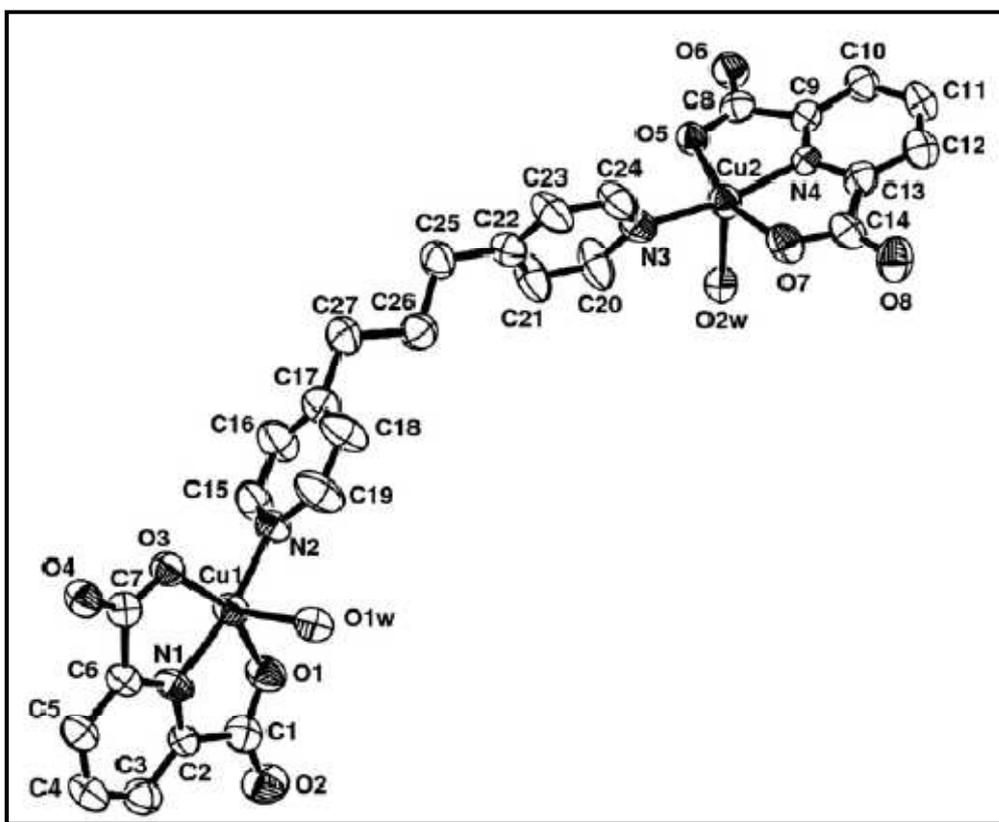


Figura 3.8 Complexo homobinuclear da literatura.

3.3 Caracterização do complexo $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(\text{2,6-PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ **(3)**

Os dados de análise elementar para C, H e N sugerem a formação de um complexo cuja proporção estequiométrica é de (2:2:1:5) / (Cu^{2+} : 2,6-PDC²⁻ : BPP : H_2O), não obedecendo a estequiometria utilizada na reação que era de (1:1:1) / (Co^{2+} : 2,6-PDC²⁻ : BPP).

A curva TG (Figura 3.9) para o complexo **(3)** revela um patamar de estabilidade térmica até a temperatura de 100°C, logo após essa temperatura, ocorre uma perda de massa condizente com a presença de cinco moléculas de água para o composto. Acima de 165°C observa-se uma perda de massa de 20,38% atribuída a saída de dois anéis

piridínicos provenientes do ácido, totalizando 19,57%. A 409°C nota-se uma perda brusca de massa relacionado à saída do ligante nitrogenado BPP. A porcentagem de massa residual para 2 mols de CoO é igual a 20,35%, e o valor encontrado foi de 21,08% a 600°C, estando de acordo com o esperado.

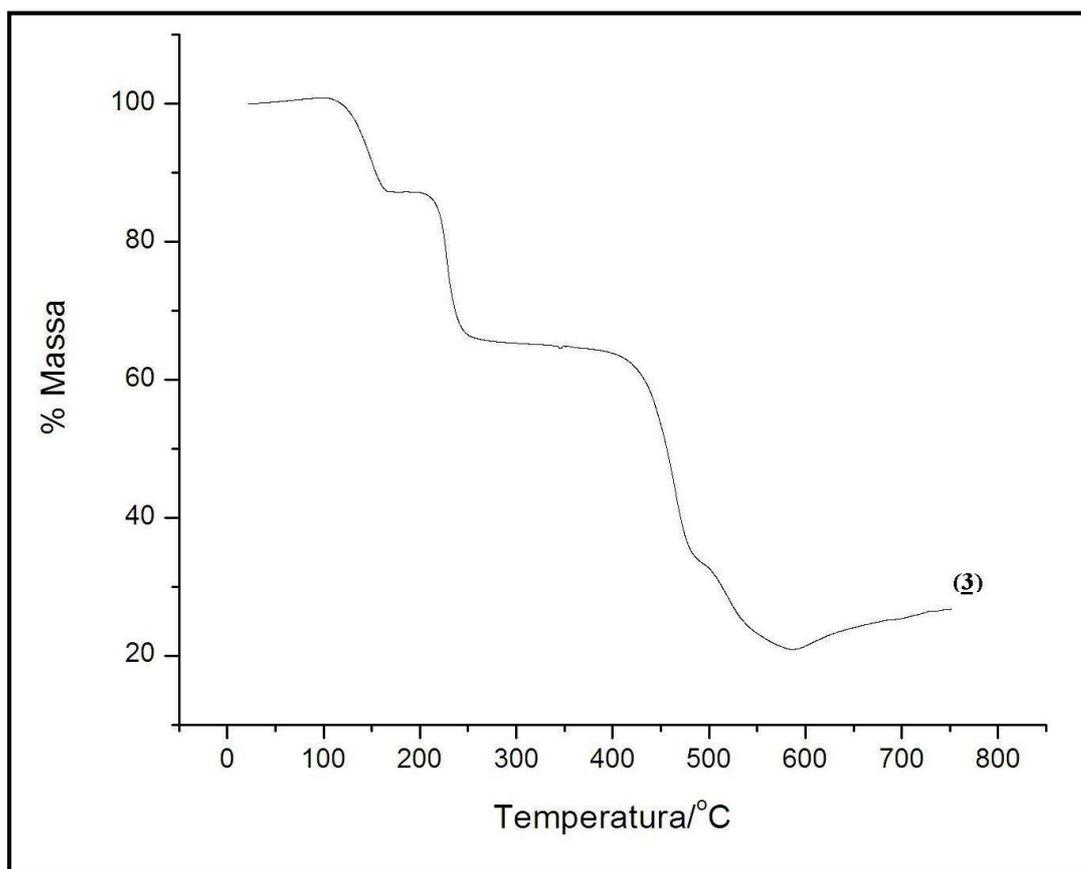


Figura 3.9 Curva termogravimétrica para o complexo (3).

A Figura 3.10 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(\text{2,6-PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (3).

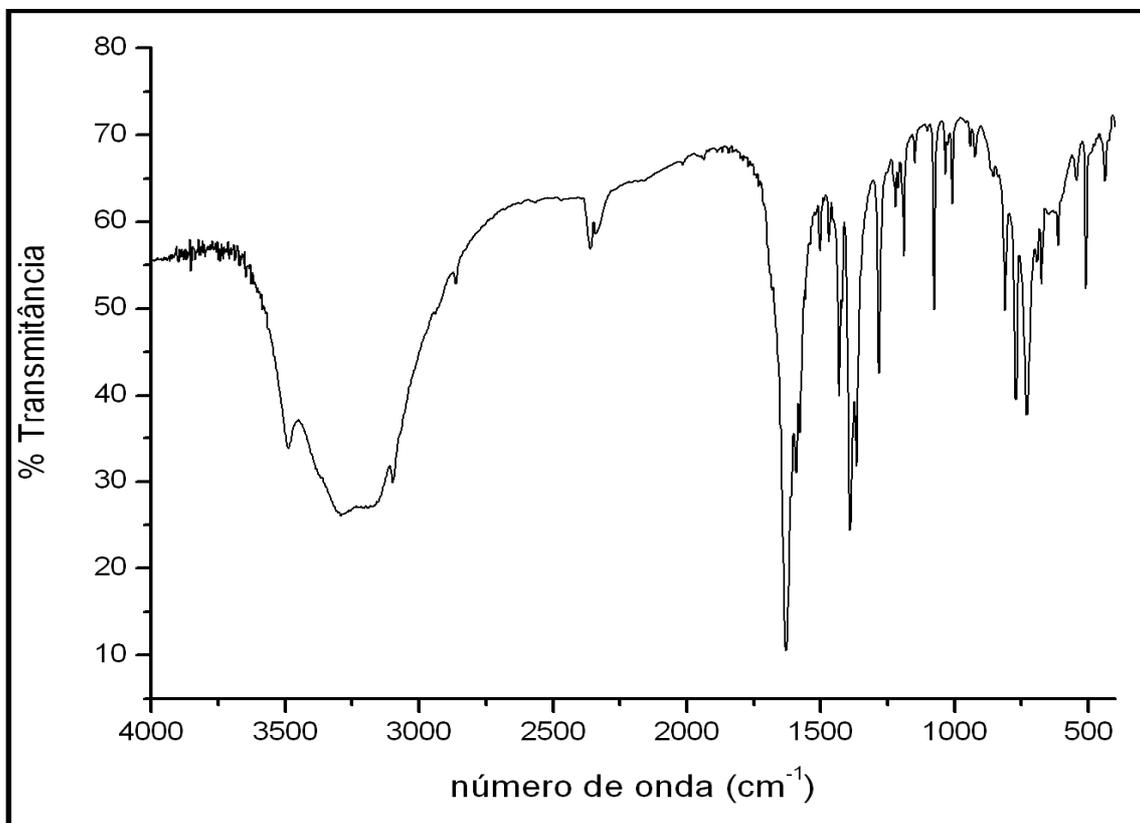


Figura 3.10 Espectro vibracional da região do infravermelho para o composto **(3)**.

No espectro vibracional na região do IV para o complexo **(3)**, podemos observar uma larga banda na região por volta de 3487 cm^{-1} referente ao estiramento ν_{OH} característico da presença de moléculas de água na estrutura, como já havia sido sugerido pelos resultados de análise térmica. Uma banda de fraca intensidade em 2863 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de estiramento ν_{CH_2} do ligante nitrogenado BPP.

A manutenção do modo de coordenação monodentado do grupo carboxilato, tal como exibido no complexo **(2)**, aos centros metálicos pode ser evidenciada através das bandas de estiramento assimétrico (ν_a) e estiramento simétrico (ν_s) do grupo COO^- em 1629 cm^{-1} e 1390 cm^{-1} , respectivamente (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 Freqüências de absorção do complexo **(3)** e seus precursores. Valores dados em números de onda (cm^{-1}).

Composto	$\nu_{\text{CC/CN}}$	$\nu_{\text{aCOO-}}$	$\nu_{\text{sCOO-}}$	$\Delta(\nu_{\text{a}}-\nu_{\text{s}})$
$\text{Na}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N})$	-	1580	1388	192
BPP	1604	-	-	-
(3)	1612	1629	1390	239

Como podemos inferir, o valor de Δ para o complexo permanece maior do que o valor do Δ do respectivo sal de sódio, indicando fortemente que o grupo carboxilato se coordena de modo monodentado. Adicionalmente, a coordenação do ligante nitrogenado BPP ao centro metálico se torna evidente através de uma banda em 1612 cm^{-1} , deslocada para maiores números de onda em relação ao ligante livre.

O composto **(3)** teve sua estrutura determinada por difração de raios X de monocristal, que está em perfeita concordância com os dados analíticos e espectroscópicos discutidos acima. A Tabela 3.6 mostra os principais parâmetros cristalográficos e informações relativas à coleta de dados e refinamentos da estrutura.

Tabela 3.6 Dados cristalográficos para o complexo (3).

Fórmula Molecular	C ₂₇ H ₃₀ Co ₂ N ₄ O ₁₃
Massa Molecular	736,077
Cor	Laranja
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2/c
Z	1
a/Å	9,764(2)
b/Å	8,997(18)
c/Å	18,269(4)
α°	90
β°	99,59(3)
γ°	90
V/Å ³	1582,60
Dcalc (g/cm ³)	1,583
μ / cm ⁻¹	1,123
F(000)	656
T/K	283
Radiação utilizada	0,71073
(λ / MoK α /Å)	
Relexões Totais	4420
Reflexões Únicas	3669
Reflexões	1382
Observadas I>2 σ (I)	248
Parâmetros	0,0915
Rw b (total)	0,0404
R	

$$aR = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad bRw = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right\}^{1/2}, \quad w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}, \quad \text{onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

A Tabela 3.7 exibe uma seleção de distâncias (Å), ângulos de ligação (°), e uma apresentação ORTEP da unidade assimétrica do complexo de Co(II), $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(\text{2,6-PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) pode ser visto na Figura 3.11.

Tabela 3.7 Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo (**3**).

$[\text{Co}(\text{2,6-PDC})_2]^{2-}$		$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})]^{2+}$	
Co1 – N1	2,038(2)	Co2 – N2	2,256(2)
Co1 – O1	2,1814(19)	Co2 – O4	2,059(2)
Co1 – O8	2,1549(19)	Co2 – O3	2,090(2)
O1 – Co1 – N1	75,71(8)	O3 – Co2 – N2	91,12(9)
O8 – Co1 – N1	94,49(8)	O3 – Co2 – N2 $_{ii}$	88,88(9)
O1 – Co1 – O8 $_i$	151,34(7)	O3 $_{ii}$ – Co2 – N2	88,88(9)
N1 – Co1 – N1 $_i$	165,38(13)	O3 $_{ii}$ – Co2 – N2 $_{ii}$	91,12(9)
O1 – Co1 – O8	87,36(8)	O3 – Co2 – O4	86,13(10)
O8 – Co1 – O8 $_i$	97,55(11)	O3 – Co2 – O4 $_{ii}$	93,87(10)
O1 – Co1 – O1 $_i$	101,79(11)	O3 $_{ii}$ – Co2 – O4	93,87(10)
		O3 $_{ii}$ – Co2 – O4 $_{ii}$	86,13(10)
		O3 – Co2 – O3 $_{ii}$	180,0
		N2 – Co2 – N2 $_{ii}$	180,0
		O4 – Co2 – O4 $_{ii}$	180,0
		O4 – Co2 – N2	88,32(9)
		O4 – Co2 – N2 $_{ii}$	91,68(9)
		N2 $_{ii}$ – Co2 – O4 $_{ii}$	88,33(8)

Códigos de simetria: $i = (-x+1, y, -z+3/2)$; $ii = (-x+1, -y+1, -z+1)$

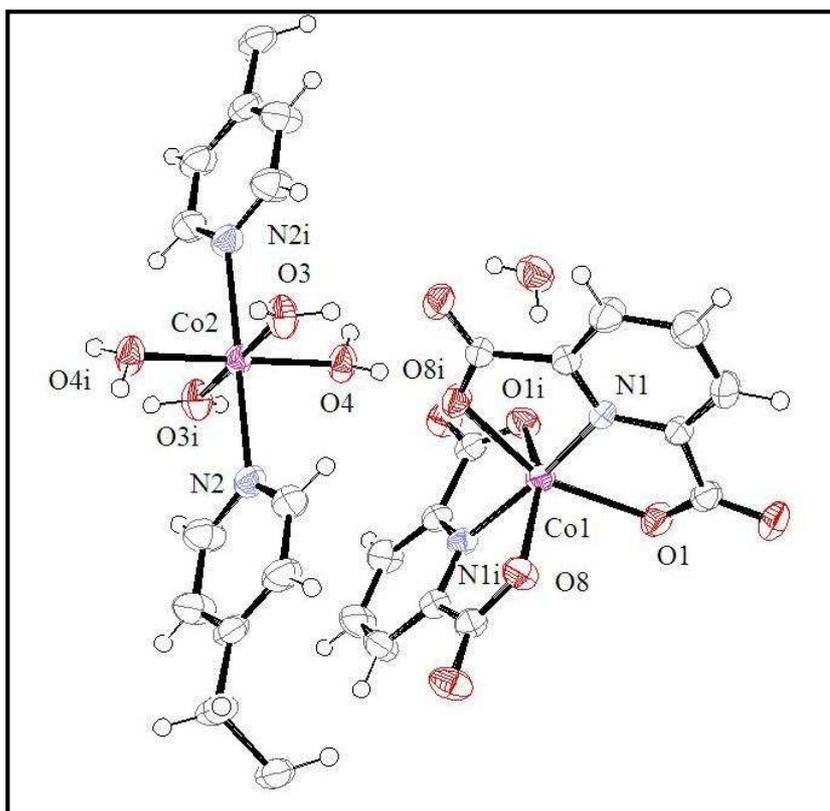


Figura 3.11 Estrutura molecular para o complexo **(3)**.

A estrutura determinada por difração de raios X para o complexo **(3)** revela a formação de um complexo constituído por uma unidade catiônica $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})]^{2+}$ e uma unidade aniônica $[\text{Co}(\text{2,6-PDC})_2]^{2-}$. A unidade aniônica é formada por dois ligantes 2,6-piridinodicarboxilatos que se encontram coordenados de forma tridentada ao íon $\text{Co}(\text{II})$, resultando em uma geometria octaédrica para o centro metálico, como pode ser observado pela Figura 3.11. A porção catiônica é formada por um íon $\text{Co}(\text{II})$ que se encontra coordenado a dois átomos de nitrogênio de um ligante BPP e quatro átomos de oxigênio de quatro ligantes aqua. A geometria em torno do centro metálico é octaédrica, na qual, o grupo CoO_4N_2 assume um arranjo trans. Os ligantes BPP adotam a conformação TT com a distância $\text{N}\cdots\text{N}$ de 10,060Å e atuam em ponte entre os sítios de $\text{Co}(\text{II})$ gerando uma cadeia polimérica catiônica unidimensional em forma de zig-zag.

O empacotamento cristalino do composto evidencia uma estrutura supramolecular 2-D, no qual as cadeias catiônicas estão conectadas às unidades aniônicas através de ligações de hidrogênio fracas e médias entre os átomos de oxigênio (O3 e O4) das moléculas de água coordenadas e átomos de oxigênio (O6 e O2) dos grupos carboxilatos, como pode ser visto pela Figura 3.12.

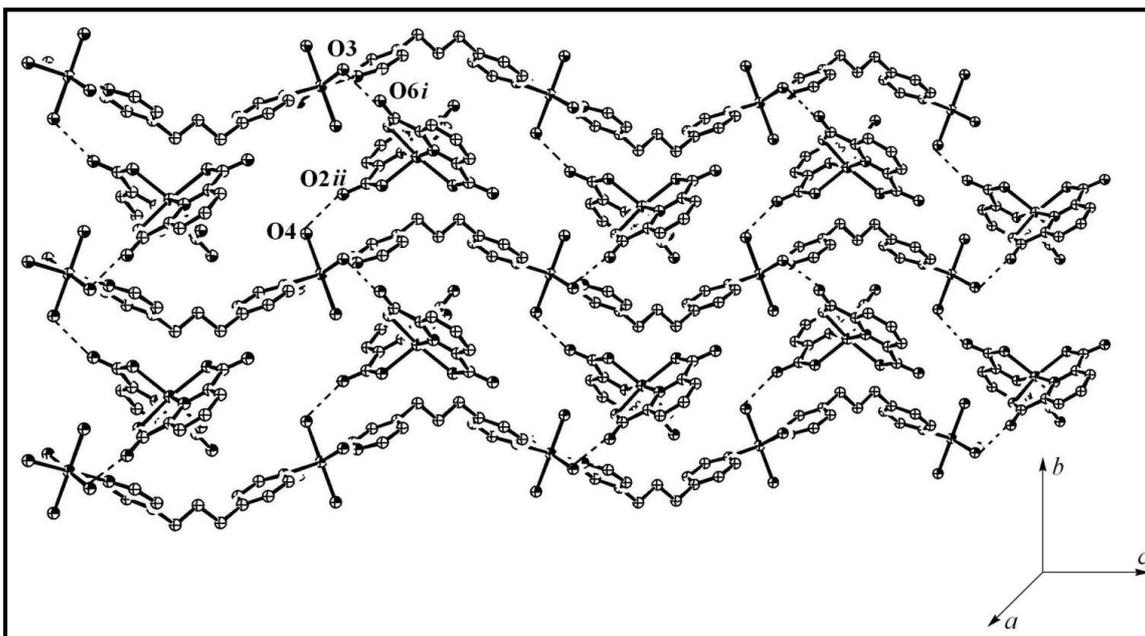


Figura 3.12 Rede polimérica bidimensional para o complexo **(3)** onde as moléculas de água foram omitidas para melhor visualização.

Adicionalmente, existem outras ligações de hidrogênio, por exemplo, entre os oxigênios (O8) não coordenados dos grupos carboxilatos e uma molécula de água coordenada (O4) estendendo a dimensionalidade para uma rede 3-D, como mostrado na Figura 3.13. Parâmetros selecionados para ligação de hidrogênio no composto são listados na Tabela 3.8.

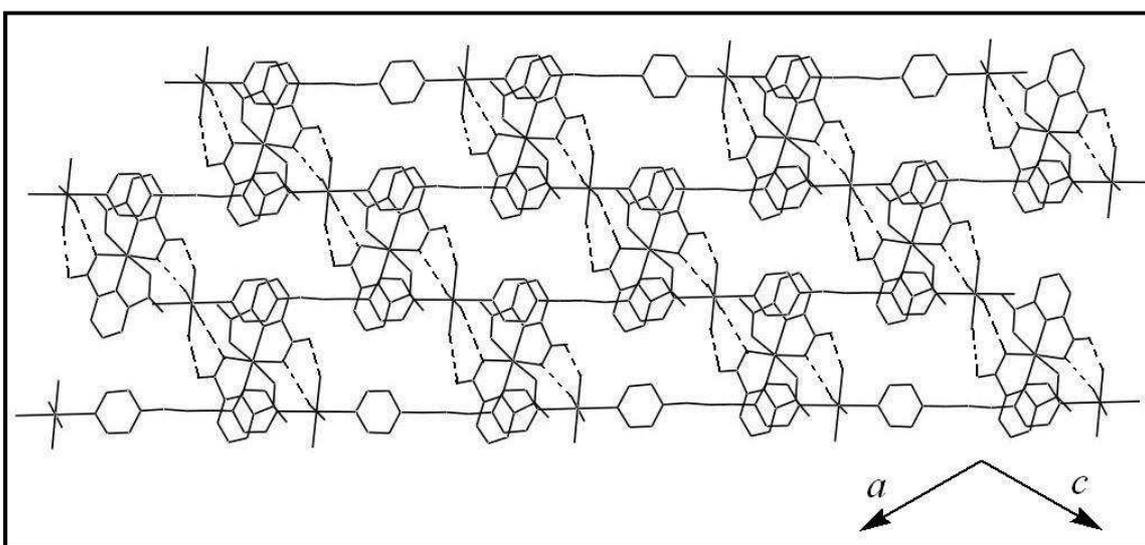


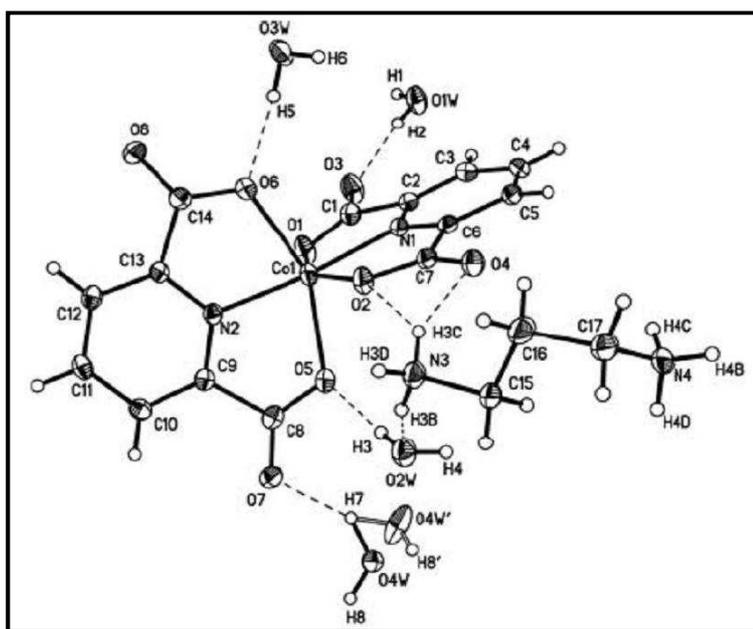
Figura 3.13 Empacotamento cristalino do complexo **(3)** ao longo do eixo cristalográfico b , mostrando as ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas) formando uma rede polimérica 3-D.

Tabela 3.8 Parâmetros selecionados das ligações de hidrogênio no composto **(3)**.

D – H···A (Å)	d(D – H) (Å)	d(H···A) (Å)	d(D···A) (Å)	D – H···A (°)
O3 – H3a···O6 ⁱ	0,85(4)	1,83(4)	2,680(3)	178(6)
O4 – H4d···O2 ⁱⁱ	0,82(4)	1,92(4)	2,739(3)	177(5)
O3 – H3a···O7	0,78(4)	2,01(4)	2,788(4)	173(4)
O4 – H4c···O8	0,81(4)	1,87(4)	2,674(3)	173(3)
O7 – H7b···O2 ⁱⁱⁱ	0,78(5)	2,27(5)	3,020(4)	165(6)
O7 – H7a···O1 ⁱⁱ	0,77(4)	2,06(5)	2,808(4)	164(4)

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

A unidade aniônica já foi observada em outros compostos descritos na literatura (AGHABOZORG *et al.*, 2008), como por exemplo no complexo $(\text{pnH}_2)[\text{Co}(2,6\text{-PDC})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pn = 1,3-diaminopropano). Cada unidade $[\text{Co}(2,6\text{-PDC})_2]^{2-}$ está acompanhada por um ligante pn duplamente protonado atuando como contra-íon e quatro moléculas de água de cristalização, como pode ser visto pela Figura 3.14.

Figura 3.14 Estrutura molecular para o complexo $(\text{pnH}_2)[\text{Co}(2,6\text{-PDC})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3.4 – Caracterização do complexo (H₂BPP) [Zn(2,6-PDC)₂].4H₂O (4)

Os dados analíticos de teores percentuais de C, H e N estão em perfeito acordo com um composto cuja proporção estequiométrica é de (1: 2: 1: 4) / (Zn²⁺ : 2,6-PDC²⁻ : H₂BPP²⁺ : 4H₂O).

Os dados analíticos fornecidos pela curva TG (Figura 3.15) para o complexo (4) revelam duas perdas consecutivas de massa entre 50-250°C correspondente à 10,11% da massa do complexo e que pode estar relacionado a perda de 4 moléculas de água, totalizando 10,12%. Acima de 370°C observa-se uma perda de massa de 36,79% atribuído à saída de dois anéis piridínicos. Posteriormente na faixa de temperatura de 370-500°C ocorre a saída de ligante nitrogenado 4,4'-bipiridina. Ao final do experimento a 600°C, um resíduo de 13,46% pode ser atribuído a dois mols de CoO confirmando a estequiometria proposta para o complexo.

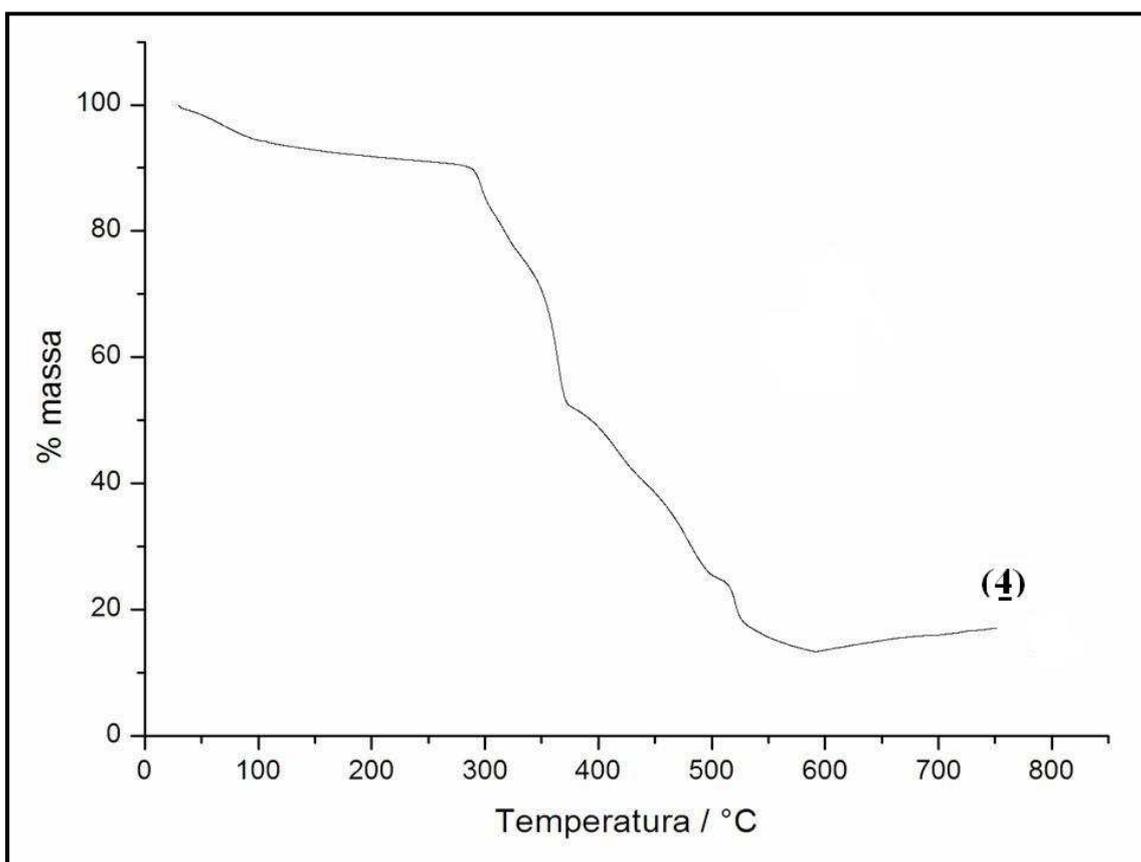


Figura 3.15 Curva termogravimétrica para o complexo (4).

O espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo **(4)** se encontra na Figura 3.16 onde verifica-se a presença de uma forte banda em 3429 cm^{-1} , referente ao modo de estiramento ν_{OH} das moléculas de água presentes na estrutura do complexo, bem como uma banda em 2952 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento ν_{CH_2} presente no ligante nitrogenado BPP. Os estiramentos simétrico ($\nu_s\text{COO}^-$) e assimétrico ($\nu_a\text{COO}^-$) do grupo carboxilato se encontram em 1432 cm^{-1} e 1659 cm^{-1} , respectivamente. Adicionalmente, o valor de $\Delta = 278\text{ cm}^{-1}$ encontrado para o complexo **(4)** é maior do que o valor do Δ do respectivo sal de sódio, 2,6- $\text{Na}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N})$, o qual apresenta $\Delta = 192\text{ cm}^{-1}$, indicando fortemente o modo de coordenação monodentado do grupo carboxilato no referido complexo em estudo. Um aspecto interessante refere-se a uma banda de média intensidade em 1639 cm^{-1} que pode ser atribuída ao modo de deformação no plano da ligação N-H, resultante da protonação do ligante BPP pelo ácido 2,6-piridinodicarboxílico, indicando assim, a formação da espécie catiônica na estrutura do complexo.

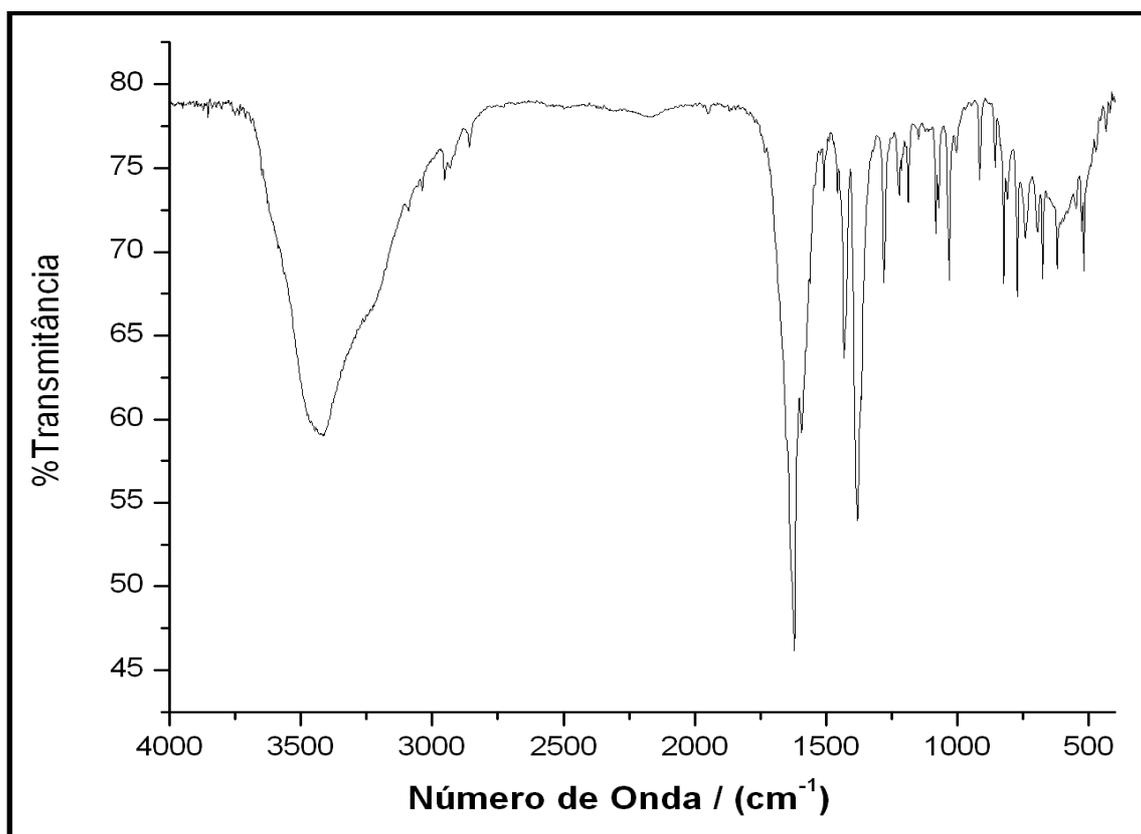


Figura 3.16 Espectro vibracional na região do IV para o complexo **(4)**.

Em face a todos os dados analíticos e espectroscópicos apresentados, a Figura 3.17 representa esquematicamente a proposta estrutural para o complexo $(\text{H}_2\text{BPP}) [\text{Zn}(\text{2,6-PDC})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

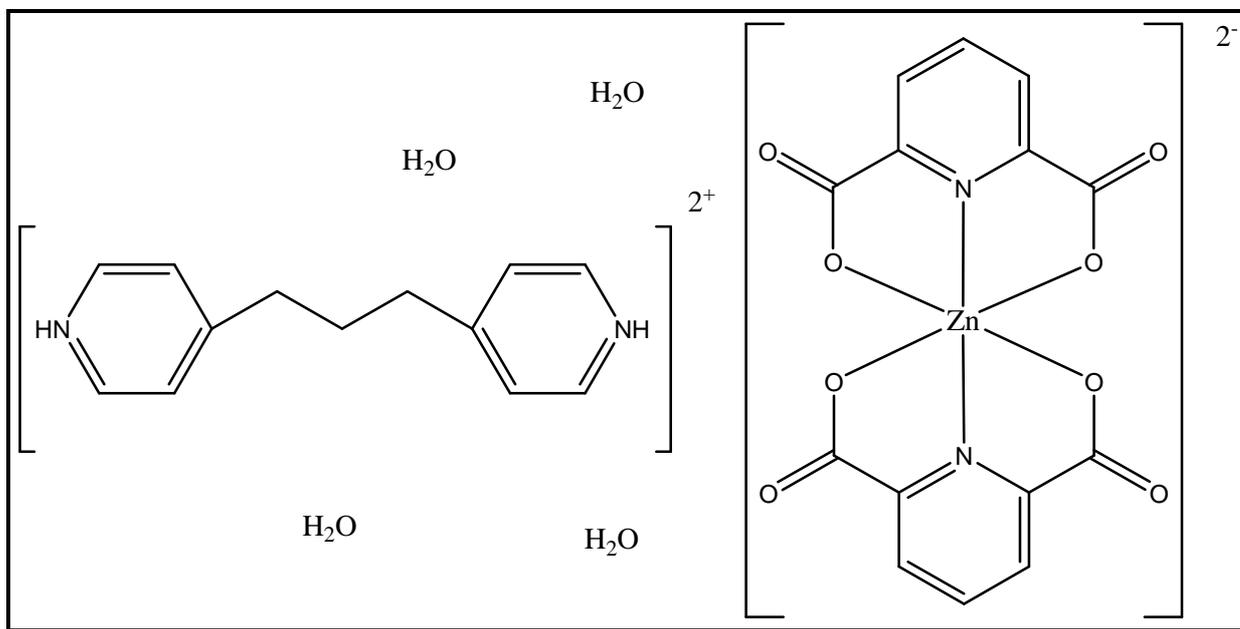


Figura 3.17 Proposta estrutural para o complexo (**4**).

Recentemente foi determinada a estrutura cristalina para o complexo $(\text{BIPYH}_2)[\text{Zn}(\text{2,5-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (SHAO *et al.*, 2006), onde o ligante 4,4'-bipiridina se encontra duplamente protonado, estabilizando a unidade aniônica metálica como pode ser evidenciado pelas Figuras 3.18 e 3.19.

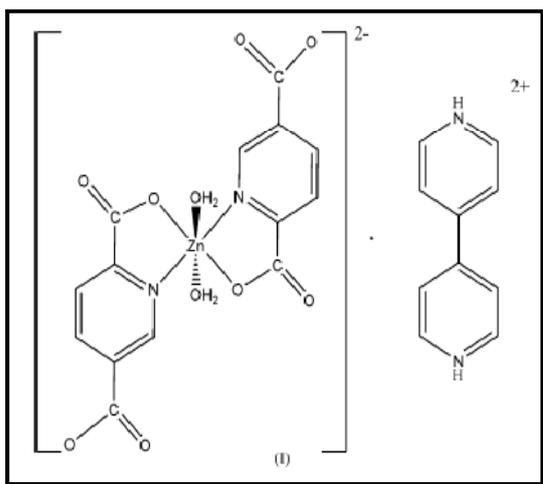


Figura 3.18 Representação esquemática para o complexo mononuclear de $\text{Zn}(\text{II})$.

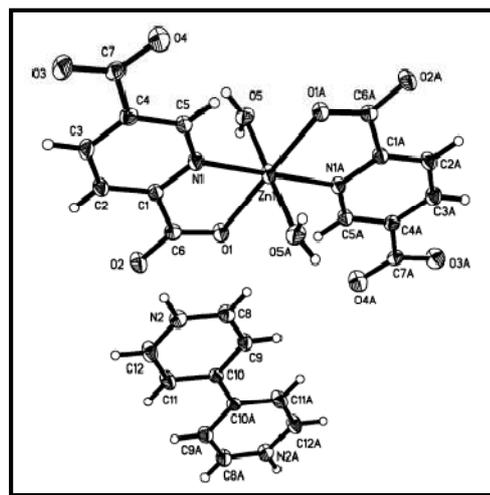


Figura 3.19 Unidade assimétrica do complexo.

Outros exemplos semelhantes são reportados na literatura (AGHABOZORG *et al.*, 2008), dentre eles, o complexo $(\text{pdaH}_2)[\text{Zn}(2,6\text{-PDC})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pda = 1,3-diaminopropano) onde a porção aniônica é formada por dois ligantes 2,6-piridinodicarboxilatos coordenados de forma tridentada ao centro de $\text{Zn}(\text{II})$ enquanto o ligante pda se encontra duplamente protonado atuando como um contra-íon na estabilização do complexo, como pode ser visto pela Figura 3.20.

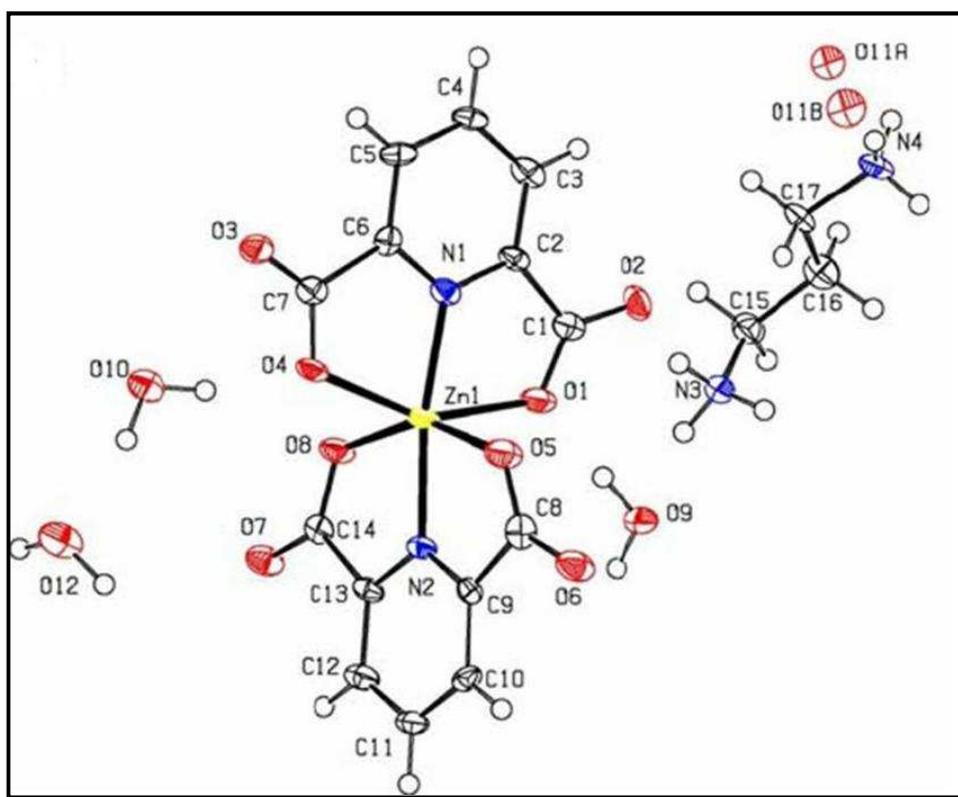


Figura 3.20 Estrutura molecular para o complexo $(\text{pdaH}_2)[\text{Zn}(2,6\text{-PDC})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

4 Caracterização dos compostos contendo o ligante nitrogenado 4,4'-bipiridina (BIPY)

4.1 Considerações gerais

Neste capítulo apresentamos a caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado rígido 4,4'-bipiridina (BIPY), denominados [Co₂(μ-BIPY)(2,6-PDC)₂(H₂O)₄]. 2H₂O (**5**) e [Cu₂·μ-(O₂CCH₂C₄H₃S)₄(BIPY)]_n (**6**). Técnicas analíticas e espectroscópicas foram empregadas na caracterização desses complexos, tais como análise elementar (% C,H e N), análise térmica (TG) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Adicionalmente os compostos (**5**) e (**6**) tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal. As seções 4.1 e 4.2 apresentam os conjuntos de resultados e a discussão destes para os complexos em estudo. Finalmente, a seção 4.3 consiste na conclusão geral sobre o presente capítulo.

4.2 Caracterização do composto $[\text{Co}(\mu\text{-BIPY})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ (**5**)

Os dados analíticos sugerem a formação de um complexo cuja proporção estequiométrica é de (2:2:1:4) / (Co^{2+} : 2,6-PDC²⁻ : BIPY : H₂O), não obedecendo a estequiometria utilizada na reação que era de (1:1:1) / (Co^{2+} : 2,6-PDC²⁻ : BIPY).

Os dados analíticos fornecidos pela curva TG representada na Figura 4.1, para o complexo (**5**) revelam duas perdas consecutivas de massa entre 50-250°C correspondente à 10,11% da massa do complexo e que podem estar relacionadas à perda de 4 moléculas de água (calculado: 10,12%). Acima de 370°C observa-se uma perda de massa de 36,79% atribuída à saída de dois anéis piridínicos. Posteriormente na faixa de temperatura de 370-500°C ocorre a saída de ligante nitrogenado 4,4'-bipiridina. Ao final do experimento em 600°C, um resíduo de 13,46% pode ser atribuído a dois mols de CoO confirmando a estequiometria proposta para o complexo.

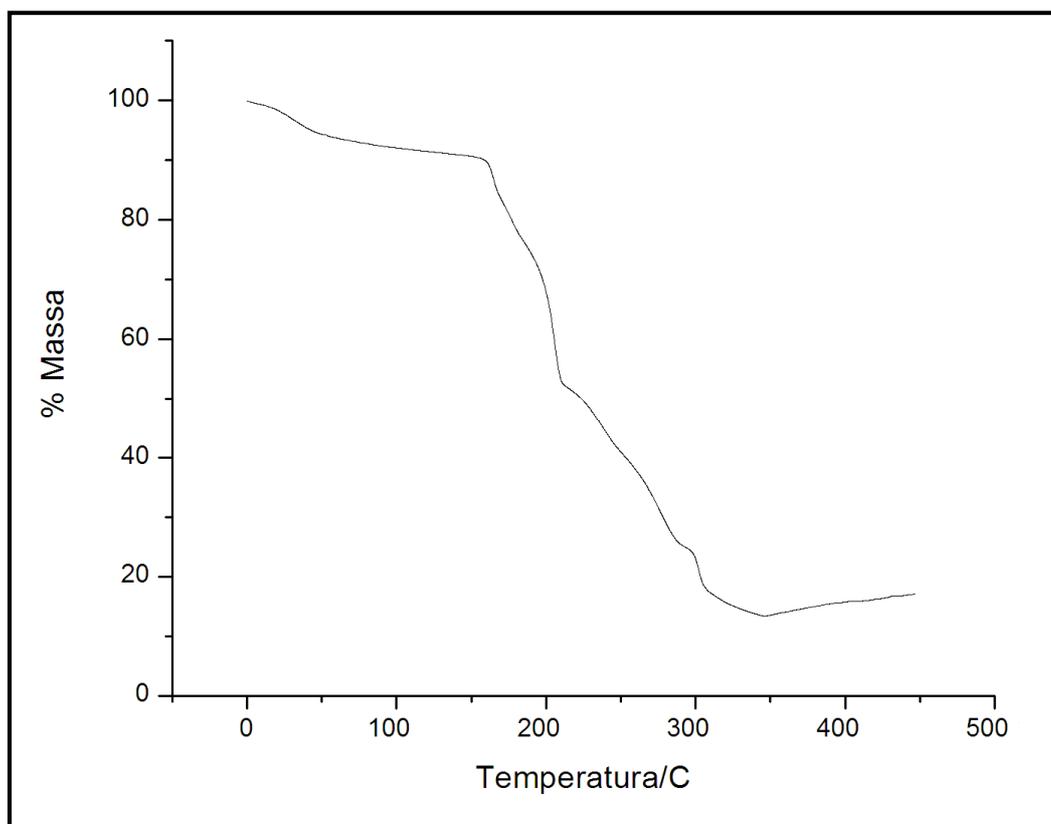


Figura 4.1 Curva TG para o complexo (**5**).

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos para o ligante livre BIPY (Figura 4.2) e para o composto $[\text{Co}_2(\mu\text{-BIPY})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**), como mostra a Figura 4.3. A região espectral entre 1590 e 1640 cm^{-1} , onde os modos de estiramento CC e CN são esperados, é muito importante na análise da coordenação do ligante BIPY. Essa banda aparece por volta de 1598 cm^{-1} no ligante livre, como mostra a Figura 4.2 e em maiores números de onda (aproximadamente 1615 cm^{-1}) quando se encontra coordenados ao sítio metálico.

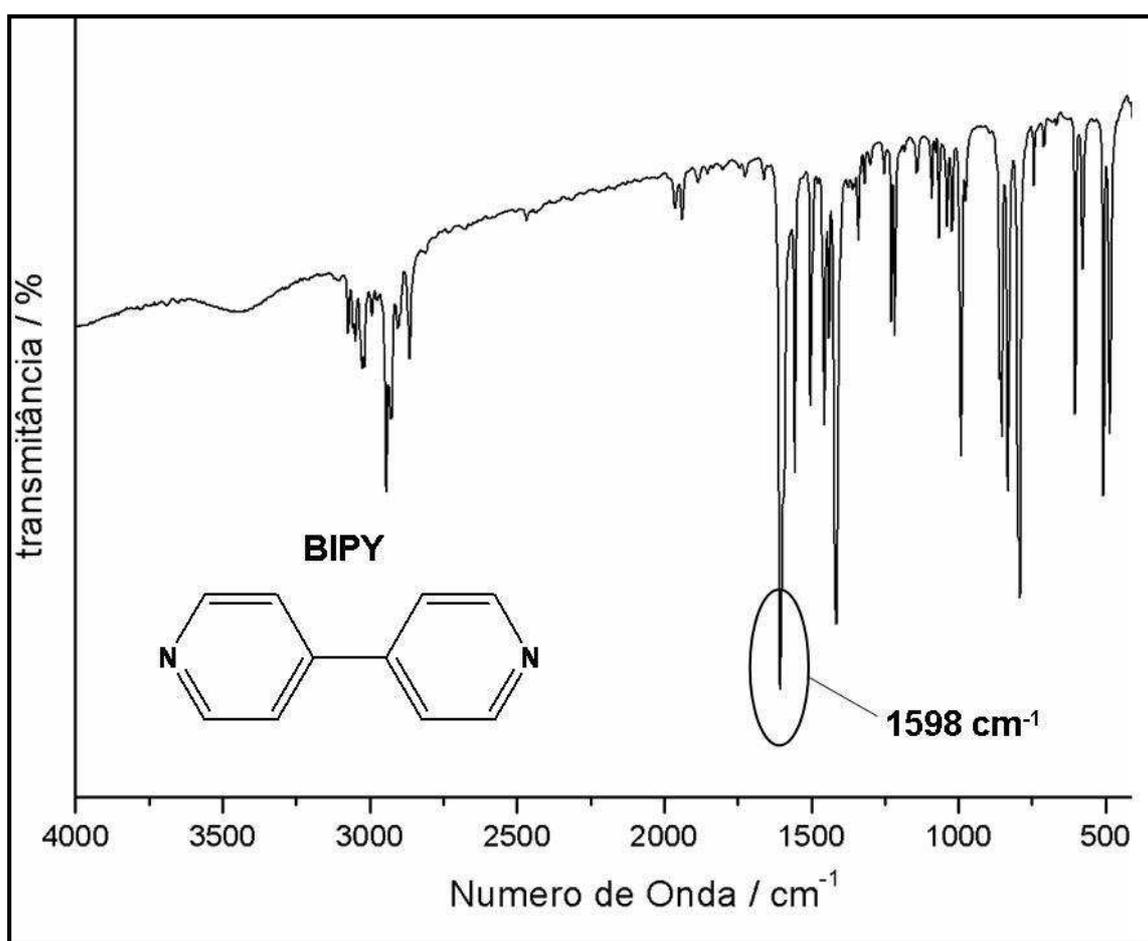


Figura 4.2 Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante BIPY.

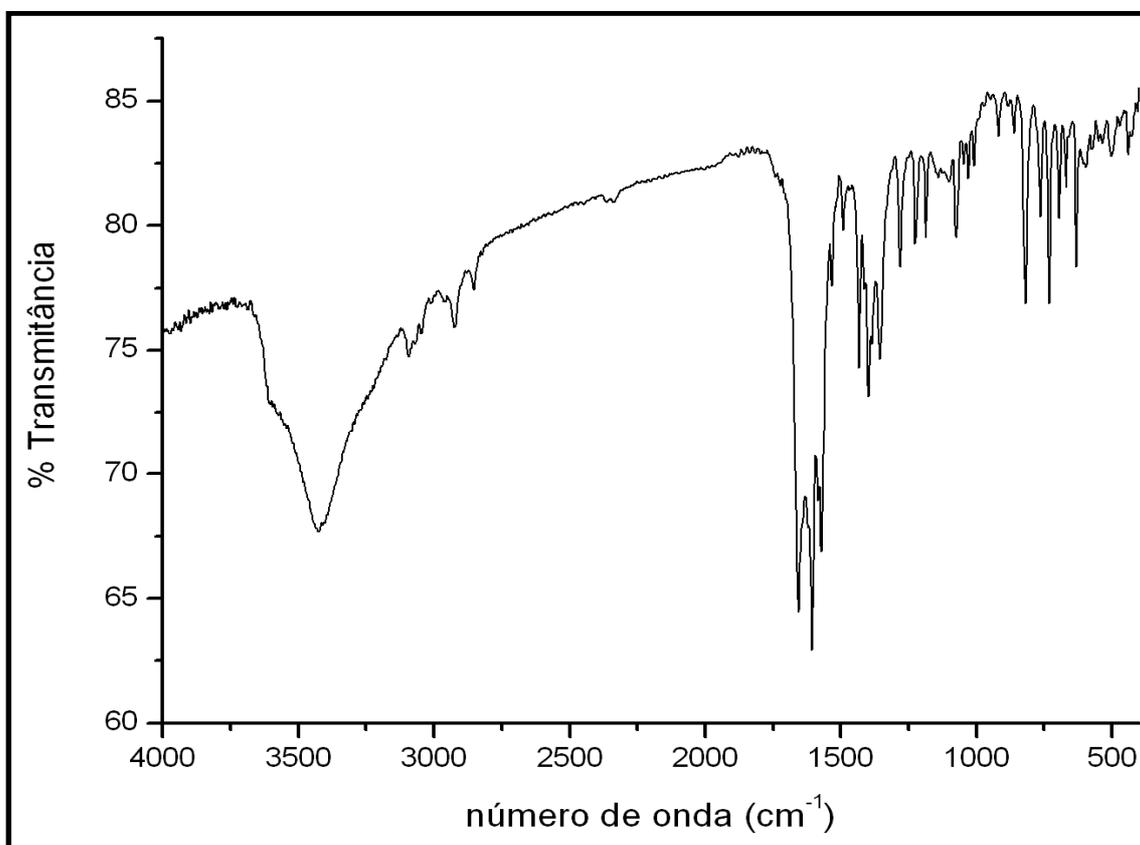


Figura 4.3 Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo **(5)**.

No espectro vibracional do complexo **(5)**, mostrado na Figura 4.3 observa-se uma banda em 3422 cm^{-1} referente ao estiramento ν_{OH} , indicando a presença de água na estrutura do complexo, como já havia sido previsto pela curva termogravimétrica. Em adição, bandas nas regiões de $3029\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos estiramentos ν_{CH} de grupos aromáticos presentes nas estruturas dos ligantes. A Tabela 4.1 mostra as principais freqüências de absorção para o composto **(5)**, o ligante BIPY e o respectivo sal de sódio.

Tabela 4.1 Freqüências de absorção na região do IV para o sal de sódio do ácido 2,6-piridinodicarboxílico, para o ligante BIPY e o complexo **(5)**.

Composto	$\nu_{CC/CN}$	$\nu_a\text{COO}^-$	$\nu_s\text{COO}^-$	$\Delta(\nu_a-\nu_s)$
2,6- $\text{Na}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N})$	-	1580	1388	192
BIPY	1598	-	-	-
(5)	1612	1655	1398	257

Novamente, a ligação do grupo carboxilato aos centros metálicos pode ser evidenciada através de bandas de ν_a em 1655 cm^{-1} e ν_s em 1398 cm^{-1} do ânion 2,6-piridinodicarboxilato. O valor de $\Delta = 257\text{ cm}^{-1}$ é maior do que o valor para o sal de sódio ($\Delta = 192\text{ cm}^{-1}$), indicando que os grupos carboxilatos atuam em um modo de coordenação monodentado aos sítios de Cu(II). Deve-se destacar que a banda originalmente em 1598 cm^{-1} no espectro do ligante BIPY ocorre em 1612 cm^{-1} no complexo $[\text{Co}_2(\mu\text{-BIPY})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(5)**, indicando a coordenação do referido ligante ao centro de Cu(II).

Os resultados supracitados estão em perfeito acordo com os dados cristalográficos obtidos por difração de raios X de monocristal para o complexo.

A Tabela 4.2 mostra os principais parâmetros cristalográficos e informações relativas à coleta de dados e refinamento da estrutura.

Tabela 4.2 Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento da estrutura do composto [Co₂(μ-BIPY)(2,6-PDC)₂(H₂O)₄]. 2H₂O (**5**)

Fórmula Molecular	Co ₂ C ₂₄ H ₂₆ N ₂ O ₁₆
Massa Molecular	654,26
Cor	Laranja
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P2₁/c</i>
Z	4
<i>a</i> /Å	10,64430(10)
<i>b</i> /Å	20,1843(2)
<i>c</i> /Å	7,35260(10)
<i>α</i> °	90
<i>β</i> °	106,3831(14)
<i>γ</i> °	90
<i>V</i> /Å ³	1515,55(3)
D _{calc} (g/cm ³)	1,631
<i>μ</i> / cm ⁻¹	1,176
F(000)	760
T/K	293(2)
Radiação utilizada (<i>λ</i> / MoK α /Å)	0,71073
Relexões Totais	41591
Reflexões Únicas	4023
Reflexões	1802
Observadas I>2 σ (I)	
Parâmetros	210
R _{wb} (total)	0,1262
R	0,0426

$$aR = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad bR_w = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right\}^{1/2}, \quad w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}, \quad \text{onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

A Figura 4.4 mostra a estrutura molecular para o complexo **(5)**. Cada grupo carboxilato se coordena de modo monodentado, comprovando os resultados obtidos pelo IV. Adicionalmente observa-se que o ânion 2,6-piridinodicarboxilato atua de forma tridentada através da coordenação (O-N-O) ao centro metálico e o ligante 4,4'-bipiridina atua em ponte, originando uma estrutura binuclear. Adicionalmente cada sítio de Co(II) está coordenado a duas moléculas de água, resultando em uma geometria octaédrica distorcida em torno do metal.

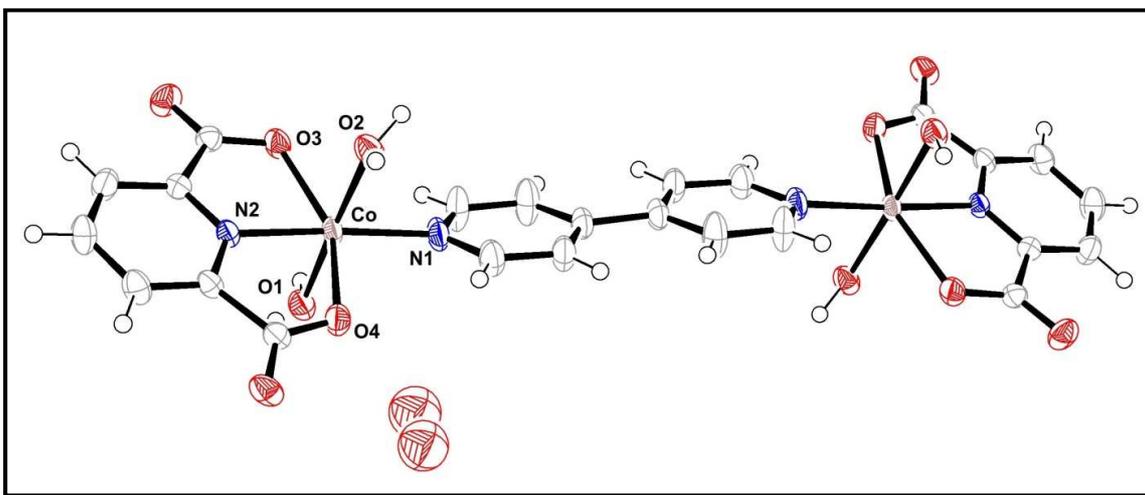


Figura 4.4 Estrutura determinada por difração de raios X para o complexo **(5)**.

Através de ligações de hidrogênio entre o oxigênio não coordenado do grupo carboxilato de uma unidade binuclear (O6) e a molécula de água coordenada de outra unidade binuclear (O1 ou O2), observamos a formação de uma cadeia zig-zag, que se estende ao longo do eixo cristalográfico *b*, como pode ser visto pela Figura 4.5 abaixo.

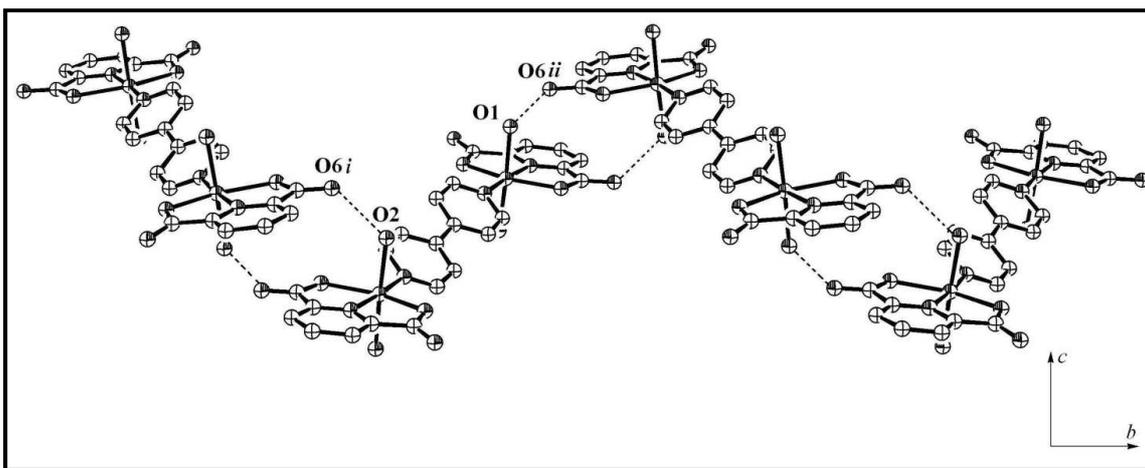


Figura 4.5 Cadeia zig-zag para o composto **(5)**. Moléculas de água foram omitidas para uma melhor visualização.

A formação de uma rede supramolecular 2-D ocorre através de ligações de hidrogênio entre as cadeias zig-zag, onde o oxigênio não coordenado do grupo carboxilato (O5) de uma cadeia se encontra conectado a uma molécula de água coordenada de outra cadeia (O1), como pode ser observado pela Figura 4.6.

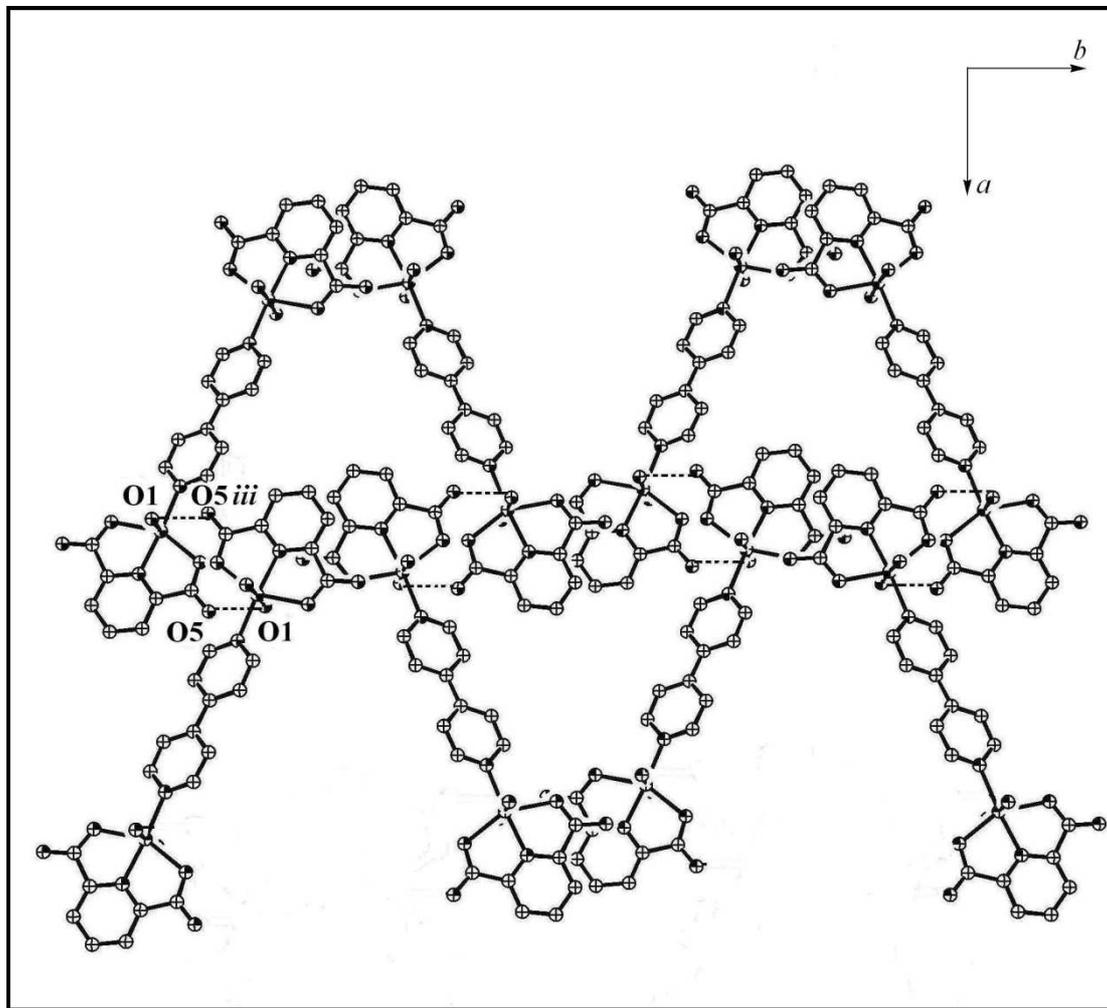


Figura 4.6 Ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas) formando uma rede bidimensional para o composto **(5)**.

Por fim, a natureza 3-D da estrutura supramolecular é revelada através de ligações de hidrogênio do tipo O-H...O envolvendo os átomos de oxigênio das moléculas de água coordenadas (O1 e O2) e o átomo de oxigênio não coordenado (O6) do grupo carboxilato.

A Tabela 4.3 exibe uma seleção de distâncias (Å), ângulos de ligação (°), enquanto Tabela 4.4 mostra alguns parâmetros selecionados para ligação de hidrogênio no composto.

Tabela 4.3 Distâncias (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados para o composto (**5**)

Co – O1	2,1288(16)
Co – O2	2,1390(16)
Co – O3	2,1538(13)
Co – O4	2,1634(14)
Co – N1	2,0734(15)
Co – N2	2,0308(14)
N2 – Co – N1	175,40(6)
N2 – Co – O1	91,12(6)
N2 – Co – O2	91,93(6)
N2 – Co – O3	76,83(5)
N2 – Co – O4	75,79(5)
N2 – Co – O4	89,40(6)
N1 – Co – O1	87,66(6)
N1 – Co – O2	107,72(6)
N1 – Co – O3	99,63(6)
N1 – Co – O4	176,69(6)
O1 – Co – O2	91,25(6)
O1 – Co – O3	91,57(6)
O1 – Co – O4	91,57(6)
O2 – Co – O3	88,19(6)
O2 – Co – O4	90,43(6)
O3 – Co – O4	152,52(5)

Tabela 4.4 Parâmetros selecionados das ligações de hidrogênio no composto (**5**).

D – H...A (Å)	d(D – H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	D – H...A (°)
O2 – H21...O6 ⁱ	0,677	2,083	2,725	158,83
O1 – H12...O6 ⁱⁱ	0,590	2,194	2,766	166,38
O2 – H22...O3	0,874	1,902	2,774	174,35
O1 – H11...O5 ⁱⁱⁱ	0,963	1,679	2,634	170,89

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

É interessante destacar que recentemente foi reportado na literatura (GUAN *et al.*, 2007) um inédito complexo de Co(II) $[\text{Co}(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{2,6-PDC})].4\text{H}_2\text{O}$ no qual o centro metálico se encontra coordenado por dois ligantes BIPY ocupando as posições axiais e quatro ligantes aqua ocupando o plano equatorial. Estabilizando o complexo temos o ânion 2,6-piridinodicarboxilato atuando como um contra-íon, como visto na Figura 4.7 abaixo.

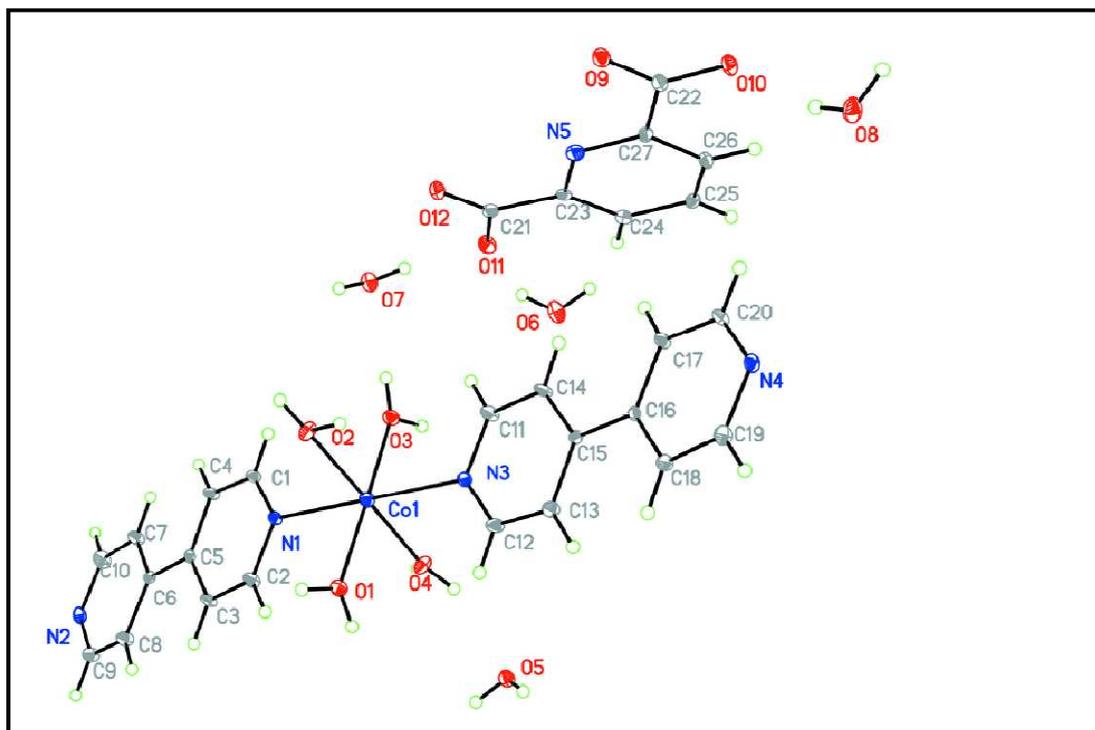


Figura 4.7 Estrutura determinada por difração de raios X para o complexo $[\text{Co}(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{2,6-PDC})].4\text{H}_2\text{O}$

Uma estrutura supramolecular tridimensional contendo o ligante espaçador nitrogenado 2,5-bis(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol, denominado bpo, o ânion 2,6-piridinodicarboxilato e o íon Co(II) foi sintetizado por Du e colaboradores (DU *et al.*, 2006). Curiosamente o composto formado é um monômero neutro, no qual o ligante bpo se coordena ao íon Co(II) por apenas um átomo de nitrogênio do anel piridil. Completando o ambiente octaédrico temos um ligante 2,6-piridinodicarboxilato atuando de forma tridentada através da coordenação (O-N-O) e dois ligantes aqua, como pode ser visto pela Figura 4.8.

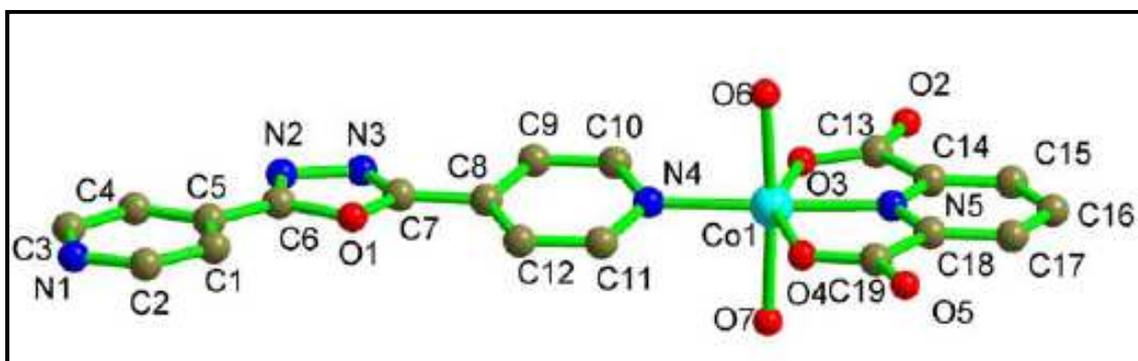


Figura 4.8 Estrutura determinada por difração de raios X para o monômero $[\text{Co}(\text{bpo})(2,6\text{-PDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

As moléculas monoméricas formam uma estrutura 3-D (Figura 4.9) estabilizada por ligações de hidrogênio e interações π - π stacking, sendo formado cavidades onde estão alojadas as moléculas de água de cristalização.

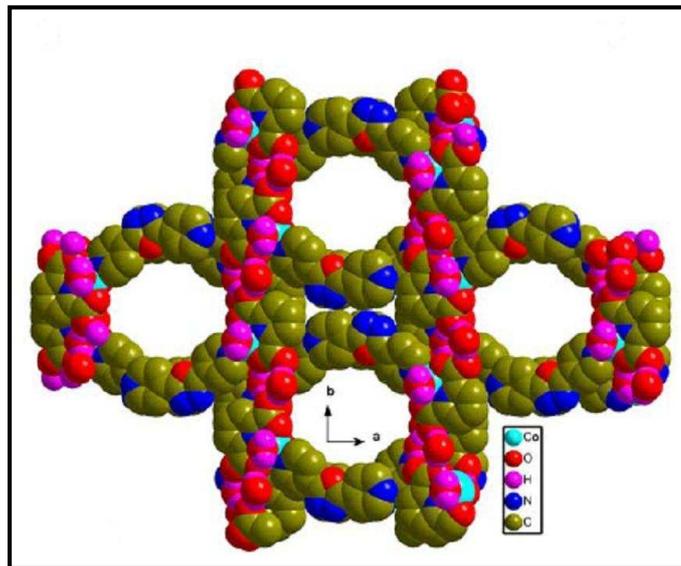


Figura 4.9 Representação esquemática da estrutura 3-D evidenciando as cavidades.

4.3 Caracterização do composto $\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{BIPY})_n$ (6)

A Figura 4.10 mostra as curvas termogravimétricas para o composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{BIPY})]_n$ (6) e do seu precursor metálico $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4]$, onde podemos notar uma estabilidade térmica até 200° C para ambos os compostos, evidenciando a ausência de solventes nas referidas estruturas. Acima de 200° C nota-se uma perda brusca de massa de 64,34% em (6), atribuída à saída de dois carboxilatos juntamente com o ligante nitrogenado BIPY e um anel tiofeno, totalizando 64,13%. Seguidamente ocorrem dois eventos consecutivos de perda de massa provavelmente devido à saída dos demais constituintes originando no final do experimento um resíduo de 27,83%, o qual pode ser atribuído a uma mistura de CuO e material carbonizado.

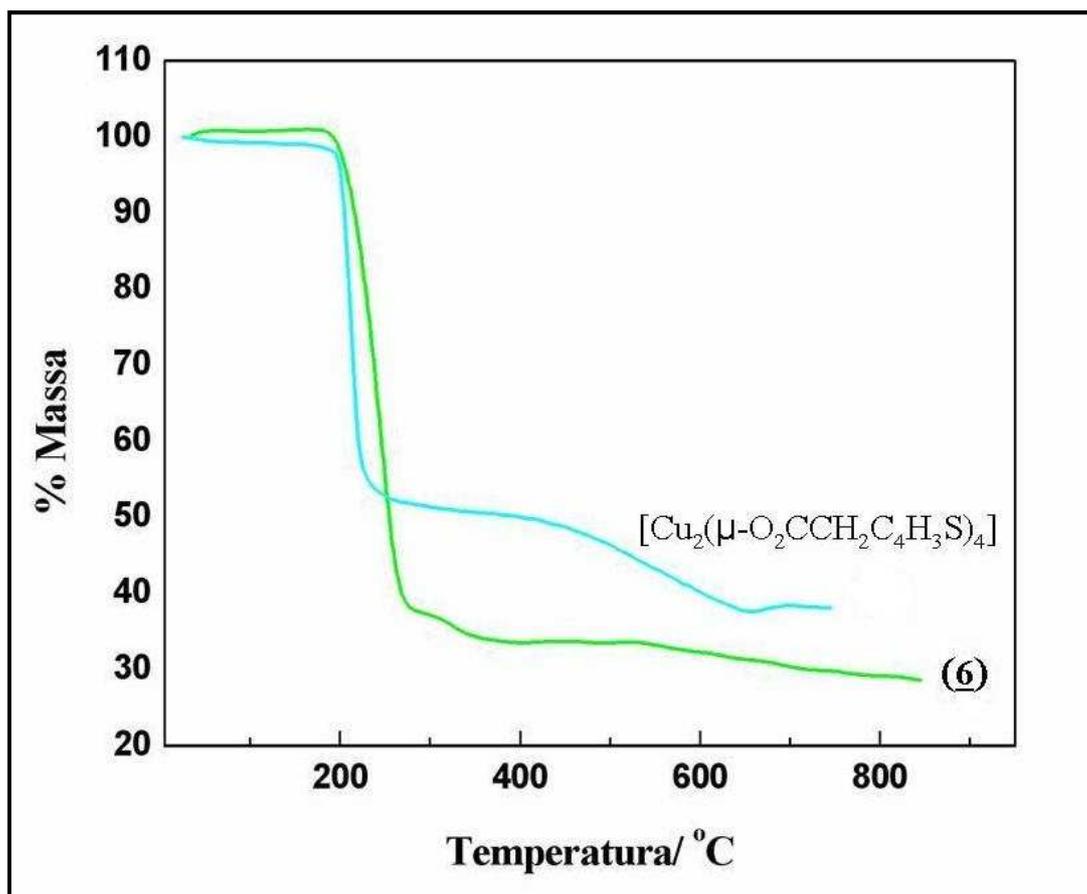


Figura 4.10 Curvas termogravimétricas para os compostos em estudo.

A Figura 4.11 mostra os espectros vibracionais na região do infravermelho para o complexo **(6)** e o ligante nitrogenado BIPY.

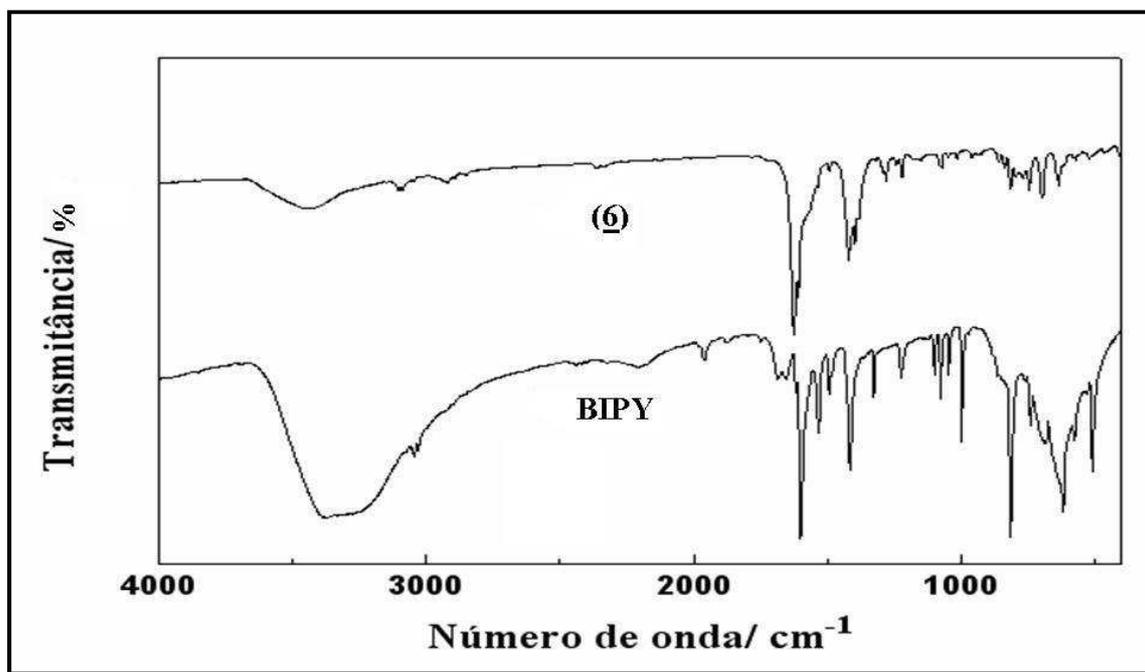


Figura 4.11 Espectros vibracionais na região do infravermelho para o complexo **(6)** e o ligante nitrogenado BIPY.

A Tabela 4.5 apresenta as principais frequências de absorção na região do infravermelho para os composto **(6)**, seu precursor metálico, o ligante nitrogenado BIPY e o sal de sódio 3-tiofenoacetato de sódio.

Tabela 4.5 Frequências de absorção na região do IV para os compostos em estudo. As frequências são dadas em cm^{-1} .

Composto	$\nu_{\text{CC/CN}}$	ν_{aCOO^-}	ν_{sCOO^-}	$\Delta(\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}})$
Na(O ₂ CCH ₂ C ₄ H ₃ S)	-	1560	1391	169
BIPY	1598	-	-	-
[Cu ₂ (μ -O ₂ CCH ₂ C ₄ H ₃ S) ₄]	-	1589	1410	179
(6)	1622	1607	1418	189

O precursor metálico $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4]$, apresenta um valor de Δ aproximadamente da mesma ordem do observado para o sal 3- tiofenoacetato de sódio, indicando que os grupos carboxilatos se coordenam em ponte simétrica do tipo *syn-syn*, $\eta^1: \eta^1: \mu_2$ entre dois centros metálicos. De maneira similar, observa-se que o valor de Δ no composto **(6)** é semelhante ao observado no precursor metálico, sugerindo fortemente que o grupo carboxilato permanece ligado em ponte simétrica. A coordenação do ligante nitrogenado pode ser evidenciada pelo deslocamento da banda $\nu_{\text{CC/CN}}$ no ligante livre em 1598 cm^{-1} para 1622 cm^{-1} no complexo **(6)**, de acordo com a literatura (TELES *et al.*, 1999)

Os resultados analíticos e espectroscópicos estão em perfeita concordância com a estrutura determinada por difração de raios X de monocristal. A Tabela 4.6 mostra os dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para o composto e a Figura 4.12 mostra a primeira esfera de coordenação dos sítios de Cu(II) em uma geometria de pirâmide de base quadrada na qual a base é formada pelos oxigênios do grupo carboxilato e a posição apical é ocupada por um átomo de nitrogênio proveniente do ligante nitrogenado BIPY, bem como o modo de coordenação em ponte simétrica (*syn-syn*, $\eta^1: \eta^1: \mu_2$) do grupo carboxilato.

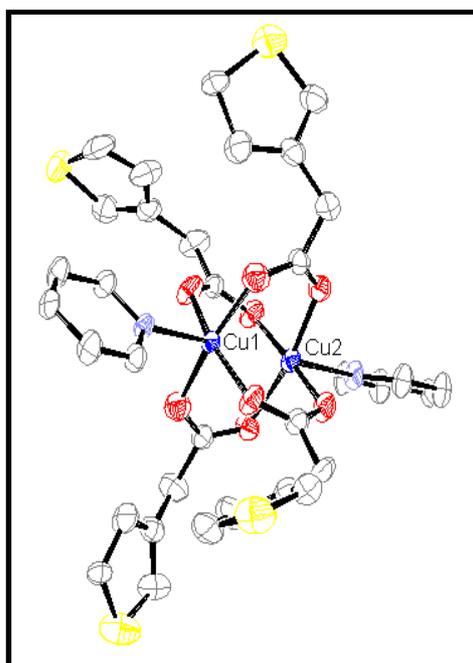


Figura 4.12 Primeira esfera de coordenação para o complexo **(6)**.

Tabela 4.6 Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento da estrutura do composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{BIPY})]_n$ (**6**)

Fórmula Molecular	$\text{Cu}_2\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4$
Massa Molecular	847,90
Cor	Verde
Sistema Cristalino	Ortorrombico
Grupo Espacial	<i>Fdd2</i>
Z	8
$a/\text{Å}$	16,609(5)
$b/\text{Å}$	30,203(8)
$c/\text{Å}$	13,945(4)
α°	90
β°	90
γ°	90
$V/\text{Å}^3$	6995(3)
Dcalc (g/cm^3)	1,610
μ/cm^{-1}	1,509
F(000)	3456
T/K	293(2)
Radiação utilizada ($\lambda/\text{MoK}\alpha/\text{Å}$)	0,71073
Relexões Totais	1606
Reflexões Únicas	1505
Reflexões	1802
Observadas $I > 2\sigma(I)$	
Parâmetros	210
Rwb (total)	0,1211
R	0,0451

$$aR = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad bRw = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2\}^{1/2}}{\sum w(F_o^2)^2} ,$$

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (88P)^2 + 88P]^{-1}, \text{ onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Os ligantes 4,4'-Bipiridina atuam em ponte entre os sítios de Cu(II) conectando as unidades Cu_2O_8 originando uma cadeia polimérica 1-D que se estende na direção do eixo cristalográfico c como pode ser visualizado pela Figura 4.13. Adicionalmente observa-se que os anéis piridínicos do ligante nitrogenado não são coplanares, apresentando um ângulo de torção de aproximadamente 43° .

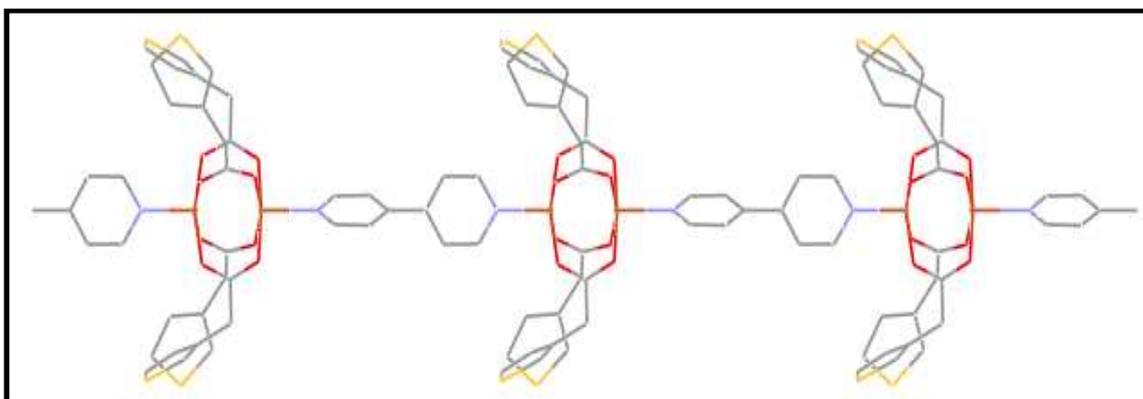


Figura 4.13 Vista ao longo do eixo cristalográfico b da cadeia 1-D do polímero de coordenação.

A Tabela 4.7 mostra algumas distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto em estudo, onde podemos observar que a distância $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ na estrutura de gaiola é aproximadamente de $2,64 \text{ \AA}$, sendo condizente com vários exemplos da literatura para compostos análogos (CHEN, 1998)

Tabela 4.7 Distâncias de ligação (\AA) e ângulos ($^\circ$) para o complexo **(6)**.

Cu1-O1	1.947(5)	O1-Cu1-O3	87.8(2)
Cu1-O3	1.977(4)	O1-Cu1-N1	95.22(17)
Cu2-O2	1.997(4)	O3-Cu1-N1	98.85(14)
Cu2-O4	1.968(4)	O2-Cu2-O4	88.6(2)
Cu1-N1	2.074(11)	O2-Cu2-N2	97.34(13)
Cu2-N2	2.203(11)	O4-Cu2-N2	93.34(13)
Cu1-Cu2	2.6283(13)		

5 Conclusões

Sintetizou-se quatro complexos inéditos, sendo um de Cu^{2+} , dois de Co^{2+} e um de Zn^{2+} contendo os ligantes nitrogenados 1,3-bis(4-piridil)propano abreviado como BPP e 4,4'-bipiridina abreviado como BIPY contendo o ânion 2,6-piridinodicarboxilato. Adicionalmente um inédito polímero de coordenação de Cu^{2+} contendo o ânion 3-tiofenoacetato e o ligante nitrogenado rígido BIPY foi sintetizado. Tais complexos foram caracterizados pelas mesmas técnicas analíticas e espectroscópicas e os complexos de Cu^{2+} e Co^{2+} tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal. No composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-BPP})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) o ligante BPP está na conformação TT em ponte entre os sítios metálicos de Cu(II) originando uma estrutura binuclear. Tais unidades binucleares estão conectadas através de ligações de hidrogênio formando uma estrutura supramolecular bidimensional. O composto $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(2,6\text{-PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) é constituído por uma porção catiônica e uma porção aniônica, no qual a porção aniônica é formada por um ligante BPP atuando em uma conformação TT e quatro ligantes aqua coordenados ao centro metálico de Co(II), enquanto a unidade aniônica é formada por dois ânions 2,6-piridinodicarboxilatos coordenados ao centro metálico de Co(II). Através de ligações de hidrogênio entre a cadeia polimérica catiônica e as porções aniônicas temos a formação de uma rede supramolecular 2-D. A natureza supramolecular 3-D da estrutura é revelada através de ligações de hidrogênio entre os oxigênios não coordenados dos grupos carboxilatos e uma molécula de água coordenada.

Os dados analíticos e espectroscópicos para o complexo (**4**) sugerem a formação de um composto no qual o ligante BPP se encontra duplamente protonado estabilizando a unidade aniônica metálica formada pela coordenação de dois ânions 2,6-piridinodicarboxilatos.

No composto $[\text{Co}_2(\mu\text{-BIPY})(2,6\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) o ligante BIPY está em ponte entre os sítios metálicos de Co(II) originando uma estrutura binuclear. Tais unidades binucleares estão conectadas através de ligações de hidrogênio formando uma estrutura supramolecular bidimensional. Por fim, através de ligações de hidrogênio do tipo $\text{O-H}\cdots\text{O}$ temos a formação de uma rede 3-D para o complexo.

No composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{BIPY})]_n$ (**6**) os grupos carboxilatos atuam em um modo em ponte simétrica (*syn-syn*, $\eta^1: \eta^1: \mu_2$), enquanto os ligantes nitrogenados rígidos BIPY atuam em ponte entre os sítios de Cu(II) dando origem a uma cadeia polimérica unidimensional.

Vale ressaltar que os modos de coordenação do grupo carboxilato previstos pela espectroscopia vibracional na região do IV foram confirmados pela determinação estrutural por difração de raios X de monocristal para os complexos (**2**), (**3**), (**5**) e (**6**), tornando tal análise uma poderosa ferramenta para se determinar o modo de coordenação de tais ligantes.

6 Perspectivas

Nos últimos anos um aumento significativo nas pesquisas relacionadas aos polímeros de coordenação, como uma interface entre a química sintética e a ciência de materiais, tem desempenhado papel importante na amplificação de parâmetros para predição, controle estrutural e funcional dos sólidos cristalinos. Estudos nesta área promovem um amplo campo interdisciplinar em rápida e constante ascensão, com vasta abrangência para o desenvolvimento de pesquisas, com tais compostos apresentando promissoras aplicações em diversos setores industriais estratégicos.

Dessa forma, como uma perspectiva objetiva-se a determinação estrutural por difração de raios X de monocristal para o complexo (**4**) desvendando o papel das interações intermoleculares no empacotamento cristalino de tal composto, bem como promover o estudo de reatividade de tal carboxilato de Zn^{2+} com o ligante nitrogenado rígido 4,4'-bipiridina.

Referências

AGHABOZORG, H.; GHADERMAZI, M.; *J.Chem.Crystallogr.***2008**, v.38, p.135-145.

ALLISON, W.S.; *Acc. Chem. Res.*, **2005**, v.9,p.293.

BATTEN, S.R.; JEFFERY, J.C.; WARD, M.D.; *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, v.292, p.231-237.

BEER, P.D.; GALE, P.A.; SMITH, D.K.; *Supramolecular Chemistry, Oxford University Press. Inc.: New York*, **1999**.

BRAGA, D.; GREPIONI, F.; *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, v.1, **1999**.

BRAGA, D.; MAINI, L. GREPIONI, F.; *Chem. Eur.J.*, **2002**, v.8, p.1804.

BUJACI, M.T.; WONG, X.T.; LI, S.J.; ZHENG, C.; *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, v.152, pg.333.

CARLUCCI, L. CIANI, G. GUDENBERG, D.W., PROSERPIO, D.M.; *Inorg. Chem.*, **1997**, v.36, p.3812-3813.

CHEN, X.M.; *Polyhedron*, **1998**, v.17(16), p. 673-679.

CHEN, Y.B.; ZANG, J.; CHENG, J.K.; KANG, Y.; LI, Z.J.; *Inorg. Comm.*, **2004**, v.7, p.1139.

CHEN, X.; FEMIA, F.; BABICH, J.; *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, v.315, pg.66

CHENG, D.P.; KHAN, M.A.; HOUSER, R.P.; *Inorg. Chem.*, **2001**, v.40, p.6858.

CHUI, S.S.Y.; LO, S.M.F.; CHARMANT, J.P.H.; ORPEN, A.G.; WILLIAMS, I.D.; *Science*, **1999**,v.283, p.1148.

COLLECT, Enraf-Nonius, NONIUS, B.V.; The Netherlands, **1997-2000**.

CONSTABLE, E.C.; *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Oxford University Press, Inc.; New York, **1999**.

DEACON, G.B.; PHILLIPS, R.J.; *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, v.33, p.227-250.

DEVEREAUX, M. McCANN, M.; LEON, V.; BALL, R.; *Polyhedron*, **2002**, p.1063-1071.

DINIZ, R.; *Tese de doutoramento, departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte*, **2003**.

DU, M.; CAI, H.; ZHAO, X-J, MO, K.; *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, v.359, p.673-679.

DUISENBERG, A.J.M.; *J. Appl. Cryst.*, **1992**, v.25, p.92.

DUISENBERG, A.J.M.; KROON-BATENBURG, L.M.J.; SCHREURS, A.M.M.; *J. Appl. Cryst.*, **2003**, v.36, p.220

EDDAUOUDI, M.; MOLER, D.M.; LI, H.; CHEN, B.; REINEKE, T.M.; O'KEEFFE; YAGHI, O.M.; *Acc. Chem. Res.*, **2001**, v.34, p.319.

ERXLEBEN; *Coord. Chem. Ver.*; **2003**, v.246, p.203.

FAN, S.R.; XIAO, H.P.; ZHANG, L.P.; ZHU, L.G.; *Acta Cryst.*, **2004**, E60, m1833.

FARRUGIA, L.J., *J. Appl. Cryst.*, **1997**, v.39, p.453.

FROSCH, W. BACK, S.; RHEINWALD, G.; KOHLER, K.; ZSOLNI, L.; *Organomet.*, **2000**, I9, p.5769.

GAO, E.Q. BAI, S.Q.; WANG, Z.M.; YAN, C.H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, p.1759

GAO, Y-X.; WANG, L-B.; NIU, Y-L.; *Acta Crystallographica Section E, Structure Reports online*, **2007**, E63, m2283.

GAO, Y-X, WANG, L-B.; NIU, Y-L.; *Acta Crystallographica Section E, Structure Reports online*, **2007**, E63, m1845-m1846

GHOSH, A.K.; GHOSTAL, D.; LU, T-H.; MOSTAFA, G.; CHAUDHURI, N.R.; *Crystal Growth Design*, **2004**, v.4,p.851

GOSH, S.K.; RIBAS, J.; BHARADWAJ, P.K.; *Cryst. Eng. Comm.*, **2008**, v.6(45), p.250-256.

GRAF, M.; STOECKLI-EVANS, ESCUER, A.; VINCENT, R.; *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, v.89, p.257.

GUAN, G.; GAO,Y.; WANG, L.; WANG, T.; *Acta Crystallographica Section E, Structure Reports online*, **2007**, E63, m2601.

HAN, L.; WANG, R.H.; YUAN, D.Q.; WU, B.L.; LOU, B.Y.; HONG, M.C.; *J. Mol. Struct.* , **2007**, v.737, p.415-421.

HOU, Y.; WANG, S.; SHEN, E.; WANG, E.; XIAO, D.; LI, Y.; XU, L.; HU, C.; *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, v.357, p.3155.

KHALIL, M.M.; ATTIA, A.E.; *J. Chem. Eng. Data*, **1999**, v.44, p.180

JANIAK, C.; *J. Chem.. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, p.3885.

KAWANO, H.; MASAKI, Y.; MATSUNAGA, T.; HIRAKI, K.; ONISHI, M.; TSUBOMURA, T.; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, p.601, v.69.

KHLOBYSTOV, A.N.; BLAKE, A.J.; CHAMPNESS, N-R.; LEMENOVSKI, D.A.; MAJOIGA, N.V.; *Coord. Chem. Ver.*, **2003**, v.246, p.203.

KO, J.W.; MIN, K.S.; SUH, M.P.; *Inorg. Chem.*, **2002**, v.41, p.2151-2157.

KONAR, S.; MUKHERJEE, P.S.; ZANGRANDO, E.; DREW, M.G.B.; DIAZ, C.; RIBAS, J.; CHAUDHURI, N.R.; *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, p.358.

LARSON, A.C., *Crystallogr. Comp.*, **1970**, 291.

LEHN, J.M.; *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VHC-Weinheim: New York, **1995**.

LEHN, J.M.; *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.*; **1988**, pg.27-29

LI, X.H.; YANG, S.Z.; *Acta Cryst.*, **2004**, C60, m423.

MACRAE, C.F.; EDGINGTON, P.R.; McCABE, P.; PIDCOCK, E.; SHIELDS, G.P.; TAYLOR, R.; TOWLER, M., *J.Appl. Cryst.*, **2006**, v.39, p.453

MARINHO, M.V.; TELES, W.M.; YOSHIDA, M.I.; GUEDES, K.J.; KRAMBROCK, K.; BORTOLUZZI, A.J.; HORNER, M.; MACHADO, F.C.; *Inorg. Chem.*, **2004**, v.43, p.1539.

MANNA, S.C.; ZANGRANDO, E.; CHAUDHURI, N.R.; *Journal of Molecular Structure*, **2008**, v.877, p.135-145.

MANNA, S.C.; ZANGRANDO, E.; RIBAS, J.; CHAUDHURI, N.R.; *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, pg.4497.

MATHEW, S.; PAUL, G.; SHIVASANKAR, K.; CHOUDHURY, A.; RAO, C.N.R.; *J. Mol. Struct.*; **2002**, 641, 263.

MEOT-NER, M.; *Chem. Rev.*, **2005**, v.105, p.213-284.

MOULTON, B.; ZAWOROTKO, M.J.; *Chem. Rev.*, **2001**, v.101, p.1629.

MORGAN, L.W. GOODWIN, K.V.; PENNINGTON, W.T.; PETERSEN, J.D.; *Inorg. Chem.*, **1992**, v.31, p.1103.

NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4ª Edição, Wiley: New York, **1986**.

PLATER, M.J.; FOREMAN, M.R.St.J.; GELBRICH, T.; COLES, S.J.; HURSTHOUSE, M.B.; *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3065.

RAO, C.N.R.; NATARAJAN, S.; VAIDHYANATHAN, R.; *Angew. Chem. Int.Ed.*, **2004**, v.434, p. 1466-1496.

SCALE3 ABSPACK scaling algorithm. CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.32.38.

SHAO, M.; HE, X.; WANG, H.; LI, M-X.; *Acta Crystallographica Section E, Structure Reports on line*, **2006**, E62, m3309-m3311.

SHELDRICK, G.M.; SHELXL-97- *A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Goettingen: Germany, **1997**.

SILEO, E.E.; BLESÁ, M.A.; RIGOTTI, G.; RIVERO, B.E.; *Polyhedron*, **1996**, v.24, p.4531-4540

SU, W.; BI, W.H.; LI, X.; CAO, R.; *Acta Cryst.*, **2005**, C61, m16.

TELES, W.M.; ABRAS, A.; FILGUEIRAS, C.A.L.; *Transition Metal Chem.*, **1999**, v.24, p.321.

TELES, W.M.; SPEZIALI, N.L.; FILGUEIRAS, C.A.L.; *Polyhedron*, **2000**, v.19, p.739.

VOGTLE, F.; *Supramolecular Chemistry: an introduction*, Wiley: Chichester, **1993**.

TONG, M.L.; WU, Y.M.; RU, J.; CHEN, X.M.; CHANG, H.C.; KITAGAWA, S.; *Inorg. Chem. Comm.*, **2002**, v.41, pg. 4846-4848.

WANG, Y.; CAO, R.; SUN, D.; BI, W.; LI, X.; *J. Mol. Struct.*, **2003**, v.657, p.301.

XIE, C.; ZHANG, B.; WANG, X.; SHEN, G.; *Journal of Chemical Crystallography*, v.37, n°1, **2007**.

YUAN, R.X.; XIONG, R.G.; XIE, Y.L.; YOU, X.Z.; PENG, S.M.; LEE, G.H.; *Inorg. Chem. Comm.*, **2001**, v.4, p.384.

ZHANG, J.; CHEN, Y-B.; LI, Z-J.; QIN, Y-Y.; YAO, Y-G.; *Inorg. Chem. Comm.*, 2006, v.9, p.449

ZHANG, J.; CHEN, Y-B.; CHEN, S-M.; LI, Z-J.; CHENG, J-K.; YAO, Y-G.; *Inorg. Chem. Comm.*, **2006**, v.45, p.3161.

Anexos

Inorganica Chimica Acta 365 (2011) 454–457



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

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

Note

Synthesis and crystal structure of a cobalt(II) coordination polymer constructed from 2,6-pyridinedicarboxylate anion and 1,3-bis(4-pyridyl)propane nitrogen ligand

Lippy Faria Marques^a, Maria Vanda Marinho^a, Nivaldo L. Speziali^b, Lorenzo do Canto Visentin^c, Flávia Cavalieri Machado^{a,*}^a Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química-Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG 36036-330, Brazil^b Departamento de Física-Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG 30123-970, Brazil^c Departamento de Química Inorgânica-Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ 21945-970, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 June 2010

Received in revised form 23 July 2010

Accepted 27 July 2010

Available online 1 August 2010

Keywords:

2,6-Pyridinedicarboxylate
1,3-Bis(4-pyridyl)propane
Co(II) coordination polymer

ABSTRACT

The coordination polymer named $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(\text{dipic})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$ (dipic = 2,6-pyridinedicarboxylate and BPP = 1,3-bis(4-pyridyl)propane) has been synthesized by the diffusion method and characterized by thermal analysis, vibrational spectroscopy and single crystal X-ray diffraction analysis. The compound is formed by an one-dimensional polymeric cationic chain, in which the BPP ligands connect the Co2 sites, and an anionic moiety formed by Co1 center and two dipic^{2-} anions. Both crystallographic independent metal sites adopt a distorted octahedral geometry. Co2 center is coordinated by two nitrogen atoms from BPP ligands and four oxygen atoms from *aqua* ligands, while Co1 center is coordinated by two nitrogen atoms and four oxygen atoms from two dipic^{2-} anions. The cationic and anionic moieties are connected through hydrogen bonding interactions leading to a 3D supramolecular array.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The current interest in the crystal engineering of a polymeric coordination networks stems from their potential applications as zeolite-like materials for molecular selection, ion exchange, and catalysis, as well as in the variety of architectures and topologies [1–10]. One of the basic strategies for crystal engineering utilizes metal–ligand bonding between transition metals and organic ligands to create coordination polymers. In terms of molecular building blocks, coordination compounds, have advantages over organic compounds, because metals have a variety of coordination geometries and a wide range of physical properties.

2,6-Pyridinedicarboxylic acid (dipicolinic acid, H_2dipic) has been frequently employed to prepare coordination polymers due to its versatile properties. It can coordinate the metal center through dianionic (dipic^{2-}) [11–13], monoanionic (Hdipic^-) [14,15] or neutral (H_2dipic) forms, acting as a tridentate ligand and the carboxylate groups sometimes can bridge two metal atoms [16]. Based on these facts, a large number of divalent or trivalent transition metal and lanthanide(III) complexes of dipicolinic acid has been studied [17–20]. In especial, the literature documents many Co(II) or Co(III) complexes with dipicolinic acid such as $[\text{Co}(\text{H}_2\text{dipic})(\text{dipic})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{dipic})(\mu\text{-dipic})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

[21] or $\text{K}_2[\text{Co}(\text{dipic})_2]$ and $\text{M}[\text{Co}(\text{dipic})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{NH}_4^+$) [22,23] which contain the $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^{2-}$ or $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$ anions. It is also reported in the literature Co(II) compounds containing dipic^{2-} anion along with pyridine nitrogen ligands as 4,4'-bipyridine giving rise to coordination polymers [24–26].

In addition, it is well known that the flexible nitrogen ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (BPP) is used in the construction of coordination polymers that can show a wide range of interesting topologies as chains, ladders, grids and adamantoid networks.¹

In this work, we report the synthesis and crystal structure of a coordination polymer of Co(II) containing the dipic^{2-} anion and the nitrogen ligand BPP namely $\{[\text{Co}(\text{BPP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}(\text{dipic})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$.

2. Experimental

2.1. Materials and equipments

All synthetic work was performed in air and at room temperature. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,6-pyridinedicarboxylic acid (H_2dipic) and 1,3-bis(4-pyridyl)propane (BPP) were obtained either from Aldrich® or Fluka® and used as received. Elemental analysis for C,

* Corresponding author. Tel.: +55 (32) 2102 3310; fax: +55 (32) 2102 3314.
E-mail address: flavia.machado@ufjf.edu.br (F.C. Machado).

¹ For example, 3D diamond in $\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{PF}_6$, 2D hexagonal grid in $\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})\text{Cl}$, 2D square grid in $\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2)$ and 1D ladder in $\text{Co}(4,4'\text{-bipy})_1,5(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$, for more examples see Ref. [2].

H and N were carried out on Perkin–Elmer 2400CHN analyzer. Infrared spectra were obtained from KBr pellets on a FT-IR Bomem MB 102 spectrometer in the frequency range 4000–400 cm^{-1} with an average of 128 scans and 4 cm^{-1} of spectral resolution.

2.2. Synthesis of $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})\}][\{\text{Co}(\text{dipic})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$

The studied compound was synthesized using a three layered-resolution method in a tube of 1.5 cm inner diameter and 18 cm height. The bottom layer was 5 mL of dimethylformamide containing 0.17 mmol (34 mg) of BPP nitrogen ligand. The middle layer was 7 mL of dimethylformamide containing 0.17 mmol (28 mg) of H_2dipic and the upper one was 5.0 mL of an aqueous solution containing 0.17 mmol (50 mg) of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The resulting solution was allowed to stand and after a few days, orange single crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained. Yield: 26%. *Anal. Calc.* for $\text{Co}_2\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{13}$: C, 42.80; H, 4.07; N, 7.37. Found: C, 44.04; H, 4.11; N, 7.61%.

2.3. X-ray diffraction measurements

Single crystal X-ray data were collected using a Bruker Kappa CCD diffractometer with $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at room temperature. Data collection, reduction and cell refinement were performed by COLLECT [27], EVALCCD [28] and DIRAX [29] programs, respectively. The structures were solved and refined using SHELXL-97 [30]. An empirical isotropic extinction parameter \times was refined, according to the method described by Larson [31]. A multiscan absorption correction was applied [32]. The structures were drawn by ORTEP-3 for windows [33] and MERCURY [34] programs. Hydrogen atoms were located from Fourier difference maps. Anisotropic displacement parameters were used for all non-hydrogen atoms for the complexes. Table 1 summarizes the crystal data structure refinement parameters.

Table 1
Crystal data and structure refinement parameters for $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})\}][\{\text{Co}(\text{dipic})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$.

	$[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})\}][\{\text{Co}(\text{dipic})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$
Empirical formula	$\text{Co}_2\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{14}$
Formula weight	754.43
Color	orange
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Z	2
a (\AA)	9.764(2)
b (\AA)	8.9979(18)
c (\AA)	18.269(4)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	99.59(3)
γ ($^\circ$)	90
V (\AA^3)	1582.6
D_{calc} (g/cm^3)	1.583
μ (cm^{-1})	1.123
R(0 0 0)	656
T (K)	283
Radiation ($\lambda/\text{Mo K}\alpha/\text{\AA}$)	0.71073
θ range ($^\circ$)	3.10–27.50
Total reflections	23365
Unique reflections	3625 [$R_{\text{int}} = 0.0648$]
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	1382
Parameters	248
wR_2^b (total)	0.0923
R_1^a	0.0403

$$^a R_1 = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|$$

$$^b wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^{1/2}, \quad w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}, \quad \text{where } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and general characterization

From the reaction between $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dipicolinic acid and 1,3-bis(4-pyridyl)propane nitrogen ligand in equimolar quantities, using the diffusion method, the compound $[\{\text{Co}(\text{BPP})(\text{H}_2\text{O})_4\}][\{\text{Co}(\text{dipic})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ was obtained. Elemental analysis indicates the (2:2:1)/(Co^{2+} : dipic^{2-} :BPP) stoichiometric proportion that is not the same used in the synthetic procedure.

The most relevant aspect for the IR spectrum of the studied compound is concerned with the values of asymmetric and symmetric stretching frequencies for COO^- groups. In this class of compounds, the difference between $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ($\Delta\nu$) in comparison to the corresponding values in ionic species is currently employed to determine a characteristic coordination mode of carboxylate group [35]. The infrared spectrum contains prominent $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ stretching bands around 1629 and 1390 cm^{-1} , respectively. The calculated value of $\Delta\nu = 239 \text{ cm}^{-1}$ is close to the value expected for a monodentate coordination mode of the carboxylate moiety [35]. A broad band is observed in the 3300–3500 cm^{-1} region and may be assigned to the $\nu(\text{OH})$ stretching vibration, indicating the presence of water molecules in the structure in accordance to the thermal analysis results. In addition, bands at 1609 and 1591 cm^{-1} may be attributed to the pyridyl stretching mode $\nu(\text{CC}/\text{CN})$ of dipic^{2-} and BPP ligands, respectively. These bands are shifted to higher wavenumbers when compared to the free ligands, suggesting the coordination of the pyridyl nitrogen atom of both ligands toward the metal center.

3.2. Crystal structure of $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})\}][\{\text{Co}(\text{dipic})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$

The ORTEP drawing of a structural fragment of $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})\}][\{\text{Co}(\text{dipic})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ with atom numbering schemes is shown in Fig. 1, while a selection of bond distances and angles for the

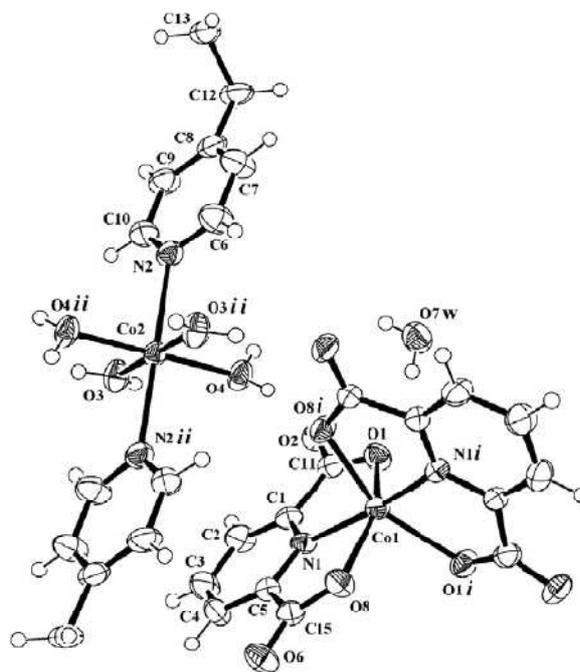


Fig. 1. ORTEP view of coordination environment in $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})\}][\{\text{Co}(\text{dipic})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ with atom numberings. Symmetry codes, $i = (-x+1, y, -z+3/2)$; $ii = (-x+1, -y+1, -z+1)$.

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(\text{dipic})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}_n$.

$[\text{Co}(\text{dipic})_2]^{2-}$		$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})]^{2+}$	
Co1–N1	2.038(2)	Co2–N2	2.256(2)
Co1–O1	2.1814(19)	Co2–O4	2.059(2)
Co1–O8	2.1549(19)	Co2–O3	2.090(2)
O1–Co1–N1	75.71(8)	O3–Co2–N2	91.12(9)
O8–Co1–N1	94.49(8)	O3–Co2–N2 <i>ii</i>	88.88(9)
O1–Co1–O8 <i>i</i>	151.34(7)	O3–Co2–O4	86.13(10)
N1–Co1–N1 <i>i</i>	165.38(13)	O3–Co2–O4 <i>ii</i>	93.87(10)
O1–Co1–O8	87.36(8)	O4–Co2–N2	88.32(9)
O8–Co1–O8 <i>i</i>	97.55(11)	O4–Co2–N2 <i>ii</i>	91.68(9)
O1–Co1–O1 <i>i</i>	101.79(11)		

Symmetry codes, *i* = (−*x* + 1, *y*, −*z* + 3/2); *ii* = (−*x* + 1, −*y* + 1, −*z* + 1).

compound are displayed in Table 2. As can be seen, the molecular structure consists of anionic $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^{2-}$ and cationic $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})]^{2+}$ moieties.

The anionic unit is formed by two dipic^{2-} ligands, acting in a tridentate mode toward the Co1 ion, resulting in a distorted octahedral geometry for the metal center. Each anionic unit is accompanied by one cationic part $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})]^{2+}$ and one water molecule. In the cationic part, the Co2 center adopts a slightly distorted octahedral environment, coordinated by two nitrogen atoms (N2 and N2*ii*) from a BPP ligand and four oxygen atoms (O3, O4, O3*iii* and O4*iii*) from water molecules, where the CoN_2O_4 core assumes a *trans* arrangement. The BPP ligands adopt the TT conformation with distance between the nitrogen atoms of 10.059(4) Å and bridge the Co2 sites generating a cationic polymeric chain in the zigzag form (Fig. 2) with $\text{Co2}\cdots\text{Co2}$ distance of 14.439 Å. Observing Table 2, it can be noticed that Co1–O distances are longer than Co1–N and differently from Co1 site, it is noteworthy that Co2–O bond distances are shorter than Co2–N.

The anionic unit has already been observed in other compounds described in the literature as $(\text{pnH}_2)[\text{Co}(\text{dipic})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pn = diaminepropane) [36]. In this case, similarly to the compound described in this work, the Co–O distances are longer than Co–N ones.

As mentioned before, the literature describes Co(II) coordination polymers containing dipic^{2-} anions and the rigid nitrogen ligand analog to BPP, 4,4'-bipyridine, namely $[\text{Co}(\text{PDC})(4,4'\text{-bpy})](\text{CH}_3\text{OH})$ [24], $[\text{Co}(\text{pdc})(4,4'\text{-bpy})]_{1/2}\text{MeOH}$ [25] and $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [26] (pdc = $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4 = \text{dipic}^{2-}$ and 4,4'-bpy = $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 = 4,4'$ -bipyridine). It is interesting to note that in the first two, the dicarboxylate anion is coordinated to the metal center in a bridging mode contributing to the coordination polymer chain formation, while in the last one the dipic^{2-} anion is free, acting as counter-ion. In these cases, the products were obtained under solvo/hydrothermal conditions. The compound described herein was synthesized by the diffusion method and the dipic^{2-} anion does not take part in the polymeric chain as in the compounds $[\text{Co}(\text{PDC})(4,4'\text{-bpy})](\text{CH}_3\text{OH})$ [24] and $[\text{Co}(\text{pdc})(4,4'\text{-bpy})]_{1/2}\text{MeOH}$ [25], however it is not completely free as in $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [26].

The literature also documents a Co(II) coordination polymer with BPP ligand and fumarate anion [37]. In this case, differently from the compound described herein, the cationic 1D polymeric chain $[\text{Co}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ is formed by interconnecting ring structures containing two BPP units and two coordinated water molecules.

The crystal packing of the studied compound evidences a 2D supramolecular structure, in which the cationic chains are connected to the anionic units through medium and weak hydrogen bonds between the oxygen atoms (O3 and O4) of coordinated water molecules and the oxygen atom (O6 and O2) of the carboxylate group ($d(\text{O3}\cdots\text{O6}) = 2.680(3)$ Å and $d(\text{O4}\cdots\text{O2}) = 3.518(3)$ Å) as shown in Fig. 3. In addition, there are others hydrogen bonds, for example, between non-coordinated oxygen (O8) of the carbox-

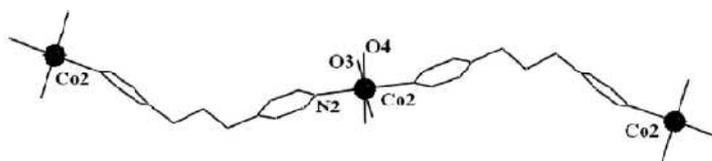


Fig. 2. 1D zigzag polymeric cationic chain $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})]^{2+}$. Hydrogen atoms were omitted for clarity.

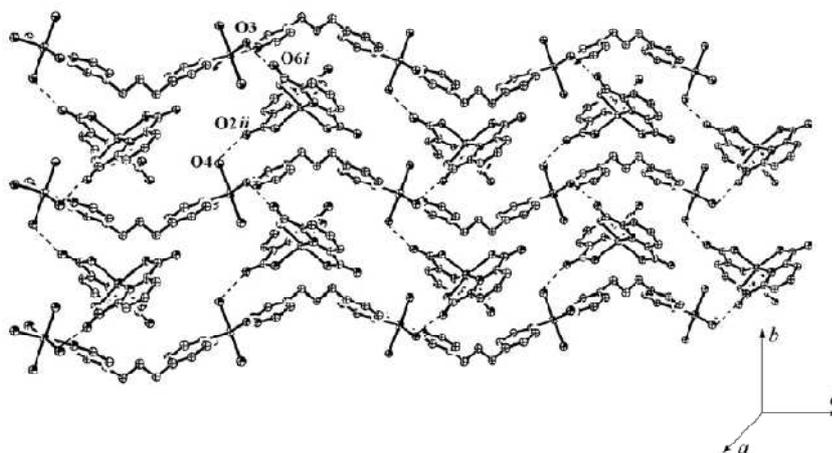


Fig. 3. 2D network array of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(\text{dipic})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}_n$. The lattice water molecules are omitted for clarity.

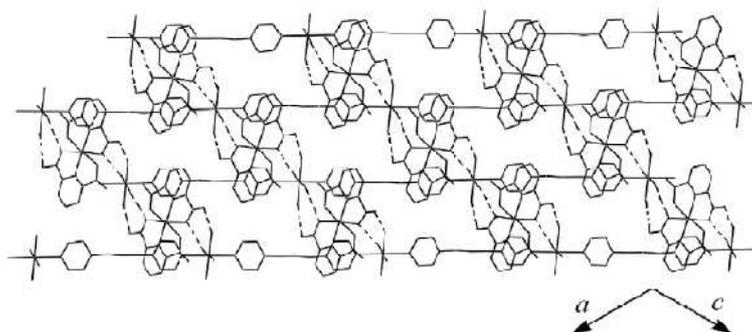


Fig. 4. View of the crystal packing of $[[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(\text{dipic})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$, along the crystallographic b axis including hydrogen bonds interactions (dashed lines) forming the 3D polymeric network.

Table 3
Selected hydrogen bonding parameters of $[[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BPP})][\text{Co}(\text{dipic})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$.

D-HA...(\AA)	$d(\text{D}\cdots\text{H})$ (\AA)	$d(\text{H}\cdots\text{A})$ (\AA)	$d(\text{D}\cdots\text{A})$ (\AA)	D-H...A ($^\circ$)
O3-H3a...O6 ⁱ	0.85(4)	1.83(4)	2.680(3)	178(6)
O4-H4d...O2 ⁱⁱ	0.82(4)	1.92(4)	2.739(3)	177(5)
O3-H3a...O7	0.78(4)	2.01(4)	2.788(4)	173(4)
O4-H4c...O8	0.81(4)	1.87(4)	2.674(3)	173(3)
O7-H7b...O2 ⁱⁱⁱ	0.78(5)	2.27(5)	3.020(4)	165(6)
O7-H7a...O1 ⁱⁱⁱ	0.77(4)	2.06(5)	2.808(4)	164(4)

Symmetry codes for (1) $i-x, -y+1/2, z+1/2$; (2) $ii-x, -y+1/2, z-1/2$; (3) $iii-x+1, -y, -z+1$; (4) $iiii=(1-x, y, 1/2-z)$; (5) $v=(x, -1+y, z)$; (6) $vi=(1-x, 1-y, -z)$.

ylate groups and the coordinated water molecule (O4) ($d(\text{O4}\cdots\text{O8}) = 2.674(3) \text{\AA}$) that extends the dimensionality to a 3D array (Fig. 4). Selected intermolecular hydrogen bonds parameters are listed in Table 3.

4. Conclusions

In this paper we have presented the synthesis and the structural characterization of a Co(II) coordination polymer, in which the metal centers are connected by BPP nitrogen ligands. The structure is formed by a polymeric cationic chain and an anionic unit. The Co(II) ions from the cationic unit are bridged by BPP ligands to form a one-dimensional zigzag chain. The 1D chains are linked to the anionic moieties by extensive hydrogen bonds involving dipic²⁻ oxygen atoms and coordinated water molecules to form two-dimensional array. The system dimensionality is extended to a 3D supramolecular arrangement also through hydrogen bondings.

Acknowledgments

The authors acknowledge the Brazilian agencies CNPq (472049/2008-9), CAPES and FAPEMIG (PRONEX EDT-526/07 and APQ 1861-5.02/07) for financial support and LDRX (Instituto de Física – Universidade Federal Fluminense) for X-ray facilities.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 756189 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/

data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.ica.2010.07.077](https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.07.077).

References

- [1] M.J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* (1994) 283.
- [2] O.M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T.L. Groy, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 1375.
- [3] A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.S. Li, M.A. Withersby, M. Schroder, *Coord. Chem. Rev.* 183 (1999) 117.
- [4] P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem., Int. Ed.* 38 (1999) 2638.
- [5] G.F. Swieger, T.J. Malefese, *Chem. Rev.* 100 (2000) 3483.
- [6] D. Braga, F. Grepioni, *Coord. Chem. Rev.* 183 (1999) 19.
- [7] G.B. Gardner, D. Venkataraman, J.S. Moore, S. Lee, *Nature* 374 (1995) 792.
- [8] B.F. Abrahams, B.F. Hoskins, D.M. Michall, R. Robson, *Nature* 374 (1995) 727.
- [9] X.Y. Huang, *J. Coord. Chem.* 47 (1999) 269.
- [10] B.S. Hammes, D. Ramos-Maldonado, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, V.G. Young, A.S. Borovik Jr., *Coord. Chem. Rev.* 174 (1998) 241.
- [11] R. Lukes, M. Jurecek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 13 (1948) 131.
- [12] R.L. Dutta, S. Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.* 44 (1967) 273.
- [13] M.G.B. Drew, R.W. Matthews, R.A. Walton, *J. Chem. Soc. A* (1970) 1405.
- [14] D.P. Murtha, R.A. Walton, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1278.
- [15] H. Gaw, W.R. Robinson, R.W. Walton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7 (1971) 695.
- [16] M.B. Girgi, A.C. Villa, C. Guastini, Nardelli, *Gazz. Chim. Ital.* 101(1971) 825.
- [17] U. Castellato, P.A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.* 26 (1978) 1278.
- [18] C. D'Ascenzo, A. Marino, M. Sabbatini, *T. Bica, Thermochim. Acta* 25 (1978) 325.
- [19] S. Ghosh, T.K. Banerjee, P.K. Ray, *J. Indian Chem. Soc.* 55 (1978) 610.
- [20] W. Furst, P. Gouzerch, Y. Jeannin, *Coord. Chem.* 8 (1978) 237.
- [21] L. Yang, D.C.C. Crans, S.M. Miller, A. La Cour, O.P. Anderson, P.M. Kaszynski, M.F. Gozala, I.T.D. Austin, G.R. Willsky, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4859.
- [22] N.H. Williams, J.K. Yandell, *Aust. J. Chem.* 35 (1982) 1113.
- [23] J.E. Varey, G.J. Lamprecht, V.F. Fedin, A.A. Holder, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, L.J. Sykes, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5525.
- [24] C. Xie, B. Zhang, X. Liu, X. Wang, H. Kou, G. Shen, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 1037.
- [25] S.K. Ghosh, J. Ribas, P.K. Bharadwaj, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 623.
- [26] G. Guan, Y. Gao, L. Wang, T. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. E* 63 (2007) m2601.
- [27] COLLECT, Enraf-Nonius, Nonius BV, Delft, The Netherlands (1997–2000).
- [28] A.J.M. Duisenberg, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 92.
- [29] A.J.M. Duisenberg, L.M.J. Kroon-Batenburg, A.M.M. Schreurs, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 220.
- [30] G.M. Sheldrick, SHELX-97 – A Program for Crystal Structure Refinement, 97–2, University of Goettingen, Germany, 1997.
- [31] A.C. Larson, *Crystallogr. Comp.* (1970) 291.
- [32] R.H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A* 51 (1995) 33.
- [33] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565.
- [34] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 453.
- [35] G.B. Deacon, R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227.
- [36] H. Aghabozorg, M. Ghadermazi, B. Nakhjavan, F. Manteghi, *J. Chem. Crystallogr.* 38 (2008) 135.
- [37] X. Luan, Y. Chun, Y. Wang, D. Li, P. Liu, Q. Shi, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 812.



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

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



Note

One-dimensional copper(II) coordination polymers based on carboxylate anions and rigid pyridyl-donor ligands

Lippy F. Marques^a, Maria Vanda Marinho^a, Charlane C. Correa^a, Nivaldo L. Speziali^b, Renata Diniz^a, Flávia C. Machado^{a,*}^a Departamento de Química-ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG 36036-330, Brazil^b Departamento de Física-ICE, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG 30123-970, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Available online xxx

The authors dedicate this paper to the beloved memory of Dr. Wagner Magno Teles.

Keywords:
Copper(II) coordination polymers
3-Thiopheneacetate anion
Pyridyl-donor ligands

ABSTRACT

Two copper(II) compounds named $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{bipy})]_n$ (**1**) and $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{bpe})_2]_n$ (**2**) [$\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ = 3-thiopheneacetate anion; bipy = 4,4'-bipyridine and bpe = 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene] have been synthesized and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction analysis. Compound **1** consists of binuclear paddle wheel SBUs connected by bridging bipy ligands resulting on a 1D polymeric chain. On the other hand, compound **2** contains two crystallographically independent copper(II) centers coordinated by 3-thiopheneacetate ions in a monodentate fashion and by bpe ligands acting in a bridging mode to form 1D polymeric chains. In both cases, the 1D polymeric chains are linked through non-classical hydrogen bondings C–H...O, that apparently control the crystal packing.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The structural, spectroscopic and magnetic properties of transition metal complexes have gained increasing attention over the past decades due to their various applications in biology or materials technology [1–7]. Since the first tetracarboxylate-bridged copper(II) dimer structure for copper(II) acetate hydrate $[\text{Cu}_2(\text{MeCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [8] was reported by van Niekerk and Schoening in 1953, a variety of carboxylate groups has been used in the construction of this kind of compound [9–12]. In this context, many binuclear copper(II) carboxylate compounds have been isolated and their magneto structural correlations studied [13–15]. In most cases, binuclear copper(II) carboxylates exhibit a paddle-wheel structure with general formula $[\text{Cu}_2(\text{OOCR})_4(\text{L})_2]$ where L = H_2O , dmf (dimethylformamide), dmsO (dimethylsulfoxide), py (pyridine), etc., forming discrete adducts. In other instances, polymeric structures can also be obtained using bifunctional ligands, which are able to axially connect binuclear paddle-wheel SBUs. In particular, rigid pyridyl-donor ligands that can act on a bridge between metal centers show up as good candidates to generate 1-D coordination polymeric chains.

Additionally, interesting structures have been confirmed by X-ray crystallography and the isolation of mononuclear carboxylates

has confirmed the existence of monodentate and bidentate coordination modes of this kind of ligand [16].

In this work the synthesis and crystal structures of two copper(II) coordination polymers namely $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{bipy})]_n$ (**1**) and $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{bpe})_2]_n$ (**2**) containing 3-thiopheneacetate anion ($\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$) and the rigid pyridine derivatives ligands 4,4'-bipyridine (bipy) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpe) are described.

2. Experimental

2.1. Materials and physical measurements

The precursor $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4]$ was synthesized according to the published method [17]. All other chemicals were purchased from Aldrich® and used as received without further purification.

Elemental analyses for C, H and N were carried out using a Perkin–Elmer 2400CHN analyzer. IR spectra were recorded with a Bomem Michelson 102 FTIR spectrophotometer using KBr pellets in the wavenumber range of 4000–400 cm^{-1} with an average of 128 scans and 4 cm^{-1} of spectral resolution.

2.2. Synthesis of $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{bipy})]_n$ (**1**)

An ethanolic solution (10 mL) containing 14 mg (0.09 mmol) of 4,4'-bipyridine were slowly added to an ethanolic suspension of

* Corresponding author. Tel.: +55 32 32293310; fax: +55 32 32293314.
E-mail address: flavia.machado@ufjf.edu.br (F.C. Machado).

[Cu₂(μ-O₂CCH₂C₄H₃S)₄] (70 mg, 0.10 mmol), previously prepared [17]. The mixture was stirred at room temperature for 12 h and a light green solid was formed. The solid was filtered, washed with ethanol and dried in air. This product was dissolved in DMSO and the resulting solution was set aside. After two weeks, green single crystals suitable for X-ray diffraction analysis were isolated. Yield: 70 mg (72.1%). m.p. 206 °C (d). *Anal.* Calc. for Cu₂C₃₄H₂₈N₂O₈S₄: C, 48.12; H, 3.30; N, 3.30. Found: C, 48.24; H, 3.30; N, 3.23%. IR (KBr, cm⁻¹): ν(CH) 3106 (w), 3089 (w); ν(CH₂) 2924 (w), 2893 (w); ν(CC/CN) 1623 (vs); ν_{asym} (COO) 1607 (s); ν_{sym} (COO) 1418 (m); δ (CH) 809 (m), 742 (m), 693 (m).

2.3. Synthesis of [Cu₂(O₂CCH₂C₄H₃S)₄(bpe)₂]_n (2)

In a round flask, a mixture of methanolic solutions of the nitrogen ligand bpe (73 mg, 0.40 mmol, and 5 mL), Cu(O₂CCH₃)₂·H₂O (80 mg, 0.40 mmol, 40 mL) and 3 thiopheneacetic acid (114 mg, 0.80 mmol, and 10 mL) was stirred for 12 h. After this time, a light blue solid was filtered and washed with ethanol. Recrystallization from a DMSO solution has afforded, after a few weeks, blue single crystals suitable for X-ray diffraction analysis. m.p. 227 °C (d). *Anal.* Calc. for Cu₂C₄₈H₄₀N₄O₈S₄: C, 54.56; H, 3.82; N, 5.30. Found: C, 54.33; H, 3.84; N, 5.20%. IR (KBr, cm⁻¹): ν(CH) 3013 (w), ν(CH₂) 2930 (w), 2893 (w); ν(CC/CN) 1611 (vs); ν_{asym} (COO) 1584 (s); ν_{sym} (COO) 1348 (m).

2.4. X-ray diffraction measurements

X-ray data collection for compound **1** was performed on an automated SIEMENS P4 diffractometer at room temperature with a graphite-monochromated Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å) using XSCANS software [18]. The structure was solved by direct methods using SHELX97 program [19].

For compound **2**, single crystal X-ray data were collected using a Bruker Kappa CCD diffractometer with Mo Kα (λ = 0.71073 Å) at room temperature. Data collection, reduction and cell refinement were performed by COLLECT [20], EVALCCD [21] and DIRAX [22] programs, respectively.

Table 1 summarizes the crystal data and structure refinement parameters for both complexes.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and general characterization

Compound **1** was obtained from the reaction between the precursor [Cu₂(μ-O₂CCH₂C₄H₃S)₄] previously synthesized and the rigid nitrogen ligand 4,4'-bipyridine, while compound **2** from the reaction of copper(II) acetate and 3-thiopheneacetic acid with the nitrogen ligand 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene. The analytical data are consistent with the formation of bimetallic units of (2:4:1)/(Cu(II):carboxylate:bipy) stoichiometric ratio for compound **1** and of a monometallic units of (1:2:1)/(Cu(II):carboxylate:bpe) stoichiometric ratio for compound **2**.

The most interesting feature of **1** and **2** IR spectra concerns the values of the asymmetric (ν_{asym}) and symmetric (ν_{sym}) stretching absorption frequencies of COO⁻ groups. It's well known that the difference (Δν) between ν_{asym} and ν_{sym} can indicate the coordination mode of COO⁻ groups when compared with the corresponding value observed in ionic species [23]. Compound **1** spectrum shows absorption bands at 1607 e 1418 cm⁻¹ assigned to ν_{asym} and ν_{sym} stretching modes, respectively, giving Δν = 189 cm⁻¹. The precursor [Cu₂(μ-O₂CCH₂C₄H₃S)₄] presents Δν equal to 179 cm⁻¹ and adopts the symmetrical bridging coordination mode (syn,syn-η¹:η¹:μ₂) giving rise to a paddle-wheel type structure [17]. Com-

Table 1

Crystal data and structure refinement parameters for compounds **1** and **2**.

Compound	1	2
Empirical formula	Cu ₂ C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₈ S ₄	Cu ₂ C ₄₈ H ₄₀ N ₄ O ₈ S ₄
Formula weight (g mol ⁻¹)	847.90	1056.22
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
Crystal system, space group	orthorhombic, Fdd2	monoclinic, P2 ₁
<i>Unit cell dimensions</i>		
a (Å)	16.609(5)	8.461(10)
b (Å)	30.203(8)	10.292(10)
c (Å)	13.945(4)	26.698(10)
α (°)	90	90
β (°)	90	98.330 (10)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	6995(3)	2300.8(8)
Z	8	2
D _{calc} (g cm ⁻³)	1.610	1.525
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.509	1.160
F(0 0 0)	3456	1084
θ Range for data collection (°)	2.02–25.00	3.58–20.97
Reflections collected/unique	1606/1505	11304/7097
Number of parameters refined	224	597
Goodness-of-fit (COF) on F ²	1.031	1.076
Final R indices [I > 2σ(I)] ^{a,b}	R ₁ = 0.0416, wR ₂ = 0.1172	R ₁ = 0.064, wR ₂ = 0.1267
R indices (all data) ^{a,b}	R ₁ = 0.0451, wR ₂ = 0.1211	R ₁ = 0.1055, wR ₂ = 0.1421
Largest difference in peak and hole (e Å ⁻³)	0.601 and -0.418	0.984 and -0.755

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

^b $R_w = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / \sum w(F_o^2)^2)^{1/2}$; where $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]^{-1}$, $a = 1 \times 10^{-1}$ and $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

paring the Δν values, one can conclude that in **1** the carboxylate group coordination mode is the same of that observed in the precursor and that the original paddle-wheel structure is preserved. The infrared spectrum of **2** contains prominent ν_{asym} and ν_{sym} stretching modes around 1584 and 1348 cm⁻¹, respectively, giving Δν = 236 cm⁻¹ greater than the value of sodium 3-thiopheneacetate [Na(O₂CCH₂C₄H₃S)]·6H₂O (Δν = 169 cm⁻¹) [17] indicating that the carboxylate group acts in a monodentate coordination mode.

Additionally, the pyridine ring vibrational band (ν(CC/CN)) originally at 1598 cm⁻¹ in the free bipy spectrum and 1601 cm⁻¹ in the free bpe spectrum shifts to higher wavenumbers, 1623 cm⁻¹ in **1** and 1611 cm⁻¹ in **2**. This is indicative of spacers nitrogen ligands coordination to the metal centers through the pyridine nitrogen atom, as observed for previous structurally characterized compounds containing pyridyl rings [17,24].

3.2. Crystal structures of compounds **1** and **2**

Compound **1** crystallizes in the orthorhombic system and Fdd2 space group. Fig. 1a presents an ORTEP representation [25] of the coordination polymer fragment structure and Table 2 shows selected bond distances and angles.

It can be noticed the presence of four 3-thiopheneacetate anions linking two Cu(II) cations in a bridging coordination mode (syn,syn-η¹:η¹:μ₂) generating the paddle-wheel structure, confirming the results of IR spectrum. Each copper (II) center adopts a distorted square-pyramidal geometry in which the basal plane is formed by the carboxylate groups oxygen atoms and the apical position is occupied by the pyridine nitrogen atom. The Cu–O bond distances vary from 1.947(5) to 1.997(4) Å while the Cu–N bonds are longer (d(Cu1–N1) = 2.074(11) Å and d(Cu2–N2) = 2.203(11) Å), characterizing a Jahn–Teller distortion. The separation Cu1...Cu2 in the paddle-wheel unit is 2.628(13) Å and is in agreement to other structurally characterized dicopper(II) tetracarboxylates described in

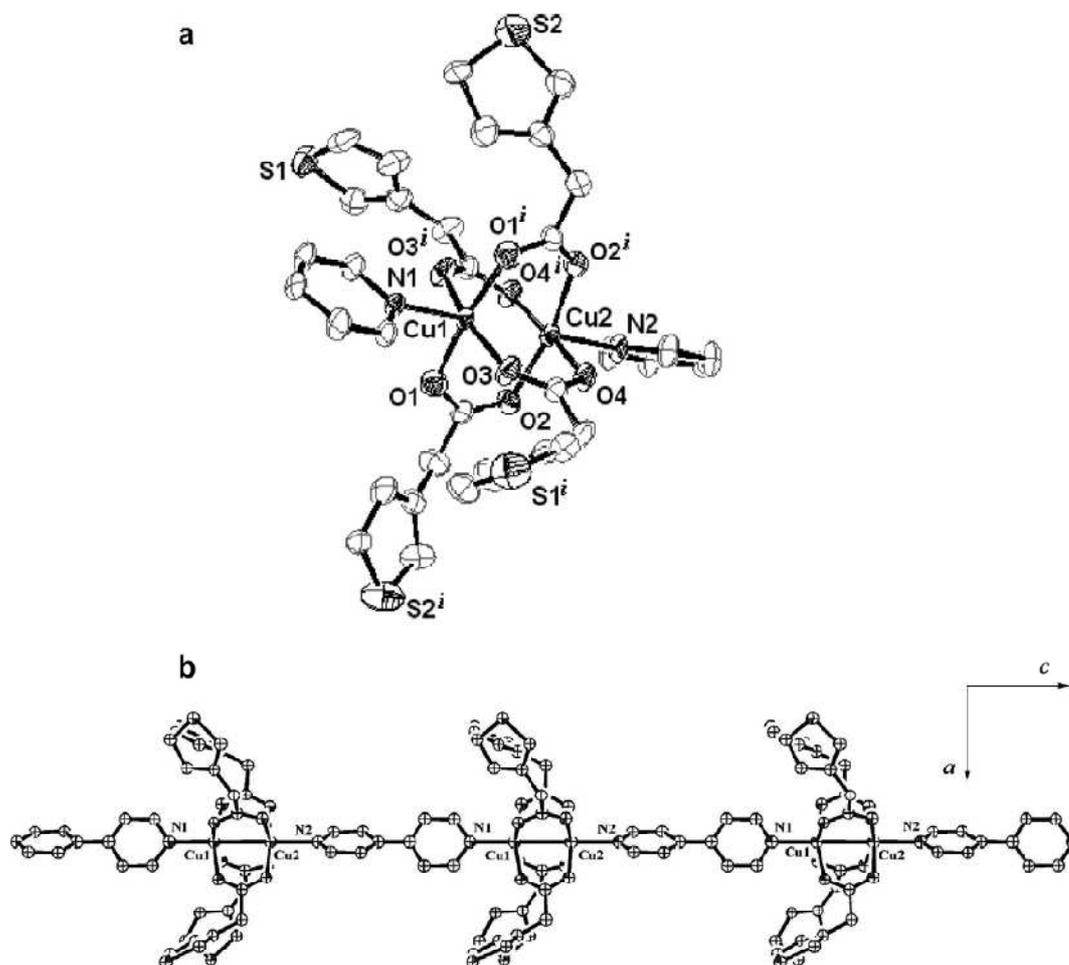


Fig. 1. (a) ORTEP [25] representation of **1** molecular fragment. (b) View along the crystallographic *b* axis of the 1D polymeric chain of **1**. Hydrogen atoms were omitted for clarity. Symmetry code: $i = (-x, -y, z)$.

Table 2

Selected bond distances (Å) and angles (°) for compound **1**.

Cu1–O1	1.947(5)	O1–Cu1–O3	87.8(2)
Cu1–O3	1.977(4)	O1–Cu1–N1	95.22(17)
Cu2–O2	1.997(4)	O3–Cu1–N1	98.85(14)
Cu2–O4	1.968(4)	O2–Cu2–O4	88.6(2)
Cu1–N1	2.074(11)	O2–Cu2–N2	97.34(13)
Cu2–N2	2.203(11)	O4–Cu2–N2	93.34(13)
Cu1–Cu2	2.6283(13)		

the literature [26]. The thiophene rings point to the same direction so that the local structure looks like an open umbrella.

The rigid 4,4'-bipyridine ligands connect the paddle-wheel SBUs giving rise to a linear one-dimensional coordination polymer extended along the crystallographic *c* axis, as shown in Fig. 1b. The N-to-N distance of bipy ligands is 7.039 Å providing a Cu...Cu separation of 11.317 Å along the polymeric chain. The pyridyl rings are not co-planar exhibiting a torsion angle of 43.58°. The literature documents other similar structures containing bipy ligands connecting paddle-wheel SBUs like $[\text{Cu}_2(\text{L}^7)_2(\text{bipy})]\cdot 2\text{dmf}\cdot \text{H}_2\text{O}$ [27] ($\text{H}_2\text{L}^7 = 2,2'-(2,4,6\text{-trimethyl-1,3-phenylene})\text{bis}(\text{methylene})\text{bis}(\text{oxy})\text{-dibenzoic acid}$), reported recently.

The crystal packing of **1** shows that the 1D chains are connected by weak non-classical hydrogen bonds (C–H...O) between the oxy-

gen atoms (O1) of the carboxylate anion and thiophene ring CH groups. Although the C12...O1 distance (3.5125(11) Å) is larger than the sum of van der Waals radii (3.25 Å), the C–H...O bond angle is 170°. The literature documents that linear bonds ($150^\circ < \theta < 180^\circ$) are structurally significant because of the dipole-dipole contribution to the electrostatic energy. In addition, there is a general consensus that C–H...O bonds can determine crystal packing especially when stronger hydrogen bonding is absent [28,29]. So, in this case, it seems that the supramolecular construction is achieved because of this weak C–H...O hydrogen bond.

Compound **2** crystallizes in the monoclinic system and $P2_1$ space group. An ORTEP diagram with atomic labeling scheme is shown in Fig. 2a, and the selected bond lengths and angles are presented in Table 3.

In the asymmetric unit of **2**, there are two crystallographically independent copper (II) atoms (Cu1 and Cu2). The 3-thioacetate anions act in a monodentate coordination mode, as indicated by IR results. Each Cu(II) ion is coordinated by two oxygen atoms of distinct 3-thioacetate groups $d(\text{Cu1-O4}) = 1.988(6)$ Å, $d(\text{Cu1-O6}) = 1.955(6)$ Å, $d(\text{Cu2-O2}) = 1.966(7)$ Å and $d(\text{Cu2-O8}) = 2.206(10)$ Å as well as by two pyridyl nitrogen atoms from different bpe ligands in a *trans* arrangement, adopting a distorted square planar geometry (Fig. 2a). Bpe ligands connect the copper(II) centers forming a one-dimensional polymeric chain as depicted in Fig. 2b. The N-to-N medium distance of

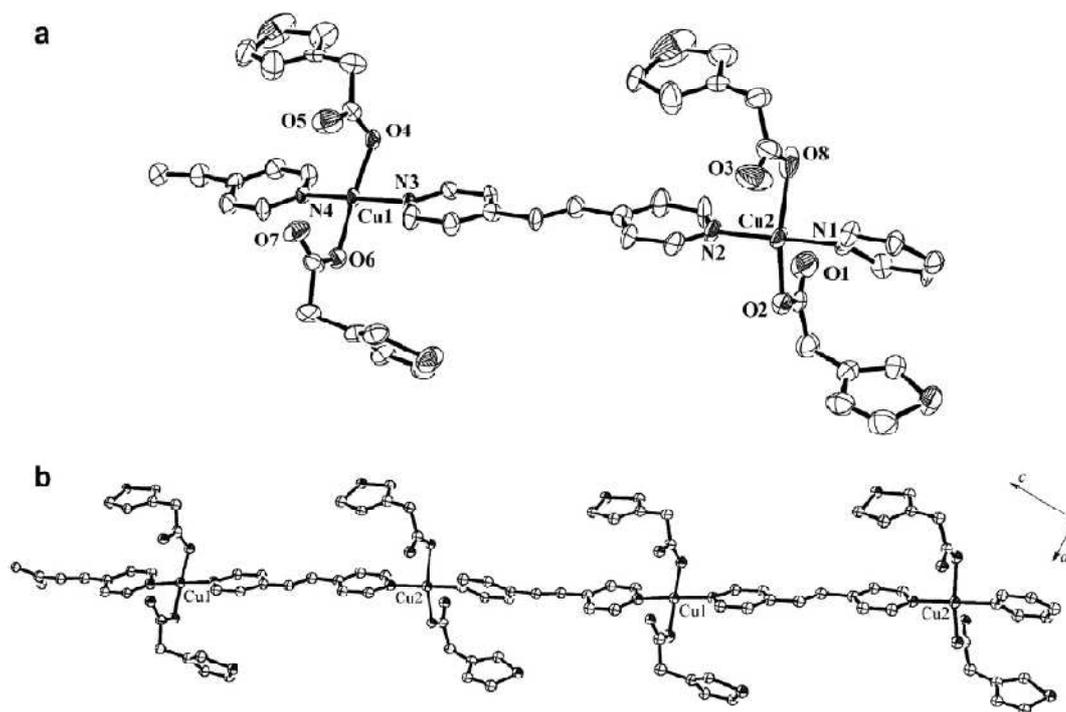


Fig. 2. (a) ORTEP diagram of 2 asymmetric unit. (b) View along the crystallographic *b* axis of the 1D polymeric chain of compound 2. Hydrogen atoms were omitted for clarity. Symmetry code: $i = (-1 - x, y, -1 + z)$.

Table 3
Selected bond distances (Å) and angles (°) for compound 2.

Cu1–O6	1.955(6)	O6–Cu1–O4	174.10(3)
Cu1–O4	1.988(6)	O6–Cu1–N3	90.10(3)
Cu1–N3	2.013(6)	O4–Cu1–N3	90.00(3)
Cu1–N4	2.029(7)	O6–Cu1–N4	91.40(3)
Cu2–O2	1.965(7)	O4–Cu1–N4	87.90(3)
Cu2–N2	2.015(7)	N3–Cu1–N4	173.5(3)
Cu2–N1	2.041(8)	O2–Cu2–N2	91.60(3)
Cu2–O8	2.205(10)	O2–Cu2–N1	91.10(3)
		O2–Cu2–N1	172.10(4)
		N2–Cu2–O8	149.50(4)
		N2–Cu2–O8	88.40(3)
		N1–Cu2–O8	93.00(3)

bpe ligands is 9.421 Å leading to metallic centers distance of $d(\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}) = 13.441$ Å.

The literature describes several examples of copper carboxylates with bpe ligand namely $[\text{Cu}_4(\text{CDC})_4(4,4\text{-bpe})]$ [30], $[\text{Cu}_3(\text{bpen})(\text{IN})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ [31] and $[\text{Cu}(\text{bdch})_2(\text{bipyen})]$ [32] (CDC = *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate; IN = isonicotinate; $\text{bdch}_2 = 1,3$ -benzenedicarboxylic acid; 4,4'-bpe, bpen and bipyen = 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene). It's interesting to note that among the examples cited above, the complex $[\text{Cu}(\text{bdch})_2(\text{bipyen})]$ forms a 1D polymeric chain with the carboxylate groups acting in a monodentate coordination mode resulting in a square planar geometry for the metal center as observed in compound 2.

The one-dimensional chains are connected by weak non-classical hydrogen bonds (C–H \cdots O) between the carbon atoms of the 3-thiopheneacetate anion (C25 and C43) and oxygen atoms of the carboxylate group (O6 and O2), $d(\text{C25}\cdots\text{O6}) = 3.521(11)$ Å and $d(\text{C43}\cdots\text{O2}) = 3.526(13)$ Å. Similarly to compound 1, C \cdots O distances are larger than the van der Waals radii, but they are in the distance range (3.0–4.0 Å) reported in the literature for significant C–H \cdots O

bonds [28,29]. The C25–H25 \cdots O6 and C43–H43 \cdots O2 bond angles are 146.60° and 165.00°, respectively. So, here again, it seems that these weak hydrogen bonds are responsible for the crystal packing because even longer C–H \cdots O contacts can be important, especially when linear.

4. Conclusions

In this paper we have presented the synthesis, characterization and crystal structures of two copper(II) coordination polymers. By using different copper(II) precursors and pyridine derivative ligands, two supramolecular structures have been constructed. The reaction between the previously synthesized precursor $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4]$ and the rigid spacer ligand 4,4'-bipyridine (bipy) leads to the formation of compound 1, in which the original metallic paddle-wheel units were preserved and are connected by bridging bipy ligands giving rise to a 1D polymeric chain. The literature reports a compound namely $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{BPP})_2]_n$ obtained from the reaction between the same precursor $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4]$ and the flexible ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (BPP), but in this case, differently from compound 1, the original paddle-wheel structure has broken down [17]. In compound 1, the preservation of the paddle-wheel SBUs probably occurs due to the rigidity of the nitrogen ligand bipy.

On the other hand, using copper(II) acetate and 3-thiopheneacetic acid as precursors in the reaction with the nitrogen ligand *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpe), a different structure is achieved, in which the paddle-wheel units are not observed. Compound 2 presents copper(II) ions coordinated by 3-thiopheneacetate anions in a monodentate fashion and bpe ligands acting on a bridging coordination mode between the metal sites generating a 1D coordination polymer. In both structures non-classical hydrogen bonds (C–H \cdots O) between the oxygen atoms of the carboxylate anions and CH groups seem to be responsible for the crystal packing.

ARTICLE IN PRESS

L.F. Marques et al./ *Inorganica Chimica Acta xxx (2011) xxx–xxx*

5

Acknowledgments

The authors are grateful to the Brazilian agencies CNPq, FAP-EMIG and FINEP for financial support.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 793132 and 793131 contain the supplementary crystallographic data for compounds **1** and **2**. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.ica.2010.12.055.

References

- [1] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H.L. Li, B.L. Chen, T.M. Reineke, *Chem. Res.* **34** (2001) 319.
- [2] M. Fugita, Y.J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 1151.
- [3] W.B. Lin, Z.Y. Wang, L. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 11249.
- [4] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature* **404** (2002) 982.
- [5] H. Kou, J. Tang, K. Liao, S. Gao, P. Cheng, Z. Jiang, G. Yan, B. Wang, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 4839.
- [6] O.M. Yaghi, G.M. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.* **34** (1995) 207.
- [7] Y.G. Li, N. Hao, Y. Lu, E.B. Wang, Z.H. Kang, C.W. Hu, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 3119.
- [8] J.N. van Niekerk, F.R.L. Schoening, *Acta Crystallogr.* **6** (1953) 227.
- [9] J. Catterick, P. Thornton, *Adv. Inorg. Chem.* **21** (1977) 291.
- [10] L.C. Porter, M.H. Dickman, R.J. Doedens, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 678.
- [11] O.W. Steward, R.C. McAfee, S.-C. Chang, S.R. Pisker, W.J. Schreiber, C.F. Jury, C.E. Taylor, J.F. Pletcher, C.-S. Chen, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 529.
- [12] D.M.L. Goodgame, N.J. Hill, D.F. Marsham, *Acc. Chem. Res.* **3** (1969) 629.
- [13] R.J. Doedens, *Prog. Inorg. Chem.* **19** (1975) 173.
- [14] M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.* **42** (1982) 259.
- [15] M. Kato, Y. Muto, *Coord. Chem. Rev.* **92** (1988) 45.
- [16] D. Min, S.S. Yoon, J.H. Lee, M. Suh, S.W. Lee, *Inorg. Chem. Commun.* **4** (2001) 297.
- [17] M.V. Marinho, M.I. Yoshida, K.J. Guedes, K. Krambrock, A.J. Bortoluzzi, M. Hörner, F.C. Machado, W.M. Teles, *Inorg. Chem.* **43** (4) (2004) 1539.
- [18] Siemens XSCANS Users Manual, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, 1994.
- [19] G.M. Sheldrick, *SHELX97*, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [20] COLLECT, Enraf-Nonius, Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1997–2000.
- [21] A.J.M. Duisenberg, *J. Appl. Crystallogr.* **25** (1992) 92.
- [22] A.J.M. Duisenberg, L.M.J. Kroon-Batenburg, A.M.M. Schreus, *J. Appl. Crystallogr.* **36** (2003) 220.
- [23] G.B. Deacon, R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **33** (1980) 227.
- [24] W.M. Teles, A. Abras, C.A.L. Filgueiras, *Transition Met. Chem.* **36** (1999) 321.
- [25] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **30** (1997) 565.
- [26] M.R. Sundberg, R. Uggla, M. Melnik, *Polyhedron* **15** (1996) 1157.
- [27] F. Dai, H. He, D. Gao, F. Ye, X. Qiu, D. Sun, *Cryst. Eng. Commun.* **11** (2009) 2516.
- [28] G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **24** (1991) 290.
- [29] G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 441.
- [30] B. Chen, F.R. Fronczek, B.H. Courtney, F. Zapata, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 825.
- [31] J.Y. Lu, A.M. Babb, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 3261.
- [32] Y.K. Lee, S.W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.* **5** (2002) 46.