

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

Polímeros de Coordenação com Ligantes Azolatos: Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Físico-Químicas.

Felipe Mageste Scaldini

Juiz de Fora

2018

Polímeros de Coordenação com Ligantes Azolatos: Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Físico-Químicas.

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

Doutorando: Felipe Mageste Scaldini

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

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Célia Machado Ronconi

Juiz de Fora

2018

“Vence quem passa por essa vida rindo. E se o preço que se paga por ser um pouco feliz é ser um pouco idiota, dane-se.”

Tati Bernardi

Dedico este trabalho aos meus pais,
que sempre estiveram ao meu lado.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, porque ele foi o mais chamado durante todos os momentos de dificuldade.

Agradeço a Professora Doutora Flávia Cavalieri Machado, pela orientação, pela confiança, pelo apoio e pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa por mais de sete anos. Agradeço também pelos bons momentos vividos fora e dentro do laboratório durante esses últimos anos, pelas gargalhadas, pelas conversas, pelos cafezinhos e por todos os momentos de descontração.

Agradeço também o Professor Doutor José Eugênio de Jesus Cardoso Graúdo, que foi o meu primeiro orientador, ainda durante a iniciação científica.

Agradeço a Professora Doutora Célia Machado Ronconi, pela coorientação e por ter aberto as portas de seu laboratório para que pudesse desenvolver parte do meu trabalho.

Agradeço aos amigos do laboratório 5b, principalmente a Naiara por ter convivido e passado bons momentos. Aos amigos que passaram pelo lab 5b e que mesmo longe fizeram parte dessa caminhada: Elgte, Victor, Maria Vanda, Lippy, Lívia. Aos grandes amigos Rafaela e Leonã, por fazer o trabalho mais divertido. Ao LDRX (UFF), pela infra-estrutura disponibilizada para as medidas de difração de raios X por monocristal.

À Professora Maria Irene Yoshida (UFMG) pelas análises térmicas. Ao Professor Mario Reis e ao Professor Klaus Krambrock pelas medidas magnéticas.

Aos amigos da graduação que fizeram essa caminhada ao meu lado: Rita, Ângela, Ionny, Samira, Renatinha.

Aos amigos do lab 5b da UFF que me acolheram tão bem: Evelyn, Catiucia, Vinícius, Tiago e Letícia.

Aos amigos da química: Fábio, Bianca, Camila, Angelina, Maria Clara e todos os que fizeram parte desta etapa. Aos amigos do Colégio do Carmo e as irmãs Carmelitas por todo o apoio.

Aos professores Emanuel, Rosana, Luiz Fernando, Renata, Mauro, Marccone, Hélio, Ana Paula, Geovani, Aloísio. Aos técnicos de laboratório Alice, Serginho, Gedair, Fernando, Mariangela e as secretárias Maria, Mariana e Maristela.

A minha família, em especial aos meus pais Helena e Luiz, pelo amor, carinho compreensão e por tudo que fizeram por mim. Serei grato por toda a minha vida. Amo vocês.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG.

Resumo

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de seis compostos de coordenação, $[\text{Zn}(\text{bbpi})_2]$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{bbpi})_2]$ (**2**), $[\text{Co}_2(1,2,3\text{-tz})_2]$ (**3**), $\{[\text{Cu}(3,4\text{-PDC})(2\text{-imdpi})]\}_n$ (**4**), $\{[\text{Co}(2\text{-oxo})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (**5**) e $\{[\text{Cu}(2\text{-oxo})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (**6**) contendo ligantes da família dos ácidos piridinodicarboxílicos e ligantes azóis, que podem proporcionar modos de coordenação interessantes frente aos íons metálicos da 1ª série de transição selecionados para o trabalho (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). Os ligantes utilizados foram ácido 1,2,3-triazol-4,5-dicarboxílico (1,2,3-tz), ácido 1,3-bisbenzil-2-oxoimidazolidino-4,5-dicarboxílico (2-oxo), 2,6-bis(2-benzimidazolil)piridino (bbpi), 2-(1H-imidazol-2-il)piridina (2-imdpi) e ácido 3,4-piridinodicarboxílico (H_2PDC).

Dos seis compostos descritos neste trabalho, apenas o composto (**1**) é descrito na literatura. Os compostos foram caracterizados por análise elementar, análise térmica (TG e DTA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho, e difração de raios X por monocristal. Nesses compostos, os dados espectroscópicos estão em acordo com os dados de difração de raios X por monocristal. Para o composto (**4**) observou-se a formação de rede polimérica e para os compostos (**5**) e (**6**) observou-se a formação de cadeias poliméricas. Em todos os casos, os arranjos supramoleculares são formados por ligações de hidrogênio além de interação $\pi\text{-}\pi$ *stacking* para o composto (**4**). Todos os compostos apresentam o metal central em geometria octaédrica, com exceção do composto (**3**) que apresenta dois íons de Co^{2+} cristalograficamente independentes com geometria pirâmide de base quadrada. Foi feita também a descrição topológica da rede polimérica formada, com auxílio do programa TOPOS.

Realizou-se estudo do comportamento magnético para os compostos (**2**), (**4**) e (**5**), através da susceptibilidade magnética além de EPR para composto (**5**). O Composto (**1**) teve sua propriedade luminescente estudada através de espectrofotometria UV-Vis.

Abstract

This work describes the synthesis and characterization of six coordination compounds, $[\text{Zn}(\text{bbpi})_2]$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{bbpi})_2]$ (**2**), $[\text{Co}_2(1,2,3\text{-tz})_2]$ (**3**), $\{[\text{Cu}(3,4\text{-PDC})(2\text{-imdpi})]\}_n$ (**4**), $\{[\text{Co}(2\text{-oxo})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (**6**) containing ligands of the pyridinedicarboxylic acid family andazole ligands, which may provide interesting coordination modes against selected transition metal ions of the 1st transition series (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}). The ligands used were 1,2,3-triazole-4,5-dicarboxylic acid (1,2,3-tz), 1,3-bisbenzyl-2-oxoimidazolidine-4,5-dicarboxylic acid (2-oxo), 2,6-bis (2-benzimidazolyl) pyridine (bbpi), 2- (1H-imidazol-2-yl) pyridine (2-imdpi) and 3,4-pyridinedicarboxylic acid (H₂PDC).

Of the six compounds described in this work, only compound (**1**) is described in the literature. The compounds were characterized by elemental analysis, thermal analysis (TG and DTA), infrared vibrational spectroscopy, and X-ray diffraction by single crystal. In these compounds, the spectroscopic data are in agreement with the X-ray diffraction data by single crystal. For the compound (**4**) the formation of the polymer network was observed and for the compounds (**5**) and (**6**) the formation of polymer chains was observed. In all cases, supramolecular arrangements are formed by hydrogen bonds in addition to π - π stacking interaction for compound (**4**). All the compounds present the central metal in octahedral geometry, except for the compound (**3**) that presents two crystallographically independent Co^{2+} ions with square base pyramid geometry. The topological description of the polymer network was also made, with the help of the TOPOS program.

The magnetic behavior for compounds (**2**), (**4**) and (**5**) was studied through magnetic susceptibility in addition to EPR for compound (**5**). Compound (**1**) had its luminescent property studied by UV-Vis spectrophotometry.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação dos tipos de agregados, hóspede-hospedeiro (a) e clatrato(b).	24
Figura 2. Representação esquemática da formação de polímeros de coordenação, citada por Robin em 2006. (a) rede unidimensional (1D), (b) rede bidimensional (2D) e (c) rede tridimensional (3D).....	25
Figura 3: Estrutura de um polímero supramolecular (SP).....	26
Figura 4. Exemplo de ligantes espirais que formam uma rede de coordenação, as moléculas de água de rede não são mostradas. Cinza claro: Cr; amarelo: Ba; azul: N; cinza: C; vermelho: O; verde: H.....	27
Figura 5. Um exemplo de um polímero de coordenação 1D. Os átomos de hidrogênio ligados a carbono foram deixados de fora para maior clareza. Rosa: Co; azul: N; vermelho: O; cinza: C; branco: H.....	28
Figura 6. Exemplo de uma MOF que pode ser vista tanto como polímero coordenação 2D e como MOF. Rosa: Cu; azul: N; cinza: C.....	28
Figura 7. Representação esquemática de uma rede polimérica simplificada mostrando os nós e espaçadores.....	29
Figura 8. Representação das topologias (a) (6,3) através da notação de Wells e (b) (4 ¹ .8 ²) através do símbolo de Schlafli.....	30
Figura 9. Modos de coordenação do ânion carboxilato.....	31
Figura 10. Modos de coordenação para o ácido 3,4-piridinodicarboxílico reportados na literatura.....	33
Figura 11. Fórmula estrutural para os ácidos (a) trans-3-(piridil)-acrílico(HPYA), (b) 2,5-piridinodicarboxílico(2,5H ₂ PDC), (c) 3,4-piridinodicarboxílico(3,4H ₂ PDC), (d) 2,3-piridinodicarboxílico(2,3H ₂ PDC) ou quinolínico e (e) 3-(2-tienil)acrílico (HTA).....	34
Figura 12. Representação das estruturas dos azóis de diferentes números de nitrogênios e seus respectivos azolato: imidazol (Him), pirazol (Hpz), 1,2,4-triazol (Htz), 1,2,3-triazol (Hvtz) e tetrazol (Httz).....	35

Figura 13. Extensão 1D formada e a estrutura da MOF obtida com destaque para os poros...	35
Figura 14. Pesquisas em relação às aplicações dos polímeros de coordenação.....	37
Figura 15. Representação dos processos de fisissorção(a) e quimissorção (b).....	38
Figura 16. Tipos de isotermas conhecidas.....	40
Figura 17. 1) Estrutura cristalina do composto $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (TMA = benzeno-1,3,5-tricarboxilato; 2) Exemplos de estruturas de MOFs estudadas como adsorvedoras de hidrogênio: a) MOF-177, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CEL})_2$ (CEL = benzeno-1,3,5-tribenzoato), b) IRMOF-8, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{NDC})_3$ (NDC = naftaleno-2,6-dicarboxilato), c) MIL-53, $\text{M}(\text{OH})(\text{bdc})$ (M = Al^{3+} ou Cr^{3+} bdc = ácido 1,4-benzenodicarboxílico) e d) $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dabco})$ (dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano).....	41
Figura 18. a) MOF-200, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6(\text{BBC})$, BBC = 4,4',4''-(benzeno-1,3,5-triil-tris(benzeno-4,1-dill)) tribenzoato15; b) arranjo 3D do composto $[\text{Zn}_2\text{K}_3(\text{BTB})_2(\text{HCOO})(\text{DMF})_3](\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, folhas 2D interpenetradas (BTB = 1,3,5-tribenzoato DMF = N,N'-dimetilformamida).....	42
Figura 19. Ilustração do ambiente de coordenação de alguns metais de transição e os metais mais comuns de cada um deles.....	43
Figura 20. Gráfico de M x H.....	47
Figura 21. Comportamentos magnéticos em função da temperatura.....	48
Figura 22. Exemplos de alguns tipos de comportamentos magnéticos.....	49
Figura 23. χ^{-1} versus T para um composto que obedece a lei de Curie-Weiss.....	50
Figura 24. χT versus T para um composto que obedece a lei de Curie-Weiss com $C = 0,375\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$	50
Figura 25. Representação esquemática de um multidomínio ferromagnético em um estado desmagnetizado. Cada um dos três domínios com rede de momentos μ_1 , μ_2 e μ_3 permanecem organizados aleatoriamente neste estado.....	52
Figura 26. Ciclos de histerese de magnetização de diferentes materiais magnéticos.....	53

Figura 27. Interações dipolares.....	54
Figura 28. Sobreposição de orbitais.....	54
Figura 29. Polarização de spin.....	55
Figura 30. Supertroca.....	56
Figura 31. Faixa de micro-ondas comumente utilizada nos experimentos de EPR.....	57
Figura 32. a) Níveis de energia para um elétron livre em função da variação do campo magnético aplicado. b) Sinal de absorção, ΔH_{pp} : largura de linha. c) Primeira derivada do sinal de EPR, H_{res} : campo de ressonância. Eixos verticais com unidades arbitrárias.....	58
Figura 33. Exemplos de espectros de absorção simulado (topo) e primeira derivada (base) com tensor \mathbf{g} anisotrópico a 9,3 GHz. Uma simetria axial com $g_{\perp} = 2,05$ e $g_{\parallel} = 2,4$ (esquerda). Simetria rômbrica com $g_{xx} = 2,05$; $g_{yy} = 2,15$ e $g_{zz} = 2,4$ (direita). Os pontos vermelhos nas esferas marcam as orientações que contribuem para os espectros nas posições de campo magnético correspondentes.....	61
Figura 34. Exemplo de um diagrama de níveis de energia para diferentes estados de spin.....	63
Figura 35. Acima: Campos locais permanentes surgindo do momento magnético do núcleo. Abaixo: transições referentes a interação hiperfina.....	64
Figura 36. Experimento de EPR para um elétron interagindo com um núcleo magnético com spin nuclear $I=1/2$	65
Figura 37. Diagrama de Jablonski evidenciando os diversos mecanismos de emissão de radiação.....	66
Figura 38. Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$	68
Figura 39. Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas e cores da luz visível. (Adaptado do Programa Spectra-Lux).....	69

Figura 40. Ligantes da família dos azóis utilizados neste trabalho, (1) ácido 1,2,3-triazol-4,5-dicarboxílico (1,2,3-tz), (2) ácido 1,3-bisbenzil-2-oxoimidazolidino-4,5-dicarboxílico (2-oxo), (3) 2,6-bis(2-benzimidazolil)piridino (bbpi), (4) 2-(1H-imidazol-2-il)piridina (2-imdpi) e (5) ácido 3,4-piridinodicarboxílico (H ₂ PDC).....	72
Figura 41. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo (1)	74
Figura 42. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo (2)	75
Figura 43. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo (4)	76
Figura 44. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo (5)	77
Figura 45. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo (6)	78
Figura 46. Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo (5)	81
Figura 47. Espectros Raman para o ligante livre bbpi e o complexo (1)	83
Figura 48. Espectros Raman para o ligante livre bbpi e o complexo (2)	84
Figura 49. Espectros Raman para os ligantes livres 2-imdpi e 3,4H ₂ PDC e o complexo (4)	85
Figura 50. Espectros IV para o ligante 3,4H ₂ PDC e complexo (5)	86
Figura 51. Espectros IV para o ligante 3,4H ₂ PDC e complexo (6)	87
Figura 52. Representação da estrutura cristalino do complexo (1)	88
Figura 53. Representação da estrutura cristalino do complexo (1) diferenciando os dois ligantes bbpi (um vermelho e o outro verde).....	90
Figura 54. Posição especial do átomo de H no complexo (1)	91
Figura 55. Visualização da estrutura supramolecular e das ligações de hidrogênios no plano cristalográfico ab para o complexo (1)	92
Figura 56. Representação da estrutura cristalino do complexo (2)	93
Figura 57. Visualização da estrutura supramolecular e das ligações de hidrogênios no plano cristalográfico ab para o complexo (2)	94

Figura 58. Representação da estrutura cristalino do complexo (3).....	95
Figura 59. Parâmetro de trigonalidade (τ) usado para prever se a geometria de coordenação é piramidal quadrática ou bipiramidal trigonal, em espécies pentacoordenadas distorcidas.....	96
Figura 60. Geometria de coordenação em torno do Cu é piramidal quadrática para o complexo (3).....	96
Figura 61. Representação da estrutura cristalino do complexo (4).....	97
Figura 62. Visualização da estrutura do complexo (4) exibindo o polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico ab. Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.....	98
Figura 63. (a) Visualização esquemática mostrando a rede 6-conectada simplificada para o complexo (4) e (b) Distorção na forma de “degrau” para o complexo (4).....	100
Figura 64. Representação das interações de hidrogênio formadas no complexo (4).....	101
Figura 65. Representação das interações π - π formadas no complexo (4).....	102
Figura 66. Representação da estrutura cristalino do complexo (5). Os anéis benzênicos foram representados em estilo diferente e os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização da esfera de coordenação.....	103
Figura 67. Visualização da estrutura do complexo (5) exibindo o polímero de coordenação unidimensional no plano cristalográfico bc. Os hidrogênios e os anéis benzênicos foram omitidos para melhor visualização.....	104
Figura 68. Representação das interações de hidrogênio formadas no complexo (5).....	105
Figura 69. Representação da estrutura cristalino do complexo (6). Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização da esfera de coordenação.....	106
Figura 70. Visualização da estrutura do complexo (6) exibindo o polímero de coordenação unidimensional no plano cristalográfico bc. Os hidrogênios e os anéis benzênicos foram omitidos para melhor visualização.....	107
Figura 71. Representação das interações de hidrogênio formadas no complexo (6).....	108

Figura 72. Susceptibilidade magnética DC ($= M / H$) e seu valor recíproco (inserção), em função da temperatura. A linha vermelha sólida é o ajuste da equação (1) aos dados experimentais.....	111
Figura 73. Susceptibilidade magnética corrigida $\chi_c = \chi - \chi_0$ vezes a temperatura como função da temperatura.....	111
Figura 74. Susceptibilidade recíproca (dados brutos e corrigidos pela contribuição independente da temperatura), em função da temperatura.....	113
Figura 75. Espectros de EPR de baixa temperatura (10, 20 e 70 K) de policristais do composto (5) . Espectros de EPR ajustado, incluindo o tensor g anisotrópico para Co (II) (curvas vermelhas).....	114
Figura 76. Susceptibilidade magnética DC ($= M / H$) e seu valor recíproco (inserção), em função da temperatura. A linha vermelha sólida é o ajuste da equação (1) aos dados experimentais.....	116
Figura 77. Susceptibilidade magnética corrigida $\chi_c = \chi - \chi_0$ vezes a temperatura como função da temperatura. A seta indica a temperatura de início (10 K) abaixo da qual os íons Co(II) ou as cadeias Co(II) interagem de maneira antiferromagnética. Inserção: magnetização como função do campo magnético.....	117
Figura 78. Espectros de emissão para o ligante bbpi e complexo (1) . Excitação para o ligante: 334 nm; excitação para complexo (1) : 343 nm.....	119
Figura 79. Diagrama de cromaticidade do complexo (1)	120

Lista de Tabelas

Tabela 1. Classificação dos poros.....	37
Tabela 2. Estiramentos simétricos e assimétricos para o 2-oxo, Na ₂ oxo e para cada grupo carboxilato do complexo (5) (em cm ⁻¹).....	86
Tabela 3. Estiramentos simétricos e assimétricos para o 2-oxo, Na ₂ oxo e para cada grupo carboxilato do complexo (6) (em cm ⁻¹).....	87
Tabela 4. Dados cristalográficos dos complexos.....	89

Lista de Siglas e Abreviações

BET = Brunauer, Emmett e Teller

BDDT = Brunauer, Deming, Deming e Teller,

M = metal do bloco *d*

DMSO = dimetilsulfóxido, (CH₃)₂SO

DMF = dimetilformamida, (CH₃)₂NCOH

2,3H₂PDC = ácido 2,3-piridinodicarboxílico

2,5H₂PDC = ácido 2,3-piridinodicarboxílico

3,4H₂PDC = ácido 2,3-piridinodicarboxílico

HPYA = ácido trans-3-(piridil)-acrílico

HTA = ácido 3-(2-tienil)acrílico

EtOH = etanol

NaOH = hidróxido de sódio

Him = imidazol

Hpz = pirazol

Htz = 1,2,4-triazol

Hvtz = 1,2,3-triazol

Httz = tetrazol

MAF = rede metalo-azolato

TMA = benzeno-1,3,5-tricarboxilato

CEL = benzeno-1,3,5-tribenzoato

NDC = naftaleno-2,6-dicarboxilato

bdc = ácido 1,4-benzenodicarboxílico

dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano)

BBC = 4,4',4''-(benzeno-1,3,5-triil-tris(benzeno-4,1-dill)) tribenzoato

BTB = 1,3,5-tribenzoato

pba = 1,3-propilenobis(oxamato)

pbaOH = 2-hidroxi-1,3-propilenobis(oxamato)

N3tempo = 4-azido-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil

NIT = Nitronil-nitróxido

J = Momento angular total

λ = Constante de acoplamento spin-órbita

g = Fator de Landé

H = Campo magnético

μ_B = Magneton de Bohr

χ = susceptibilidade magnética

SMM = *Single Molecule Magnet*

SCM = *Single chain Magnet*

ZFS = *Zero-Field Splitting*

CHN = análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

SP = polímeros supramoleculares

MOF = metal organic framework

TG = análise termogravimétrica

DTA = análise térmica diferencial

IV = infravermelho

v = modo de estiramento

v_{as} = estiramento assimétrico

v_s = estiramento simétrico

P/P_0 = pressão relativa

δ = deformação

f = fraca

m = média

F = forte

R = coeficiente de correlação

wR = coeficiente de correlação ponderado

S = qualidade do ajuste

1D = unidimensional

2D = bidimensional

3D = tridimensional

Sumário

1 – Introdução.....	23
1.1 – Química supramolecular.....	23
1.2 - Ligantes N-, O- doadores.....	31
1.3 – Ligantes azóis e azolatos.....	34
1.4 - Propriedades porosas de polímeros.....	36
1.5 – Metais.....	42
1.6 – Aspectos básicos do magnetismo.....	44
1.6.1 - Tipos de comportamentos magnéticos.....	44
1.6.2 – Superparamagnetismo.....	51
1.6.3 - Alguns tipos de interações magnéticas.....	53
1.7 - Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	56
1.7.1 - Interação Zeeman eletrônica.....	58
1.7.2 - Efeito Zero field Splitting.....	61
1.7.3 - Interação hiperfina.....	64
1.8 – Luminescência.....	65
1.8.1 – Diagrama de cromaticidade.....	68
2 – Objetivos.....	70
2.1 – Objetivo geral.....	71
2.2 – Objetivos específicos.....	71
3 – Parte experimental – Síntese	73
3.1 – Síntese do complexo [Zn(bbpi) ₂] (1).....	74
3.2 – Síntese do complexo [Ni(bbpi) ₂] (2).....	75
3.3 – Síntese do complexo [Co ₂ (1,2,3-tz) ₂] (3).....	75
3.4 – Síntese do complexo {[Cu(3,4-PDC)(2-imdpi)] _n } (4).....	76

3.5 – Síntese do complexo $\{[\text{Co}(2\text{-oxo})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (5)	77
3.6 - Síntese do complexo $\{[\text{Cu}(2\text{-oxo})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (6)	77
3.7 – Materiais e equipamentos.....	78
4 – Resultados e discussões.....	80
4.1 – Análise termogravimétrica.....	81
4.2 – Espectros vibracionais na região do infravermelho e Raman.....	82
4.3 – Difração de raios X por monocristal.....	88
5 – Propriedades magnéticas.....	109
5.1 – Propriedades magnéticas do complexo $[\text{Ni}(\text{bbpi})_2]$ (2)	110
5.2 – Propriedades magnéticas do polímero $\{[\text{Cu}(3,4\text{-PDC})(2\text{-imdpi})]\}_n$ (4)	112
5.3 – Propriedades magnéticas do polímero $\{[\text{Co}(2\text{-oxo})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (5)	113
6 – Propriedade luminescente.....	118
7 – Conclusões e perspectivas futuras.....	121
8 – Referências bibliográficas.....	124
9 – Anexos.....	130

Capítulo 1

Introdução

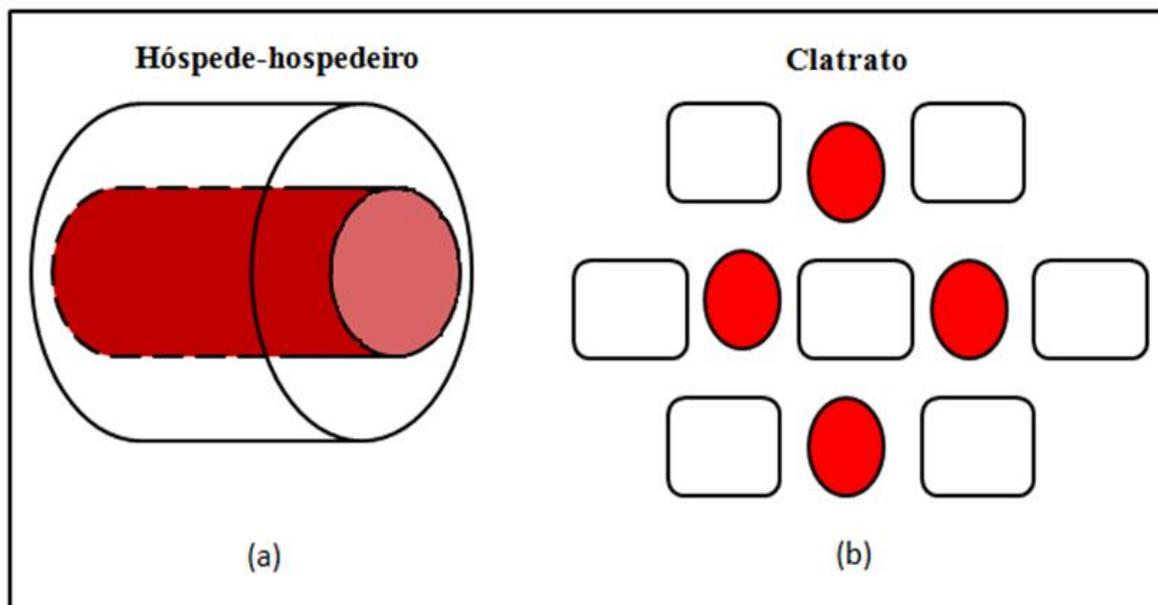
1-Introdução

Química Supramolecular é a área que nos convida a olhar para a Química não somente como uma ciência de moléculas individuais, mas também da investigação de como as moléculas se agrupam e interagem em grupos, em pares, em pequenos agregados ou vastas populações. A essência da Química Supramolecular surge da maneira especial com que diferentes moléculas interagem, trocando informação e criando estruturas organizadas.

1.1-Química Supramolecular

A química supramolecular ainda é uma área em pleno desenvolvimento, o que significa que é bastante difícil definir o que exatamente ela abrange. A química supramolecular foi definida em 1987 por Jean-Marie Lehn como “a química além da molécula”. É mais conhecida também como a química das ligações não covalentes. Supramoléculas, tem significado amplo: são agregados em que um número de componentes (de um ou mais tipo) se reúnem espontaneamente para formar uma entidade mais ampla, com propriedades derivadas de seus componentes. Estes agregados podem ser do tipo hóspede-hospedeiro, em que uma molécula se encapsula na cavidade de uma outra, ou do tipo clatrato, na qual a molécula convidada é aprisionada na rede cristalina do hospedeiro.¹

Figura 1. Representação dos tipos de agregados, hóspede-hospedeiro (a) e clatrato (b).

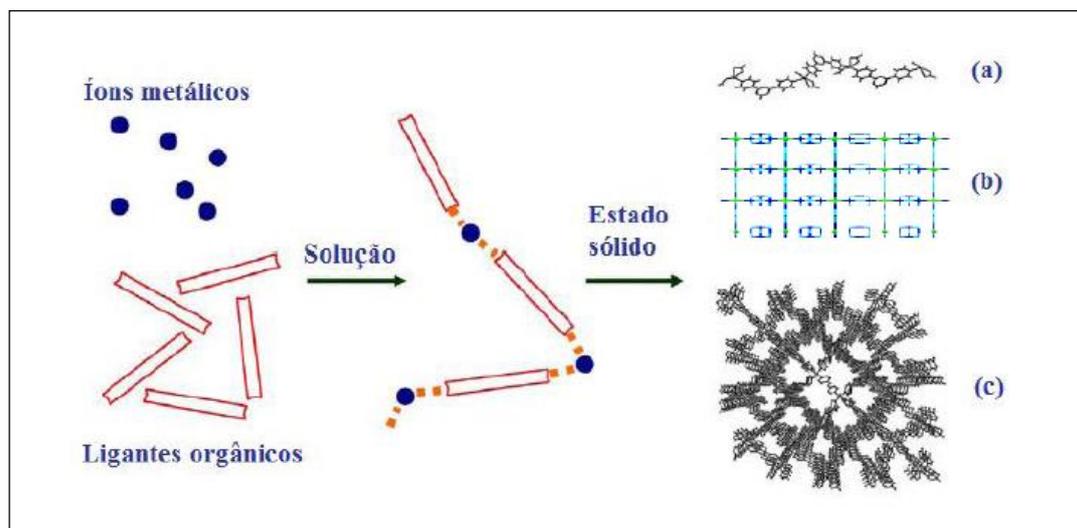


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

A química supramolecular tem se destacado pelo grande crescimento e pelo rápido avanço em se obter novas estruturas auto-organizadas. A auto-organização é resultado de uma grande especificidade das interações intermoleculares nos compostos supramoleculares. Dentre as interações não covalentes "fracas", que podem estar presentes em um determinado sistema, destacam-se as interações π - π , van der Waals e as ligações de hidrogênio ($D-H \cdots A$)², onde D é o átomo doador e A é o átomo receptor. No entanto, a formação de estruturas supramoleculares de compostos originados pelas interações covalentes (metal-ligante), denominados de polímeros de coordenação tem-se destacado na literatura³.

Polímeros de coordenação são definidos como moléculas de alta massa molecular formados pela repetição de unidades monoméricas unidas por ligações covalentes. Podem ser compreendidos como produtos originados das reações de auto-organização entre unidades metálicas e ligantes polidentados atuando em ponte por meio de interação metal-ligante⁴, formando cadeias unidimensionais (1D) e redes bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D).

Figura 2. Representação esquemática da formação de polímeros de coordenação, (a) rede unidimensional (1D), (b) rede bidimensional (2D) e (c) rede tridimensional (3D).

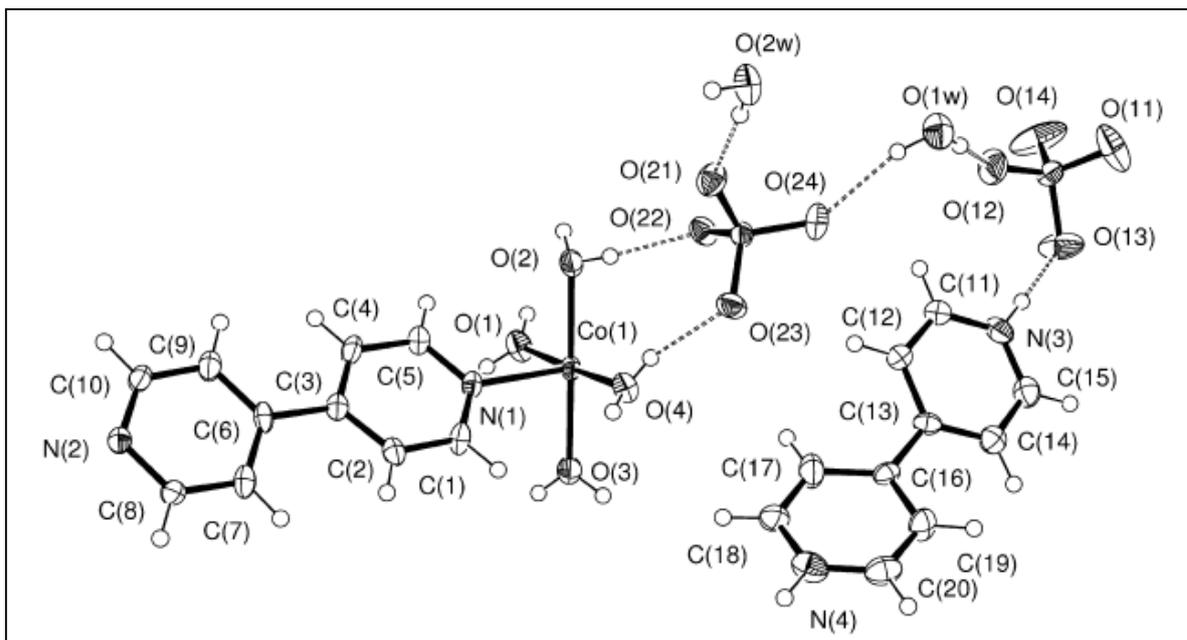


Fonte: Robin, 2006⁵ (adaptada).

A Figura 2 mostra, de forma ilustrativa, como ocorre a formação dos polímeros de coordenação no estado sólido, onde os blocos construtores interagem através de interações covalentes originando pequenas unidades moleculares e que por sua vez, devido ao processo de auto-organização, formam redes poliméricas de coordenação que crescem infinitamente⁵.

Polímeros de coordenação ou redes poliméricas contêm dois componentes principais, os nós e os espaçadores. Em geral, os metais são considerados os nós e os ligantes fazem o papel de espaçadores. Uma característica importante dos nós são os números de coordenação e as geometrias adotadas⁶. Os números de coordenação (NC) mais comuns podem variar de 2 até 6, dando origem a diversas geometrias que vão desde a linear até a octaédrica, incluindo suas respectivas distorções. Por sua vez, os ligantes podem ser rígidos ou flexíveis, originando diferentes topologias das redes poliméricas. Uma nova classe de polímeros começou a ser explorada recentemente. São os chamados polímeros supramoleculares (SP). Esses polímeros são formados através das interações não covalentes entre cadeias ou polímeros formados por interações covalentes⁷ (Figura 3). Uma classe especial de polímeros de coordenação é denominada rede metalo-orgânica (MOF – *metal-organic framework*), que é formada por clusters poliatômicos unidos por fortes ligações covalentes⁶.

Figura 3. Estrutura de um polímero supramolecular (SP).

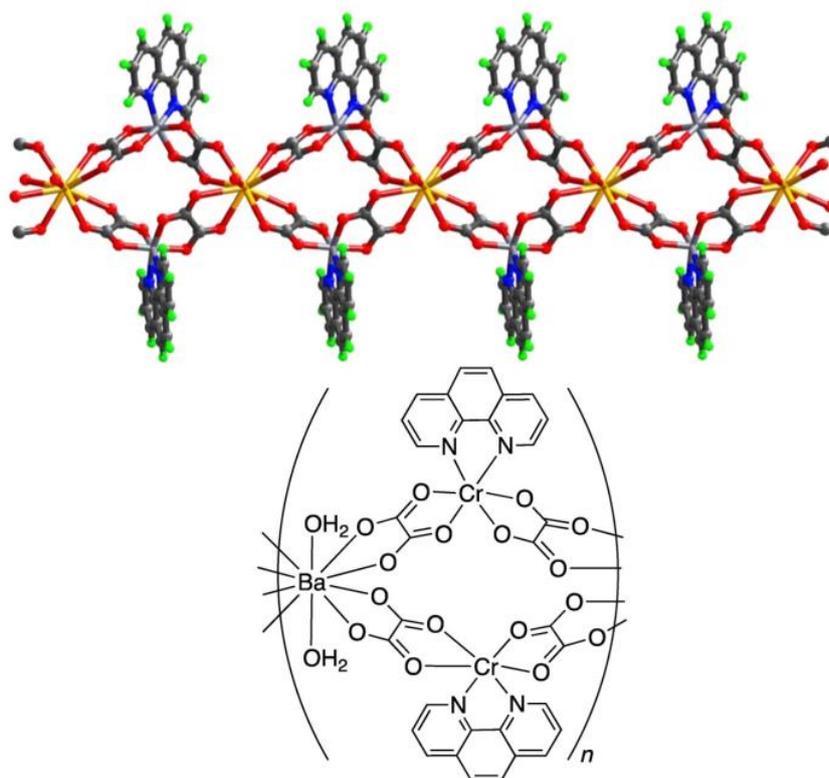


Fonte: Prior, 2001⁸.

Devido ao enorme e acelerado avanço nessa área da Química de Coordenação, vários desencontros quanto a nomenclatura e conceitos surgiram, levando os termos redes de coordenação, polímeros de coordenação e redes metalo-orgânicas a uma banalização e uso incorreto. A IUPAC então, em 2013, criou recomendações e evidenciou a diferença entre os termos utilizados, como visto a seguir⁹:

- Redes de Coordenação: compostos de coordenação que se estendem, através de entidades de coordenação repetidas, em 1 dimensão, mas com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, laços ou ligantes espirais, ou um composto de coordenação estendendo-se através de entidades de coordenação repetidas em 2 ou 3 dimensões, como pode ser visto na Figura 4.

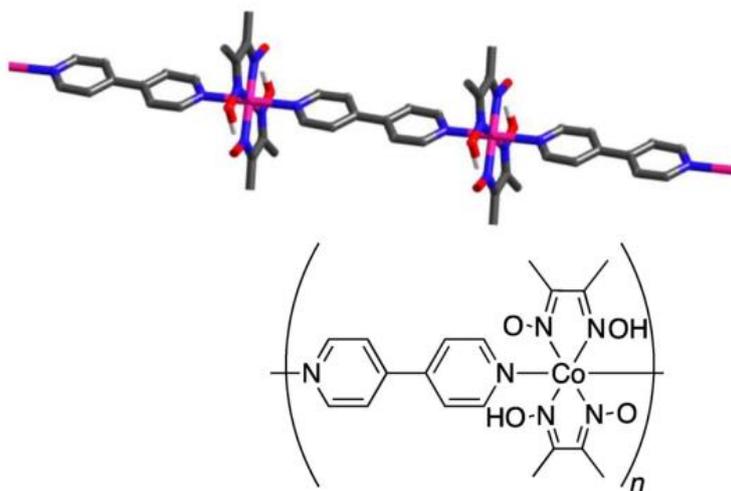
Figura 4. Exemplo de ligantes espirais que formam uma rede de coordenação, as moléculas de água de rede não são mostradas. Cinza claro: Cr; amarelo: Ba; azul: N; cinza: C; vermelho: O; verde: H.



Fonte: Larsson, 2001¹⁰.

- Polímeros de Coordenação: compostos de coordenação com unidades de coordenação repetidas que se estendem em 1, 2, ou 3 dimensões, como o exemplo apresentado na Figura 5.

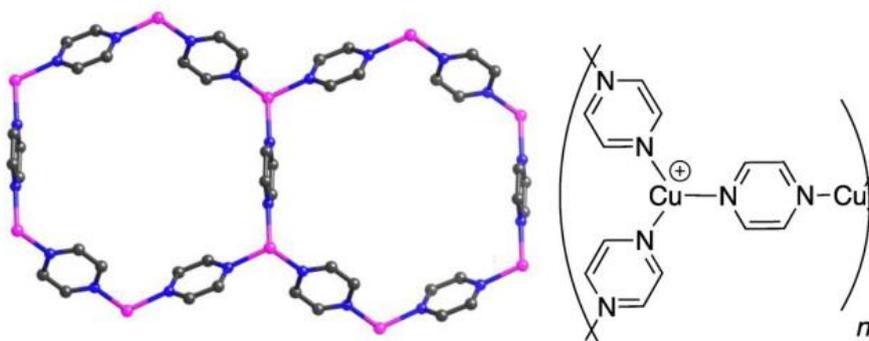
Figura 5. Um exemplo de um polímero de coordenação 1D. Os átomos de hidrogênio ligados a carbono foram deixados de fora para maior clareza. Rosa: Co; azul: N; vermelho: O; cinza: C; branco: H.



Fonte: Chen, 2009¹¹.

- Redes metalo-orgânicas: estruturas metalo-orgânicas, abreviada conhecida por MOFs, são redes de coordenação com ligantes orgânicos contendo potenciais espaços vazios, como visto na Figura 6.

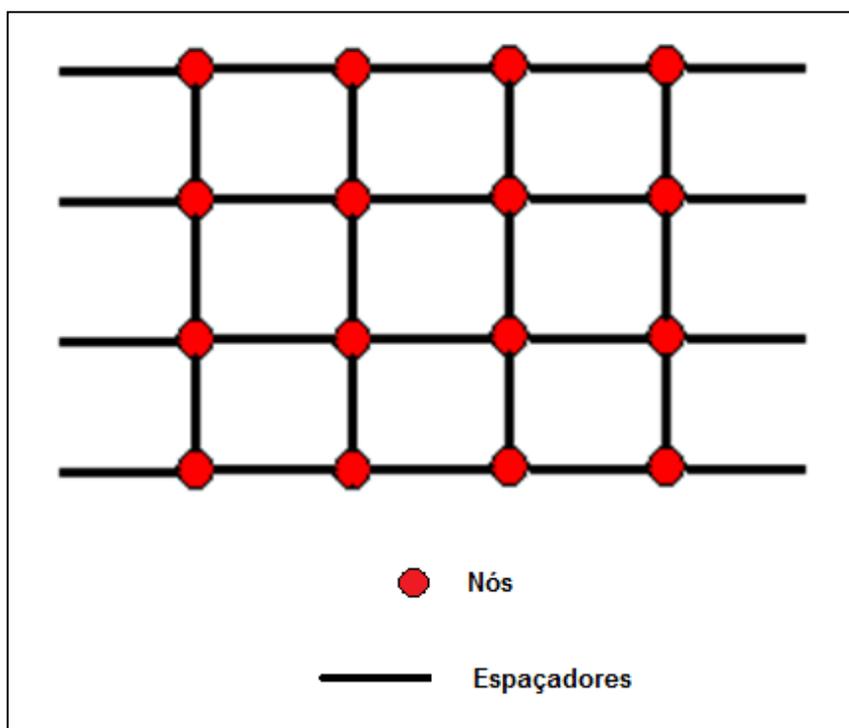
Figura 6. Exemplo de uma MOF que pode ser vista tanto como polímero coordenação 2D e como MOF¹². Rosa: Cu; azul: N; cinza: C.



Fonte: Kitagawa, 1992¹².

Redes poliméricas apresentam uma descrição topológica e não uma descrição geométrica. As redes são definidas como um conjunto de espaçadores interligados por nós (Figura 7). Cada espaçador liga dois nós e cada nó está ligado a três ou mais nós através dos espaçadores. A rede também apresenta um padrão de repetição com um número finito de nós e conectores. No caso de o nó ser um metal, a conectividade do nó pode ser diferente da sua geometria local, ou seja, a conectividade não é igual ao número de coordenação.

Figura 7. Representação esquemática de uma rede polimérica simplificada mostrando os nós e espaçadores.

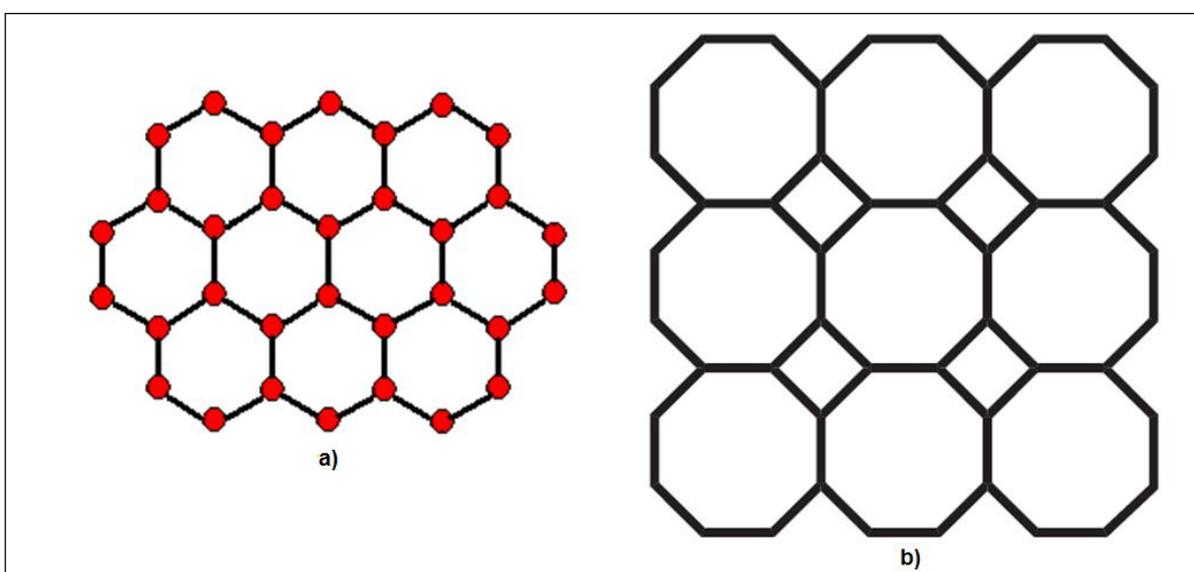


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

A topologia de uma rede pode ser definida através dos caminhos fechados ou circuitos gerados a partir de um nó e pares de conectores. De acordo com Wells, se todos os possíveis pares de conectores gerarem circuitos do mesmo tamanho a rede é chamada de rede uniforme. Se todos os nós têm a mesma conectividade a rede é chamada de rede uniforme platônica e pode ser descrita pela notação de Wells (n,p) , onde n é o número de

nós do caminho fechado e p é o número de conexões que cada nó faz com a vizinhança. Redes com caminhos fechados de diferentes dimensões usam o símbolo de Schläfli, que listam os circuitos de diferentes tamanhos formados a partir de um nó. Nesse caso, a conectividade dos nós não é mostrada explicitamente. Quando vários circuitos de mesmo tamanho são formados, um superescrito é usado para indicar o número¹³. Exemplos das representações são apresentados na Figura 8.

Figura 8. Representação das topologias (a) (6,3) através da notação de Wells e (b) $(4^1 \cdot 8^2)$ através do símbolo de Schläfli.



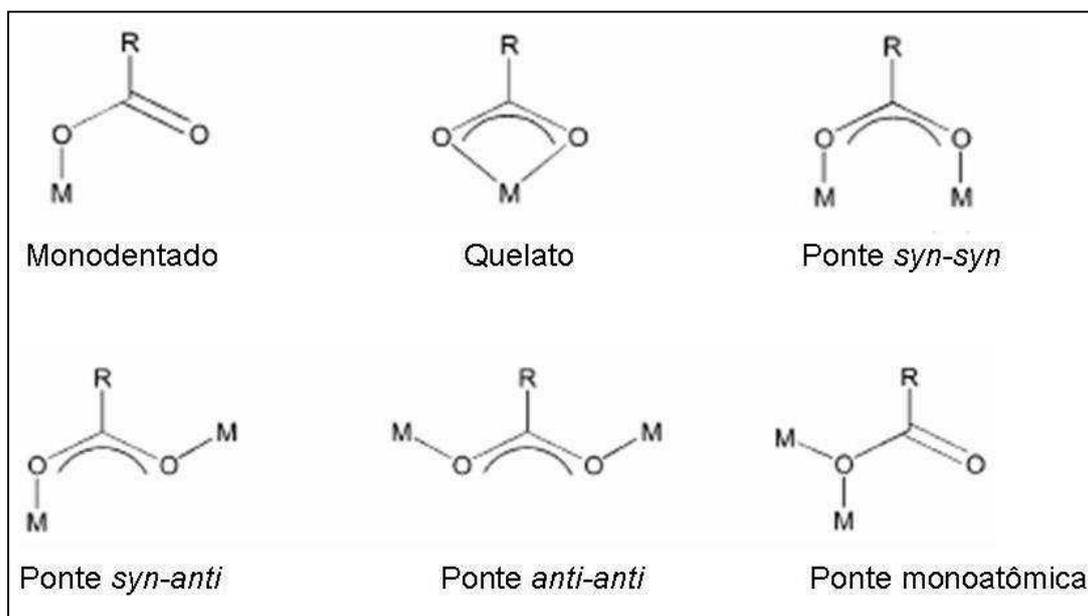
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

O estudo de redes infinitas multidimensionais de complexos metálicos é de grande interesse na química inorgânica bem como na ciência de materiais devido às potenciais aplicações em catálise, medicina, magnetismo, óptica não-linear e adsorção molecular. A seleção de um ligante adequado contendo certos recursos, tais como flexibilidade, modos de coordenação versáteis e habilidade de formação de ligações de hidrogênio são cruciais na formação dos polímeros de coordenação. Desta forma, o uso frequente de ligantes que apresentam flexibilidade conformacional está entre os parâmetros que podem direcionar a forma e a funcionalidade de um polímero de coordenação.

1.2 - Ligantes N-, O- doadores

Com as demonstrações apresentadas nos exemplos anteriores, pode-se notar que o ligante influencia muito no design, tamanho, arranjo e flexibilidade das redes porosas. Os ácidos carboxílicos, quando utilizados como ligantes, são bastante versáteis, pois podem adotar diferentes modos de coordenação frente a cátions metálicos tais como monodentados, bidentado-quelato e bidentado em ponte $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ nas conformações *syn-syn*, *syn-anti* e *anti-anti*, como pode ser visto na Figura 9¹⁴. Outro modo de coordenação é a ponte monoatômica, no qual dois sítios metálicos estão conectados por um único átomo de oxigênio do grupo carboxílico. Além disso, ácidos carboxílicos são doadores de prótons, mas na sua forma desprotonada, o carboxilato é potencialmente um aceitador de prótons. Isso adiciona um nível extra de flexibilidade para as reações realizadas em diferentes solventes e com metais de acidez diferentes.

Figura 9. Modos de coordenação do ânion carboxilato.



Fonte: Marinho, 2004¹⁴.

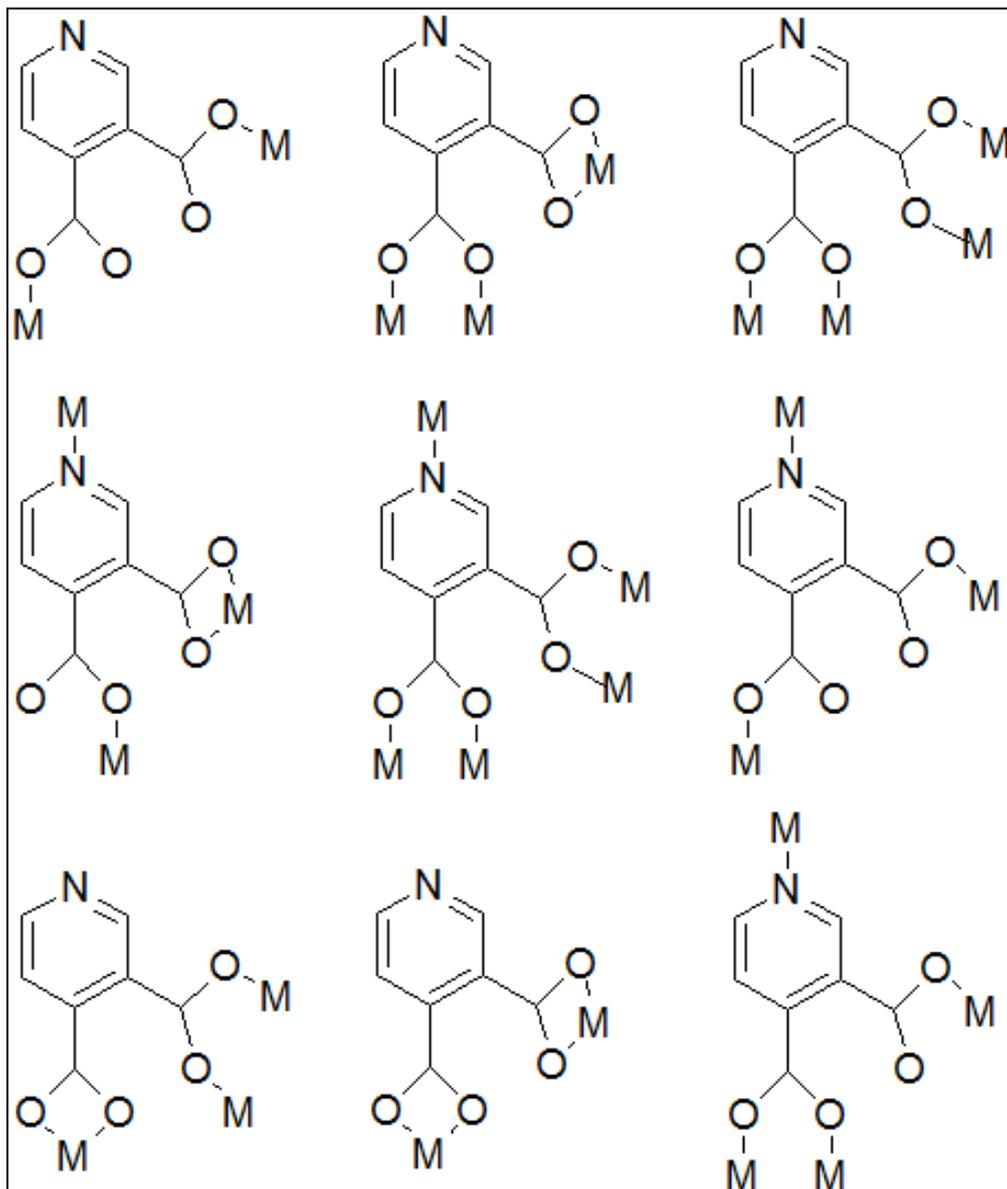
Os espectros vibracionais, na região do infravermelho e Raman, de complexos envolvendo carboxilatos são passíveis de uma informação extra no que diz respeito ao modo de coordenação do grupo carboxilato. Comparando o valor da diferença, Δ , entre

os modos vibracionais de estiramento assimétrico (ν_{as}) e simétrico (ν_s) do grupo COO^- do espectro do complexo com o valor de Δ para o espectro do ligante livre, ou seja, na sua forma iônica (sal de sódio, por exemplo), pode-se inferir de que modo o ligante está coordenado.

De acordo com a literatura¹⁵, valores de Δ muito maiores do que o valor observado para o ligante livre sugere o modo de coordenação monodentado para os grupos carboxilatos, ao passo que, valores de Δ muito menores indicam uma coordenação no modo bidentado quelato e se os valores de Δ do complexo e do composto iônico forem relativamente próximos, pode-se inferir a existência no modo de coordenação em ponte entre dois centros metálicos.

Ligantes piridinodicarboxílicos são uma classe de ligantes que representam espaçadores híbridos na construção de polímeros de coordenação e arranjos supramoleculares. A presença das funções piridino e carboxilato, portanto, dá a essa classe de ligantes, máxima capacidade para lidar com as características dos diferentes metais e de se adaptar a diferentes formas dos modos de coordenação para formação de complexos metálicos, devido ao fato destes ácidos piridinodicarboxílicos apresentarem cinco sítios de coordenação¹⁶. O grupo doador N- do anel piridínico pode ser ajustado pela natureza e a posição do substituinte no anel heterocíclico, fazendo com que isto afete sua presença na esfera de coordenação dos compostos¹⁷, enquanto que o caráter de ligação do grupo carboxilato é também influenciado pelo estado eletrônico do anel piridínico. Em conjunto, as funções piridino e carboxilato têm um mecanismo simples e efetivo para atender várias exigências geométricas dos metais e as exigências topológicas das redes poliméricas. Como exemplo, a Figura 10 mostra a grande versatilidade dos modos de coordenação do ácido 3,4-piridinodicarboxílico.

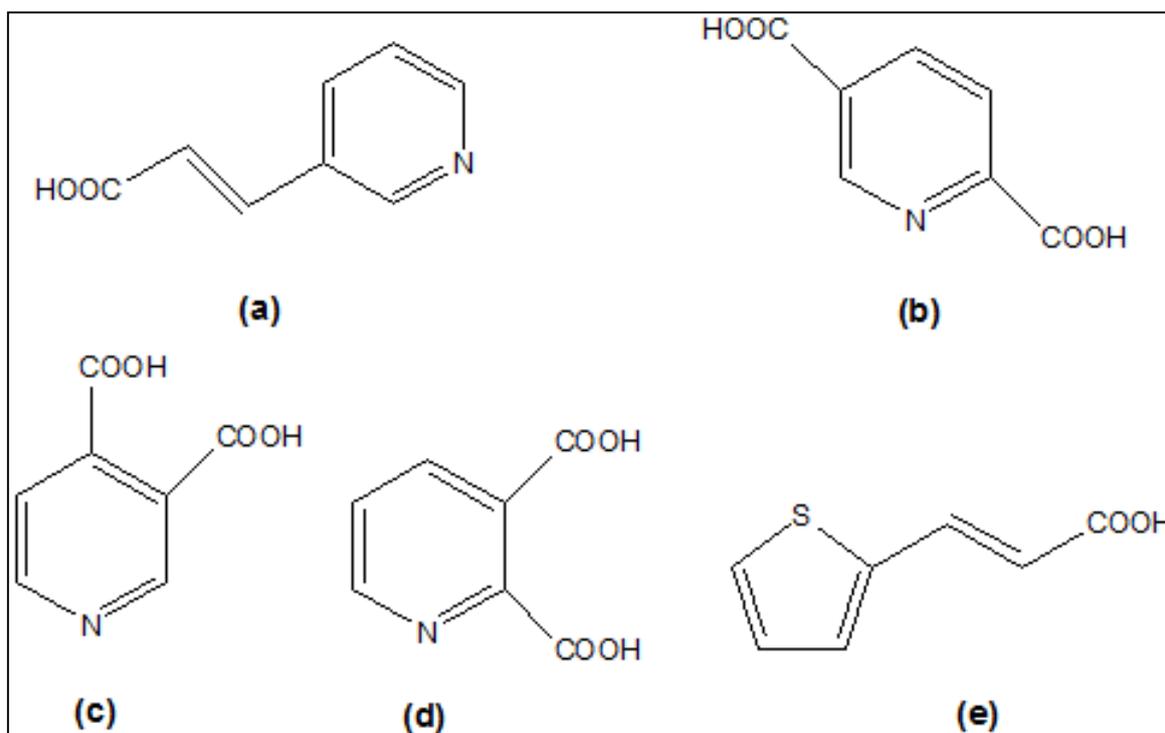
Figura 10: modos de coordenação para o ácido 3,4-piridinodicarboxílico reportados na literatura.



Fonte: Yan, 2011¹⁸ (adaptada).

Os carboxilatos e piridinodicarboxilatos, além dos diferentes modos de coordenação que assumem, apresentam características citadas anteriormente, como design, tamanho, arranjo e flexibilidade, e por apresentarem tais características, foram escolhidos como ligantes para a execução deste trabalho, e são apresentados alguns exemplos na Figura 11.

Figura 11. Fórmula estrutural para os ácidos (a) trans-3-(piridil)-acrílico(HPYA), (b) 2,5-piridinodicarboxílico(2,5H₂PDC), (c) 3,4-piridinodicarboxílico(3,4H₂PDC), (d) 2,3-piridinodicarboxílico(2,3H₂PDC) ou quinolínico e (e) 3-(2-tienil)acrílico (HTA).

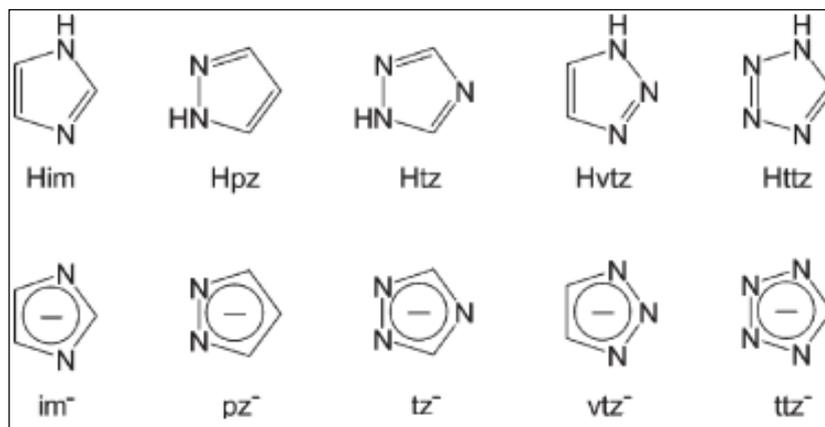


Fonte: ELABARODA PELO PRÓPRIO AUTOR.

1.3 – Ligantes azóis e azolatos:

Recentemente, uma nova classe de ligantes começou a ser utilizada para a formação de redes metalo-orgânicas. São os ligantes azóis ou, na sua forma desprotonada, chamados de azolatos, que são compostos heterocíclicos com estrutura semelhante ao 1,3-ciclopentadieno¹⁹. Eles são classificados de acordo com o número de átomos de nitrogênio presente no anel, de acordo com a Figura 12. Os ligantes azolatos têm a vantagem de serem fortes coordenantes a íons metálicos. A formação de redes metalo-orgânicas utilizando ligantes azolatos recebeu o nome de rede metalo-azolato, conhecida como MAF (*Metal Azolate Framework*), se caracterizando como um novo tipo de polímero de coordenação¹⁹.

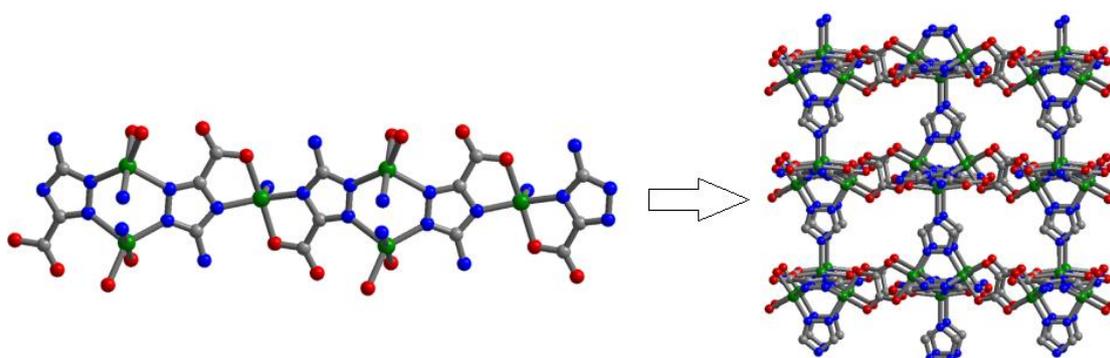
Figura 12. Representação das estruturas dos azóis de diferentes números de nitrogênios e seus respectivos azolato: imidazol (Him), pirazol (Hpz), 1,2,4-triazol (Htz), 1,2,3-triazol (Hvtz) e tetrazol (Httz).



Fonte: Zhang, 2012¹⁹.

A seguir, na Figura13, é apresentado uma MAF sintetizada a partir do ácido 3-amino-1,2,4-triazol-5-carboxílico envolvendo o íon Cu^{2+} , que foi obtida por síntese hidrotérmica, apresentando características antiferromagnéticas e adsorção seletiva de CO_2 à baixa pressão²⁰:

Figura 13. Extensão 1D formada e a estrutura da MOF obtida com destaque para os poros.



Fonte: Hou, 2015²⁰ (adaptada).

Azóis são blocos de construção muito importantes de muitos compostos amplamente utilizados em medicina, agricultura, indústria e química de coordenação. A

forma como a coordenação a centros metálicos dos N-doadores em azóis e piridinas são basicamente idênticos. Embora os azóis sejam mais conhecidos como bases (a forma protonada é o cátion azolato), todos os nitrogênios do imidazol (Him), pirazol (Hpz), 1,2,4-triazol (Htz), 1,2,3 triazol (Hvtz), e tetrazol (Httz) podem ser desprotonados para formar o correspondente azolato como visto na Figura 12. Como o átomo de nitrogênio tem um efeito de remoção de elétrons, um azol/azolato contendo mais átomos de nitrogênio tem maior acidez (mais fácil para ocorrer a desprotonação) ou basicidade menor (mais difícil para ocorrer a protonação). Por exemplo, o imidazol tem uma basicidade superior a piridina, provavelmente porque seis elétrons são deslocalizados sobre cinco átomos, resultando em uma maior densidade de elétrons. Em contraste, um tetrazol tem uma acidez semelhante ao do ácido carboxílico, enquanto outros azóis são geralmente ácidos muito fracos^{19,21}.

A desprotonação não só permite que todos os átomos de nitrogênio se coordenem com os íons metálicos, mas também aumenta ainda mais a basicidade desses átomos de nitrogênio. Consequentemente, as MAFs têm particularmente alta estabilidade térmica e química, que é uma das questões mais importantes para aplicações práticas de polímeros de coordenação. Os azolatos, especialmente o imidazol, têm sido conhecidos por ter a capacidade de proteger a superfície do cobre e outros metais contra a corrosão, o que foi atribuído à formação de azolatos de metais poliméricos nas superfícies metálicas²².

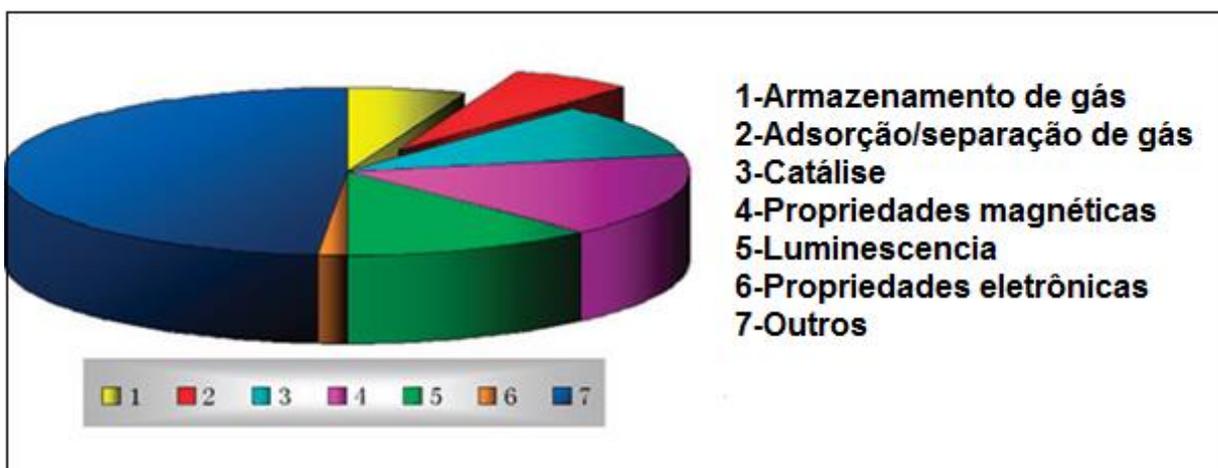
Os azolatos começaram a ser amplamente utilizados como ligantes para síntese de polímeros de coordenação nas últimas décadas²³. As razões possíveis incluem a utilização com um ligante em ponte de curto comprimento e a dificuldade de desprotonação do ligante, bem como a facilidade de formação de produtos altamente estáveis. Pode-se aumentar as possibilidades estruturais e consequentemente, as propriedades físico-químicas, através da utilização de ligantes derivados de azóis, com outros grupos doadores ligados a cadeia, como grupos carboxilatos.

1.4 - Propriedades porosas de polímeros

Os polímeros de coordenação podem ser aplicados nas mais diferentes áreas, desde a óptica, eletrônica, catálise, biomedicina, até os chamados materiais microporosos²⁴ como mostra a Figura 14.

As propriedades porosas têm chamado à atenção dos químicos, físicos e cientistas de materiais não só por causa das aplicações industriais, de separação, catálise heterogênea e armazenamento de gás, mas também por causa do interesse científico na formação de conjuntos moleculares, tais como clusters e arranjos 1D e nas propriedades físicas das moléculas confinadas nos poros²⁵.

Figura 14. Pesquisas em relação às aplicações dos polímeros de coordenação.



Fonte: Kitagawa, 2004²⁵ (adaptada).

A adsorção de hóspedes pela molécula para a superfície sólida tem um papel fundamental na determinação das características porosas dos compostos hospedeiros. Esta adsorção não é governada apenas pela interação entre a molécula hóspede e a superfície, mas também pelo tamanho e forma dos poros. Os poros são classificados de acordo com o tamanho como apresentado na Tabela 1²⁶:

Tabela 1. Classificação dos poros

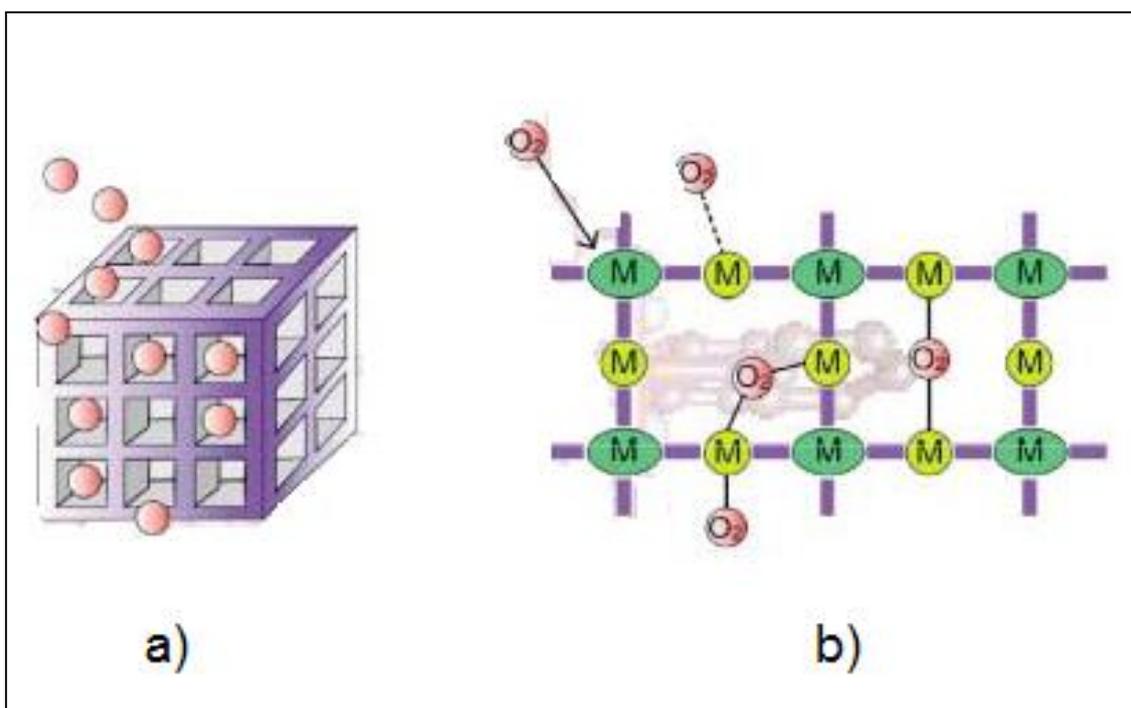
Tipo de poro	Tamanho do poro (Å)
Ultramicroporo	<5
Microporo	5-20
Mesoporo	20-500
Macroporo	>500

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Os gases se hospedam, principalmente, por quimissorção ou fisissorção (Figura 15). A fisissorção é a adsorção física, em que as forças de van der Waals e eletrostáticas, é que atuam, não havendo transferência nem compartilhamento de elétrons. Na quimissorção as forças de atração química de adsorção (ligações covalentes) agem entre a superfície e o material adsorvido. Assim, há uma combinação entre o substrato e o adsorvato onde elétrons são compartilhados e/ou transferidos e novas configurações eletrônicas podem se formar através deste processo.

O mecanismo de fisissorção possui várias vantagens em relação ao de quimissorção como, ser completamente reversível e possuir uma rápida resposta cinética de adsorção e dessorção.

Figura 15. Representação dos processos de fisissorção(a) e quimissorção (b).



Fonte: Kitagawa, 2004²⁵ (adaptada).

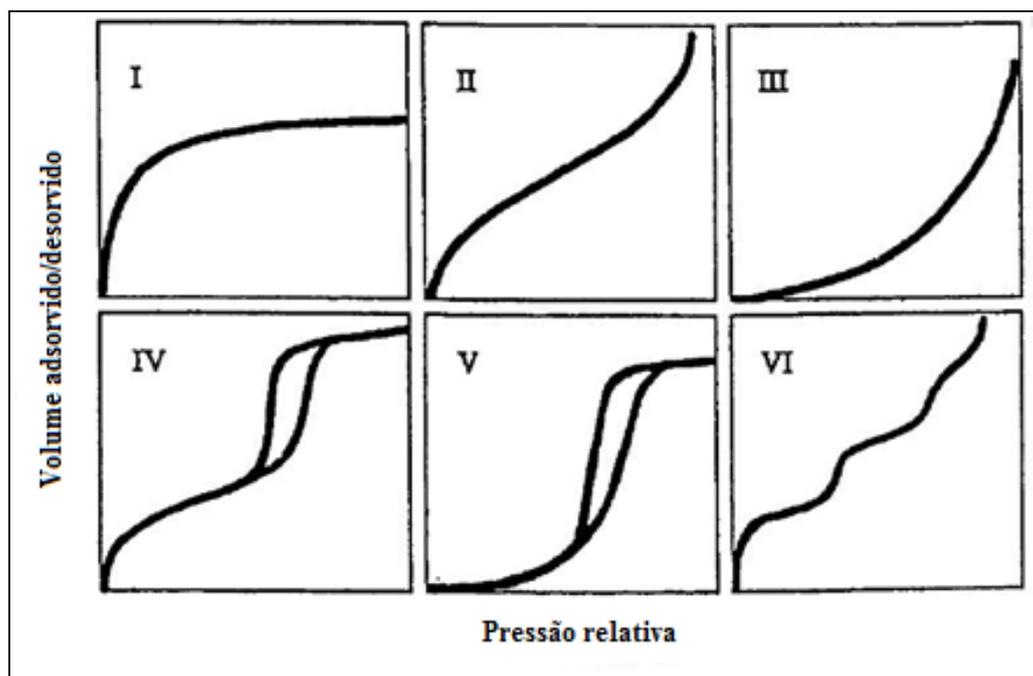
A capacidade de adsorção de um polímero de coordenação é obtida através do método BET (Brunauer, Emmett e Teller)²⁷. Essas medidas são feitas por isotermas de adsorção de nitrogênio medida em 77K. A análise BET assume que a adsorção ocorre por formação de multicamadas e que o número de camadas adsorvidas é infinito na pressão

de saturação, isto é, a adsorção ocorre sobre uma superfície livre²⁸. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido sendo, portanto dependente da natureza dessas espécies. Portanto, a formação de uma monocamada com N₂, utilizado por ser um gás inerte, é aplicado para a determinação da área específica, pois um maior número de moléculas de N₂ é necessário numa área específica mais elevada, isto é, quanto mais elevada a área específica, maior será o número de moléculas de N₂ para cobrir a monocamada.

Além disso, tem sido sugerido que a adsorção em MOFs ocorre através de um mecanismo de preenchimento de poros e não pela formação de camadas²⁹.

Pelas observações das isotermas experimentais é possível tirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material sendo, por isso, uma ferramenta importante no estudo de caracterização de materiais. Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou desorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. O formato da isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. Até hoje são conhecidos seis tipos de isotermas, representadas na Figura 16. Em 1940, Brunauer, Deming, Deming e Teller, propuseram uma classificação (classificação BDDT) das isotermas de adsorção constituída por apenas cinco tipos. Mais tarde, em 1985 foi adicionado à classificação original um sexto tipo, que vinha sendo observado com alguma frequência.

Figura 16. Tipos de isotermas conhecidas.



Fonte: Oxtoby, 2002²⁹.

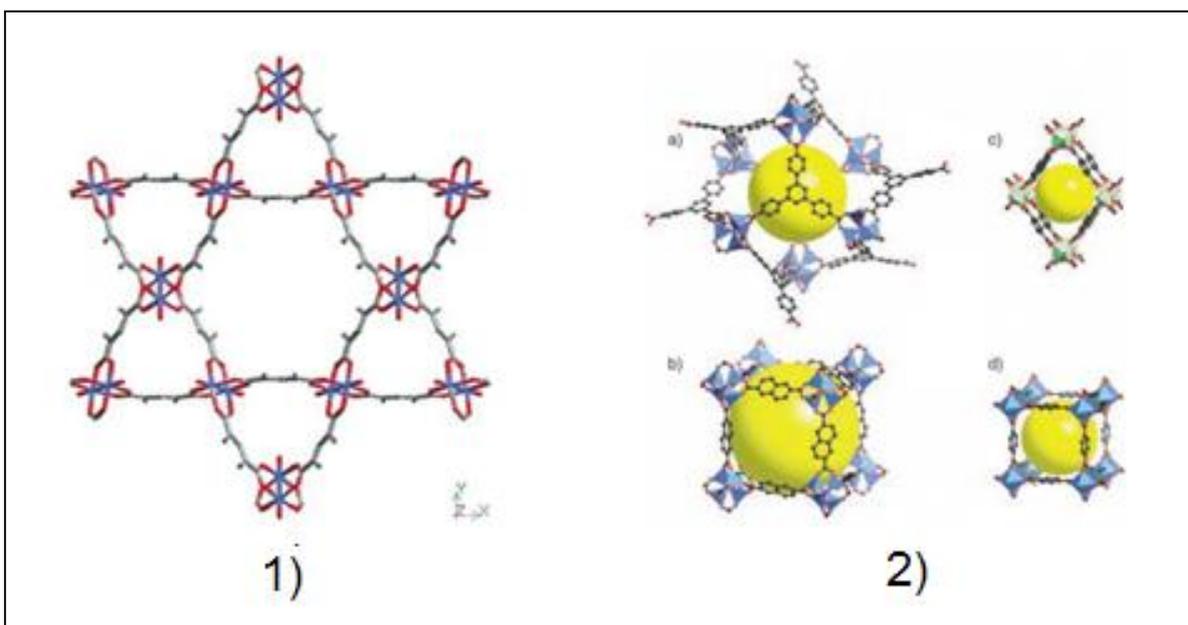
A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. A isoterma do tipo III é característica de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido, ou seja, não são de interesse para a análise de estruturas porosas. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns. Nas isotermas do tipo IV e V, são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos.

Uma dificuldade significativa na medida da capacidade de adsorção é a de que os materiais reais podem apresentar defeitos. Por exemplo, partes de um cristal podem entrar em colapso ou reter moléculas de solvente durante a síntese. Tais defeitos, naturalmente, diminuem a quantidade de N_2 a ser adsorvido pelo material. Para contornar essa dificuldade, antes de ser feita a medida BET, a amostra passa por um pré-tratamento

de degaseificação para remover contaminantes (moléculas de solvente, água e CO₂), através de um fluxo de gás inerte contínuo.

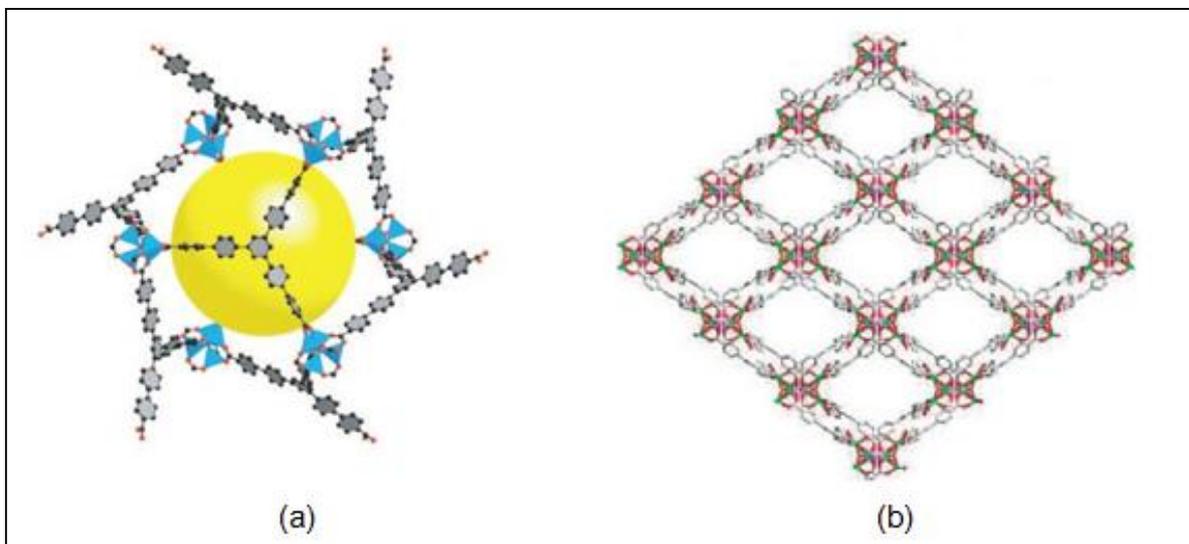
Podem-se observar, através das Figuras 17 e 18, redes porosas formadas através de ligantes carboxilatos com metais de transição.

Figura 17. 1) Estrutura cristalina do composto [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n (TMA = benzeno-1,3,5-tricarboxilato; 2) Exemplos de estruturas de MOFs estudadas como adsorvedoras de hidrogênio: a) MOF-177, Zn₄O(CEL)₂ (CEL = benzeno-1,3,5-tribenzoato), b) IRMOF-8, Zn₄O(NDC)₃ (NDC = naftaleno-2,6-dicarboxilato), c) MIL-53, M(OH)(bdc) (M = Al³⁺ ou Cr³⁺ bdc = ácido 1,4-benzenodicarboxílico) e d) Zn₂(BDC)₂(dabco) (dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano).



Fonte: Chui, 1999³¹ (adaptada).

Figura 18. a) MOF-200, $Zn_4O(CO_2)_6(BBC)$, BBC = 4,4',4''-(benzeno-1,3,5-triil-tris(benzeno-4,1-dill)) tribenzoato15; b) arranjo 3D do composto $[Zn_2K_3(BTB)_2(HCOO)(DMF)_3](DMF)_3(H_2O)_2$, folhas 2D interpenetradas (BTB = 1,3,5-tribenzoato DMF = N,N'-dimetilformamida).



Fonte: Furukawa, 2010³².

1.5 - Metais

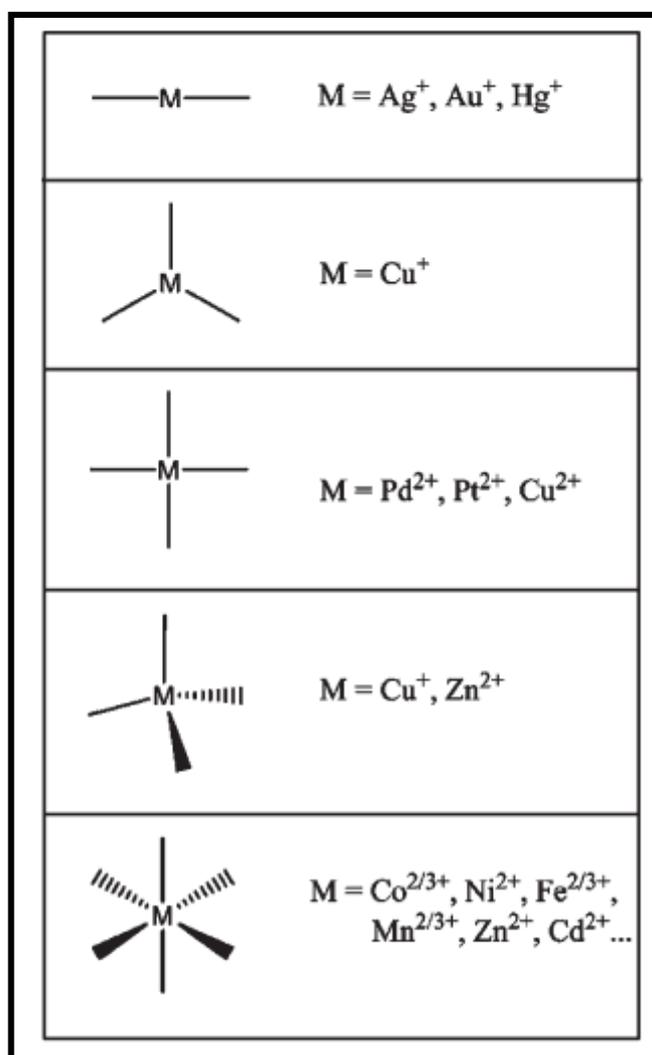
Os metais de transição desempenham um amplo papel na vida cotidiana, desde a natureza biológica dos nossos corpos até estruturas de grande escala, tais como carros, prédios e pontes. Os metais de transição apresentam uma grande variedade de propriedades acessíveis, de naturezas geométricas e eletrônicas e, por sua química ser bem documentada, eles podem ser facilmente incorporados em polímeros de coordenação. Em termos físicos, a inserção de metais de transição em polímeros de coordenação tem duas abordagens. Eles podem ser utilizados como blocos construtores para direcionar certa topologia de rede e também podem ser escolhidos baseados nas funcionalidades eletrônicas, tais como magnetismo e potencial redox. Ambas as abordagens podem ser direcionadas a um conjunto de materiais.

Os metais de transição comumente relatados em polímeros de coordenação são os que mostram ligações metal-ligante lábeis, tais como manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, paládio, prata, cádmio, mercúrio e ouro. Vários destes metais existem em mais de um estado de oxidação, ou seja, $Mn^{+2/+3}$, $Fe^{+2/+3}$, $Co^{+2/+3}$ e $Cu^{+1/+2}$, de modo que existem várias opções. Contudo, embora haja um grande leque de possibilidades, o foco

para polímeros de coordenação geralmente parece residir na primeira série dos metais de transição. Razões para isso possivelmente incluem custo e abundância.

As geometrias típicas de coordenação dos metais de transição em polímeros de coordenação incluem a linear, a angular, a trigonal, a quadrática plana, a tetraédrica, a bipirâmide trigonal, pirâmide de base quadrada e a octaédrica (e as distorções de cada uma destas)³³. Algumas delas são mostradas na Figura 19.

Figura 19. Ilustração do ambiente de coordenação de alguns metais de transição e os metais mais comuns de cada um deles.



Fonte: Batten, 2009³³.

1.6 – Aspectos básicos do magnetismo

1.6.1 - Tipos de comportamentos magnéticos:

Diferentes materiais respondem de modos distintos à presença de um campo magnético e esta diversidade de comportamentos depende da configuração eletrônica dos íons presentes no composto e também das interações entre eles. Dentre os experimentos realizados na área de magnetismo, as medidas de magnetização em função da temperatura são as mais comuns. Considerando uma amostra contendo 1 mol de um composto molecular na presença de um campo magnético externo homogêneo, a amostra adquire uma magnetização molar (M) relacionada com o campo através da equação 1^{34,35}:

$$\frac{\delta M}{\delta H} = \chi \quad (1)$$

Onde χ é a susceptibilidade magnética molar. M, que é também denominado momento magnético molar, é um vetor. H é um vetor axial, e χ é um tensor de segunda ordem. Se a amostra é magneticamente isotrópica, então χ se torna um escalar. Quando o campo magnético é fraco, χ é independente de H, de modo que é possível escrever³⁵:

$$M = \chi H \quad (2)$$

A susceptibilidade magnética representa a resposta de um material quando colocado sob a ação de um campo magnético externo, está relacionada com a capacidade que um material tem de permanecer magnetizado e é dada por:

$$\chi(\text{obs}) = \chi(\text{para}) + \chi(\text{dia}) + \chi(\text{Pauli}) \quad (3)$$

Onde χ (para) é a susceptibilidade paramagnética (de interesse), χ (dia) é a susceptibilidade diamagnética que deve ser corrigida e χ (Pauli) é devido ao momento magnético associado ao momento angular de spin dos elétrons livres

de um metal nos compostos moleculares e é negligenciada. Esta grandeza (χ_{obs}) pode ser determinada pela medida no modo dc onde são usados pequenos campos estáticos suficientes para obter-se uma boa relação sinal/ruído ou pela medida no modo ac na qual usam-se pequenas excitações alternadas, utilizando detecção síncrona.

O Diamagnetismo é uma propriedade universal da matéria e está relacionado com a presença de elétrons emparelhados em uma amostra. Um composto diamagnético quando colocado sob a ação de um campo magnético externo será repellido, pois os momentos magnéticos de spin (S) irão se alinhar no sentido contrário ao campo aplicado. A susceptibilidade molar de um material diamagnético é negativa e pequena, sendo da ordem de -1 a -100×10^{-6} emu/mol, ela não depende da força do campo e é independente da temperatura. A susceptibilidade diamagnética de átomos em moléculas é aditiva, como no estudo de propriedades magnéticas o interesse é obter a susceptibilidade paramagnética, devemos fazer correções dos valores medidos de χ correspondentes à contribuição diamagnética.

O valor de χ (dia) pode ser subtraído do valor medido para a susceptibilidade magnética total (χ_{obs}) através de diferentes métodos de correção, um deles é através da tabela de Pascal. Nesta tabela existem os valores da contribuição diamagnética para alguns átomos, íons e também grupos funcionais. Outra forma também muito utilizada é a multiplicação do valor medido de χ por metade da massa molar $\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Estas correções dependem do sistema em questão.

O Paramagnetismo é uma propriedade exibida por substâncias contendo elétrons desemparelhados. Neste caso a amostra será atraída pelo campo magnético externo, pois os momentos magnéticos de spin irão se alinhar no mesmo sentido do campo. A susceptibilidade paramagnética é geralmente independente da força do campo e dependente da temperatura e pode ser escrita da seguinte forma^{34,35}:

$$\begin{aligned}\chi_{\text{para}} &= M/H \\ \chi_{\text{para}} &\cong \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{3kT} \\ \chi_{\text{para}} &= 0.125g^2 \frac{S(S+1)}{T} = \frac{C}{T} \quad (4)\end{aligned}$$

Onde M: magnetização do material, H: campo magnético externo, N: n° de Avogadro, g: fator de Landé, β : magneton de Bohr, S: momento magnético de spin, k: constante de Boltzmann, T: temperatura e C: constante de Curie.

A descrição baseada na mecânica quântica do comportamento da susceptibilidade paramagnética foi desenvolvida após a contribuição do físico John H. Van Vleck.^{34,35} Ele descreveu a susceptibilidade paramagnética em função dos níveis de energia E_n ($n = 1, 2, 3, \dots$):

$$\chi = \frac{N \sum_n \left(E_n^{(1)2} / kT - 2E_n^{(2)} \right) \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)} \quad (5)$$

Onde $E_n^{(0)}$ está relacionada com o acoplamento spin-órbita, $E_n^{(1)}$ representa o coeficiente Zeeman de primeira ordem e $E_n^{(2)}$ o coeficiente Zeeman de segunda ordem. Desde então, esta equação passou a ser muito utilizada para auxiliar na interpretação do comportamento magnético de sistemas isolados e, principalmente, acoplados magneticamente.

O comportamento paramagnético é observado apenas na presença de um campo externo: quando o campo é removido, os momentos magnéticos se tornam aleatórios devido a agitação térmica e a amostra não terá um momento global. Quando o campo está presente, há uma competição entre a tendência térmica para aleatoriedade e a capacidade do campo para forçar o alinhamento. Consequentemente, os efeitos paramagnéticos diminuem em magnitude quando a temperatura é aumentada.

O comportamento de uma substância paramagnética isotrópica em função do campo aplicado é descrito pela função de Brillouin (B(x)):

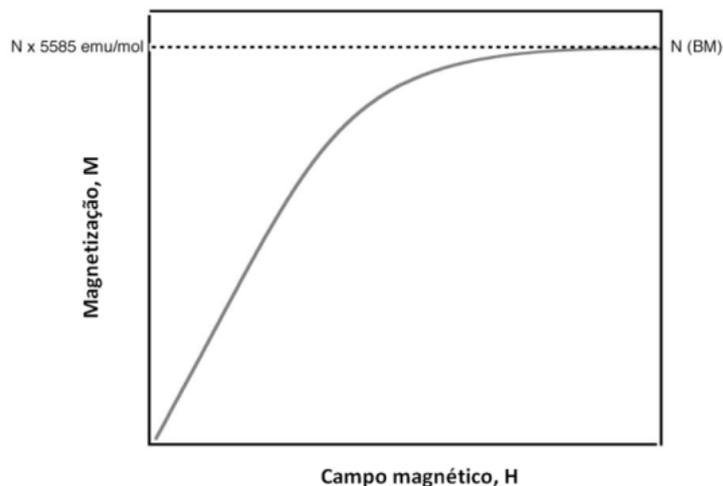
$$M = N\beta gSB(x) \quad (5)$$

$$B(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left[\frac{x(2S+1)}{2S}\right] - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right) \quad (6)$$

onde $x = \beta gSH/kT$.

No ponto de saturação da magnetização ($M = Ng\beta S$) pode-se considerar 5585 emu/mol para cada spin, ou em unidades de magneton de Bohr, dividindo-se a magnetização total por mol. Isto irá requerer o conhecimento da massa molar por unidade de spin (Figura 20).

Figura 20. Gráfico de $M \times H$.



Fonte: Lahti, 2013³⁶.

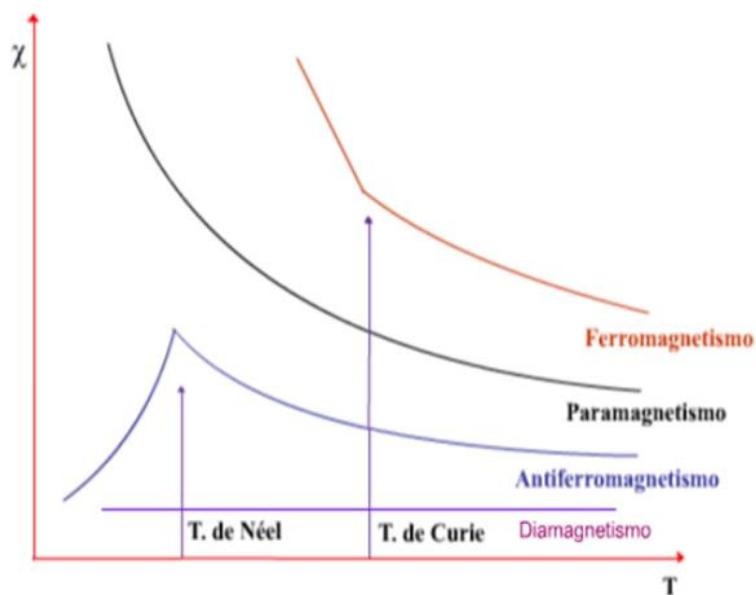
As propriedades diamagnéticas ou paramagnéticas são características de átomos individuais. Já as propriedades como o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo dependem das interações entre os momentos magnéticos de spin de muitos átomos (efeito cooperativo).

Se os momentos magnéticos de um dado composto estão todos alinhados espontaneamente de forma paralela (mesmo sentido), então o estado ordenado é **Ferromagnético**. Não é necessária a aplicação de um campo externo para acontecer este ordenamento magnético. Este ordenamento espontâneo dos

spins persiste abaixo de uma certa temperatura crítica ou temperatura de Curie (T_c) e a susceptibilidade irá obedecer a lei de Curie-Weiss em temperaturas acima de T_c , onde os momentos magnéticos de spin se comportam como no sistema paramagnético.

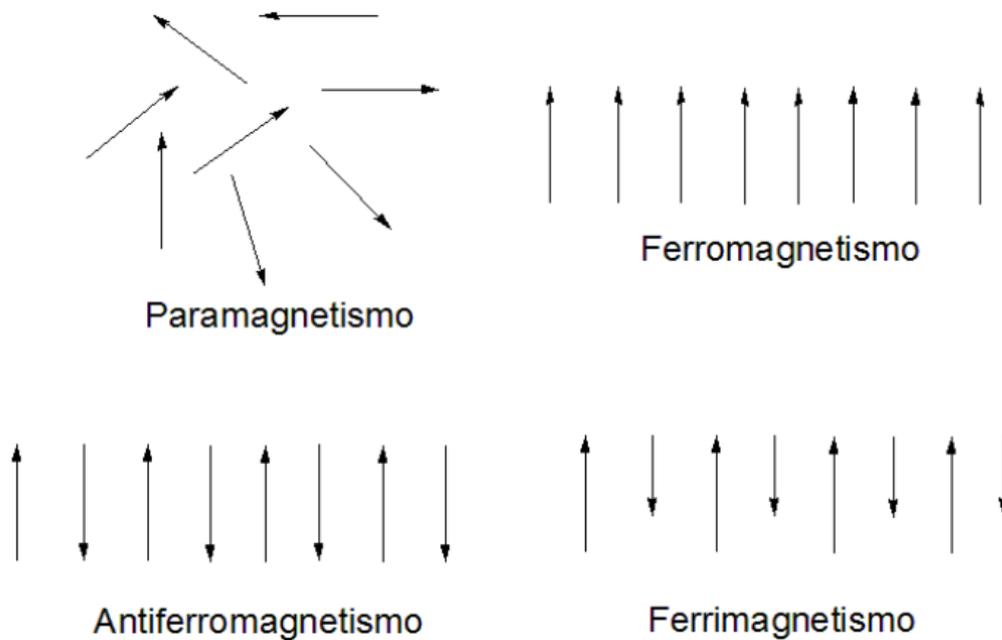
Se, por outro lado, houver um alinhamento antiparalelo, um acoplamento **antiferromagnético** é observado entre os momentos magnéticos de spins e a transição da fase paramagnética para fase ordenada antiferromagnética se dá na temperatura de Néel T_N . Caso os momentos magnéticos estejam orientados de forma antiparalela e apresentem magnitudes diferentes e, portanto, não havendo um cancelamento completo destes, o resultado é a existência de um momento magnético líquido que chamamos de **ferrimagnetismo** (Figuras 21 e 22).

Figura 21. Comportamentos magnéticos em função da temperatura.



Fonte: Poveda, 2017³⁷.

Figura 22. Exemplos de alguns tipos de comportamentos magnéticos.



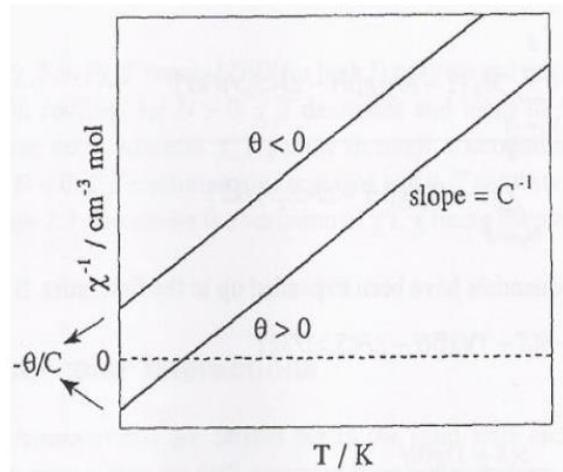
Fonte: Poveda, 2017³⁷.

Na presença de interações magnéticas em um determinado sistema, o tipo de comportamento magnético pode ser analisado aplicando-se a lei de CurieWeiss:

$$\chi_{CW} = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (7)$$

θ é denominado temperatura ou constante de Weiss. O gráfico do inverso de χ por T para um sistema que obedece a lei de Curie-Weiss fornece uma linha reta cuja inclinação é C^{-1} e o intercepto com o eixo das temperaturas fornece o valor e o sinal de θ (Figura 23). Os valores de θ positivo e negativo indicam a presença de interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas respectivamente (Figura 24).

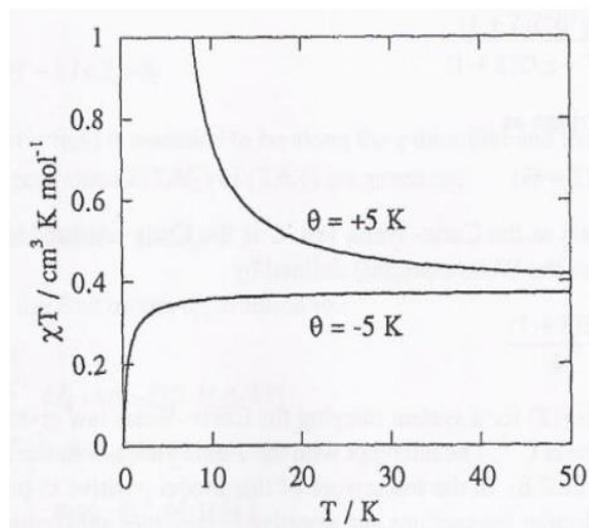
Figura 23. χ^{-1} versus T para um composto que obedece a lei de Curie-Weiss.



Fonte: Orchard, 2003³⁴.

Se os dados magnéticos forem representados na forma do produto χT versus T, com o resfriamento, o valor positivo de θ leva a um aumento do valor de χT e o valor negativo de θ leva a uma diminuição deste valor, conforme mostrado na Figura 24:

Figura 24. χT versus T para um composto que obedece a lei de Curie-Weiss com $C = 0,375 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$.³⁴



Fonte: Orchard, 2003³⁴.

A Lei de Curie-Weiss pode ser reescrita da seguinte forma:

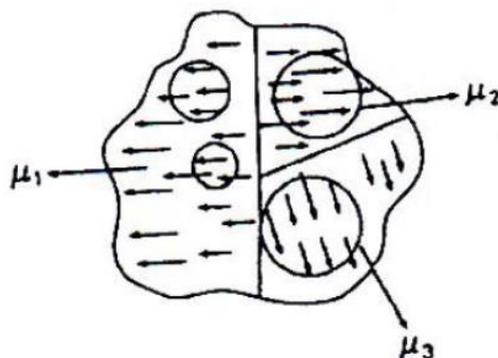
$$\chi_{CW} = \frac{N\mu_B^2 g^2 S(S+1)}{(3K_B T - zJS(S+1))} \quad (8)$$

Onde J é a constante de acoplamento entre dois momentos magnéticos vizinhos mais próximos e z é o número de vizinhos mais próximos em torno de uma dada molécula magnética na rede cristalina. Os sinais de J dependerão do formalismo adotado no Hamiltoniano de Heisenberg ($H = -JS_1.S_2$) utilizado para se ajustar os dados experimentais (usado para calcular a diferença de energia em um regime isotrópico). Se um sinal negativo precede o termo $JS_1.S_2$, um J negativo representa uma interação antiferromagnética, ao passo que um J positivo, uma interação ferromagnética.

1.6.2 – Superparamagnetismo

O superparamagnetismo é observado em partículas muito pequenas de metais de transição e seus compostos. Este comportamento está relacionado com a formação de estruturas de domínios magnéticos. Estes domínios são regiões onde os momentos magnéticos estão orientados paralelamente e cada monodomínio apresenta uma orientação diferente dos demais. Este comportamento é entendido comparando-o com o paramagnetismo e o ferromagnetismo.³⁸ Em seu estado desmagnetizado, os elétrons desemparelhados associados a cada átomo (ou unidade estrutural) têm uma rede (espontânea) de momentos magnéticos ou magnetização, que é a soma vetorial de todos os elétrons desemparelhados nesse domínio, que são representados pelas setas na Figura 25.

Figura 25. Representação esquemática de um multidomínio ferromagnético em um estado desmagnetizado. Cada um dos três domínios com rede de momentos μ_1 , μ_2 e μ_3 permanecem organizados aleatoriamente neste estado.



Fonte: Drago, 1992³⁸.

A região de um cristal que separa domínios magnetizados em direções diferentes é conhecida como parede Bloch. A magnetização presente dentro de um domínio ferromagnético a 0K e em campo magnético nulo é denominada espontânea.

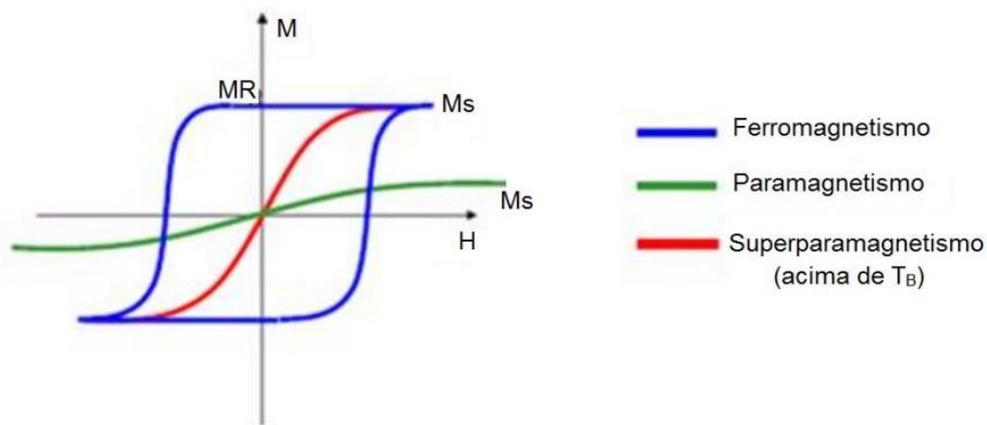
Os subdomínios com tamanhos variados representam os “clusters” superparamagnéticos sem interação entre os clusters vizinhos (Figura 25). Estes clusters são termicamente instáveis, seus momentos magnéticos experimentam uma flutuação térmica com grande facilidade.

Existe uma energia nos cristais ferromagnéticos que é mínima quando a direção do vetor magnetização coincide com certos eixos cristalográficos, conhecidos como direções de fácil magnetização. Esta energia é chamada energia de anisotropia magnetocristalina. Quando a energia associada à agitação térmica das partículas é maior do que a energia de anisotropia magnética, a magnetização das partículas flutua aleatoriamente, como se elas fossem íons paramagnéticos com alto valor de spin.³⁹

Um sistema superparamagnético ideal, quando suficientemente resfriado abaixo de uma temperatura de bloqueio (T_B) irá experimentar uma relaxação

lenta. O processo de relaxação lenta da magnetização está relacionado com a presença da barreira de anisotropia para a reversão da magnetização. A rede de momentos magnéticos irá se alinhar paralelamente ao campo aplicado, se comportando como um material ferromagnético e desta forma exibindo histerese. Consequentemente acima de T_B a histerese irá desaparecer e o sistema irá apresentar uma única curva sem histerese (Figura 26).⁴⁰

Figura 26. Ciclos de histerese de magnetização de diferentes materiais magnéticos.⁴¹



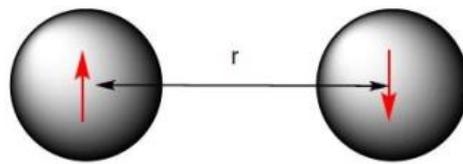
Fonte: Fang, 2015⁴¹.

1.6.3 - Alguns tipos de interações magnéticas

As interações magnéticas podem ocorrer de diferentes formas: interações dipolares, sobreposição de orbitais, polarização de spin e supertroca. Estes diferentes tipos de interações são mostrados a seguir:

- **Interações dipolares:** as interações se propagam através do espaço e a força destas interações é dependente da distância (r) e magnitude dos momentos magnéticos (Figura 27).

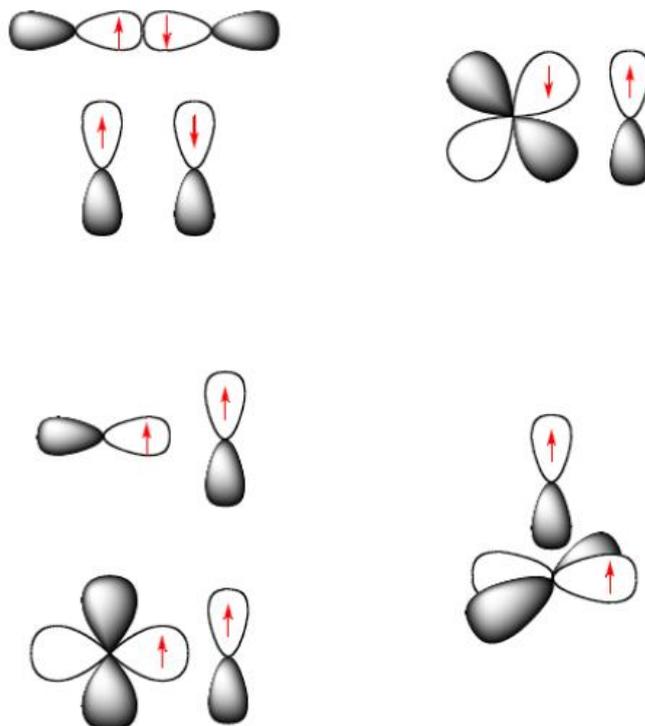
Figura 27. Interações dipolares.



Fonte: Lahti, 2013³⁶.

- **Sobreposição de orbitais:** uma grande sobreposição dos orbitais magnéticos (orbitais que contém os elétrons desemparelhados) favorece interações antiferromagnéticas, pouca sobreposição ou sobreposição ortogonal favorece interações ferromagnéticas (Figura 28).

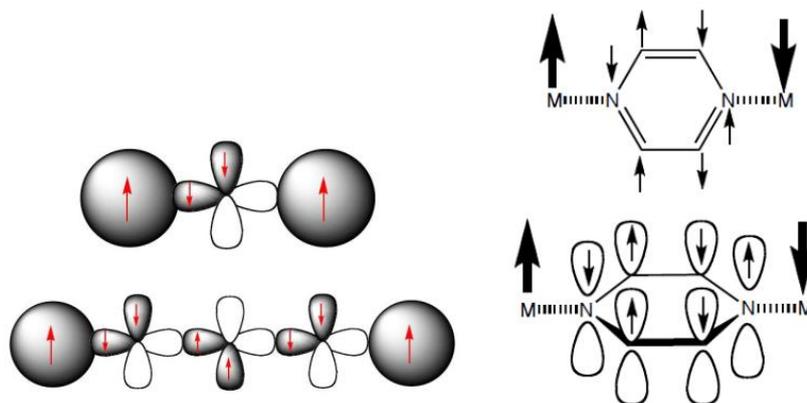
Figura 28. Sobreposição de orbitais.



Fonte: Lahti, 2013³⁶.

- **Polarização de spins:** A interação magnética pode ser transmitida por um ligante (π conjugado) através de uma forte polarização de spin (Figura 29).

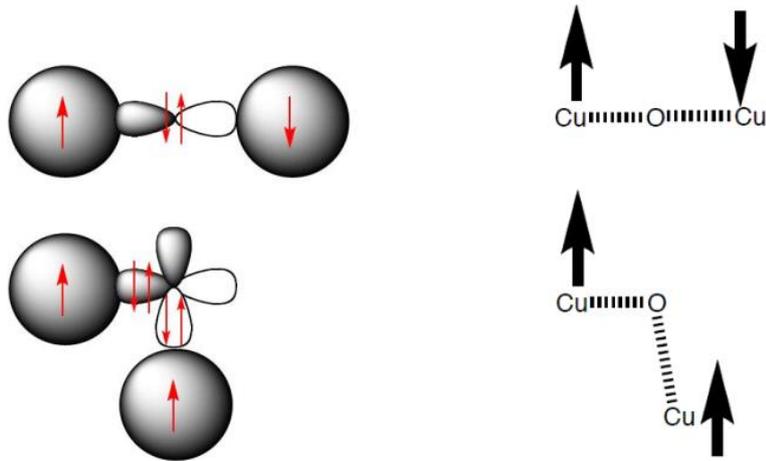
Figura 29. Polarização de spin.



Fonte: Lahti, 2013³⁶.

- **Supertroca:** Alguns ligantes permitem a interação entre as unidades portadoras de momento magnético de spin mesmo não apresentando elétrons π polarizáveis. Este efeito pode ser bastante forte em sistemas inorgânicos, mesmo através de distâncias que são muito grandes para permitir a troca direta através do espaço. A supertroca pode ter uma forte dependência geométrica. O^{2-} e S^{2-} são exemplos de ligantes que possibilitam estas interações, porém ligantes mais complexos podem também agir desta forma (Figura 30).

Figura 30. Supertroca.

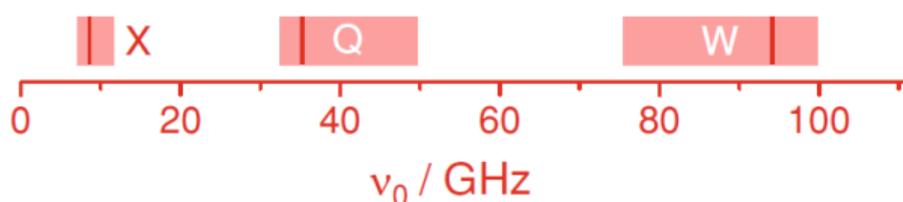


Fonte: Lahti, 2013³⁶.

1.7 - Ressonância Paramagnética Eletrônica

A ressonância paramagnética eletrônica (EPR, *electron paramagnetic resonance*) foi descoberta pelo físico russo Zavoisky em 1944. O experimento de EPR mais comum é o chamado EPR de onda contínua, onde a amostra é irradiada com por uma faixa contínua de micro-ondas. É extremamente difícil produzir uma fonte de micro-ondas com uma faixa de frequência variável com estabilidade suficiente de amplitude e frequência. Assim, a frequência de micro-ondas (o quantum) é mantida constante, enquanto o campo magnético (a separação dos níveis de energia) é variado. Na Figura 31 são mostradas as diferentes frequências na região de micro-ondas utilizadas nos experimentos de EPR.^{42, 43}

Figura 31. Faixa de micro-ondas comumente utilizada nos experimentos de EPR.⁴⁴



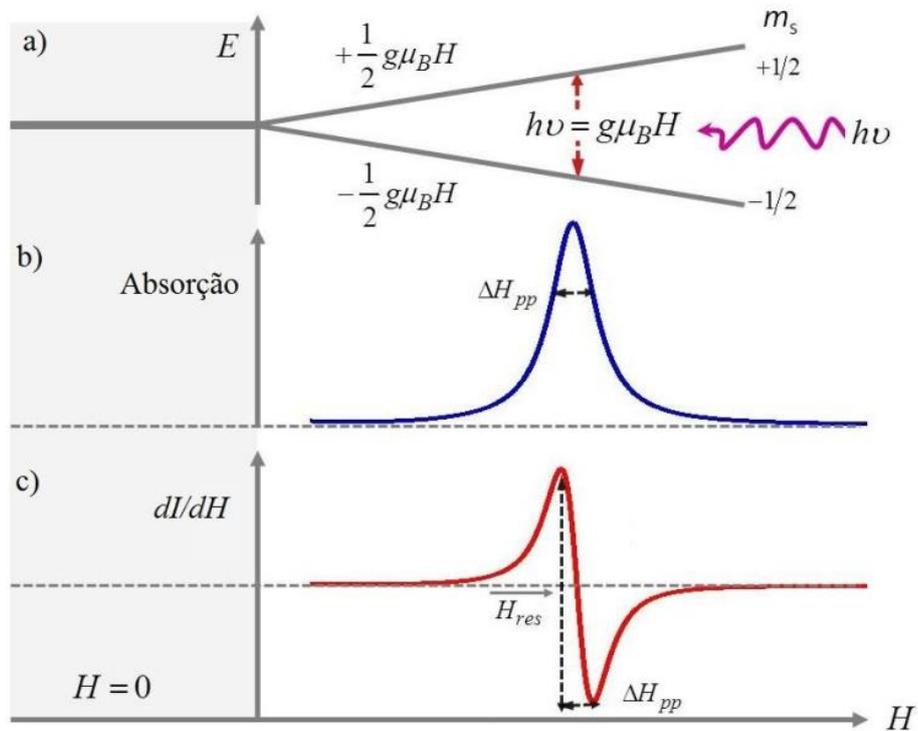
Fonte: Junk, 2012⁴⁴.

Uma segunda característica do EPR é determinada pela instrumentação. O detector, um diodo de micro-ondas, é sensível a uma ampla gama de frequências. Para reduzir a faixa de frequência do ruído detectado, o sinal de EPR é modulado por uma modulação do campo magnético e apenas a parte modulada da saída do diodo a tensão é detectada.⁴²

Os espectros de EPR podem ser obtidos para diferentes tipos de amostras e cada um dos estados físicos da amostra pode trazer diferentes informações. Os espectros de policristais fornecem informações sobre a anisotropia dos tensores \mathbf{g} e \mathbf{A} e é possível determinar a magnitude destes tensores, mas não as suas direções principais. Os espectros em monocristal possuem uma variação no campo de ressonância, e em alguns casos, da forma do sinal em função do ângulo de rotação. É possível determinar a direção e a magnitude dos tensores. A simetria da molécula e o grupo de espaço são importantes na interpretação dos dados.⁴⁵

O princípio básico da EPR está no fato de que um elétron quando submetido a um campo magnético perde a degenerescência dos seus níveis de energia desdobrando-se em dois níveis. Com a variação do campo magnético, a absorção da radiação ocorre quando o campo magnético aplicado é igual ao campo de ressonância H (Figura 32). A forma do sinal de EPR é geralmente descrita por uma função Lorentziana ou Gaussiana. Estas funções podem ser calculadas para um espectro experimental em função do campo de ressonância e da largura do sinal.^{42, 45, 46}

Figura 32. a) Níveis de energia para um elétron livre em função da variação do campo magnético aplicado. b) Sinal de absorção, ΔH_{pp} : largura de linha. c) Primeira derivada do sinal de EPR, H_{res} : campo de ressonância. Eixos verticais com unidades arbitrárias.



Fonte: Yalcin, 2013⁴³.

Diferentes termos podem contribuir para o Hamiltoniano total de um sistema. A seguir serão discutidos os termos com maior contribuição.

1.7.1 - Interação Zeeman eletrônica

A interação entre o spin eletrônico e o campo magnético externo é descrita pelo termo Zeeman eletrônico:

$$\hat{H} = \frac{\mu_{B_e}}{\hbar} \mathbf{H}_0^T \mathbf{gS} \quad (1)$$

Que é o termo dominante do hamiltoniano de spin para a aplicação de campos magnéticos elevados. Uma vez que tanto o operador de spin \mathbf{S} como o campo magnético H_0 é explicitamente dependente da orientação, \mathbf{g} assume a forma geral de um tensor com os componentes:

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix}$$

Esta matriz pode ser diagonalizada através da transformação de coordenadas para produzir:

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix}$$

Desvios dos valores principais do tensor \mathbf{g} do elétron livre g_e são causados pelo acoplamento spin-órbita. Desde que o momento angular orbital \mathbf{L} é extinguido para um estado fundamental não degenerado, somente a interação entre os estados excitados e o fundamental leva a uma mistura dos momentos angular orbital e momento angular de spin. O tensor \mathbf{g} pode ser expresso por sistema de coordenadas moleculares para produzir:

$$\mathbf{g} = g_e + 2\lambda\mathbf{\Lambda} \quad (2)$$

Onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita e o tensor simétrico $\mathbf{\Lambda}$ com elementos:

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | L_i | \psi_0 \rangle \langle \psi_n | L_j | \psi_0 \rangle}{\epsilon_0 - \epsilon_n} \quad (3)$$

Cada elemento Λ_{ij} descreve as interações do estado fundamental SOMO (*Singly occupied molecular orbital*) ψ_0 com energia ϵ_0 e o n-ésimo estado excitado ψ_n com

energia ε_n . Um grande desvio de g_e resulta de uma pequena diferença de energia entre o SOMO e o estado excitado mais baixo e um grande acoplamento spin-órbita.⁴⁴

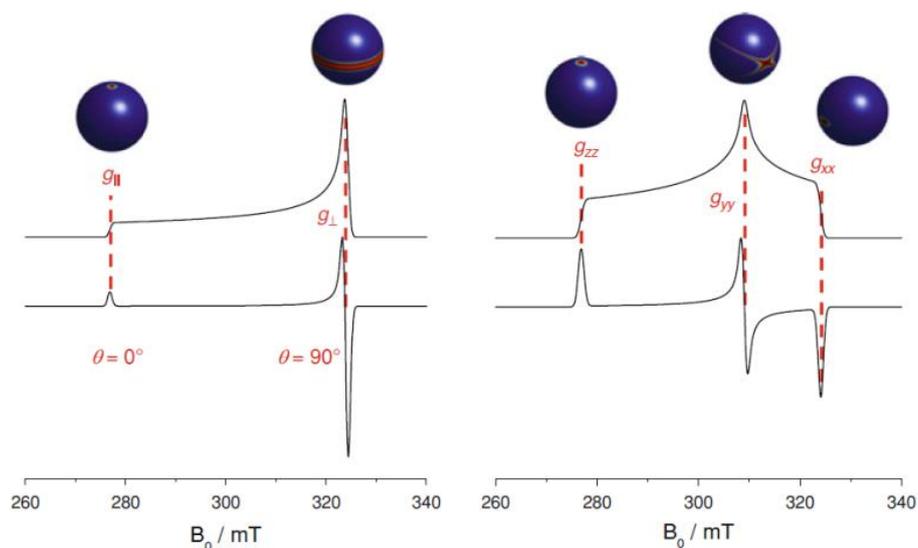
Para a maioria dos radicais orgânicos, os estados excitados apresentam energias elevadas e $g_{ij} \sim g_e$. Observam-se maiores desvios em complexos de metais de transição devido ao acoplamento spin-órbita. Em solução, a dependência da orientação do tensor \mathbf{g} é calculada pela média do rápido movimento molecular e um valor de g isotrópico é observado:

$$g_{iso} = \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \quad (4)$$

O tensor \mathbf{g} pode ser isotrópico ($g_x = g_y = g_z$) ou anisotrópico. A anisotropia pode ser do tipo axial, onde $g_x \approx g_y \neq g_z$ ou rômbrica $g_x \neq g_y \neq g_z$. Na simetria axial, $g_x \approx g_y$ representam as componentes perpendiculares do espectro (g^\perp) enquanto que g_z corresponde a componente paralela (g_\parallel). O espectro de EPR pode apresentar a componente do tensor \mathbf{g} na direção paralela maior do que a componente na direção perpendicular ($g^\perp < g_\parallel$) ou o oposto ($g^\perp > g_\parallel$). No caso de sistemas com anisotropia axial o valor de g médio é igual a $g_m = 1/3(2g^\perp + g_\parallel)$ enquanto que para o sistema rômbrico é igual a $1/3(g_x + g_y + g_z)$.⁴⁴

Na Figura 33 são mostrados exemplos de espectros de EPR com diferentes tipos de anisotropia do tensor \mathbf{g} .

Figura 33. Exemplos de espectros de absorção simulado (topo) e primeira derivada (base) com tensor \mathbf{g} anisotrópico a 9,3 GHz. Uma simetria axial com $g_{\perp} = 2,05$ e $g_{\parallel} = 2,4$ (esquerda). Simetria rômbrica com $g_{xx} = 2,05$; $g_{yy} = 2,15$ e $g_{zz} = 2,4$ (direita). Os pontos vermelhos nas esferas marcam as orientações que contribuem para os espectros nas posições de campo magnético correspondentes.⁴⁴



Fonte: Junk, 2012⁴⁴.

1.7.2 - Efeito Zero field Splitting

O EPR tem sido uma das ferramentas mais importantes na investigação das propriedades magnéticas de compostos de coordenação. Do ponto de vista de EPR, a principal diferença entre os complexos spin baixo e spin alto encontra-se no fenômeno de divisão a campo de zero (ZFS), que aparece apenas para $S \geq 1$, ou seja, nos estados de spin alto. A mistura de estados eletrônicos excitados com o estado fundamental faz com que os diferentes subníveis m_S se dividam na ausência de um campo magnético em condições de baixa simetria. O fenômeno ZFS é mediado pelo acoplamento spin-órbita (SO), e desde que a magnitude deste último varia fortemente entre os diferentes íons metálicos por causa da grande variedade de geometrias possíveis, as magnitudes dos parâmetros ZFS irão variar em conformidade, desde valores muito pequenos

para complexos altamente simétricos de Mn^{II} (da ordem de 10^{-2} cm^{-1} para complexos octaédricos) até valores enormes como os encontrados para alguns compostos de Co^{II} (102 cm^{-1}).

Quando os valores dos parâmetros ZFS se encontram na extremidade inferior da faixa acima, os espectros de EPR se tornam geralmente fáceis de medir com os espectrômetros convencionais ($\sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$ nos de banda X e $\sim 1.2 \text{ cm}^{-1}$ para banda Q). Porém, se os parâmetros ZFS estão na extremidade superior, é bastante difícil e muitas vezes impossível de se determinar usando métodos convencionais. Nestes casos, se torna imprescindível a utilização de altas frequências e conseqüentemente, campos magnéticos mais elevados.⁴⁷

O efeito ZFS que atua sobre uma função de onda representando um estado de spin alto pode ser representado por um hamiltoniano de spin mostrado na equação 5:

$$\hat{H} = \sum B_k^q \hat{O}_k^q \quad (5)$$

Este termo inclui uma variedade de termos ZFS de diferentes ordens. B_k^q é o parâmetro de energia e \hat{O}_k^q representa o operador de spin. Para $S = 1/2$, $k = 0$ (isto é, nenhum ZFS); $k = 2$ para $S \geq 1$, $k = 4$ para $S \geq 2$ e $k = 6$ para $S \geq 3$. Os valores de q dependem da simetria do sistema.

Geralmente, para muitos sistemas é suficiente considerar apenas o termo de segunda ordem, assim o operador pode ser reescrito:

$$\hat{H} = D \left(\hat{S}_Z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E(\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2) \quad (6)$$

Onde D ($3B_2^0$) e E (B_2^2) são os parâmetros ZFS axial e rômbo, respectivamente. Uma forma equivalente da equação acima é:

$$\hat{H} = \hat{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S} \quad (7)$$

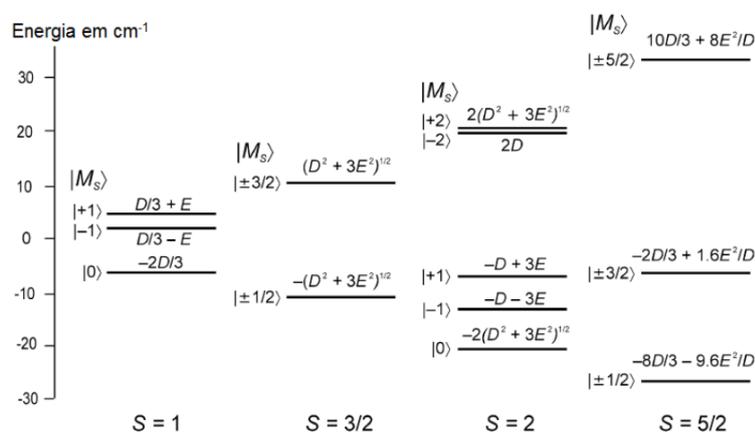
Onde os componentes do tensor D (D_x, D_y, D_z) podem ser relacionados com D e E da seguinte forma⁴⁸:

$$D = \frac{3}{2}D_z, \quad E = \frac{1}{2}(D_x - D_y) \quad (8)$$

Esta interação conduz a diferentes energias, mesmo na ausência de um campo magnético externo, para diferentes valores de spin. Os níveis de energia ZFS para $S = 1, 3/2, 2$ e $5/2$ são mostrados na Figura 34. Dois destes sistemas são sistemas não Kramers (spin inteiro) e os outros dois são sistemas Kramers (spin semi-inteiro). Estes dois tipos de sistemas apresentam diferentes características. Por convenção, a situação onde o duplete de Kramers ou não Kramers $\langle S, M_S | \langle S, \pm S |$ é mais alto em energia corresponde a um D positivo, enquanto que o reverso acontece para um D negativo.

Para alguns íons metálicos da primeira série de transição e lantanídeos, o acoplamento spin órbita é grande o suficiente para produzir pronunciados efeitos de anisotropia magnética no sistema. Anisotropia magnética está relacionada com a presença de estados fundamentais não degenerados. A degenerescência destes estados pode ser removida tanto pelo acoplamento spin-órbita quanto por distorções da simetria.⁴⁹

Figura 34. Exemplo de um diagrama de níveis de energia para diferentes estados de spin.



Fonte: Telser, 2014⁴⁷.

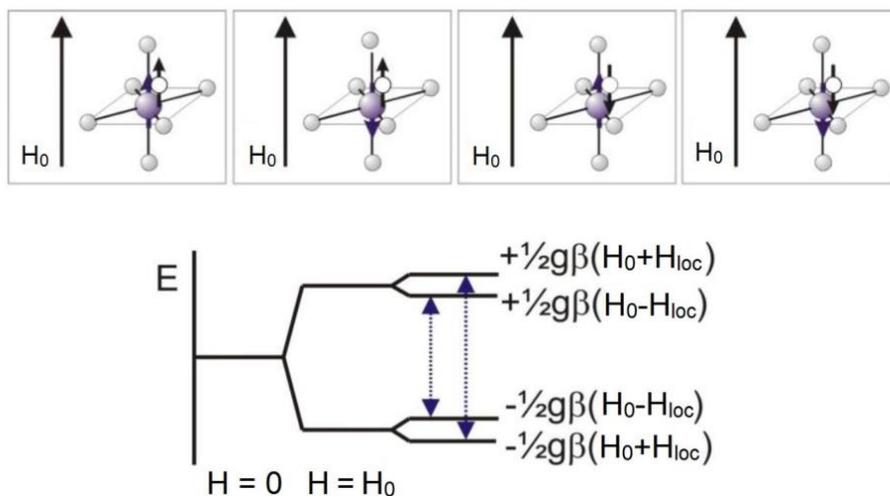
1.7.3 - Interação hiperfina

Caracterizada pelas interações entre o momento magnético de spin eletrônico e nuclear produz o desdobramento das linhas de ressonância. Sua contribuição é calculada pelo hamiltoniano mostrado na equação⁴⁸:

$$\hat{H} = \sum_k S A_k I_k \quad (9)$$

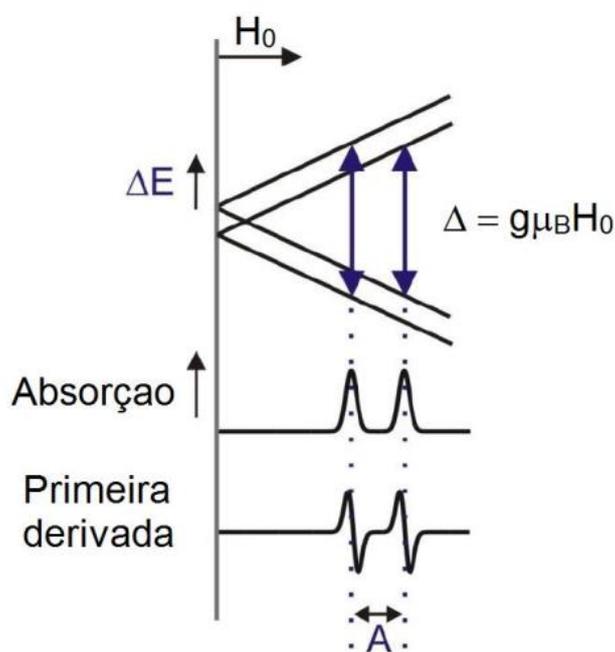
A é o tensor de acoplamento hiperfino e I_k o operador de spin do k^{th} núcleo acoplado. Como existem $2nI + 1$ valores possíveis de mI ($mI = I, I-1, \dots, 0, \dots, -I + 1, -I$), os termos da interação hiperfina dividem a transição Zeeman em $2I + 1$ linhas de igual intensidade. A interação de um elétron com um núcleo com $I = 1/2$ (um próton por exemplo) produzirá um espectro EPR contendo duas linhas. O campo local do núcleo é adicionado ou subtraído do campo H_0 aplicado. Como resultado, os níveis de energia do estado fundamental e do estado excitado são divididos em dois (Figura 35). No experimento EPR, detecta-se agora duas linhas em vez de uma (Figura 36). Nem todas as transições são permitidas por causa das regras de seleção.⁵⁰

Figura 35. Acima: Campos locais permanentes surgindo do momento magnético do núcleo. Abaixo: transições referentes a interação hiperfina.



Fonte: Duin, 2017⁵⁰.

Figura 36. Experimento de EPR para um elétron interagindo com um núcleo magnético com spin nuclear $I=1/2$.⁵⁰



Fonte: Duin, 2017⁵⁰.

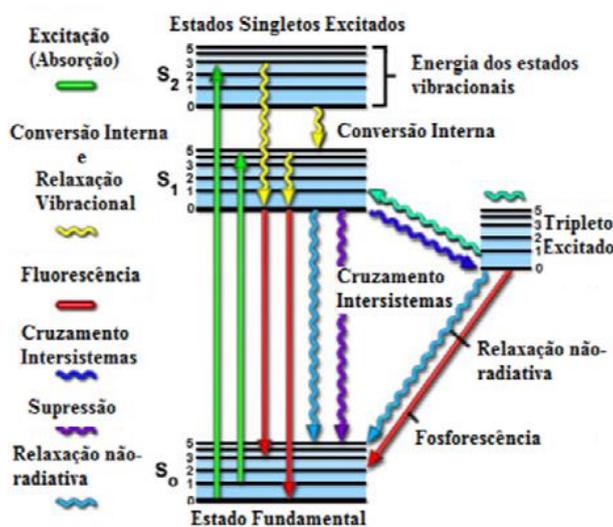
1.8 – Luminescência:

É muito comum no dia a dia nos depararmos com materiais luminescentes, sejam na tela de televisores, computadores, smartphones, placas de sinalização, exame de raios X ou até mesmo em substâncias em que não se imagina, como água tônica, sabão em pó e vitamina C. Nicolas Monardes, no século XVI, foi quem primeiro observou a luminescência de um material inorgânico que entrava na composição de uma tinta azul. Após aproximadamente 300 anos, em 1852, Stokes fez o primeiro experimento sobre fluorescência e introduziu o conceito de emissão de luz e formulando os princípios de espectroscopia que subsequentemente foram utilizados como poderosa ferramenta analítica. O termo “luminescência” é definido segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como: “a emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra em um estado vibracionalmente ou eletronicamente excitado, em desequilíbrio térmico com seu ambiente”. Dependendo da fonte de excitação da matéria,

surtem diversas nomenclaturas para o processo de luminescência, como fotoluminescência, eletroluminescência e quimiluminescência.

Uma vez que a espécie química seja excitada para um estado eletrônico de maior energia, podem existir diversos mecanismos de desativação, até que esta espécie química retorne novamente ao estado eletrônico de menor energia, denominado estado eletrônico fundamental. Tais mecanismos podem ser visualizados em um diagrama conhecido como Diagrama de Jablonski⁵¹ visto na Figura 37, que permite a obtenção de algumas informações importantes para diversos tipos de moléculas luminescentes. A absorção de energia promove uma molécula de um estado eletrônico fundamental (S_0), para um nível excitado rotacionalmente e vibracional de um estado eletrônico excitado (S_1). Geralmente o primeiro passo após essa absorção é a relaxação vibracional ao nível mais baixo de S_1 . Nessa transição não radiativa, a energia vibracional é transferida para outras moléculas (solvente ou a matriz, por exemplo), através de colisões^{52,53}. O efeito final é converter parte da energia do fóton absorvido em calor, que é então disseminado por todo o meio. No nível S_1 podem acontecer vários processos. A molécula pode sofrer relaxação para um nível vibracional S_0 altamente excitado, isto é chamado de Conversão Interna (CI). No estado excitado, a molécula pode relaxar voltando ao estado vibracional fundamental e transferir sua energia para as moléculas vizinhas através de colisões. De forma alternativa, a molécula pode passar de um estado singlete excitado S_1 para um nível vibracional excitado T_1 . Este fenômeno é conhecido como Cruzamento Intersistemas (CIS). A partir desse estado, a molécula pode sofrer um novo cruzamento intersistemas culminando no estado S_0 , seguido pela relaxação sem radiação. A transição radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ é chamada fluorescência, e a transição $T_1 \rightarrow S_0$ é chamada de fosforescência. Tanto as transições correspondentes à fluorescência como da fosforescência podem terminar em qualquer um dos níveis vibracionais de S_0 e não apenas no estado fundamental. Podemos observar que a energia correspondente ao processo de fosforescência é menor do que a energia do processo correspondente de fluorescência, dessa forma a fosforescência é detectada em comprimentos de onda maiores do que a fluorescência.

Figura 37. Diagrama de Jablonski evidenciando os diversos mecanismos de emissão de radiação.



Fonte: Villata, 1998⁵².

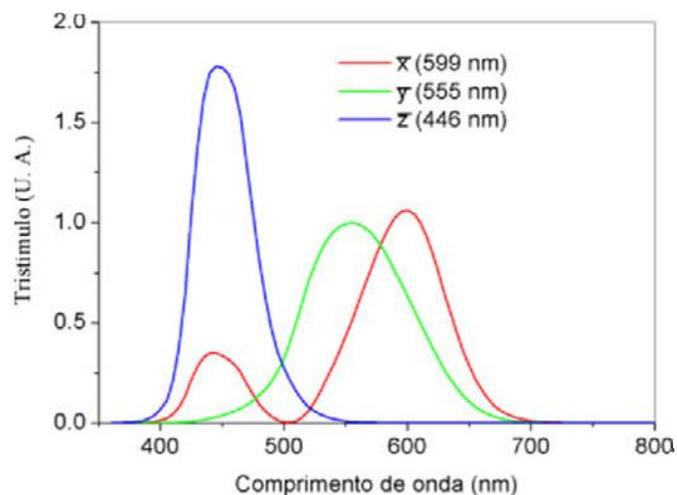
Nos processos de desativação, uma molécula pode voltar ao seu estado fundamental por uma combinação de várias etapas. Conforme mostrado nas setas verticais na Figura 37, duas destas etapas envolvem a emissão de um fóton de radiação, já nas outras etapas de desativação (indicadas pelas flechas sinuosas) correspondem aos processos não radiativos. Alguns desses processos como relaxação vibracional, cruzamento intersistemas e conversão interna competem com o decaimento radiativo. A diminuição da intensidade de luminescência devido a tais fatores é comumente denominada de “*quenching*” da luminescência. Valem ressaltar, que os processos que envolvem estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spins são sempre permitidos, mesmo aqueles que não sejam radiativos, enquanto que aqueles processos que envolvam estados com diferentes multiplicidades de spin são sempre proibidos. Neste contexto, o fenômeno denominado fluorescência é definido pela perda de energia por emissão espontânea de radiação quando um luminóforo retorna de um estado excitado para outro estado (que geralmente é o estado fundamental) com a mesma multiplicidade de spin, levando a $\Delta S = 0$. Por outro lado, na fosforescência o mesmo processo de relaxação ocorre, mas entre espécies de diferentes multiplicidades de spin ($\Delta S \neq 0$). Empiricamente, o processo onde a espécie emissora apresenta o estado excitado com maior tempo de vida (τ) (tipicamente $\tau = 10^{-6}$ a 1 segundo) é denominado

fosforescência e, aquele com tempo de vida da ordem de $\tau = 10^{-10}$ até 10^{-7} segundo é atribuído ao fenômeno da fluorescência⁵⁴.

1.8.1 – Diagrama de cromaticidade:

O sistema sensorial mais bem desenvolvido nos seres humanos é o sistema visual. Uma das características desse sistema visual é a sua capacidade de discriminar comprimentos de onda de uma parte específica do espectro eletromagnético (aproximadamente de 400 a 700 nm), originando assim a visão de cores. Assim, o nosso órgão sensorial da visão, o olho, possui três tipos de cones sensitivos, que são as células fotorreceptoras responsáveis pela visão das cores. Baseando-se nesse fato, a resposta do olho é melhor descrita em função de “valores tri-estímulos”, indicados pelas variáveis X, Y e Z. A Comissão Internacional de *l'Eclairage* tem adotado um colorímetro padrão que apresenta os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Assim, a incidência da luz gera estímulos que podem ser representados pelas curvas $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$, como mostra a Figura 38. As cores do espectro visível podem ser pela combinação dessas três componentes monocromáticas.

Figura 38. Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.



Fonte: Santa-Cruz, 2003⁹⁷.

As coordenadas de cores x, y e z (CIE) podem ser obtidas pelas seguintes relações:

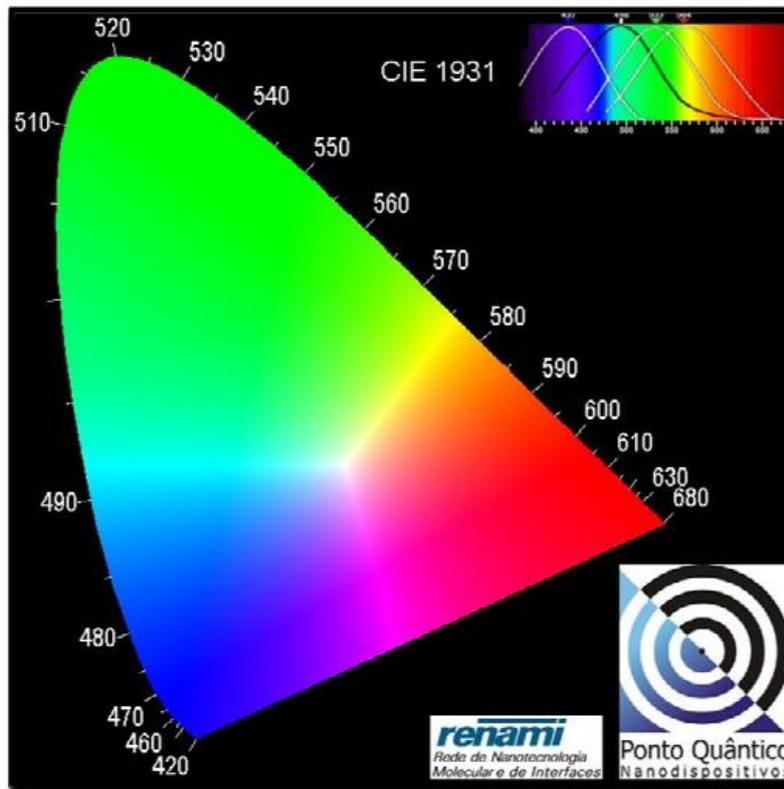
$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z}; z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

Onde X, Y e Z são obtidos pela integração sob as respectivas curvas de toda a região do espectro visível:

$$X = \int \phi(\lambda)x(\lambda)d(\lambda) \quad Y = \int \phi(\lambda)y(\lambda)d(\lambda) \quad Z = \int \phi(\lambda)z(\lambda)d(\lambda)$$

Onde corresponde aqui, à curva de emissão fotoluminescente. Geralmente, com estas relações é possível excluir uma das componentes (geralmente o z), já que esse pode ser obtido a partir de x e y. Desta forma, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional em um plano xy que representa o mapeamento da percepção de cores pelo olho humano em termos dos parâmetros x e y (Figura 39). Vale ressaltar que quanto mais próximos da borda do diagrama de cromaticidade estiverem os pontos, mais puras serão essas cores, ao passo que, quanto mais distante da margem maior a mistura de cores presente naquela composição.

Figura 39. Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas e cores da luz visível. (Adaptado do Programa Spectra-Lux).



Fonte: Santa-Cruz, 2003⁹⁷.

Capítulo 2:

Objetivos

2 – Objetivos:

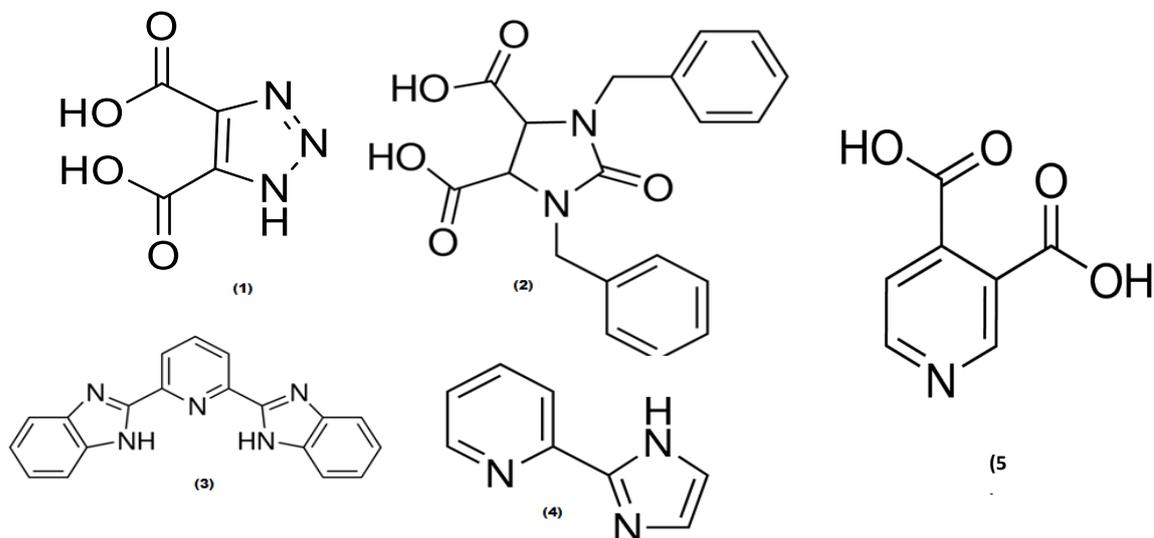
2.1 – Objetivo geral:

O objetivo geral deste trabalho é a síntese e estudo de compostos de coordenação contendo íons metálicos da primeira série de transição e ligantes orgânicos visando à investigação da relação entre as propriedades magnéticas, luminescentes e de adsorção de gases e a estrutura destes compostos.

2.2 – Objetivos específicos:

Este trabalho tem como objetivo o estudo vibracional e cristalográfico dos compostos de coordenação obtidos, através da síntese utilizando os métodos de difusão e solvotérmico, envolvendo metais da 1ª série de transição (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) e ligantes azóis, com a possibilidade da utilização de outros ligantes como os piridinodicarboxilatos, com a finalidade de se determinar as propriedades físicas e químicas desses compostos, além de estudos da capacidade de adsorção, propriedades magnéticas e luminescência, quando possível. A estrutura dos ligantes utilizados neste trabalho pode ser visto na Figura 40.

Figura 40. Ligantes da família dos azóis utilizados neste trabalho, (1) ácido 1,2,3-triazol-4,5-dicarboxílico (1,2,3-tz), (2) ácido 1,3-bisbenzil-2-oxoimidazolidino-4,5-dicarboxílico (2-oxo), (3) 2,6-bis(2-benzimidazolil)piridino (bbpi), (4) 2-(1H-imidazol-2-il)piridina (2-imdpi) e (5) ácido 3,4-piridinodicarboxílico (H₂PDC).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Capítulo 3:
Parte Experimental
Síntese

3 – Parte Experimental:

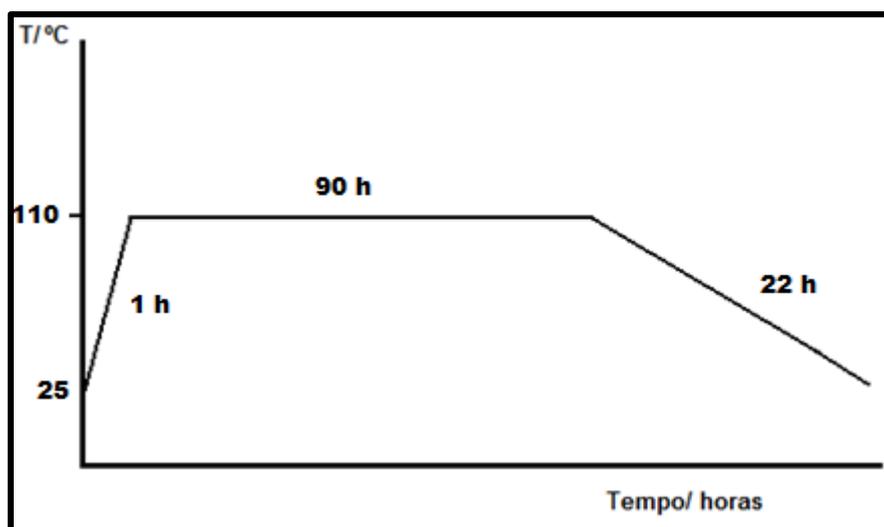
Todos os solventes e reagentes utilizados foram adquiridos comercialmente e foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

Foram feitas várias tentativas de sínteses, envolvendo os métodos solvotérmico, difusão, refluxo e agitação. Porém, das muitas tentativas, apenas algumas poucas foram obtidas produtos em condições de caracterização.

3.1-Síntese do complexo $[Zn(bbpi)_2]$ (**1**).

O complexo (**1**) foi sintetizado sob condições de síntese solvotérmica, onde 31 mg (0,1 mmol) do ligante 2,6-bis(2-benzimidazolil)piridino (bbpi) foram solubilizados em 5 mL de DMF e adicionados a uma solução aquosa de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (89 mg, 0,3 mmol). Essa mistura foi selada no reator e levada à estufa seguindo a rampa de aquecimento representada na Figura 41. Após o resfriamento, a solução foi filtrada e obteve-se um sólido cristalino amarelo apropriado para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 55,62%.

Figura 41. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo (**1**).

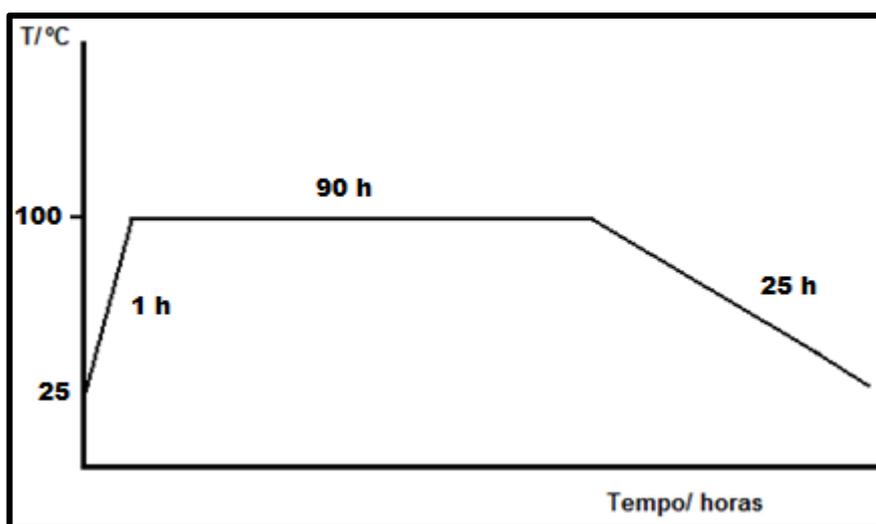


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

3.2-Síntese do complexo [Ni(bbpi)₂] (**2**).

O complexo (**2**) foi sintetizado sob condições de síntese solvotérmica, onde 31 mg (0,1 mmol) do ligante 2,6-bis(2-benzimidazolil)piridino (2-bbpi) foram solubilizados em 5 mL de DMF e adicionados a uma solução aquosa de Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O (87 mg, 0,3 mmol). Essa mistura foi selada no reator e levada à estufa seguindo a rampa de aquecimento representada na Figura 42. Após o resfriamento, a solução foi colocada em repouso. Após um mês obteve-se um sólido cristalino verde apropriado para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 65,91%.

Figura 42. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo (**2**).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

3.3-Síntese do complexo [Co₂(1,2,3-tz)₂] (**3**).

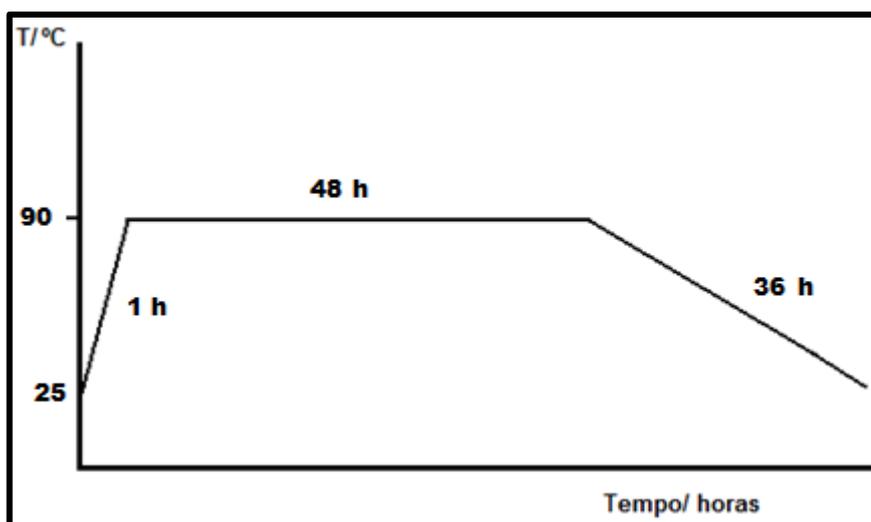
O complexo (**3**) foi sintetizado através do método de difusão, onde 7,8 mg (0,05 mmol) do ácido 1,2,3-triazol-4,5-dicarboxílico (1,2,3-tz) foram adicionados em 10 mL de DMF. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, o ácido foi adicionado a uma solução aquosa (10 mL) contendo Co(ClO₄)₂ · 6 H₂O (46 mg, 0,125 mmol). A solução resultante se apresentou rosa. Após cinco semanas foram obtidos, por filtração, 0,7 mg de cristais

rosa apropriados para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 8,97%.

3.4-Síntese do complexo $\{[\text{Cu}(3,4\text{-PDC})(2\text{-imdpi})]\}_n$ (4).

O complexo (4) foi sintetizado sob condições de síntese solvotérmica, onde 16 mg (0,1 mmol) do ácido 3,4-piridinodicarboxílico (3,4-H₂PDC) foram adicionados em 5 mL de água e através de uma solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ foi feito o ajuste de pH entre 6 e 7, com o auxílio do papel universal, para completa solubilização do ácido; 29 mg (0,2 mmol) do ligante 2-(1H-imidazol-2-il)piridina (2-imdpi) foram adicionados em 5 mL de etanol. Os dois ligantes foram adicionados a uma solução aquosa de Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (48 mg, 0,2 mmol). Essa mistura foi selada no reator e levada à estufa seguindo a rampa de aquecimento representada na Figura 43. Após o resfriamento, a solução foi filtrada e obteve-se um sólido cristalino azul apropriado para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 20,83%.

Figura 43. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo (4).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

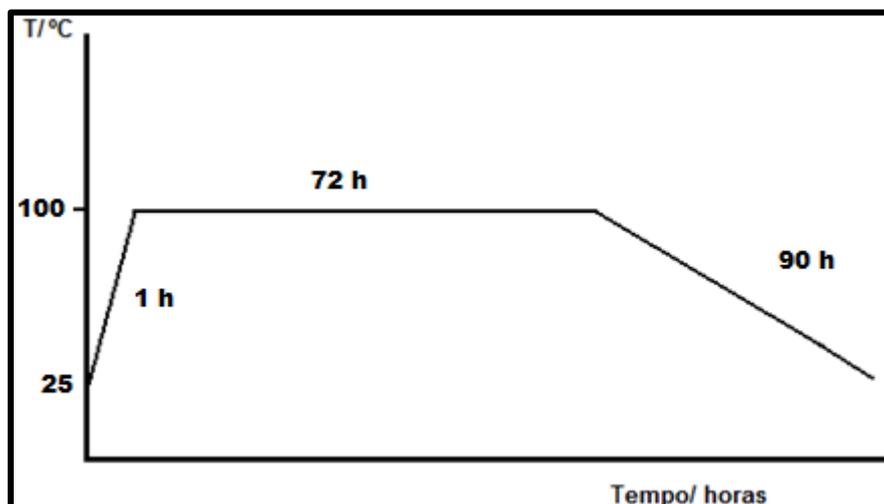
3.5-Síntese do complexo $\{[\text{Co}(2\text{-oxo})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (**5**).

O complexo (**5**) foi sintetizado sob condições de síntese solvotérmica, onde 31 mg (0,05 mmol) do ácido 1,3-bisbenzil-2-oxoimidazolidino-4,5-dicarboxílico (2-oxo) foram solubilizados em 5 mL de H_2O e através de uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi feito o ajuste de pH, com o auxílio do papel universal, ajustando-o entre 6 e 7 para completa solubilização do ácido. Essa solução foi adicionada a uma solução etanólica de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ (51 mg, 0,15 mmol). Essa mistura foi selada no reator e levada à estufa seguindo a rampa de aquecimento representada na Figura 44. Após o resfriamento, a solução foi filtrada e obteve-se um sólido cristalino vermelho apropriado para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 26%.

Análise elementar: Calculado: para $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7\text{Co}$ C, 51,02%; H 4,75%; N, 6,26%

Experimental: C, 50,81%; H, 4,79%; N, 6,31%

Figura 44. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo (**5**).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

3.6-Síntese do complexo $\{[\text{Cu}(2\text{-oxo})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (**6**).

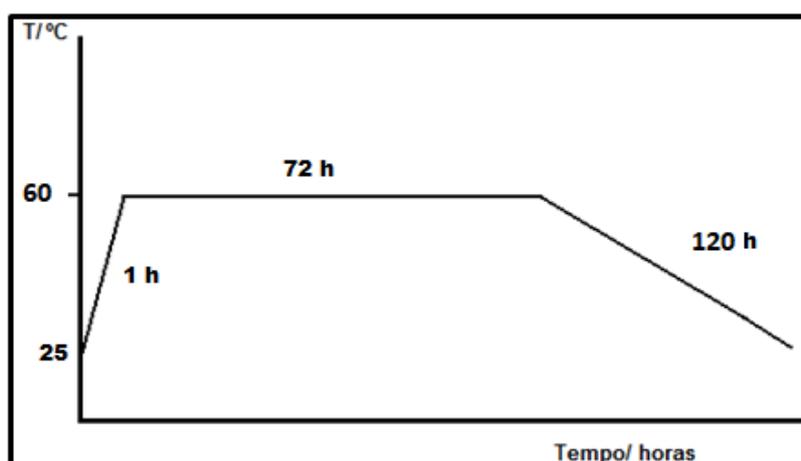
O complexo (**6**) foi sintetizado sob condições de síntese solvotérmica, onde 17 mg (0,05 mmol) do ácido 1,3-bisbenzil-2-oxoimidazolidino-4,5-dicarboxílico (2-

oxo) foram solubilizados em 5 mL de H₂O e através de uma solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ foi feito o ajuste de pH, com o auxílio do papel universal, ajustando-o entre 6 e 7 para completa solubilização do ácido. Essa solução foi adicionada a uma solução etanólica de Cu(BF₄)₂ (36 mg, 0,15 mmol). Essa mistura foi selada no reator e levada à estufa seguindo a rampa de aquecimento representada na Figura 45. Após o resfriamento, a solução foi filtrada e obteve-se um sólido cristalino azul apropriado para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 29%.

Análise elementar: Calculado: para C₁₉H₂₀N₂O₇Cu C, 50,50%; H 4,46%; N, 6,20%

Experimental: C, 49,25%; H, 4,95%; N, 6,85%

Figura 45. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo (6).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

3.7 – Materiais e equipamentos

Todos os reagentes foram obtidos comercialmente. 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. As medidas termogravimétricas (TG/DTA) foram realizadas através de um equipamento DTG60-Shimadzu com termobalança do Departamento de Química da UFMG com a colaboração da Prof^ª. Dr^ª. Maria Irene Yoshida. As amostras foram aquecidas em uma taxa de

10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 800°C utilizando uma atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 100 mL/min. Os espectros de infravermelho em modo de reflexão total atenuada (ATR) foram obtidos, na região compreendida entre 4000 – 600 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos num espectrômetro Bruker Alfa de FT-IR com transformada de Fourier com uma média de 64 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . Os espectros Raman foram obtidos através do espectrômetro Bruker RFS 100, com um laser de $\text{Nd}^{+3}/\text{YAG}$ operando em 1064 nm e detector de germânio resfriado com N_2 líquido. As medidas foram feitas com resolução de 4 cm^{-1} e faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . A potência do laser usada está entre 10-100 mW e 256-512 acumulações foram realizadas. Estes parâmetros foram previamente ajustados para obter a melhor relação sinal-ruído possível sem que a integridade física e química das amostras fossem alteradas.

As medidas de difração de raios X por monocristal foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X, LDRX, da Universidade Federal Fluminense (IQ – UFF) com a colaboração da Dr^a. Maria Clara Ramalho Freitas e no Laboratório de cristalografia, LabCri, do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (DF-UFMG). O difratômetro da UFF é do modelo Bruker D8 Venture é com detector PHOTON 100, utilizando radiação $\text{K}\alpha\text{Mo}$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), em temperatura ambiente (298 K) e o difratômetro da UFMG é do modelo Oxford GEMINI A - Ultra com detector CCD, utilizando radiação $\text{K}\alpha\text{Mo}$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), em temperatura ambiente (298 K). As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando o programa SHELXL-97⁵⁶. Os complexos sintetizados foram desenhados pelos programas ORTEP-3⁵⁷ para o Windows e Mercury⁵⁸.

Capítulo 4: Resultados e discussão

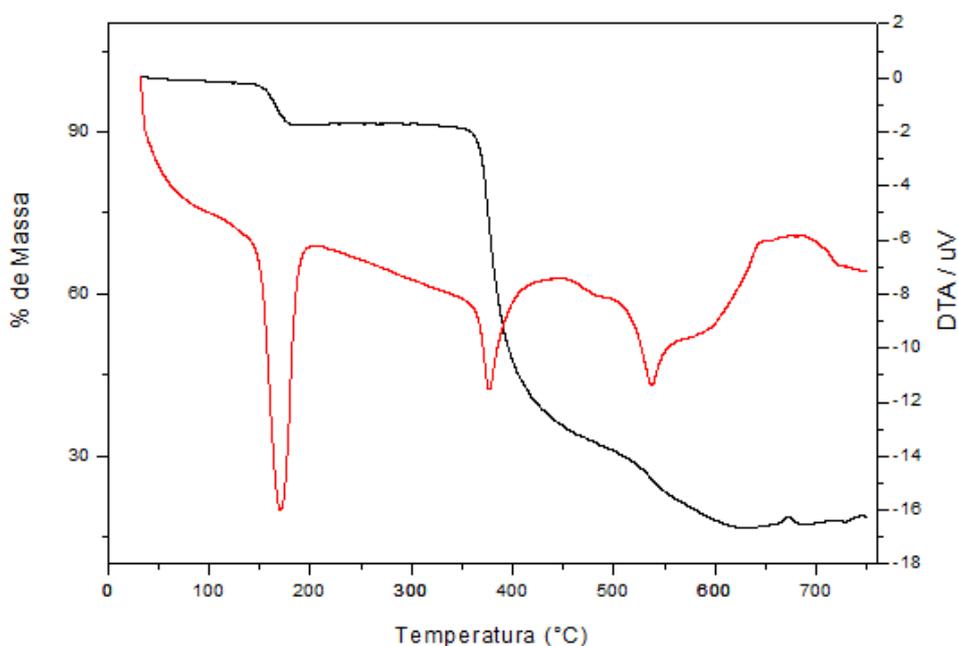
4 – Resultados e discussões

Devido ao baixo rendimento das sínteses, alguns compostos não tiveram todas as caracterizações realizadas. Além disso, alguns compostos apresentaram algumas peculiaridades, como por exemplo o complexo (4), um composto de cobre que se mostrou sensível ao laser do espectrômetro Raman e, por isso, teve um espectro com uma linha base ruim.

4.1 - Análise Termogravimétrica

Para o complexo (5), as curvas TG/DTA são apresentadas na Figura 46. A curva apresenta uma primeira perda de massa na faixa de 104 a 190 °C, que é atribuída à saída de duas águas de coordenação (obs. 8,94 % ; calc. 8,51 %), representada na curva DTA por um pico endotérmico. A alta temperatura para saída de moléculas de água sugere que elas estão coordenadas ao centro metálico. A segunda e terceira perdas de massa ocorrem entre 377 e 627 °C, também com eventos endotérmicos. Essa perda de massa (obs. 74,61 % ; calc. 78,82 %) é atribuída a decomposição do ligante 2-oxo. O resíduo é condizente com CoO (Obs. 16.45%, Calc. 16.76%).

Figura 46. Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo (5).



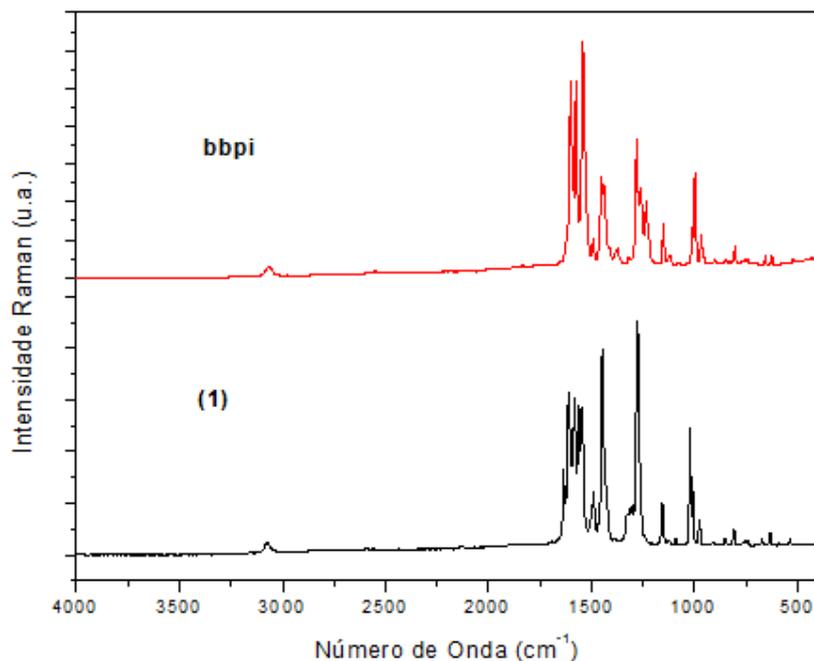
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

4.2 - Espectros vibracionais na região do infravermelho e Raman

Os espectros vibracionais Raman para os complexos **(1)**, **(2)**, e **(4)** e dos ligantes livres são apresentados nas Figuras 47, 48 e 49, respectivamente, e os espectros vibracionais na região do infravermelho para o complexo **(5)** e **(6)** e o ligante livre são apresentados nas Figuras 50 e 51. Devido a pouquíssima quantidade de amostra obtida para o complexo **(3)**, não foi possível obter espectros.

O espectro do ligante bbpi apresenta bandas intensas em 1602 e 1492 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ e $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, bandas em 1280 e 1116 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ e $\nu_{\text{C}-\text{C}}$, respectivamente, do anel imidazólico. Uma banda, também muito intensa, em 1540 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\nu_{\text{C}=\text{C}/\text{CN}}$ do anel piridínico. O complexo **(1)** apresenta bandas intensas em 1610 e 1487 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ e $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, deslocadas quando comparadas ao ligante livre, sugerindo a coordenação do nitrogênio do anel imidazólico ao centro metálico. Isso é evidenciado devido as bandas em 1274 e 1155 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ e $\nu_{\text{C}-\text{C}}$, que também aparecem deslocadas. Por fim, uma banda em 1560 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, aparece deslocada para maior número de onda quando comparado ao ligante livre, indicando que o nitrogênio do anel piridínico também está coordenado ao centro metálico de zinco. Ao analisar os espectros do ligante livre e do complexo **(1)** (Figura 47), pode-se observar que no espectro do complexo parece ocorrer desdobramentos das bandas citadas anteriormente. Isso pode estar relacionado ao fato de um dos nitrogênios do anel imidazólico não ter se coordenado. Isso é evidenciado pela presença de uma banda em 3073 cm^{-1} tanto no ligante livre quanto no complexo **(1)**, atribuída ao estiramento $\nu_{\text{N}-\text{H}}$.

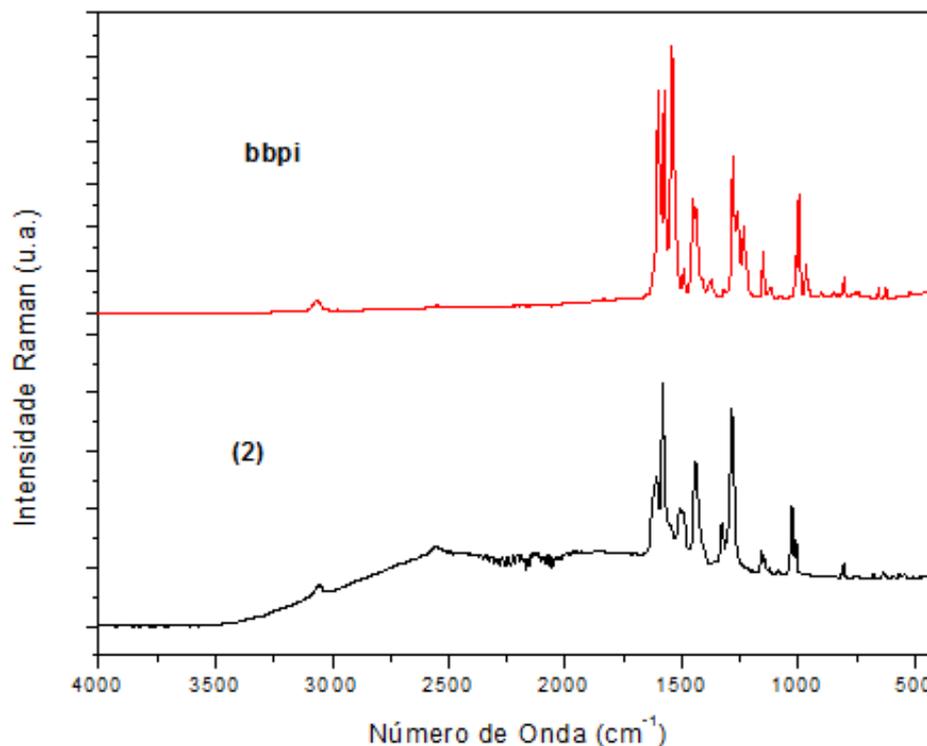
Figura 47. Espectros Raman para o ligante livre bbpi e o complexo (1).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Para o complexo (2), o espectro Raman (Figura 48) apresenta as bandas em 1608 e 1494 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos $\nu_{C=N}$ e $\nu_{C=C}$, deslocadas quando comparadas ao ligante livre, sugerindo a coordenação do nitrogênio do anel imidazólico ao centro metálico. Isso é evidenciado devido as bandas em 1286 e 1158 cm⁻¹, atribuídas aos estiramentos ν_{C-N} e ν_{C-C} , que também aparecem deslocadas. Por fim, uma banda em 1580 cm⁻¹, atribuída ao estiramento $\nu_{C=N}$, aparece deslocada para maior número de onda quando comparado ao ligante livre, indicando que o nitrogênio do anel piridínico também está coordenado ao centro metálico de níquel. Assim como o complexo (1), há evidências de que um nitrogênio do anel imidazólico não está coordenado devido à presença de uma banda em 3063 cm⁻¹, atribuído ao estiramento ν_{N-H} , mostrando que um dos nitrogênios está protonado.

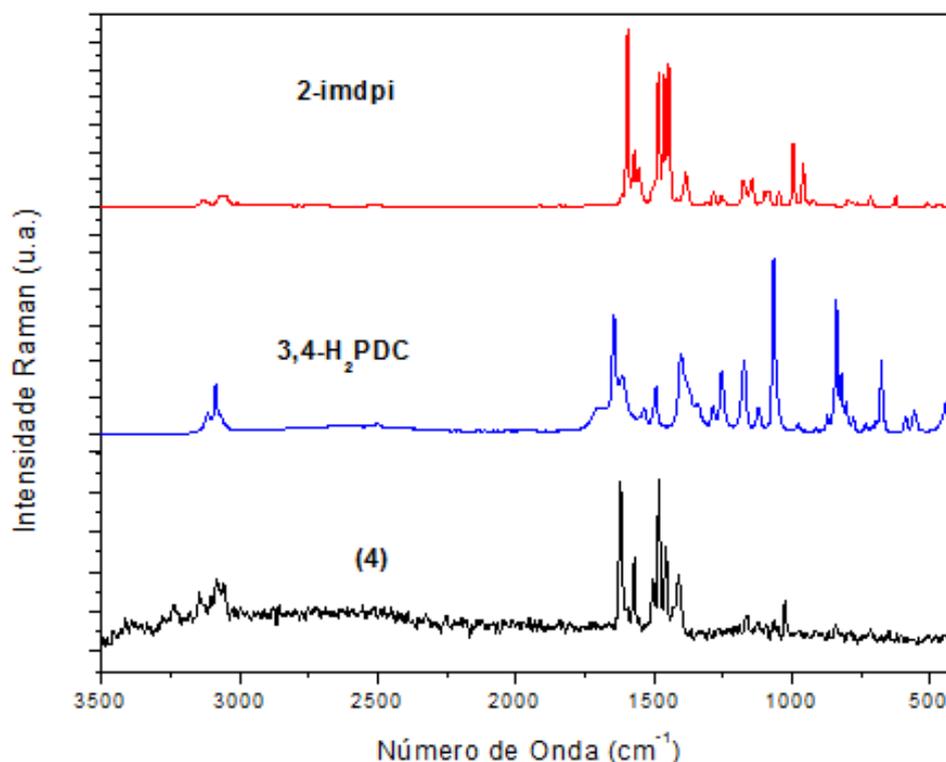
Figura 48. Espectros Raman para o ligante livre bbpi e o complexo (2).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Os espectros Raman para os ligantes livre 2-imdpi e 3,4H₂PDC e para o complexo (4) são apresentados na Figura 49. O espectro do complexo (4), apresenta uma banda em 1571 cm⁻¹, que pode ser atribuída ao estiramento $\nu_{CC/CN}$ do anel piridínico, indicando a coordenação do nitrogênio do anel piridínico de um dos dois ligantes, já que esta banda aparece deslocada quando compara aos ligantes livres 3,4H₂PDC e 2-imdpi, que tem atribuídas as bandas em 1531 e 1538 cm⁻¹, respectivamente, para o estiramento $\nu_{CC/CN}$ do anel piridínico. As bandas em 1619 e 1590 cm⁻¹ no espectro do complexo (4), foram atribuídas aos estiramentos $\nu_{C=N}$ e $\nu_{C=C}$, que quando comparadas ao espectro do ligante livre 2-imdpi, 1594 e 1569 cm⁻¹, aparecem deslocadas. Por se tratar de compostos em que as bandas se apresentam na mesma região e devido ao fato dos modos de vibração do grupo carboxilato serem pouco intensos no espectro Raman, não se pode inferir sobre a presença do ligante 3,4H₂PDC na esfera de coordenação do complexo (4). Isso será feito através da difração de raios X por monocristal.

Figura 49. Espectros Raman para os ligantes livres 2-imdpi e 3,4-H₂PDC e o complexo (4).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

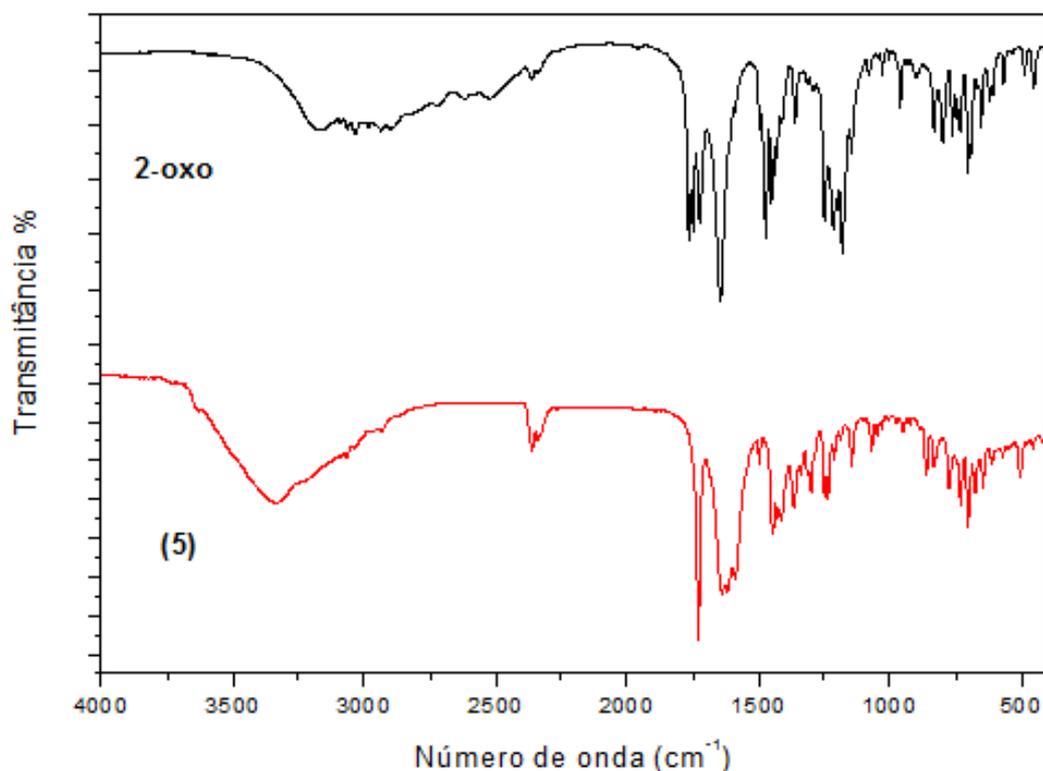
O espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante 2-oxo e o complexo (5) é apresentado na Figura 50. Uma banda em 3197 cm⁻¹ no espectro do complexo (5), atribuída ao estiramento ν_{OH} indica a possível presença de moléculas de água na estrutura do composto. A presença de uma banda intensa em 1728 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento ν_{CO} do grupo carbonil do anel imidazólico. Bandas em 1636 e 1616 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento assimétrico $\nu_{as}(COO^-)$ e bandas em 1298 e 1365 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento simétrico $\nu_s(COO^-)$ dos grupos carboxilato. A presença dessas bandas são indícios de que ocorreu a coordenação dos grupos carboxilato ao centro metálico. Comparando os valores de Δ (Tabela 2) para esses estiramentos (338 e 251 cm⁻¹) e Δ para o sal do ligante (217 cm⁻¹), pode se inferir que ocorreu de modo diferente a coordenação dos grupos carboxilatos, sendo um de modo monodentado e outro em ponte. A banda em 1497 cm⁻¹ no espectro do complexo (5), é atribuída ao estiramento ν_{C-N} , que aparece deslocada para maiores números de onda, quando comparada ao ligante livre, em 1473 cm⁻¹, indicando que há átomo de nitrogênio coordenado ao centro metálico.

Tabela 2: Estiramentos simétricos e assimétricos para o 2-oxo, Na₂oxo e para cada grupo carboxilato do complexo (5) (em cm⁻¹).

	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$
2-oxo	1722	-	-	-
Na₂oxo	-	1603	1386	217
(5)	-	1636	1298	338
(5)	-	1616	1365	251

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 50. Espectros IV para o ligante 3,4H₂PDC e complexo (5).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Para o composto (6), o espectro vibracional na região do infravermelho, apresentado na Figura 51 juntamente com o ligante 2-oxo, apresenta uma banda em 3388 cm⁻¹, atribuída ao estiramento ν_{OH} , indicando a possível presença de moléculas de água na estrutura do composto. A presença de uma banda intensa em 1714 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento $\nu_{\text{C=O}}$ do grupo carbonil do anel imidazólico. Bandas em 1643 e 1605 cm⁻¹

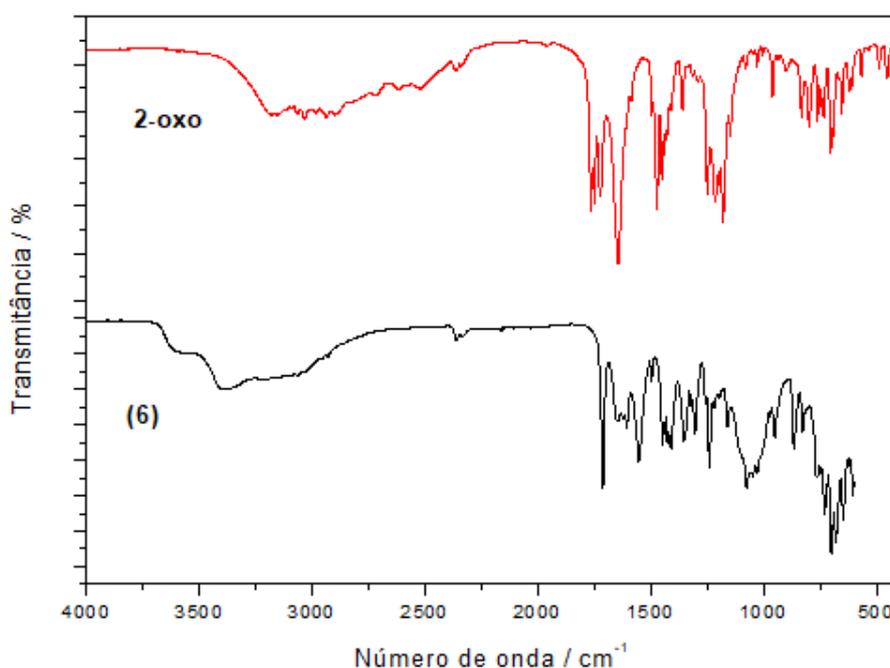
atribuídas ao estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e bandas em 1303 e 1353 cm^{-1} atribuídas ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{COO}^-)$ dos grupos carboxilato. A presença dessas bandas são indícios de que ocorreu a coordenação dos grupos carboxilato ao centro metálico. Comparando os valores de Δ (Tabela 3) para esses estiramentos (338 e 251 cm^{-1}) e Δ para o sal do ligante (217 cm^{-1}), pode se inferir que ocorreu de modo diferente a coordenação dos grupos carboxilatos, sendo um de modo monodentado e outro em ponte, como foi observado no composto (5), indicando que ambos os compostos podem apresentar estrutura semelhante. Também é observada uma banda em 1497 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento ν_{C-N} , aparecendo deslocada para maiores números de onda, quando comparada ao ligante livre, em 1473 cm^{-1} , indicando que há átomo de nitrogênio coordenado ao centro metálico, como também foi observado no composto (5).

Tabela 3: Estiramentos simétricos e assimétricos para o 2-oxo, Na_2oxo e para cada grupo carboxilato do complexo (6) (em cm^{-1}).

	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$
2-oxo	1722	-	-	-
Na_2oxo	-	1603	1386	217
(6)	-	1643	1303	340
(6)	-	1605	1353	252

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 51. Espectros IV para o ligante 3,4H2PDC e complexo (6).



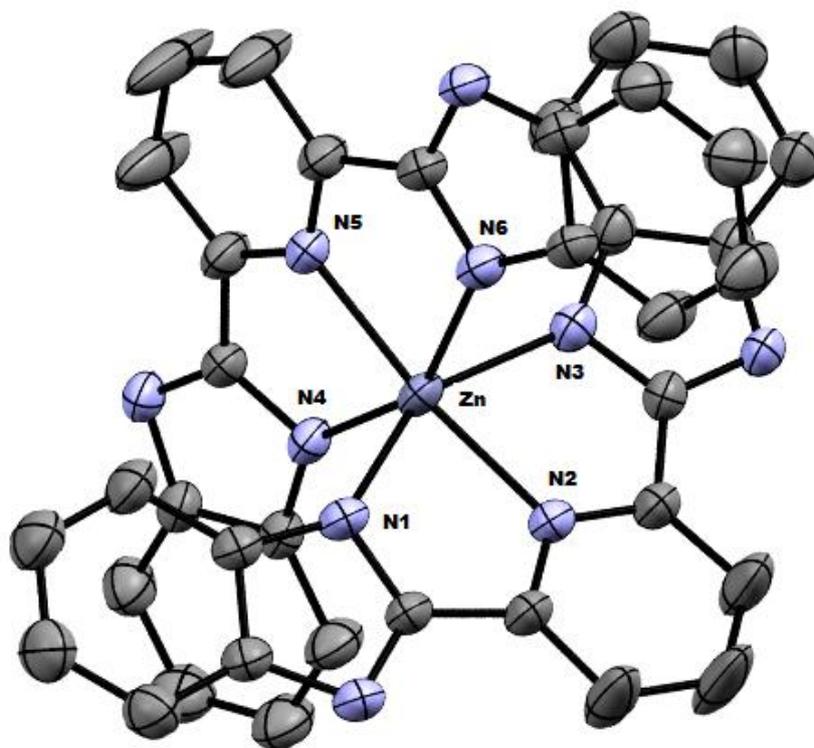
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

4.3 - Difração de raios X por monocristal

A determinação estrutural dos complexos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** e **(6)** por difração de raios X por monocristal colaborou de forma categórica para as proposições anteriores baseadas nas demais técnicas. A Tabela 4 exibe as informações relativas à coleta de dados e refinamento das estruturas. O composto **(1)** já é relatado na literatura¹⁰¹. O composto **(3)** ainda tem seus dados cristalográficos sendo refinados e, por isso, será apresentado somente a unidade assimétrica e a esfera de coordenação em torno dos centros metálicos.

A unidade assimétrica para o complexo **(1)** é apresentada na Figura 52. A esfera de coordenação em torno do centro metálico de Zn(II) é constituída pela coordenação de dois ligantes bbpi de modo quelato, ocorrendo a coordenação por dois N laterais (N1, N3 e N4, N6) benzoimidazolil de cada ligante bbpi e dois N centrais (N2 e N5) piridínicos, formando um arranjo com geometria octaédrica levemente destorcida.

Figura 52. Representação da estrutura cristalino do complexo **(1)**.



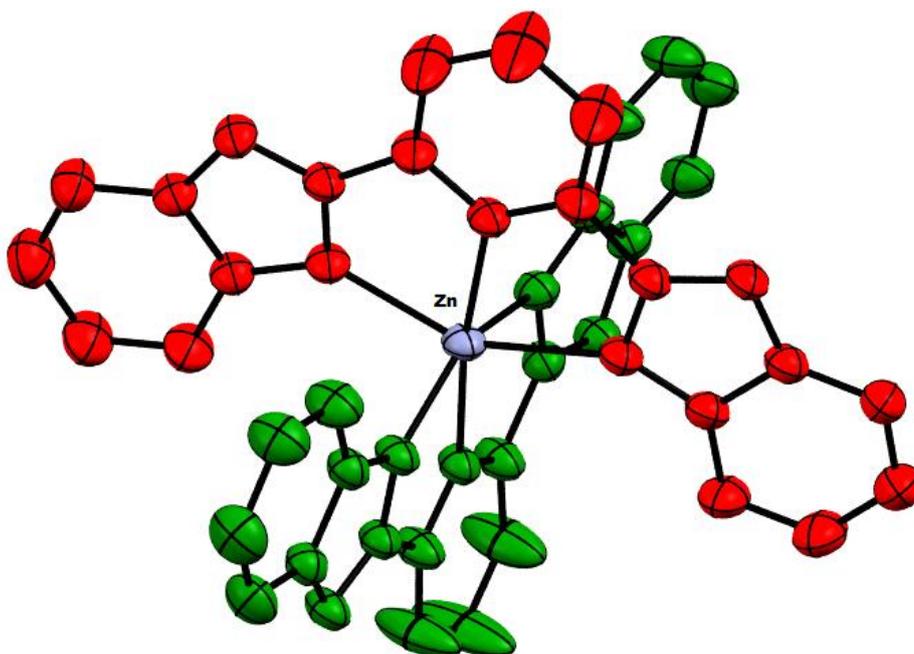
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Tabela 4. Dados cristalográficos dos complexos

<i>Composto</i>	(1)	(2)	(4)	(5)	(6)
Fórmula	C ₃₈ H ₂₆ N ₁₀ Zn	C ₃₈ H ₂₆ N ₁₀ Ni	C ₁₆ H ₁₀ N ₃ O ₄ Cu	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₇ Co	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₇ Cu
Peso Molecular (g mol⁻¹)	686,04	679,36	371,81	443,66	448,28
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Monoclínico	Ortorrômico	Ortorrômico
Grupo Espacial	P4 ₁ 2 ₁ 2	P4 ₁ 2 ₁ 2	P2 ₁ /c	Pbca	Pbca
a (Å)	9,7411(8)	9,6216(5)	7,4492	10,010(3)	10,242(9)
b (Å)	9,7411(8)	9,6216(5)	8,4523(7)	9,887(3)	9,654(9)
c (Å)	17,108(2)	17,1642(2)	23,5095(7)	38,871(14)	38,904(4)
α (°)	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
β (°)	90,00	90,00	94,967(7)	90,00	90,00
γ (°)	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
V (Å)³	1623,3(3)	1589,00(2)	-	3847,2(2)	3847,2(6)
Z	2	2	4	8	6
Tamanho Cristal (mm)	0,22 x 0,12 x 0,12	0,44 x 0,20 x 0,18	0,063 x 0,10 x 0,18	0,23 x 0,32 x 0,44	0,40 x 0,12 x 0,30
Dcalc (g cm⁻³)	1,404	1,420	1,607	1,531	1,474
Refl. Observ. [F_o²>2σ(F_o²)]	1866	1139	2689	3936	3964
N° Parâmetros ref.	118	113	217	268	264
R [F_o²>2σ(F_o²)]	0,038	0,045	0,024	0,0505	0,0528
wR [F_o²>2σ(F_o²)]	0,078	0,0919	0,0728	0,1127	0,1266
S	0,86	1,057	1,221	1,056	1,066

A Figura 53 mostra a esfera de coordenação de modo mais claro, sendo possível diferenciar a presença de dois ligantes bbpi.

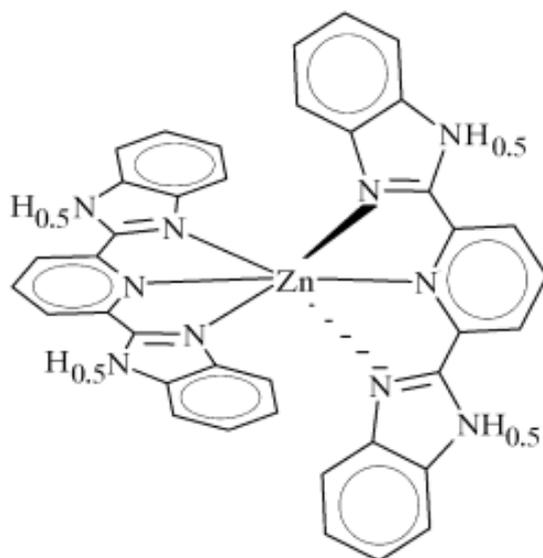
Figura 53. Representação da estrutura cristalino do complexo **(1)** diferenciando os dois ligantes bbpi (um vermelho e o outro verde).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

O átomo de hidrogênio ligado ao átomo de N da benzoimidazolil não coordenado, é localizado numa posição especial, que é um plano de simetria e a sua posição é de apenas 0,5 (ocupação) para cada átomo de N não coordenado da benzoimidazolil, mostrado na Figura 54. Este fato faz com que cada ligante bbpi tenha carga -1 e o átomo de Zn mantenha o seu número de oxidação +2.

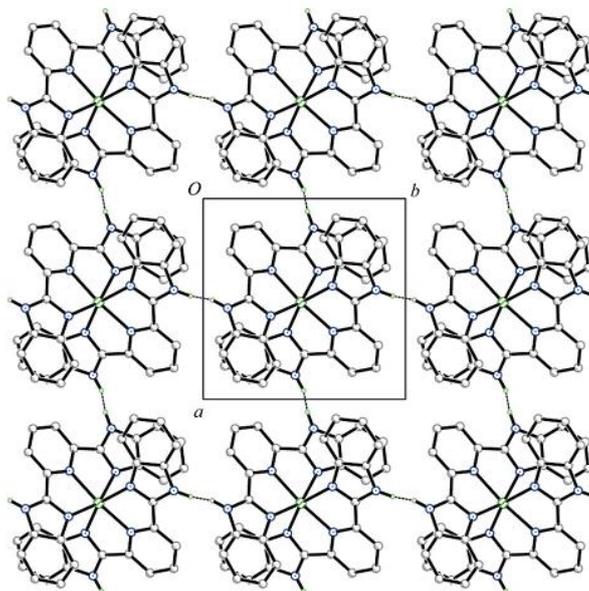
Figura 54. Posição especial do átomo de H no complexo (**1**)⁵⁹.



Fonte: Harvey, 2003⁵⁹.

A diferença entre os tipos átomos de N coordenados ao Zn(II) pode ser feita através da distância de ligação, onde o N piridínico apresenta distância de ligação Zn-N2 e Zn-N5 igual a 2,110 Å enquanto a distância de ligação Zn-N para os N laterais, Zn-N1 Zn-N4, são 2,239 Å e Zn-N3 e Zn-N6 são 2,121 Å. Através de ligações de hidrogênio do tipo NH...N entre moléculas do ligante bbpi, com distância de ligação igual a 2,744 Å, ocorre a formação de um arranjo supramolecular representado na Figura 55. Fica evidente ainda que não há a presença de interações π - π .

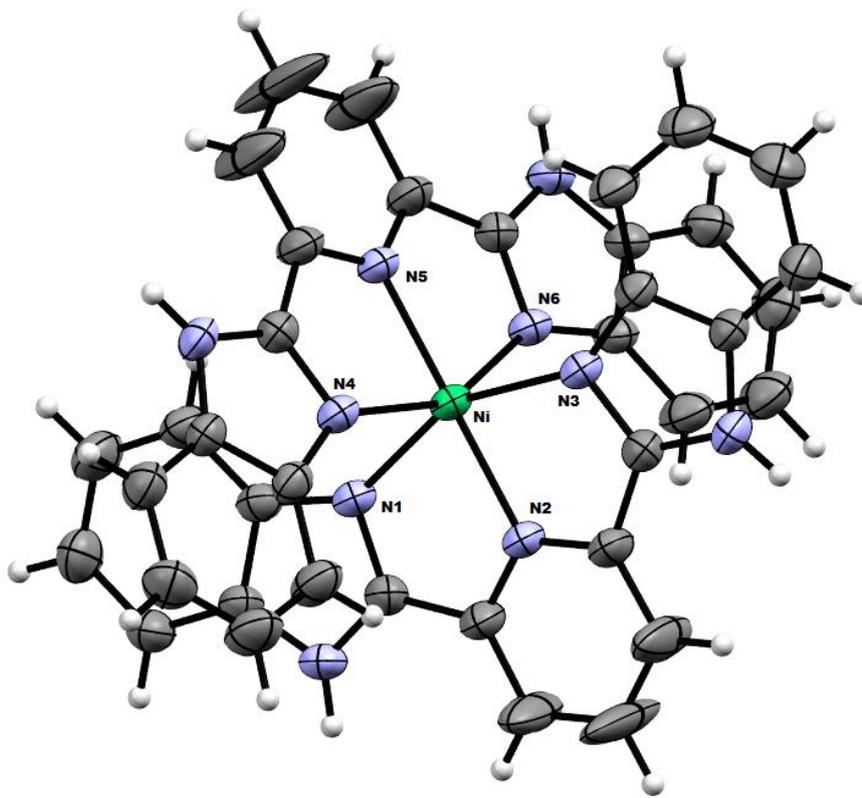
Figura 55. Visualização da estrutura supramolecular e das ligações de hidrogênios no plano cristalográfico *ab* para o complexo **(1)**.



Fonte: Harvey, 2003⁵⁹.

O complexo **(2)**, onde a unidade assimétrica é apresentada na Figura 56, apresenta as mesmas características cristalográficas do complexo **(1)**, sendo assim isoestrutural do complexo **(1)**. A esfera de coordenação do complexo **(2)** em torno do íon metálico de Ni(II) é constituída pela coordenação de dois ligantes bbpi de modo quelato, ocorrendo a coordenação por dois N laterais (N1, N3 e N4, N6) benzoimidazolil de cada ligante bbpi e dois N centrais (N2 e N5) piridínicos, formando um arranjo com geometria octaédrica levemente destorcida.

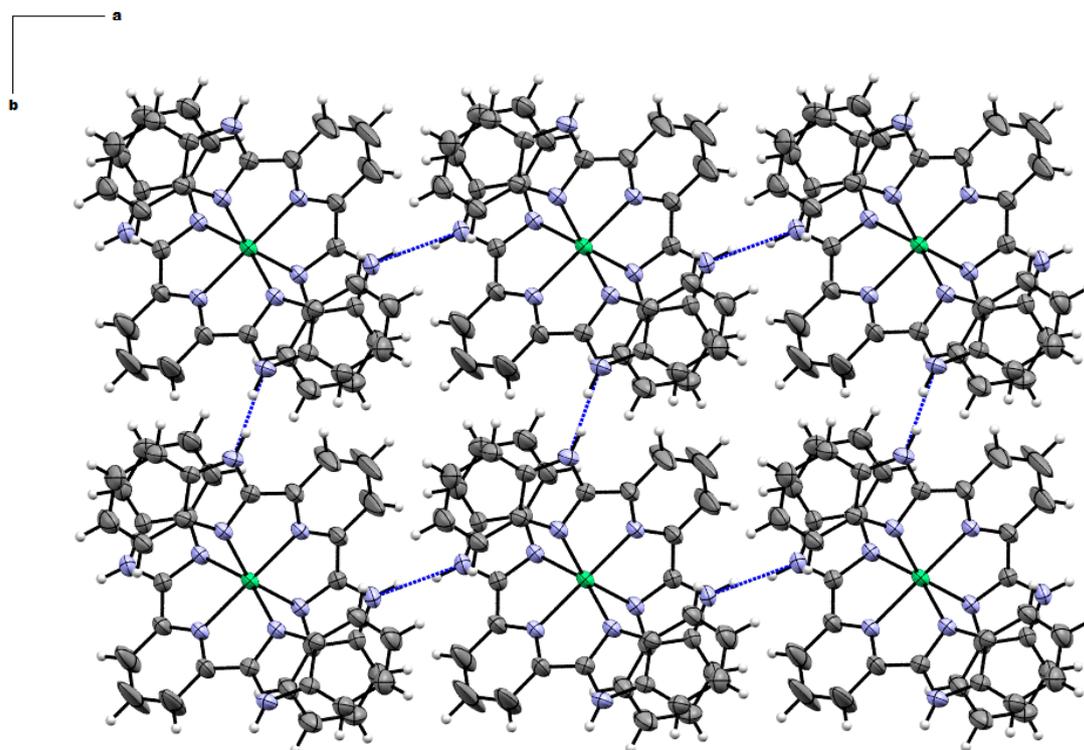
Figura 56. Representação da estrutura cristalino do complexo (2).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Assim como no complexo (1), por serem isoestruturais, apresenta átomo de H em posição especial e este tem 0,5 de ocupação em cada N não coordenado. Apresenta distâncias de ligação Ni-N para Ni-N2 e Ni-N5 igual a 2,040 Å enquanto a distância de ligação Zn-N para os N laterais é Zn-N 2,139 Å. Através de ligações de hidrogênio do tipo NH \cdots N entre moléculas do ligante bbpi, com distância de ligação igual a 2,769 Å, ocorre a formação de um arranjo supramolecular representado na Figura 57. Fica evidente ainda que não há a presença de interações π - π .

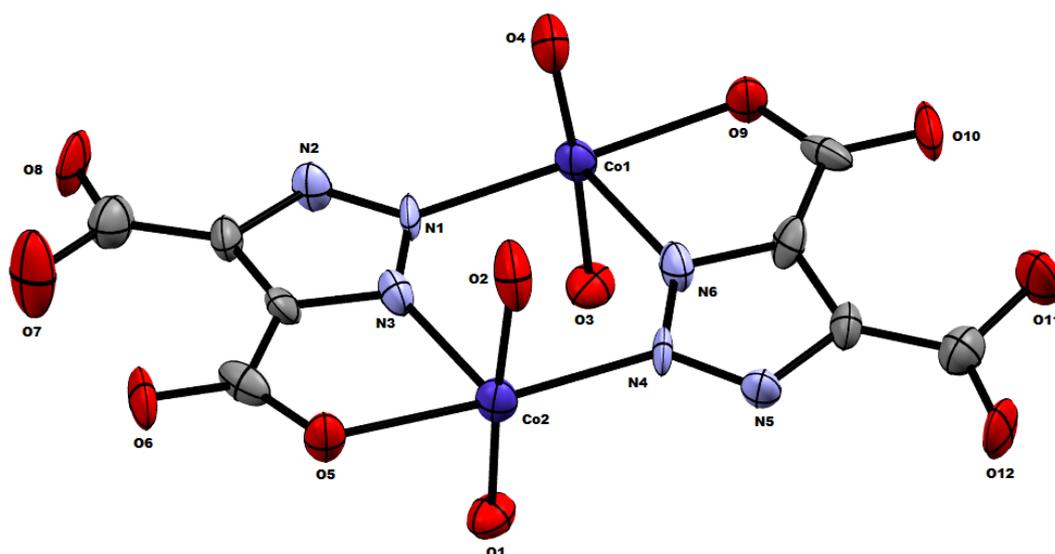
Figura 57. Visualização da estrutura supramolecular e das ligações de hidrogênios no plano cristalográfico ab para o complexo (2).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

O complexo (3) tem sua unidade assimétrica apresentada na Figura 58. Este complexo apresenta dois íons de Co^{2+} cristalograficamente independentes. Ambos os metais apresentam na sua esfera de coordenação dois N (N1 e N6, N3 e N4) do anel triazólico, um oxigênio (O5 e O9) de íon carboxilato e dois oxigênios (O1 e O2, O3 e O4) provenientes de duas moléculas de água, se mostrando assim pentacoordenado.

Figura 58. Representação da estrutura cristalino do complexo (3).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

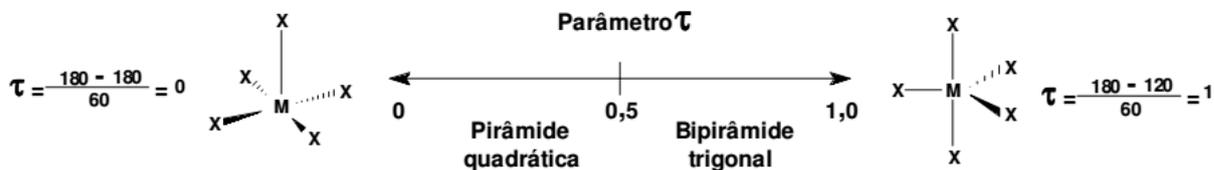
Para complexos pentacoordenados, apesar de a repulsão ligante-ligante ser menor na forma bipirâmide trigonal em relação à piramidal quadrática, em virtude dos ligantes ficarem mais distantes entre si, observa-se que existem casos em que ocorre a interconversão em equilíbrio dessas formas, quando em solução por exemplo. Na prática, muitos compostos de coordenação pentacoordenados ao se cristalizarem revelam estruturas com geometria de coordenação distorcida, podendo gerar dúvida se o caso se trata de uma geometria piramidal quadrática ou bipirâmide trigonal. De acordo com os procedimentos descritos por Addison⁶⁰, pode-se verificar a geometria de coordenação para compostos pentacoordenados distorcidos usando o parâmetro de trigonalidade (τ), que propõe:

$$\tau = \frac{(\theta_1 - \theta_2)}{60}$$

onde θ_1 e θ_2 são os dois maiores ângulos na esfera de coordenação.

Em uma geometria piramidal quadrática ideal, os dois maiores ângulos são iguais a 180° , logo, $\tau = 0$. Já em uma geometria bipirâmide trigonal ideal, os dois maiores ângulos são iguais a 180° e 120° , logo $\tau = 1$ (Figura 59).

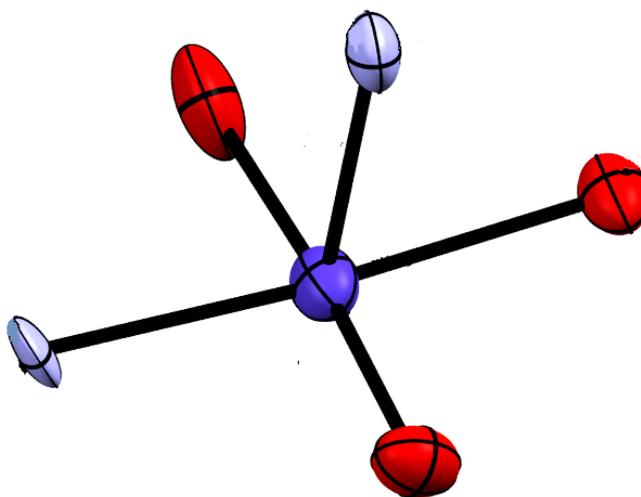
Figura 59. Parâmetro de trigonalidade (τ) usado para prever se a geometria de coordenação é piramidal quadrática ou bipiramidal trigonal, em espécies pentacoordenadas distorcidas.



Fonte: Addison, 1984⁶⁰.

Assim, para o complexo **(3)**, o cálculo do τ , onde $\theta_1 = 101,35^\circ$ e $\theta_2 = 76,65^\circ$, para os centros metálicos de Co é igual a 0,41, indicando a geometria piramidal quadrática para cada Co, como mostrada na Figura 60.

Figura 60. Geometria de coordenação em torno do Cu é piramidal quadrática para o complexo **(3)**.

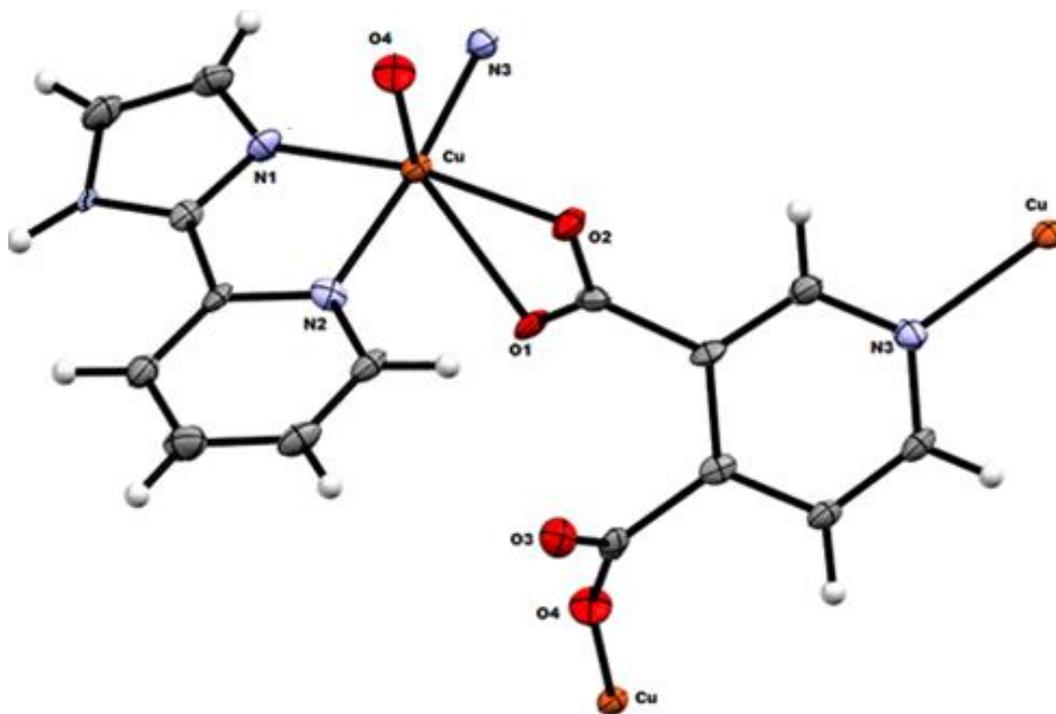


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

A unidade assimétrica para o complexo **(4)** é apresentada na Figura 61. Este composto apresenta dois ligantes diferentes, o 3,4H₂PDC e 2-imdpi, em torno de centro metálico de Cu. A esfera de coordenação em torno do Cu(II) é composta por dois átomos

de N (N1 e N2), provenientes dos anéis piridínico e imidazólico do ligante 2-imdpi e três O (O1, O2 e O4) dos grupos carboxilatos e um N (N3) do 3,4-H₂PDC, levando a uma geometria octaédrica distorcida. Fica evidente que o grupo carboxilato, através dos oxigênios (O1 e O2), se coordena de modo quelato. Complexos de Cu(II) hexacoordenados, contendo íons d⁹, normalmente sofrem o efeito Jahn-Teller, que são distorções que as moléculas sofrem para que orbitais degenerados não fiquem desigualmente ocupados. Isso acontece com o complexo (4), onde a distância Cu-O1 é 2,633 Å, sendo bem maior do que as distâncias Cu-N2 (2,048 Å), Cu-N3 (2,018 Å), Cu-O2 (1,993 Å) e Cu-O4 (2,178 Å), mostrando a distorção da geometria octaédrica ao longo do plano axial.

Figura 61. Representação da estrutura cristalino do complexo (4).

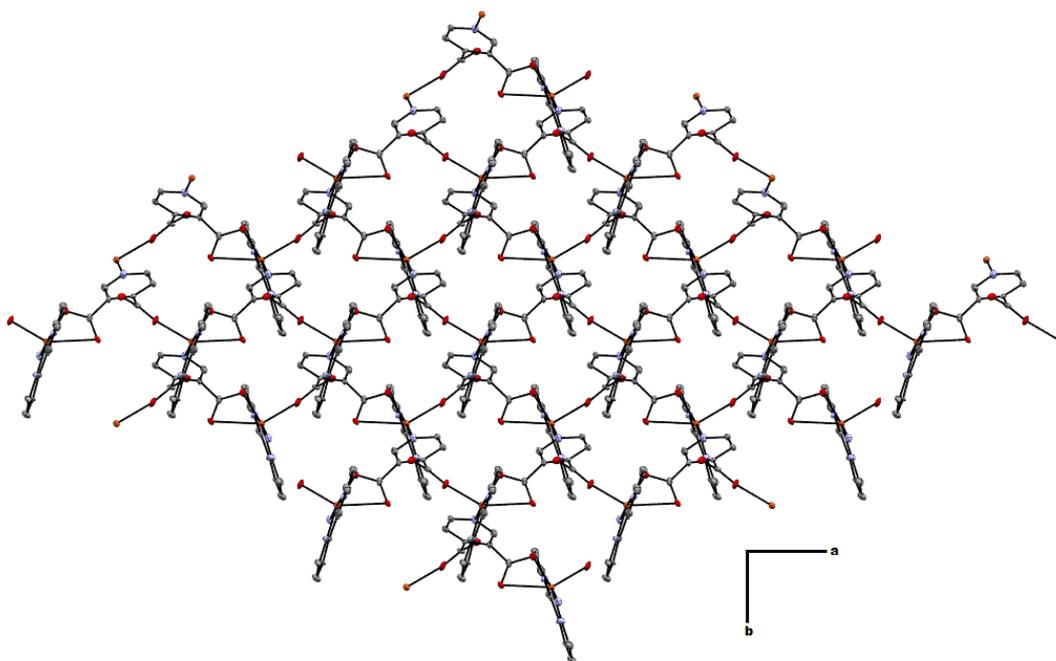


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

O ligante 3,4H₂PDC atua em ponte entre os Cu(II) adjacentes, estendendo sua cadeia em uma direção, através da ligação Cu(II) com o oxigênio (O4) do grupo carboxilato e nitrogênio (N3) do anel piridínico, levando a formação de um polímero 2D que se estende através do plano cristalográfico *ab*, que é mostrado na Figura 62. O ligante

2-imdpi se coordena de forma quelato através de seus dois nitrogênios, impedindo que o polímero cresça nas três direções para formar um polímero 3D.

Figura 62. Visualização da estrutura do complexo (4) exibindo o polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico ab. Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.



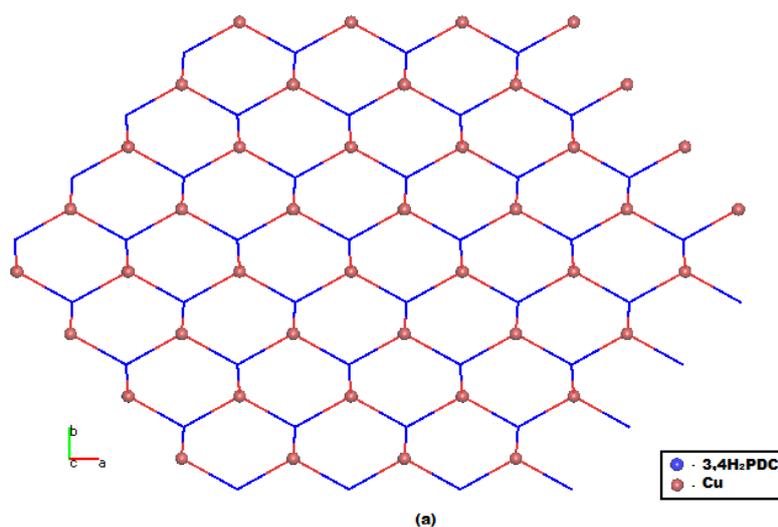
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

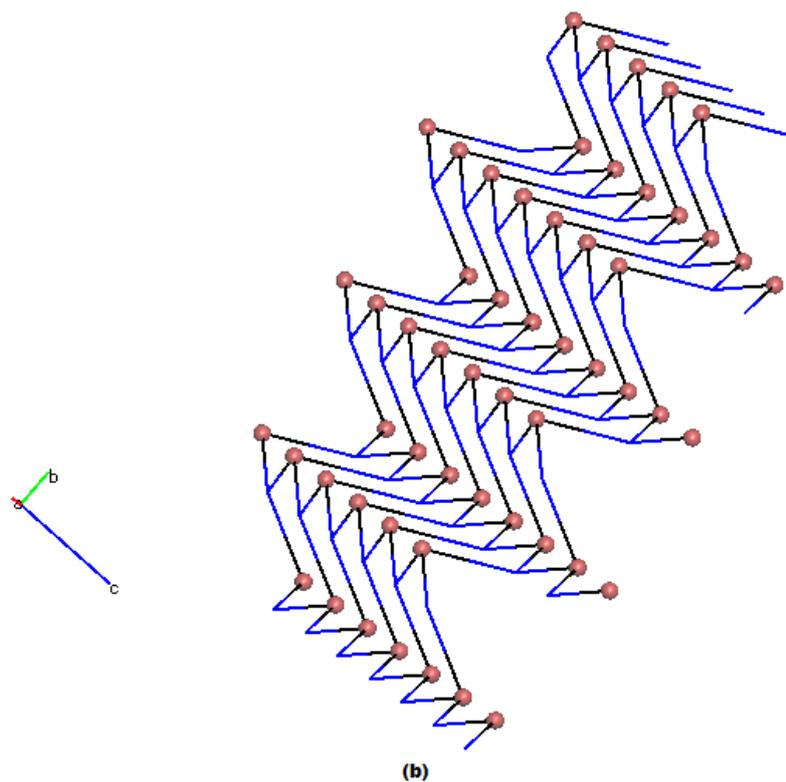
Uma rede pode ser definida como um gráfico bem específico, o qual é por definição, dito simples (sem tipos especiais de arestas) e conectado, cada par de vértice se conecta a uma aresta. Assim, se admitirmos que os nós sejam os íons envolvidos na coordenação e que o conjunto de ligações coordenadas representam arestas, topologicamente, tem-se uma rede de coordenação⁶¹. Na taxonomia empregada pela Química reticular, cada rede é descrita por um código de três letras, com o propósito de simplificação e identificação. Por exemplo: um cubo discreto pode ser representado pela tríade de letras *cub*; uma rede quadrada *sql* e uma rede cúbica diamantóide *dia*. Além

disso, geometricamente, cada bloco de construção molecular pode ser visto como um nó ou como espaçador⁶².

Utilizando o pacote do programa TOPOS⁶³, foi determinada a natureza topológica deste polímero. Essa é uma rede 2D uninodal (tendo como nó o Cu(II)), hexaconectada com topologia representada pelo símbolo de *Schäfli* (6,3), como mostrado na Figura 63(a), gerada pelo TOPOS. Este tipo de topologia pode ser descrito pela tríade de letras *hcb* (derivado de *honeycomb* - de mesma descrição topológica), a qual representa um tipo de topologia de redes bidimensionais do tipo padrão. Porém, observa-se que a mesma se encontra pronunciadamente distorcida, formando uma espécie de “degrau”, como mostrada na Figura 63(b).

Figura 63. (a) Visualização esquemática mostrando a rede 6-conectada simplificada para o complexo (4) e (b) Distorção na forma de “degrau” para o complexo (4).

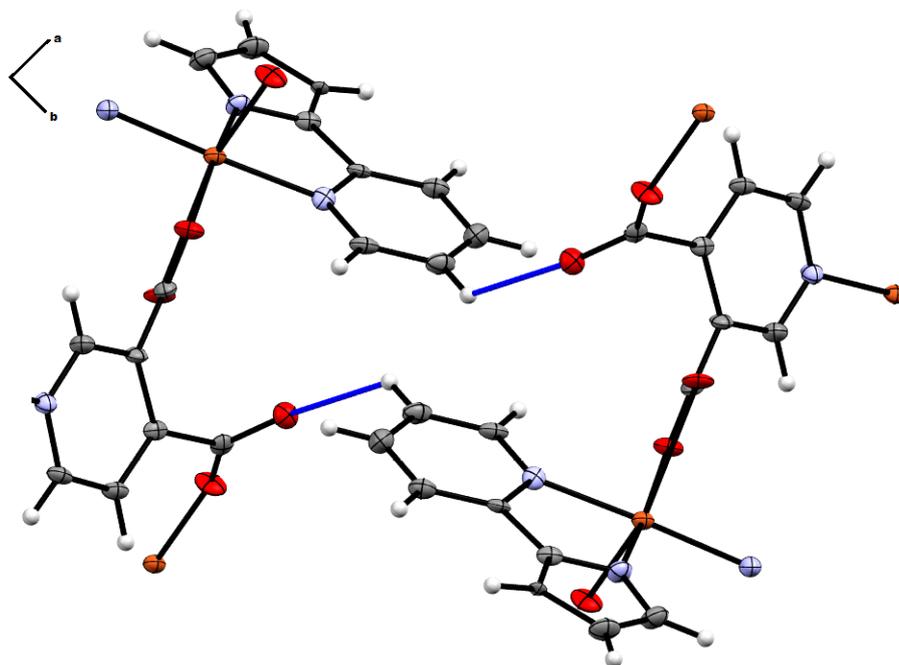




Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

O polímero **(4)** é estabilizado por ligações de hidrogênio do tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$ entre o grupo CH do anel piridínico e o oxigênio (O3) do grupo carboxilato, mostrado na Figura 64. A distância $\text{CH}\cdots\text{O3}$ é de 3,275 Å, se mostrando uma interação intermolecular fraca.

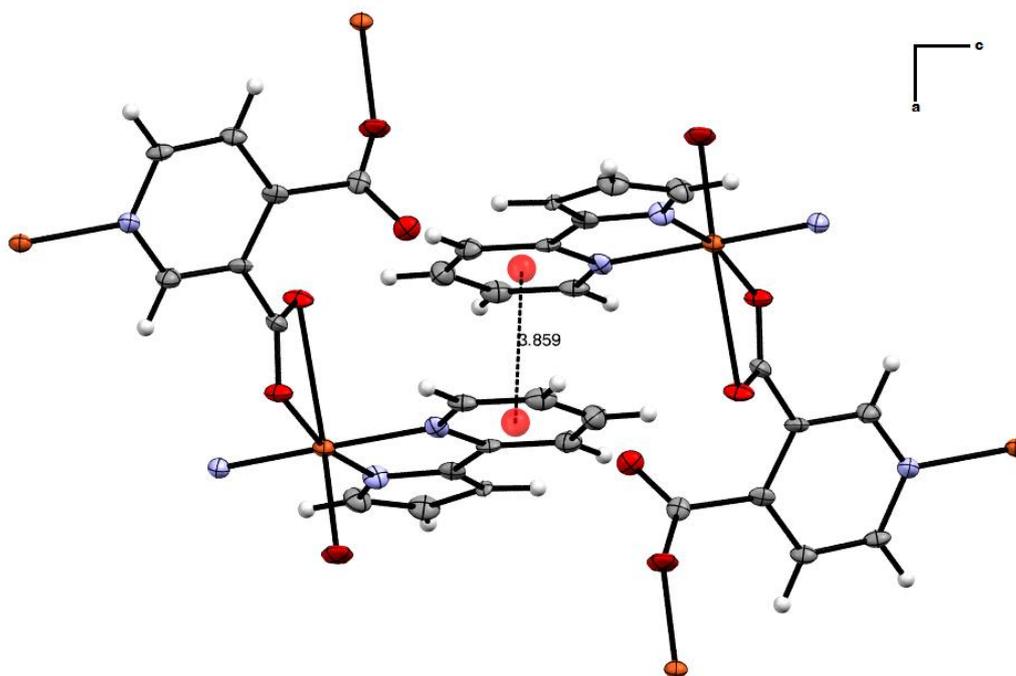
Figura 64. Representação das interações de hidrogênio formadas no complexo (4).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Além da ligação de hidrogênio citada, há também uma interação π - π entre os anéis piridínicos do ligante 3,4-H₂PDC (Figura 65), estabilizando o polímero formado. A interação π - π tem distância média de 3,859 Å, sendo uma interação de força média. As duas interações citadas, unem as cadeias 2D formadas.

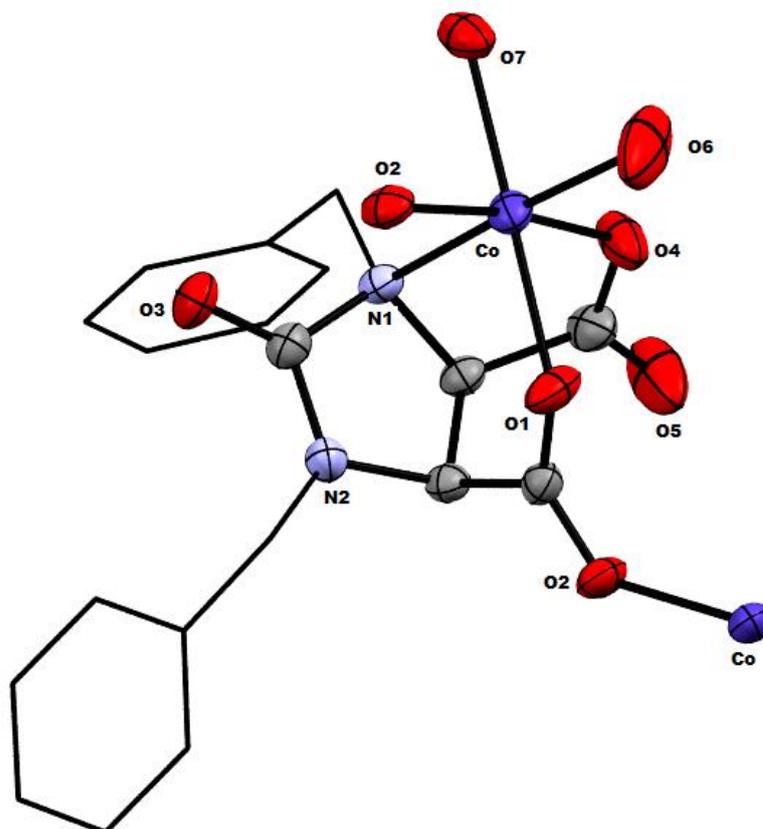
Figura 65. Representação das interações π - π formadas no complexo (4).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

A unidade assimétrica para o complexo (5) é apresentada na figura 66. A esfera de coordenação em torno do Co(II) é composta pela coordenação de dois oxigênios (O6 e O7) do ligante *aqua*, três oxigênios dos grupos carboxilatos (O1, O2 e O4) e um nitrogênio (N1) do anel, apresentando uma geometria octaédrica. Os oxigênios dos grupos carboxilatos se coordenam de maneira diferente. Os oxigênios O1 e O2 de um dos grupos carboxilato se coordenam em ponte *syn-anti*. O outro grupo carboxilato se coordena de modo monodentado ao Co(II) através do oxigênio O4. O plano equatorial da molécula é ocupado pelos oxigênios dos grupos carboxilato (O2 e O4), pelo oxigênio do ligante *aqua* (O6) e pelo nitrogênio (N1). As posições axiais são ocupadas por um oxigênio do ligante *aqua* (O7) e um oxigênio de um grupo carboxilato (O1). As distâncias de ligação Co-N1 é de 2,313 Å, Co-O1 é de 2,104 Å, Co-O2 é 2,058 Å, Co-O4 é de 2,039 Å e Co-O para os ligantes *aqua* (O6 e O7) são, respectivamente de 2,080 e 2,108 Å. Através da comparação destas distâncias com as distâncias do complexo (4), pode-se dizer que o complexo (4) realmente sofre grande distorção através do efeito Jahn-Teller, enquanto este efeito é pouquíssimo pronunciado no complexo (5).

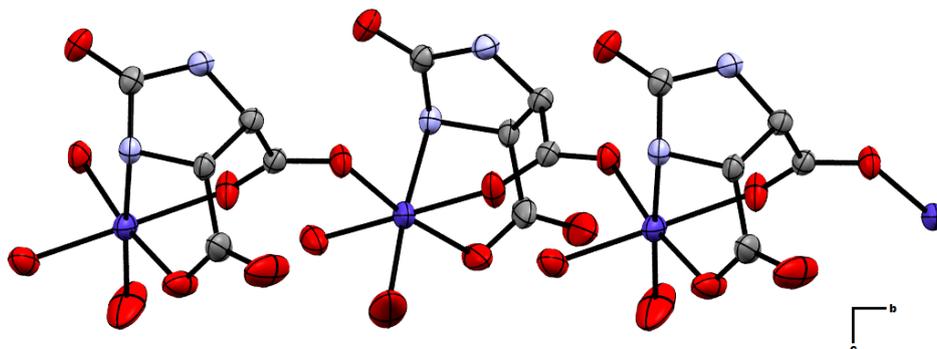
Figura 66. Representação da estrutura cristalino do complexo (5). Os anéis benzênicos foram representados em estilo diferente e os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização da esfera de coordenação.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

O ligante 2-oxo atua em ponte entre os centros de Co(II) adjacentes, estendendo sua cadeia em uma direção, através da ligação do Co(II) com o oxigênio O2 do grupo carboxilato, levando a formação de uma cadeia 1D, que se estende no plano cristalográfico *bc*, apresentado na Figura 67.

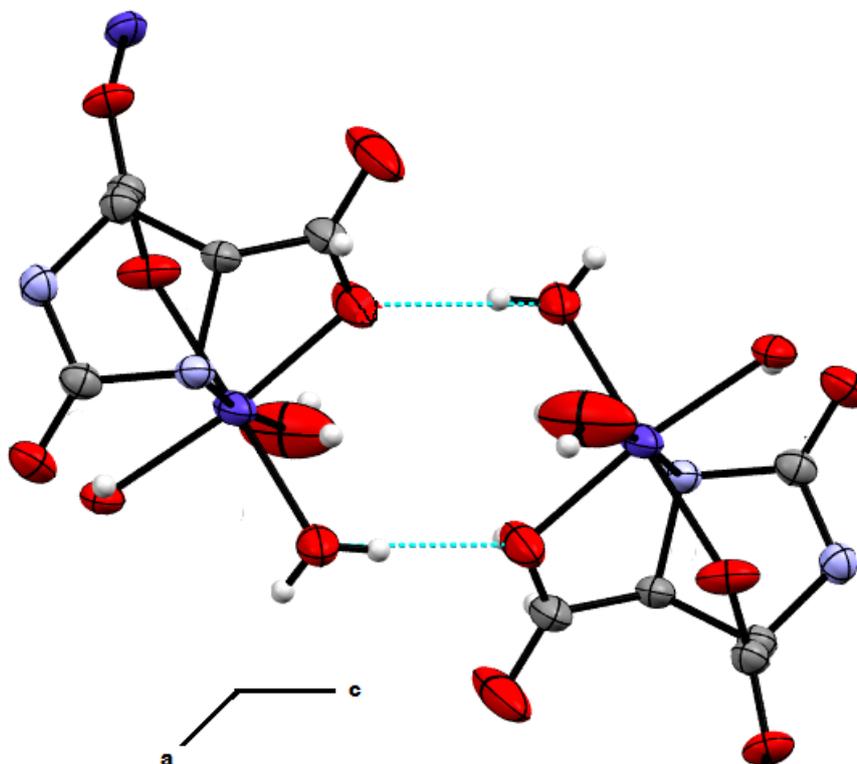
Figura 67. Visualização da estrutura do complexo (5) exibindo o polímero de coordenação unidimensional no plano cristalográfico bc. Os hidrogênios e os anéis benzênicos foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

O polímero (5) é estabilizado por ligações de hidrogênio do tipo $\text{OH}\cdots\text{O}$, formadas entre o ligante *aqua* de uma cadeia com o ligante *aqua* de outra cadeia, mostrada na Figura 68. A ligação $\text{O5H}\cdots\text{O6}$ tem distância média de 2,700 Å, uma ligação de força média do arranjo supramolecular formado.

Figura 68. Representação das interações de hidrogênio formadas no complexo (5).

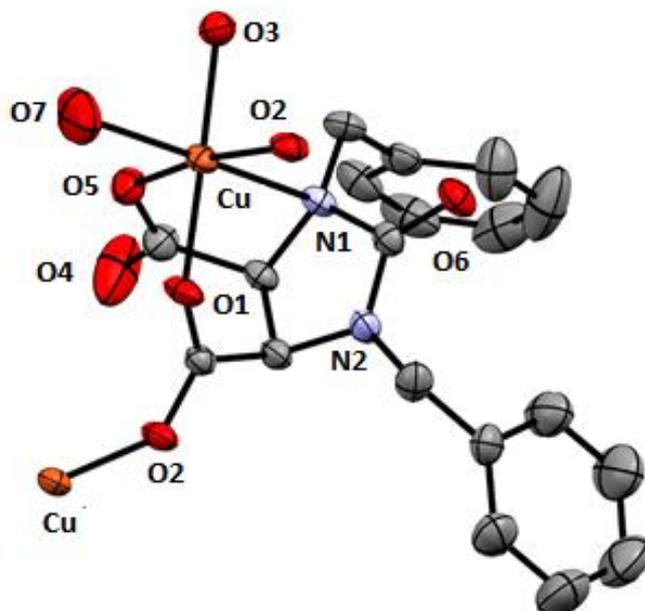


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Os resultados envolvendo o complexo (5) foram publicados no periódico *New Journal of Chemistry*, que pode ser visto nos anexos.

O complexo (6), onde a unidade assimétrica é apresentada na Figura 69, apresenta as mesmas características cristalográficas do complexo (5), sendo assim, uma estrutura isoestrutural do complexo (5).

Figura 69. Representação da estrutura cristalino do complexo (6). Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização da esfera de coordenação.



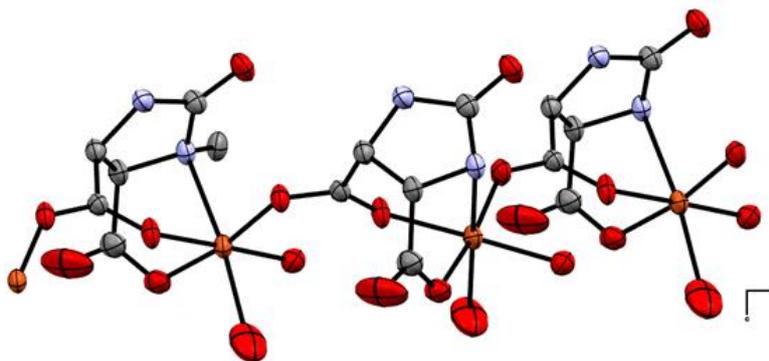
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

A esfera de coordenação em torno do Cu(II) é composta pela coordenação de dois oxigênios (O3 e O7) do ligante *aqua*, três oxigênios dos grupos carboxilatos (O1, O2 e O5) e um nitrogênio (N1) do anel, apresentando uma geometria octaédrica. Os oxigênios dos grupos carboxilatos se coordenam de maneira diferente, assim como no composto (5). Os oxigênios O1 e O2 de um dos grupos carboxilato se coordenam em ponte *syn-anti*. O outro grupo carboxilato se coordena de modo monodentado ao Cu(II) através do oxigênio O5. O plano equatorial da molécula é ocupado pelos oxigênios dos grupos carboxilato (O2 e O5), pelo oxigênio do ligante *aqua* (O7) e pelo nitrogênio (N1). As posições axiais são ocupadas por um oxigênio do ligante *aqua* (O3) e um oxigênio de um grupo carboxilato (O1). As distâncias de ligação Cu-N1 é de 2,541 Å, Cu-O1 é de 2,007 Å, Cu-O2 é 1,997 Å, Cu-O5 é de 1,967 Å e Cu-O para os ligantes *aqua* (O3 e O7) são, respectivamente de 1,973 e 2,271 Å.

O ligante 2-oxo atua em ponte entre os centros de Cu(II) adjacentes, estendendo sua cadeia em uma direção, através da ligação do Cu(II) com o oxigênio O2 do grupo

carboxilato, levando a formação de uma cadeia 1D, que se estende no plano cristalográfico *bc*, apresentado na Figura 70.

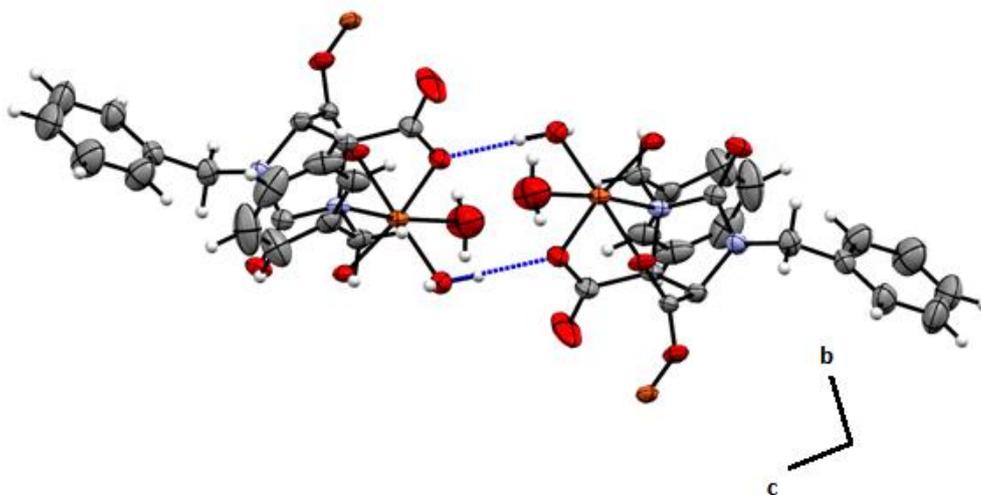
Figura 70. Visualização da estrutura do complexo (6) exibindo o polímero de coordenação unidimensional no plano cristalográfico *bc*. Os hidrogênios e os anéis benzênicos foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

O polímero (6) é estabilizado por ligações de hidrogênio do tipo $\text{OH}\cdots\text{O}$, formadas entre o ligante *aqua* de uma cadeia com o ligante *aqua* de outra cadeia, mostrada na Figura 71. A ligação $\text{O3H}\cdots\text{O7}$ tem distância média de 2,730 Å, uma ligação de força média do arranjo supramolecular formado.

Figura 71. Representação das interações de hidrogênio formadas no complexo (6).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Capítulo 5:

Propiedades

Magnéticas

5 – Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas dos compostos (2) e (4) foram investigadas através de medidas de susceptibilidade magnética no modo dc e para o composto (5), além da susceptibilidade, também foi utilizada a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

5.1 – Propriedades magnéticas do complexo [Ni(bbpi)₂] (2):

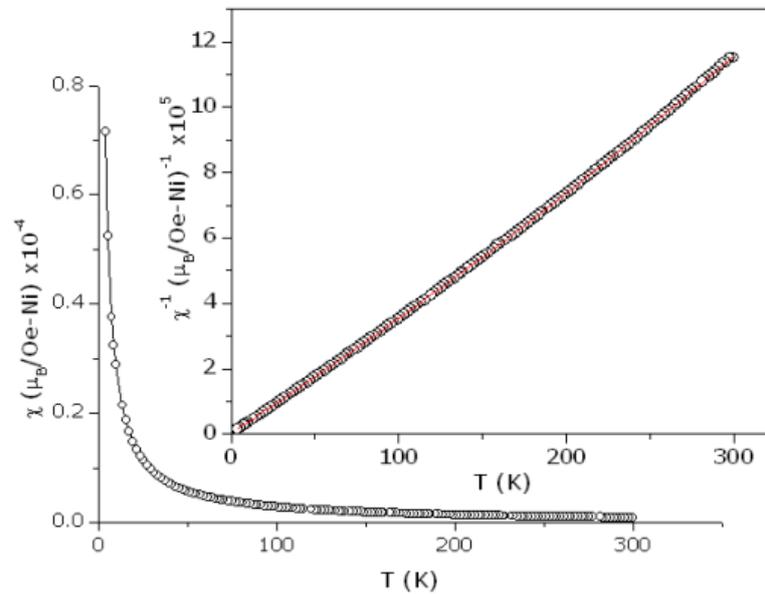
Foi realizada a medida de susceptibilidade magnética ($=M/H$) para o complexo (2) em função da temperatura, como visto na Figura 72. Observa-se uma forte influência da contribuição diamagnética na susceptibilidade recíproca e, por isso, para determinar os parâmetros de interesse p_{eff} , χ_0 e θ_p , fizemos um ajuste aos dados experimentais da função:

$$\chi^{-1} = \left[\chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p} \right]^{-1} \quad (1)$$

Como resultado obtivemos: $C=3.00(1) \times 10^{-4} \mu_B \text{K/Oe-Ni}$ e, conseqüentemente, $p_{\text{eff}}=3.6(1) \mu_B/\text{Ni}$, $\theta_p=-0.9(1) \text{ K}$ e $\chi_0=-1.27(1) \times 10^{-7} \mu_B/\text{Oe-FU}$. Destes valores concluímos:

1. p_{eff} experimental muito próximo do teórico para $s=3/2$ e $g=2$ ($p_{\text{eff}}=3.87 \mu_B/\text{Ni}$), levando à conclusão de que temos majoritariamente spins $3/2$ e, conseqüentemente, $3d^7\text{-HS}$, ou seja, Ni(III). O pequeno desvio teórico-experimental pode ser consequência do fator de Lande não ser absolutamente 2 e/ou, ainda, presença de alguma fração (muito pequena) de spins $s=1$, ou seja, Ni(II).
2. O valor da temperatura paramagnética de Curie θ_p indica-nos que as interações entre spins além de serem muito fracas, são antiferromagnéticas.

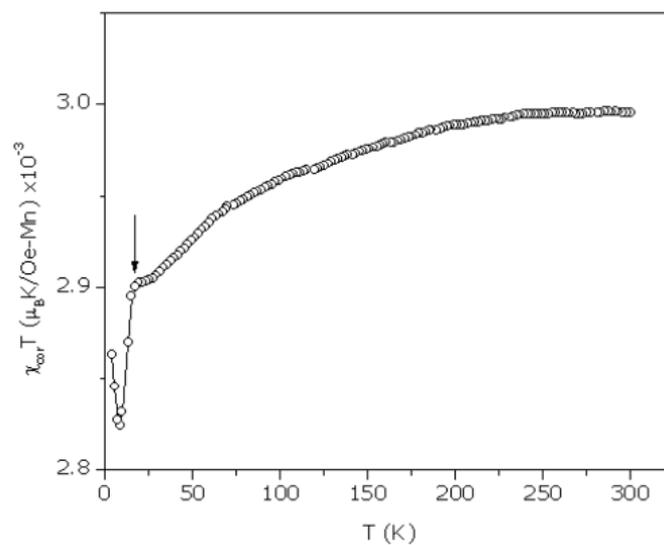
Figura 72. Susceptibilidade magnética DC ($= M / H$) e seu valor recíproco (inserção), em função da temperatura. A linha vermelha sólida é o ajuste da equação (1) aos dados experimentais.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

A partir da contribuição diamagnética da amostra $\chi_0 = -1.27(1) \times 10^{-7} \mu_B/\text{Oe-FU}$ podemos corrigir os dados de susceptibilidade e apresentar o χT (Figura 73). Percebemos destes dados que alguma transição ocorre em cerca de 17 K.

Figura 73. Susceptibilidade magnética corrigida $\chi_c = \chi - \chi_0$ vezes a temperatura como função da temperatura.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

O balanço de cargas diz que temos majoritariamente Ni(II), enquanto os dados magnéticos dizem que temos inequívoca e majoritariamente Ni(III). Este sistema precisa ser mais estudado para se concluir sobre o estado de oxidação do Ni.

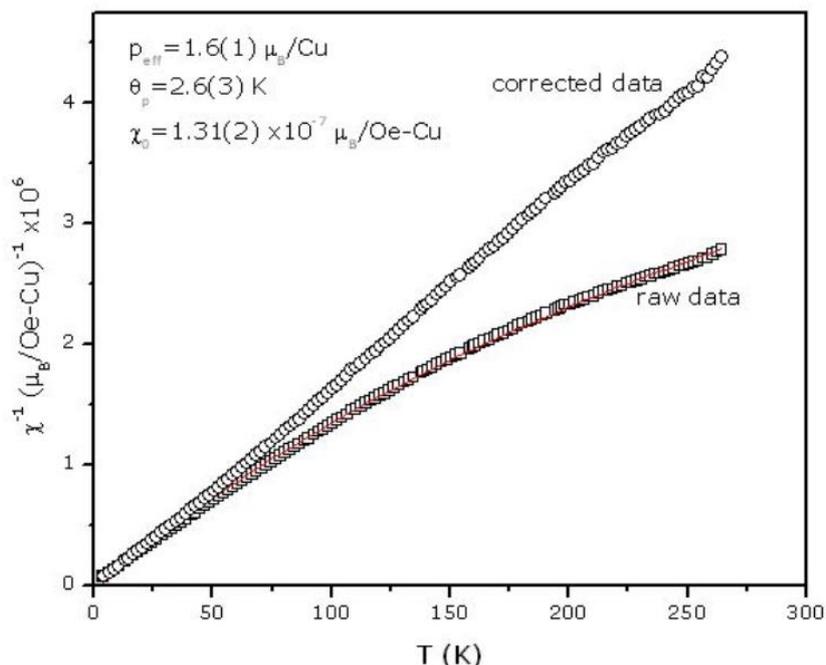
5.2 – Propriedades magnéticas do polímero {[Cu(3,4-PDC)(2-imdpi)]_n} (4)

Foi medida a susceptibilidade ($=M/H$) em função da temperatura (Figura 74). Observamos forte contribuição diamagnética; Mas, entretanto, para ficar de acordo com as outras amostras, determinamos os parâmetros de interesse p_{eff} , χ_0 e θ_p , através de um ajuste dos dados experimentais da função:

$$\chi^{-1} = \left[\chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p} \right]^{-1} \quad (1)$$

Como resultado obtivemos: $C=6.0(1) \times 10^5 \mu_B \text{K/OeCu}$ e, conseqüentemente, $p_{\text{eff}} = 1.6(1) \mu_B/\text{Mn}$, $\theta_p = 2.6(3) \text{ K}$ e $\chi_0 = 1.31(2) \times 10^7 \mu_B/\text{OeFU}$. Destes valores concluímos: 1. p_{eff} experimental está muito próximo do teórico para $s=1/2$ e $g=2$ ($p_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B/\text{Cu}$), levando à conclusão de que temos majoritariamente spins $1/2$ e, conseqüentemente, $3d^9$, ou seja, Cu(II). O pequeno desvio teórico-experimental pode ser conseqüência de o fator de Lande não ser absolutamente 2. Como conclusão, do ponto de vista magnético, este polímero é muito simples, sendo (quase) paramagnético e quenched do momento angular (quase) absoluto.

Figura 74. Susceptibilidade recíproca (dados brutos e corrigidos pela contribuição independente da temperatura), em função da temperatura.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

5.3 – Propriedades magnéticas do polímero $\{[\text{Co}(\text{2-oxo})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (**5**).

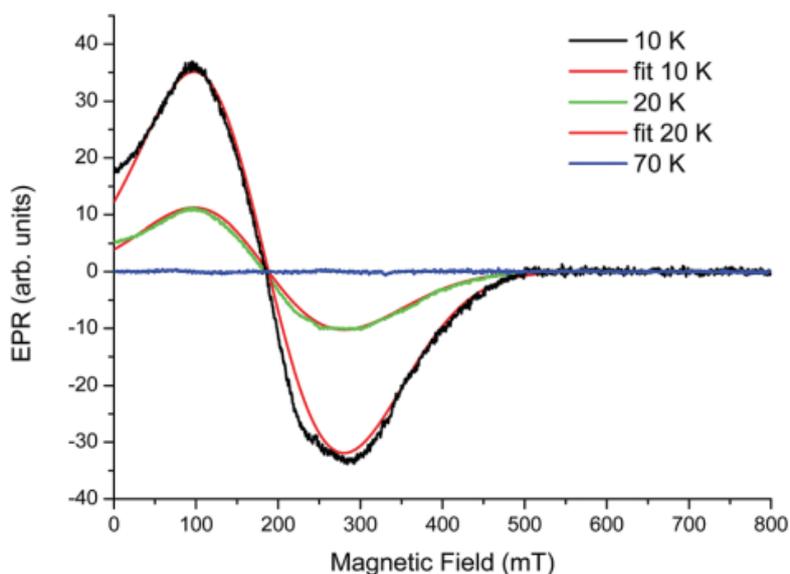
Os espectros de EPR de baixa temperatura do composto (**5**) medido como policristais são exibidos na Figura 74. O espectro pode ser medido até 30 K, indicando curtos tempos de relaxamento, típicos dos íons Co (II) em configuração de spin alto (HS). O Hamiltoniano de spin geral de íons Co (II) em configuração HS são dados pela equação:

$$H = \mu_B B g S + SDS - \mu_N B g_N I + IQI + SAI.$$

Os diferentes termos da equação acima são devidos à interação eletrônica Zeeman, à estrutura eletrônica fina ($S \geq 1$), à interação nuclear Zeeman, à interação quadripolar ($I \geq 1$) e à interação hiperfina. Os íons Co (II), na configuração HS, apresentam spin eletrônico $S = 3/2$ e spin nuclear $I = 7/2$ (^{59}Co , 100 de abundância). Muitas vezes, a estrutura fina eletrônica é muito grande e o espectro Co EPR é analisado por um sistema $S = 1/2$ efetivo.

Os espectros de EPR experimentais mostram linhas de formas anisotrópicas (Figura 75). Os espectros foram medidos usando o software *Easyspin*, usando o primeiro termo da equação acima e assumindo o tensor anisotrópico. Os resultados revelam que $g_1 = 5.5$ (2), $g_2 = 3.0$ (2) e $g_3 = 2.0$ (1), indicando simetria ortorrômbica ou inferior. O fator g médio = 3.5 é da ordem do esperado para os sais de Co hidratados com $g_m = 4.3$, mostrando que um desvio relativamente forte do fator do elétron livre é causado por um acoplamento spin-órbita e campos de cristal intermediários. O acoplamento hiperfino com núcleos de Co ($I = 7/2$, 100% de abundância) não é resolvido nos espectros EPR e está escondido nas linhas muito largas. Esse aumento de linha provavelmente é causado por acoplamento magnético entre diferentes íons Co. Para este caso, um termo de tipo $-J\sum S_i S_j$ deve ser adicionado à equação, mas é difícil obter uma estimativa dessa interação apenas a partir dos espectros.

Figura 75. Espectros de EPR de baixa temperatura (10, 20 e 70 K) de policristais do composto (5). Espectros de EPR ajustado, incluindo o tensor g anisotrópico para Co (II) (curvas vermelhas).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Os espectros de EPR a baixa temperatura do composto (5) medido como policristais são exibidos na Figura 76 (curvas pretas). O espectro pode ser medido até 30 K, indicando curtos tempos de relaxamento, típicos dos íons Co (II) na configuração spin alto (HS). Os espectros foram analisados usando o tensor anisotrópico g , revelando $g_1 =$

5.5 (2), $g_2 = 3.0$ (2) e $g_3 = 2.0$ (1), indicando simetria ortorrômbica ou inferior. O fator g médio = 3.5 é da ordem do esperado para sais de Co hidratados, com $gm = 4.3$, mostrando um desvio relativamente forte do fator de elétron livre g , causado por acoplamento de spin-órbita e campos de cristal intermediários. Acoplamento hiperfino com os núcleos de Co ($I = 7/2$, 100% de abundância), não são resolvidos nos espectros de EPR, provavelmente devido ao acoplamento magnético entre diferentes íons Co.

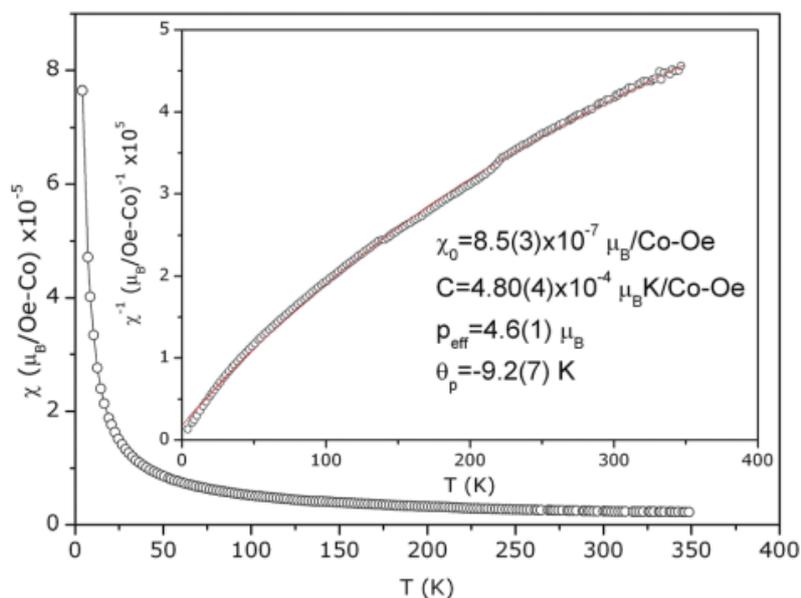
Para ter uma ideia sobre o acoplamento magnético dos íons Co(II), a susceptibilidade magnética DC ($= M / H$) foi medida em função da temperatura, como pode ser visto na Figura 88. Uma contribuição notável independente de temperatura (TIC) foi observado para a susceptibilidade recíproca (inserção da Figura 76), devido à perda de linearidade desta quantidade a altas temperaturas. Assim, para determinar os parâmetros relevantes, constante de Curie C , momento efetivo p_{eff} , temperatura Curie paramagnética θ_p e contribuição diamagnética χ_0 , através de um ajuste dos dados experimentais da função:

$$\chi^{-1} = \left[\chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p} \right]^{-1} \quad (1)$$

Como resultado obtivemos: $C = 4.80(4) \times 10^{-4} \mu_B \text{ K/Oe-Co}$ e, conseqüentemente, $p_{\text{eff}} = 4.6(1) \mu_B / \text{Co}$, $\theta_p = -9.2(7) \text{ K}$ e $\chi_0 = 8.5(3) \times 10^{-7} \mu_B / \text{Oe-FU}$. O sistema possui íons Co(II) e, conseqüentemente, uma configuração eletrônica d^7 ; e então dois estados são possíveis: baixa rotação $t^6_{2g} e^1_g$ ($S = 1/2$, $L = 0$ e, conseqüentemente, $g = 2$) ou spin alto $t^5_{2g} e^2_g$ ($S = 3/2$, $L = 0$ e, conseqüentemente, $g \neq 2$). Destes valores concluímos:

1. a contribuição independente da temperatura (TIC) na susceptibilidade magnética é responsável pelo desvio da susceptibilidade recíproca da linearidade;
2. a constante Curie indica que os íons Co(II) estão no estado spin alto (HS) com uma contribuição orbital notável;
3. como consequência, esperamos anisotropia magnetocristalina neste sistema devido ao acoplamento spin-órbita.

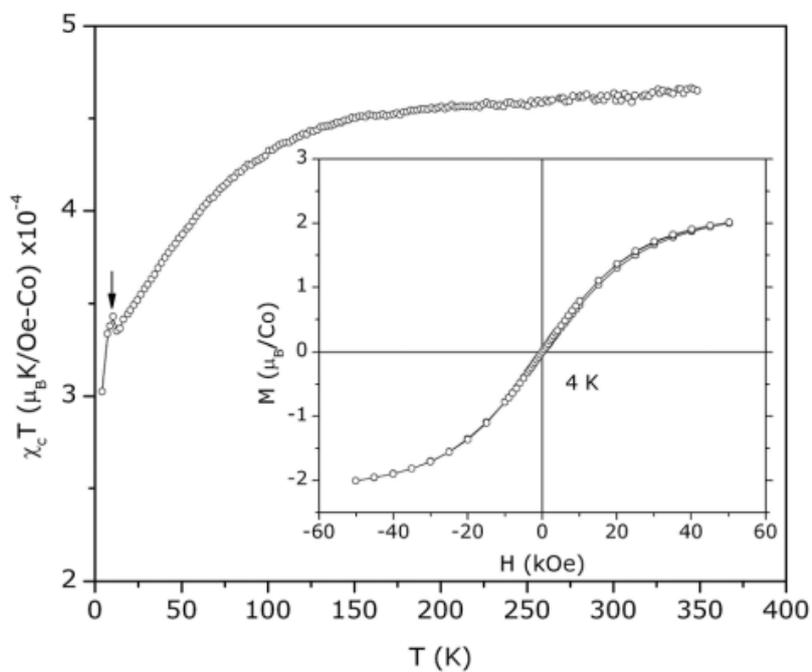
Figura 76. Susceptibilidade magnética DC ($= M / H$) e seu valor recíproco (inserção), em função da temperatura. A linha vermelha sólida é o ajuste da equação (1) aos dados experimentais.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

A temperatura paramagnética de Curie θ_p também fornece informações adicionais sobre a disposição magnética dos íons Co(II). Mais precisamente, seu valor negativo indica que as interações de baixa temperatura entre íons Co são antiparalelas. Para compreender esta descoberta, pode se observar, na Figura 77, a quantidade $\chi_c T$, onde χ_c é o dado de susceptibilidade corrigido, isto é, $\chi_c = \chi - \chi_0$. Os dados realmente tendem para a constante de Curie em alta temperatura, como esperado, e têm uma transição 3D em aproximadamente 10 K, abaixo do qual os íons Co(II) ou as cadeias Co(II) interagem de forma antiferromagnética. A magnetização como função do campo magnético (na inserção da Figura 77), medida a 4 K, confirma essa descoberta. A saturação deve ocorrer em $gJ > 3$, onde J é igual a $S = 3/2$ mais o valor orbital L desconhecido; mas, experimentalmente, ele tende a um valor próximo de $2 \mu_B$ por Co. Como consequência, espera-se uma recuperação de valores de magnetização mais altos, sendo, portanto, uma assinatura extra do acoplamento antiferromagnético no sistema.

Figura 77. Susceptibilidade magnética corrigida $\chi_c = \chi - \chi_0$ vezes a temperatura como função da temperatura. A seta indica a temperatura de início (10 K) abaixo da qual os íons Co(II) ou as cadeias Co(II) interagem de maneira antiferromagnética. Inserção: magnetização como função do campo magnético.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

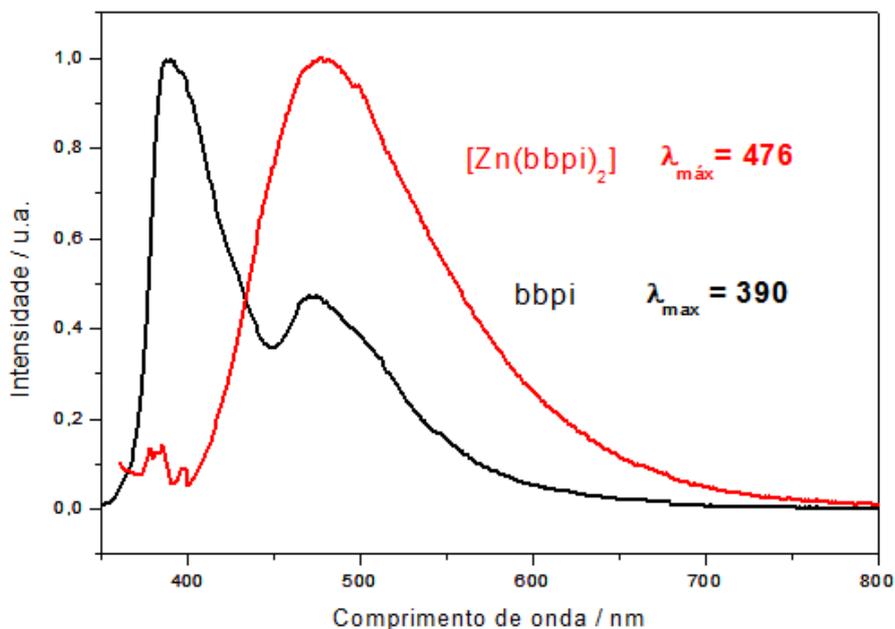
Capítulo 6: Propriedade luminescente

6 – Propriedade luminescente

Foi realizado o estudo da propriedade luminescente do complexo **(1)**, através da espectrofotometria UV-Vis.

O complexo **(1)** apresenta emissão azul-fluorescente no estado sólido. Como resultado, há deslocamento batocrômico (deslocamento para maior λ) da energia de emissão do complexo em comparação com a do ligante livre, como visto no espectro de emissão na Figura 78. Isso ocorre porque o ligante é altamente conjugado, diminuindo o gap de energia π - π^* .

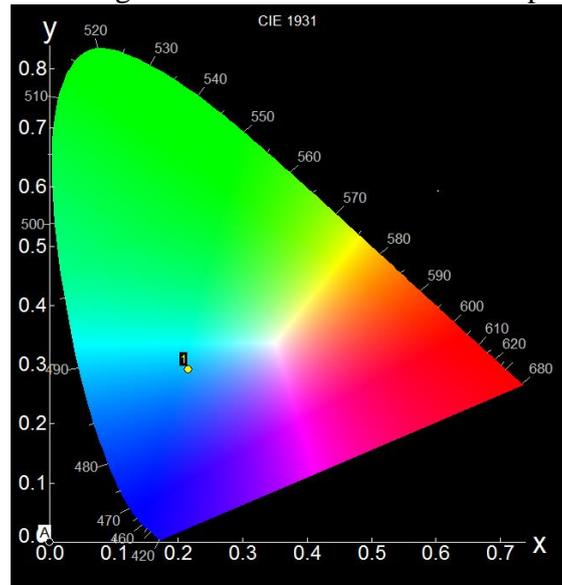
Figura 78. Espectros de emissão para o ligante bbpi e complexo **(1)**. Excitação para o ligante: 334 nm; excitação para complexo **(1)**: 343 nm.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

A emissão do complexo é atribuída a transferência de carga ligante – ligante e a emissão ocorre no azul, como observado no diagrama de cromaticidade, visto na Figura 79.

Figura 79. Diagrama de cromaticidade do complexo (1).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Capítulo 7: **Conclusões e** **Perspectivas Futuras**

7 – Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste trabalho foi descrita a síntese de seis compostos de coordenação, sendo cinco inéditos, envolvendo os ligantes bbpi, 2-imdpi, 1,2,3-tz, 2-oxo e 3,4H₂PDC e os metais de transição Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺. Os referidos compostos foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X de monocristal, análise elementar, análise termogravimétrica e espectroscopia vibracional na região do infravermelho e Raman. Os espectros vibracionais dos compostos, a análise termogravimétrica e análise elementar estão em pleno acordo com as informações obtidas com os dados da difração de raios X. Além disso, foi feito o estudo das propriedades magnéticas para os compostos **(2)**, **(4)** e **(5)** e também foi feito estudo da propriedade luminescente para o complexo **(1)**.

Os complexos **(1)** e **(2)**, contendo o ligante bbpi, se mostraram isoestruturais, sendo o complexo **(2)** inédito. Esses dois complexos apresentaram o ligante bbpi coordenado aos centros metálicos de forma quelato, impedindo que ocorresse a formação de polímeros de coordenação.

O complexo **(3)** envolvendo o ligante 1,2,3-tz. O rendimento baixo dessa reação impossibilitou uma maior caracterização do complexo formado. A difração de raios X mostrou a coordenação de moléculas de água e dos grupos carboxilatos, além dos nitrogênios do anel triazolico. Interessante notar a presença de dois centros metálicos cristalograficamente independentes e a presença de dois grupos carboxilatos não coordenados, impedindo a formação de um polímero, mesmo com a utilização de um excesso do metal.

O complexo **(4)** apresenta dois ligantes diferentes coordenados ao centro metálico de Cu(II), o 2-imdpi e o 3,4H₂PDC. A presença desses dois ligantes, possibilitou a formação de um polímero de coordenação bidimensional. O ligante 2-imdpi se coordena de modo quelato, enquanto o 3,4H₂PDC tem seus grupos carboxilatos se coordenando de modos diferentes. O complexo **(5)** e **(6)** também forma um polímero de coordenação, porém, unidimensional. São também isoestruturais.

Os métodos de síntese utilizados até aqui, difusão e solvotérmica, levaram à obtenção de monocristais. Porém, pode-se observar que o método solvotérmico é muito mais eficiente para um sistema utilizando ligantes azóis/azolatos. Outra característica que

se mostrou bastante importante para obtenção dos complexos foi o controle do pH utilizando base.

Foi realizado estudo de propriedade magnética para os complexos (2), (4) e (5). O estudo para o complexo (2), através da susceptibilidade magnética, indica uma interação antiferromagnética. O complexo (4) é paramagnético, sendo do ponto de vista magnético, bem simples. Estudos de EPR juntamente com medida de susceptibilidade magnética para o complexo (5) permiti concluir que os íons Co(II) estão em configuração de spin alto (HS) com uma contribuição orbital notável. Além disso, as medidas magnéticas revelam a interação antiferromagnética possivelmente devido a uma mudança na interação a baixas temperaturas.

Para o composto (1) foi feito o estudo da luminescência, verificando que ele emite no azul, com deslocamento batocrômico.

Assim este trabalho se mostrou importante no estudo dos sistemas envolvidos no processo de automontagem de complexos e polímeros de coordenação. Além disso, aqui foi discutida a importância, dos sistemas obtidos, em novos processos de auto-organização e foi discutido também o sistema envolvendo os azóis, que, até o presente momento, é relativamente pouco estudado na síntese de complexos metálicos e assim, descobriu-se as melhores estratégias para obtenção de novos produtos.

Nenhum composto obtido teve as condições necessária para que ocorresse um estudo da adsorção de gases.

Ficam em aberto o melhor entendimento para as propriedades magnéticas envolvendo o complexo (2) e (4) e a obtenção de compostos envolvendo os azóis aptos para o estudo de adsorção de gases.

Capítulo 8:

Referências

Bibliográficas

- 1 - Atwood, J. L., Steed, J. W., *Supramolecular Chemistry*, Wiley, England, 2000.
- 2 - Lehn, J-M. *Supramolecular chemistry*, concepts and perspectives. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995.
- 3 - Morsali A., Masoom, M.Y., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 13-14, 1882; Teotoni, E.E.S., Fett G.M., Brito, H.F., Trindade A.C., Felinto M.C.F.C., *Inorg. Chem. Comm.*, 2007, 10, 867; Ghosh A.K., Goshal D., Lu T-H., Mostafa G., Chaudhuri N.R., *Crystal Growth Design*, 2004, 4, 851
- 4 - Khlobystov A.N., Blake A.J., Champness N-R., Lemenovskii D.A., Majouga A.G., Zyk N.V., Schröder M., *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 222, 155.
- 5 - Wang, C-C.; Dai, S-C.; Lin, H-W.; Lee, G-H.; Sheu, H-S.; Lin, Y-H.; Tsai, H-L.; *Inorg. Chim. Acta*, 2007, 360, 4058-4067.
- 6 - Morsali A., Masoom, M.Y., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 13-14, 1882; Teotoni, E.E.S., Fett G.M., Brito, H.F., Trindade A.C., Felinto M.C.F.C., *Inorg. Chem. Comm.*, 2007, 10, 867; Ghosh A.K., Goshal D., Lu T-H., Mostafa G., Chaudhuri N.R., *Crystal Growth Design*, 2004, 4, 851
- 7- Atwood, J. L., Steed, J. W., *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Taylor e Francis, United States of America, 2004
- 8 - Prior, T. J., Yotnoi, B., Rujiwatra, A., *Polyhedron*, 2011, 30, 259.
- 9 - Hernandez, M. P., Fernandez-Bertran, J. F., Farias, M. H., Diaz, J. A., *Surf. Interface Anal.*, 2007, 39, 434
- 10 – Larsson, K., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2001, 57, m195
- 11 - Chen, J.-X., Tang, X.-Y., Chen, Y., Zhang, W.-H., Li, L.-L., Yuan, R.-X., Zhang, Y., Lang, J.-P., *Cryst. Growth Des.* 2009, 9, 1461
- 12 - Kitagawa, S., Munakata, M., Tanimura, T., *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 1714
- 13 - Batten, S. R., Neville, S. M., Turner, D. R., *Coordination Polymer*, RSC Publishing, United Kingdom, 2009
- 14 – Marinho, M. V., Simões, T. R. G., Ribeiro, M. A., Pereira, C. L. M., Machado, F. C., Pinheiro, C. B, Stumpf, H., Cano, J., Llotet, F., Julve, Miguel, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 1539
- 15 – Vargová, Z., Zeleňák, V., Čisárová, I., Györyová, K., *Thermochim. Acta*, 2004, 423,149
- 16 - a) Robin, A. Y., Fromm, K. M., *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 2127; b) Soares-Santos, P. C. R.; Cunha-Silva, L.; Paz, F. A. A.; Ferreira, R. A. S.; Rocha, J.; Trindade, T.; Carlos, L. D.; Nogueira, H. I. S. *Crystal Growth & Design* 2008, 8, 2505-2516; c)

- Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidyanathan, R. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2004, 43, 1466-96; d) Yaghi, O. M. O'Keefe, M. Oc wig, N. W. Chae, H. K. Eddaoudi, M. Kim, J. *Nature* 2003, 423, 705-14; e) Mori, W.; Takamizawa, S.; Kato, C. N.; Ohmura, T.; Sato, T. *Microporous and Mesoporous Materials* 2004, 73, 31-46.
- 17 - Qiu, Y.; Liu, H.; Ling, Y.; Deng, H.; Zeng, R.; Zhou, G.; Zeller, M. *Inorganic Chemistry Communications* 2007, 10, 1399
- 18 - Yan, S. H., Zheng, X. J., Li, L. C., Yuan, D. Q., Jin, L. P., *Dalton Transactions*, 2011, 40, 1758.
- 19 - Zhang, J., Zhang, Y., Lin, J., Chen, X., *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1001
- 20 - Hou, J.-J., Xu, X., Jiang, N., Wu, Y.-Q., Zhang, X.-M., *J. solid state chem.*, 2015, 73, 223
- 21 - Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O'keeffe, M., Yaghi, O. M., *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 58
- 22 - Hernandez, M. P., Fernandez-Bertr, J. F., Farías, M. H., Díaz, M. H., *Surf. Interface Anal.*, 2007, 39, 434
- 23 - a) Lin, J., Zhang, J., Zhang, W., Xue, W., Xue, D., Chen, X., *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 6652; b) Zhang, J., Qi, X., Liu, Z., Zhu, A., Chen, Y., Wang, J., Chen, X., *Crystal Growth & Design*, 2011, 11, 3; c) Gao, W., Yan, W., Cai, R., Meng, L., Salas, A., *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 4423
- 24 - a) Khlobystov A.N., Blake A.J., Champness N-R., Lemenovskii D.A., Majouga A.G., Zyk N.V., Schröder M., *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 222, 155; b) Erxleben, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, 246, 203; c) Manna S.C., Zangrado E., Ribas J., Chaudhuri N.R., *Inorg. Chim. Acta*, 2005, 358, 4497; d) Ghosh A.K., Goshal D., Lu T-H., Mostafa G., Chaudhuri N.R., *Crystal Growth Design*, 2004, 4, 851; e) Zhang J., Chen Y-B., Chen S-M., Li Z-J., Cheng J-K., Yao Y-G., *Inorg.Chem. Com.*, 2006, 45, 3161. f) B. Chen, C. Liang, J. Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi and S. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45, 1390; g) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, 44, 4670; h) A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 17998; i) J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S.T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1450; j) L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1248
- 25 – Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S-i., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2334 –2375

- 26 - IUPAC *Manual of Symbols and Terminology*, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry [*Pure Appl. Chem.* 1972, 31,578].
- 27 - Kitagawa S., Kitaura R., Noro S-i., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2334 –2375
- 28 - IUPAC *Manual of Symbols and Terminology*, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry [*Pure Appl. Chem.* 1972, 31,578]
- 29 - a) Oxtoby, N. S., Blake, A. J., Champness, N. R., Wilson, C., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, 99, 4905; b) Oxtoby, N. S., Champness, N. R., Wilson, C., *CrystEngComm*, 2005, 7, 284
- 30 - a) Oxtoby, N. S., Blake, A. J., Champness, N. R., Wilson, C., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, 99, 4905; b) Oxtoby, N. S., Champness, N. R., Wilson, C., *CrystEngComm*, 2005, 7, 284.
- 31 – Chui, S. S.-Y., Lo, S. M.-F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G., Williams, I. D., *Science*, 1999, 283, 1148.
- 32 – Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Yazaydin, A. O., Snurr, R. Q., O’Keeffe, M., J. Kim, Yaghi, O. M., *Science*, 2010, 329, 424.
- 33 - Batten, S. R., Neville, S. M., Turner, D. R., *Coordination Polymer*, RSC Publishing, United Kingdom, 2009.
- 34 - Orchard, A. F., *Magnetochemistry*, Oxford University Press Inc., New York, 2003
- 35 - Kahn, O., *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc., Ney York, 1993.
- 36 - Lahti, P., *Notas das aulas de Magnetoquímica*, 2013.
- 37 - Poveda, A., Cristina, I., Química - enlace de coordinación, http://168.176.60.11/cursos/ciencias/2000189_3/html/propiedadesmagneticas.html.
[Acessado 30/10/17.](#)
- 38 - Drago, R. S., *Physical Methods for Chemists*, Saunders College Publishing, 2nd edition, 1992.
- 39 - Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, Wiley 8th edition, 2004.
- 40 - Gatteschi, D., Sessoli, R., Villain, J., *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press Inc., New York, 2006.
- 41 - Fang, M., Blocking temperature, http://www.science20.com/mei/blog/blocking_temperature. Acessado em 30/10/17.
- 42 - Weil, J. A., Bolton, J. R., *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Wiley, New Jersey, 2007.

- 43 - Yalcin, O., *Ferromagnetic Resonance - Theory and Applications*, InTech, 2013, <http://www.intechopen.com/books/ferromagnetic-resonancetheory-and-applications>.
Acessado em 29/11/17
- 44 - Junk, M. J. N., *Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy*, Springer Theses, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- 45 - Cassaro, R. A. A., Tese de Doutorado: Compostos magnéticos moleculares com diferentes dimensionalidades: síntese, caracterização estrutural e estudo das propriedades magnéticas por magnetometria SQUID e espectroscopia EPR, IQ- Universidade Federal Fluminense, 2012.
- 46 - Abragam, A., Bleaney, B., *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press-Oxford, Michigan, 1970.
- 47 - Telser, J., Krzystek, J., Ozarowski, A., *J. Biologic. Inorg. Chem.*, 2014, 19, 297-318.
- 48 - Bartolomé, J., Luis, F., Fernández, J. F., *Molecular Nanomagnets: Physics and applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, 10.
- 49 - Bar, A. K., Pichon, C., Sutter, J., *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 308(2), 346-38.
- 50 - Duin, E. C., *Electron Paramagnetic Resonance: Theory*, <https://www.auburn.edu/~duinedu/summercourse/eprslides.pdf>. Acessado em 29/11/17.
- 51 - JABŁOŃSKI, A. "Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes" *Nature*, v. 131, 839, 1933.
- 52 - Villata, L.S., *J. Photochem. and Photobiol. A:Chemistry*, 1998, 115, 185 – 189.
- 53 - Harris, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 5ª edição, Rio de Janeiro, LTC, 2001.
- 54 - Pinto, M. R.; Takahata, Y.; Atvars, T. D. Z., *J. Photochem. and Photobiol. A:Chemistry*, 2001, 143, 119 – 127
- 55 - Santa-cruz, P. A.; Teles, F. S., *Spectra Lux Software v.2.0*, Ponto Quântico Nanodispositivos: 2003
- 56 - Sheldrick, G. M., *SHELXL-97 - A Program for Crystal Structure Refinement*, 97-2; University of Goettingen: Germany, 1997
- 57 - Farrugia, L. J., *J. Applied Cryst.*, 1997, 30, 565
- 58 - Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M., van de Streek, J., *J. Appl. Cryst.*, 2006, 39, 453
- 59 - Harvey, M. A., Baggio, S., Muñoz, J. C., Baggio, R., *Acta Cryst. C*, 2003, 59, m283
- 60 - Addison, A. W., Rao, T. N., Redi, J. K., van Riju, J., Vershoor, G. C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, 1349
- 61 - Blatov, V. A., Serezhkin, V. N., *Acta Cryst. A*, 1997, 53, 144

62 - O'Keeffe, M, *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 1782

63 - a) <http://topospro.com/index.php>, Blatov, V.A., acessada em 10/12/2017; b) Blatov,

V. A., Shevchenko, A. P., Proserpio, D. M., *Crystal Growth & Design*, 2014, 14, 3576

Capítulo 9:

Anexos

Comunicações científicas apresentadas em congresso

- SCALDINI, FELIPE M.; GARCIA, H. C. ; REIS, MARIO ; MACHADO, F. C. Synthesis, crystalline structure and magnetic properties of a complex with benzimidazole ligand [Nbbpi₂]. In: XVIII Brazilian Meeting On Inorganic Chemistry, 2016, São Pedro. XVIII Brazilian Meeting On Inorganic Chemistry, 2016.
- SCALDINI, FELIPE M.; CORREA, C. C. ; Ronconi, C. M. ; MACHADO, F. C. . Synthesis, crystal structure and adsorption properties of a novel 2D coordination polymer {[Co(HPDC)₂(H₂O)₂].(H₂O)(DMSO)]_n. In: 38^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia. 38^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015.
- D'OLIVEIRA, K. A. ; SCALDINI, FELIPE M. ; CORREA, C. C. ; GARCIA, H. C. ; MACHADO, F. C. . Síntese, Caracterização Espectroscópica e Estrutura Cristalina de Um Novo Complexo de Co(III) Contendo o Ligante Nitrogenado 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. In: XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-MG, 2014, Poços de Caldas. XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-MG, 2014.

Artigos científicos publicados