
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Síntese e Estudos Espectroscópicos dos Compostos Envolvendo Metais Divalentes (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) Contendo o Ligante Nitrogenado 1,3-bis (4-piridil) propano e o Íon Esquarato”.

Charlane Cimini Corrêa

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira
Co-orientadora: Prof. Dr^a. Renata Diniz

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química da
Universidade Federal de Juiz de
Fora como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do
título de Mestre em Química

Este trabalho foi desenvolvido sobre a orientação do professor Doutor Luiz Fernando Cappa de Oliveira e a professora Doutora Renata Diniz.

“Ando devagar porque já tive pressa e levo esse sorriso porque já chorei demais, hoje me sinto mais forte mais feliz quem sabe, eu só levo a certeza de que muito pouco eu sei, ou nada sei”.

Conhecer as manhas e as manhãs o sabor das massas e das maçãs, é preciso amor para poder pulsar é preciso paz para poder seguir é preciso a chuva para florir. Sinto que seguir a vida seja simplesmente conhecer a marcha e ir tocando em frente como um velho boiadeiro levando a boiada eu vou tocando os dias pela longa estrada, eu vou, estrada eu sou.

Conhecer as manhas e as manhãs o sabor das massas e das maçãs, é preciso amor para poder pulsar é preciso paz para poder seguir é preciso a chuva para florir. Sinto que seguir a vida seja simplesmente conhecer a marcha e ir tocando em frente, cada um de nós compõe a sua própria história e cada ser em si carrega o dom de ser capaz, de ser feliz.”.

(Almir Sater)

*“Este trabalho é dedicado ao professor e amigo Wagner
Magno Teles, pelo apoio, aprendizado,
exemplo, sem os quais este trabalho não seria
possível,
A toda minha família, mas especialmente para:
Minha mãe Maria do Carmo, por seu exemplo e confiança;
Meu pai Geraldo Lúcio, por seu apoio;
Minha avó Edir, por sua fé;
Meus irmãos Miller e Miquelly, pela força
E a Leonardo pelo amor e companheirismo dedicados neste
momento tão importante.*

Agradecimentos

Aos meus orientadores Professor Luiz Fernando Cappa de Oliveira e professora Renata Diniz, pela dedicação, apoio incondicional e perseverança dedicados a esse trabalho.

À Professora Flávia Cavalieri Machado, pelo apoio, amizade e grande exemplo de competência.

Ao Luciano Chagas, companheiro de todas as horas e amigo para toda a vida.

Aos diversos amigos do núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular: Vanessa, Carlos Eduardo, Adilson, Harley, Humberto, Maria Clara, Douglas, por toda convivência e amizade.

Aos irmãos da inorgânica: Maria Vanda, Daniella, Lippy, Elgte, por todo incentivo e pelas diversas lições.

Aos amigos do NUPEQ, destacando: Lígia, Aline, Cristiane, Gustavo, João Vítor, Maurício e Roberta pelo companheirismo.

Aos amigos Éderson e Valdilei pelos bons momentos compartilhados.

Aos nossos colaboradores:

Professora Maria Irene Yoshida (DQ-UFMG), pela realização das Análises térmicas.

Professor Bernardo Rodrigues pelas medidas de difração de Raios X de monocristal.

Laboratório de Espectroscopia Molecular (IC-USP) pelos espectros Raman.

A todos os professores do departamento de Química da UFJF que contribuíram significativamente com este trabalho, uma vez que toda minha formação é devida a esses profissionais, destacando: Marcone, Hélio Ferreira, Alexandre Leitão, Ana Paula, Renato, Cíntia, Eugênio, Mauro Vieira, e Rosana.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFJF, em especial, Mariângela, Sérgio, Hilda.

À minha mãe Maria do Carmo Cimini, pelo apoio imprescindível dispensado durante todos os dias de minha vida e pelo exemplo.

A Universidade Federal de Juiz de Fora, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

I - Resumo.....	i
II - Abstract.....	iii
III - Lista de Figuras.....	v
IV - Lista de Tabelas.....	ix
V - Lista de Siglas e Abreviações.....	x
Capítulo 1: Introdução e Objetivos.....	1
1.1 – Objetivos.....	2
1.2 – Introdução.....	3
1.2.1 - Química Supramolecular e Polímeros de coordenação.....	3
1.2.2 - Química dos metais de transição.....	12
1.2.3 - Ligantes Oxocarbonos.....	15
1.2.4 - Ligantes Nitrogenados.....	22
1.3 - Referências Bibliográficas.....	27
Capítulo 2: Descrição das técnicas Espectroscópicas.....	34
Considerações Gerais.....	35
2.0 - Espectroscopia.....	36
2.1 - Espectroscopia Vibracional.....	38
2.1.1 -Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....	38
2.1.2 -Espectroscopia de espalhamento Raman.....	40
2.2 –Cristalografia.....	44
2.2.1 – Difração de Raios x.....	44
2.3 - Conclusões.....	47
2.4 - Referências Bibliográficas.....	48

Capítulo 3: Parte Experimental	49
Considerações Gerais.....	50
3.1 – Síntese dos complexos MSQH ₂ BPP.....	51
3.1.1 – Síntese do composto MnSQH ₂ BPP.....	51
3.1.2– Síntese do composto CoSQH ₂ BPP.....	51
3.1.3– Síntese do composto NiSQH ₂ BPP.....	52
3.1.4 – Síntese do composto CuSQH ₂ BPP.....	52
3.1.5 – Síntese do composto ZnSQH ₂ BPP.....	52
3.2 – Síntese dos complexos MSQBPP.....	54
3.2.1 – Síntese com esquarato produzido via NaOH	54
3.2.1.1 – Síntese do composto MnSQBPP.....	54
3.2.1.2 – Síntese do composto CoSQBPP.....	55
3.2.1.3– Síntese do composto NiSQBPP.....	55
3.2.1.4 – Síntese do composto CuSQBPP.....	55
3.2.1.5 – Síntese do composto ZnSQBPP.....	56
3.2.2 – Síntese com esquarato produzido via Na ₂ CO ₃	57
3.2.2.1 – Síntese do composto MnSQBPP.....	57
3.2.2.2 – Síntese do composto CoSQBPP.....	58
3.2.2.3 – Síntese do composto NiSQBPP.....	58
3.2.2.4 – Síntese do composto CuSQBPP.....	59
3.3 – Síntese do complexo Zn SQBPP e ZnCl ₂ BPP.....	60
3.3.1 – Síntese com esquarato produzido via Na ₂ CO ₃	60
3.4 – Materiais e Métodos.....	62
3.4.1– Reagentes e Solventes.....	62
3.4.2– Equipamentos e Métodos Utilizados.....	62
3.5 – Referências Bibliográficas.....	65

Capítulo 4: Síntese e caracterização dos compostos envolvendo ácido esquárico.....66

 Considerações Gerais.....67

 4.1 – Caracterização dos compostos $MSQH_2BPP$68

 4.2 – Conclusões.....83

 4.3 – Referências Bibliográficas.....84

Capítulo 5: Síntese e caracterização dos compostos envolvendo o íon esquarato86

 Considerações Gerais.....87

 5.1 – Caracterização dos $MnSQBPP$, $CoSQBPP$ e $ZnSQBPP$88

 5.2 – Caracterização do composto $ZnCl_2BPP$101

 5.3 – Conclusões.....107

 5.4 – Referências Bibliográficas.....109

Conclusões.....111

Perspectivas Futuras.....115

Anexo: Comunicações Científicas Apresentadas em Congressos e Artigos Publicados Provenientes Deste Trabalho de Dissertação de Mestrado

I - Resumo

Este trabalho consistiu na síntese, caracterização espectroscópica e determinação da estrutura cristalina de polímeros de coordenação envolvendo os ligantes esquarato, 1,3-bis (4-pyridil) propano (BPP) e os metais de transição da primeira série ($M = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}).

Foram sintetizados onze complexos; destes, dez são inéditos, dos quais cinco são isoestruturais com fórmula geral $\{(\text{H}_2\text{BPP})^{2+}[\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}\}$ ($M = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) e denominados: MnSQH_2BPP , CoSQH_2BPP , NiSQH_2BPP , CuSQH_2BPP e ZnSQH_2BPP . Dos outros seis complexos, três apresentam fórmula geral $\{\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$, denominados MnSQBPP , CoSQBPP e ZnSQBPP , enquanto que o composto ZnCl_2BPP é subproduto da síntese do complexo de Zn^{+2} . Os compostos MnSQH_2BPP , CoSQH_2BPP , NiSQH_2BPP , CuSQH_2BPP e ZnSQH_2BPP se encontram na forma iônica, onde o ligante BPP não está coordenado ao sítio metálico, estando os dois átomos de nitrogênio do anel piridínico protonados, formando um cátion bivalente. Assim, o metal está coordenado a dois íons esquarato e duas moléculas de água, apresentando geometria octaédrica distorcida. O íon esquarato adota o modo de coordenação 1,3-bis (monodentado), ligando dois sítios metálicos dando origem a um arranjo bidimensional com topologia (4,4). Os espectros vibracionais de todos os compostos são muito similares e estão de acordo com os dados cristalográficos que mostram que esses compostos são isoestruturais. São observados em todos os espectros de infravermelho uma banda de média intensidade em 1640 cm^{-1} , atribuída ao modo de deformação NH, indicando a formação do BPP catiônico. Já no espectro Raman, é observada uma banda fraca por volta de 1800 cm^{-1} , atribuída ao estiramento CO livre e outra em 1600 cm^{-1} , tentativamente atribuída ao modo de estiramento do grupo CO coordenado.

Os compostos de MnSQBPP , CoSQBPP e ZnSQBPP apresentaram os ligantes BPP e esquarato coordenados ao sítio metálico, bem como duas moléculas de água, em uma geometria octaédrica distorcida. O íon esquarato adota o modo de coordenação 1,3-bis(monodentado) ligando dois sítios metálicos, dando origem a um arranjo unidimensional em direção ao eixo *a*. São observados em todos os espectros de infravermelho uma banda de média intensidade em 1621 cm^{-1} e outra banda forte em 1535 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos modos $\nu_{\text{CC/CN}}$ e ν_{CO} indicando a coordenação dos ligantes BPP e esquarato ao sítio metálico. Já no espectro Raman, é observada uma

banda muito intensa em 1769 cm^{-1} , atribuída ao ν_{CO} do ligante esquarato livre. Estes dados são comprovados pela difração de raios X.

Finalmente, o composto ZnCl_2BPP apresenta o metal em uma geometria tetraédrica distorcida, coordenado por íons cloretos e pelo ligante BPP coordenado em ponte ligando dois sítios metálicos, exibindo conformação TT (*trans-trans*). Os espectros IV indicam essa coordenação através das bandas CC/CN em 1619, 1562, 1508 e 1433 cm^{-1} , todas deslocadas para maiores números de onda em relação ao ligante livre. Cristalograficamente, o ligante BPP está ligando dois sítios metálicos formando uma cadeia na direção do eixo cristalográfico *b*, onde essa camada se liga a camadas adjacentes por meio de interações C-H \cdots Cl, estendendo-se em um arranjo bidimensional. Os dados espectroscópicos estão em perfeito acordo com os dados cristalográficos deste composto.

II - Abstract

This work deals with the synthesis, spectroscopic characterization and crystal structure determination of coordination polymers formed by the interaction between squarate ion, 1,3-bis(4-pyridil)propane (BPP) and several transition metal ions (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}).

Eleven compounds have been obtained, and ten are new ones; from these new compounds, five are isostructural with general formula $\{(\text{H}_2\text{BPP})^{2+}[\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}\}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) and abbreviated as MnSQH_2BPP , CoSQH_2BPP , NiSQH_2BPP , CuSQH_2BPP e ZnSQH_2BPP , respectively. The other six compounds, three of them present general formula $\{\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$, abbreviated as MnSQBPP , CoSQBPP e ZnSQBPP , and ZnCl_2BPP is a sub product from the Zn^{+2} synthesis. The compounds MnSQH_2BPP , CoSQH_2BPP , NiSQH_2BPP , CuSQH_2BPP and ZnSQH_2BPP crystallize in the ionic form, where the BPP ligand is not coordinated to the metal site, and the two nitrogen atoms from the pyridinic ring are protonated giving rise to a bivalent cation; the metal ion is bonded to two squarate ions and two water molecules, presenting distorted octahedral geometry. The squarate ion adopts the 1,3-bis(monodentate) coordination mode, binding two metallic sites and giving rise to a bidimensional arrangement with (4,4) topology. The vibrational spectra of all compounds are very similar and agree very well with the crystallographic data, which show all them are isostructural. It can be observed in all infrared spectra one band of medium intensity at 1640 cm^{-1} , assigned to NH deformation mode, indicative of cationic BPP formation. In the Raman spectra obtained with 1064 nm excitation a band at ca. 1800 cm^{-1} show up, assigned to CO stretching mode of the free ligand, whereas a band at ca. 1600 cm^{-1} is assigned to the CO stretching mode of the coordinated squarate ion.

The MnSQBPP , CoSQBPP and ZnSQBPP compounds present the BPP and squarate ligands coordinated to the metal site, as well as two water molecules, in a distorted octahedral geometry. The squarate ligand adopts the 1,3-bis(monodentate) coordination mode, giving rise to an unidimensional arrangement in the *a* axis. Two bands can be observed in all infrared spectra: one of medium intensity at ca. 1620 cm^{-1} and one strong at 1535 cm^{-1} , assigned to $\nu_{\text{CC/CN}}$ and ν_{CO} modes respectively, indicating the coordination of BPP and squarate ligands to the metal ion. In the Raman spectra it can be observed a very intense band at 1769 cm^{-1} , assigned to ν_{CO} mode of the free

squarate species. All these spectroscopic data are in a very good agreement with the X ray diffraction measurements.

The ZnCl_2BPP compound presents the metal ion in a distorted tetrahedral geometry, bonded by two chloride ions and by the BPP bridging two metal sites, exhibiting TT (trans-trans) conformation. The infrared spectra indicate this type of coordination through the CC/CN bands at 1619, 1562, 1508 and 1433 cm^{-1} , all shifted to higher wavenumbers when compared to the free ligand. Structurally the BPP is bonding two metallic sites forming a chain in the crystallographic *b* axis direction, and this layer is linked to other adjacent layers by means of C-H \cdots Cl interactions, extending in a bidimensional arrangement. The spectroscopic data obtained are also in a very good agreement with the crystallographic data for this compound.

III - Lista de Figuras

Figura 1.2.1 – Estrutura do composto $[\text{Fe}_2(\text{bpym})(\text{SQ})_2(\text{H}_2\text{O})_6].2\text{H}_2\text{O}$	5
Figura 1.2.2 – Representação esquemática de polímeros 1D, sendo da esquerda para a direita: cadeia linear, senoidal e escada.....	5
Figura 1.2.3 – Tipos de interação (a) empacotamento π cabeça-cauda (b) empacotamento π cabeça-cabeça (c) metal-metal.....	7
Figura 1.2.4 - Representação esquemática de redes poliméricas 2-D mostrando exemplos de topologias (6,3) e (4,4).....	8
Figura 1.2.5 – Representação esquemática da interpenetração entre duas redes 2-D.....	9
Figura 1.2.6 – Polímero (abaixo na Figura) formado por um bloco construtor acima à esquerda e ácido esquárico à direita.....	10
Figura 1.2.7 – (a) Bloco construtor formado pelo metal Zn e moléculas OH (b) combinados com ligante nitrogenado originando um polímero.....	10
Figura 1.2.8 – Dímeros em que os sítios metálicos são ligados em ponte por carboxilatos e o ligante BPP monocoordenado.....	11
Figura 1.2.9 – Polímero formado por grupos carboxilatos, metal e ligante BPP, onde à esquerda temos esse polímero estendido tridimensionalmente.....	11
Figura 1.2.10 - Compostos envolvendo diferentes geometrias para os metais da primeira série de transição, envolvendo as geometrias: (a) tetraédrica para Zn^3 (b) quadrada plana para Cu^{15} (c) octaédrica para Mn^{16} e (d) octaédrica para Co^{2e}	14
Figura 1.2.11 - Representação esquemática das estruturas dos íons oxocarbonos: deltato $(\text{C}_3\text{O}_3)^{2-}$, esquarato $(\text{C}_4\text{O}_4)^{2-}$, croconato $(\text{C}_5\text{O}_5)^{2-}$ e rodizonato $(\text{C}_6\text{O}_6)^{2-}$	15
Figura 1.2.12 – Representação esquemática do pseudo-oxocarbono denominado Croconato Violeta.....	17
Figura 1.2.13 - Estrutura molecular Geral de esquaraínas.....	17

Figura 1.2.14 – Características Geométricas para o empacotamento entre dois anéis aromáticos, onde: a = deslocamento horizontal; b = centróide-centróide e c = distância interplanar.	19
Figura 1.2.15 - Íon esquarato.....	19
Figura 1.2.16 – Diferentes modos de coordenação ao sítio metálico do ligante esquarato.....	20
Figura 1.2.17 – Estrutura do complexo bimetalico $\{[Cu_2(pmdien)_2(H_2O)_2(sq)^{+2}]\}^{75}$	21
Figura 1.2.18 – Estrutura envolvendo o ligante esquarato ligado através dos seus quatro átomos de oxigênio ⁸³	21
Figura 1.2.19 – Ligantes nitrogenados rígidos e flexíveis: 2,2'Sulfeto de dipiridila (DPS); 4,4'Bipiridina (4,4'Bipy); 1,3 bis(4-piridil)propano(BPP) e 4,4' dimetil-2,2'Bipiridina (metil-Bipy).....	22
Figura 1.2.20 – Ligante nitrogenado (2,2'-bis(3-piridilmetileno)-1,1'-bifenileno....	23
Figura 1.2.21 – Polímero $[Cu(3,3'-bpy)(SCN)_2]_n$ mostrando um diferente ligante nitrogenado.	23
Figura 1.2.22 – Ligante nitrogenado 2,2'(Bipy), ligado de modo bidentado ¹⁷	24
Figura 1.2.23 – Estruturas poliméricas envolvendo o ligante BPP onde: (a) cadeia bidimensional ⁸³ (b) cadeia tridimensional ⁹⁸	24
Figura 1.2.24 – Diferentes conformações do ligante nitrogenado BPP.....	25
Figura 1.2.25 – Conformação TT do ligante BPP para $\{[Zn(ClO_4)(BPP)_2]\}^{103}$	26
Figura 1.2.26 – Composto $[Co(N_3)_2(bpp)_2]_n^{86}$ em que o BPP se encontra em duas diferentes conformações TT e GG'	26
Figura 2.1 – Esquema do mecanismo de absorção.....	38
Figura 2.2 – Esquema do mecanismo de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes). ν_0 , ν_s e ν_v são as frequências (que são proporcionais às energias)	

da radiação excitante, da radiação espalhada e da transição vibracional, respectivamente.....	41
Figura 3.1 – Representação esquemática de síntese dos compostos de Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2}	51
Figura 3.2 -Representação esquemática de síntese para os compostos MSQBPP.....	54
Figura 3.3 - Representação esquemática de síntese dos compostos Mn^{+2} e Co^{+2}	57
Figura 3.4 – Representação esquemática de síntese dos compostos de Zn^{+2}	60
Figura 4.1 – Radical piridil.....	68
Figura 4.2 – Curva termogravimétrica dos compostos MSQH ₂ BPP.....	69
Figura 4.3 - Espectros infravermelho dos ligantes livres, acima temos o ligante esquarato abaixo o ligante BPP.....	69
Figura 4.4 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos MSQH ₂ BPP.....	70
Figura 4.5 – Espectro da reação entre os ligantes BPP e ácido esquárico.....	71
Figura 4.6 – Espectros FT-Raman de MSQH ₂ BPP.....	73
Figura 4.7 – Estrutura cristalina do MSQH ₂ BPP. Códigos de simetria: <i>i</i> (-x, -y, -z); <i>ii</i> (-x, -1-y, -z); <i>iii</i> (x, 1+y, z); <i>iv</i> (½-x, y, ½-z) e <i>v</i> (-½+x, -y, - ½+z).....	77
Figura 4.8 - Estrutura cristalina do MSQH ₂ BPP estendida em 2-D pelo ligante esquarato.....	79
Figura 4.9 – Polímero 2D MSQH ₂ BPP mostrando a topologia (4,4).....	80
Figura 4.10 – Interações entre cadeias adjacentes dos compostos MSQH ₂ BPP.....	81
Figura 4.11 - Interações 3D em MSQH ₂ BPP ao longo da direção (111).....	82
Figura 5.1 – Curvas termogravimétricas dos compostos MSQBPP.....	89

Figura 5.2 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes livres BPP e esquarato onde temos, acima esquarato e abaixo BPP.....	89
Figura 5.3 – Espectro infravermelho dos compostos MSQBPP.....	90
Figura 5.4 - Espectros Raman para os complexos MSQBPP.....	93
Figura 5.5 – Estrutura cristalina do composto MSQBPP. Códigos de simetria: $i(3-x, -y, 2-z)$; $ii(1+x, y, z)$; $iii(2-x, -y, 2-z)$; $iv(1+x, y, z)$	96
Figura 5.6 – Estrutura polimérica 1D dos complexos MSQBPP estendida ao longo do eixo cristalográfico a	97
Figura 5.7 – Figura da estrutura polimérica do composto MSQBPP mostrando as interações de hidrogênio de uma mesma camada.....	98
Figura 5.8 – Estrutura do composto MSQBPP mostrando o empacotamento π pouco efetivo dos anéis piridínicos e as ligações de hidrogênio.....	99
Figura 5.9 – Estrutura polimérica do composto MSQBPP, exibindo a célula unitária.....	100
Figura 5.10 – Espectros do composto $ZnCl_2BPP$ e do ligante BPP livre.....	101
Figura 5.11 – Estrutura do composto $ZnCl_2BPP$, mostrando a geometria e coordenação do sítio metálico.....	104
Figura 5.12 – Estrutura Polimérica do composto $ZnCl_2BPP$	105
Figura 5.13 – Estrutura do composto $ZnCl_2BPP$ mostrando as possíveis interações...106	

V - Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Região do espectro magnético.....	50
Tabela 3.1 – Dados de análise elementar dos compostos MSQH ₂ BPP.....	53
Tabela 3.2 - Dados de espectroscopia eletrônica UV-vis e refletância (400 a 900 nm) dos compostos MSQH ₂ BPP.....	53
Tabela 3.3 - Dados de análise elementar dos compostos MnSQBPP e CoSQBPP.....	59
Tabela 3.4 - Dados de espectroscopia eletrônica UV-vis e refletância (400 a 900 nm) dos compostos MnSQBPP, CoSQBPP.....	59
Tabela 3.5 – Dados de análise elementar dos compostos ZnSQBPP e ZnCl ₂ BPP.....	61
Tabela 3.6 - Dados de espectroscopia eletrônica UV-vis e refletância (400 a 900 nm) dos compostos ZnSQBPP e ZnCl ₂ BPP.....	61
Tabela 4.1 – Tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm ⁻¹).....	72
Tabela 4.2 – Dados cristalográficos dos complexos MSQH ₂ BPP.....	75
Tabela 4.3 – Seleção dos parâmetros geométricos de MSQH ₂ BPP.....	76
Tabela 5.1 – Atribuição das principais bandas no IV dos compostos MSQBPP.....	92
Tabela 5.2 - Dados cristalográficos dos complexos MSQBPP.....	94
Tabela 5.3 - Seleção dos parâmetros geométricos de MSQBPP.....	95
Tabela 5.4 – Principais bandas de absorção na região do IV atribuídas ao composto ZnCl ₂ BPP.....	102
Tabela 5.5 - Dados cristalográficos do complexo ZnCl ₂ BPP.....	103
Tabela 5.6 - Seleção dos parâmetros geométricos de ZnCl ₂ BPP.....	104

V - Lista de Siglas e Abreviaturas

SQ = esquarato

BPP = 1,3 bis (4-piridil)propano

TT = conformação *trans-trans* adotada pelo ligante BPP.

TG = conformação *trans-gauche* adotada pelo ligante BPP.

GG' = conformação *gauche-gauche'* adotada pelo ligante BPP.

GG = conformação *gauche-gauche* adotada pelo ligante BPP.

1-D = unidimensional

2-D = bidimensional

3-D = tridimensional

Pmdien = 1,1,4,7,7-pentametildietilenoamina.

ν = frequência

δ = deslocamento químico

I.V. = infravermelho

UV = ultravioleta

TG = termogravimetria

EtOH = etanol

NaOH = hidróxido de sódio

Na₂CO₃ = carbonato de sódio

KBr = Brometo de potássio

Py = piridina

m = média

s = forte

sh = ombro

w = fraca

vw = muito fraca

vs = muito forte

T = teórico

E = experimental

Capítulo 1: Introdução e Objetivos

1.1- Objetivos

Nos últimos anos, a designação de novos polímeros de coordenação baseados em metais de transição e ligantes orgânicos multidentados têm atraído muito interesse por diferenciados grupos de pesquisa.¹⁻⁴

O grande desafio é compreender e controlar os diversos fatores que governam a formação destas redes de auto-organização,⁵ incluindo parâmetros como, a escolha de sítios metálicos que adotam preferencialmente determinadas geometrias, características estruturais dos ligantes polidentados, a especificidade da interação metal/ligante(M-L), bem como a presença de contra-íons e solventes coordenantes. Estes são alguns dos fatores cruciais que direcionam ou podem influenciar na construção de redes poliméricas funcionais.

Esta tese apresenta como objetivo principal o estudo cristalográfico e vibracional de sistemas que apresentam grande possibilidade de formação de polímeros, uma vez que se utilizou o ligante nitrogenado 1,3-bis (4-piridil)propano que apresenta grande versatilidade para coordenação na forma estendida, além de apresentar várias aplicações no que diz respeito à química de coordenação⁶⁻¹¹. Outro ponto de interesse está no envolvimento de oxocarbonos, mais especificamente o íon esgarato. Apesar de ser o mais estudado dos íons oxocarbônicos, ainda existe um grande hiato na literatura sobre a inter-relação entre o comportamento espectroscópico deste íon, e as estruturas no estado sólido formadas por tais espécies.

Como objetivo final, esperava-se encontrar relações entre as diferentes interações no estado sólido (tais como ligações de hidrogênio e empacotamento π) e bandas vibracionais características das espécies oxocarbônicas, de tal forma a encontrar bandas marcadoras características do ambiente químico experimentado pelos íons no estado sólido.

Contudo, o presente trabalho abre novas possibilidades de estudo em química de coordenação do íon esgarato, a qual revela-se extremamente interessante, relacionando propriedades cristalográficas e vibracionais. Finalmente, desenvolveu-se importante estudo em química inorgânica supramolecular, atualmente uma das mais promissoras áreas de pesquisa em química.

1.2- Introdução

As seções a seguir mostram uma revisão bibliográfica sobre os principais conceitos envolvidos neste trabalho, como: química supramolecular e polímeros de coordenação, química dos metais de transição, ligantes oxocarbonos e ligantes nitrogenados.

1.2.1- Química Supramolecular e polímeros de coordenação

Nas últimas décadas, químicos iniciaram investigações sobre a importância de fracas interações intermoleculares nas moléculas,¹² dando origem a um promissor campo na área de pesquisa denominado química supramolecular. Vários tipos de interações podem ocorrer simultaneamente em um mesmo sistema, assim, este apresenta condições adequadas para se auto-organizar e autocorrigir. Essa auto-organização é resultado de uma grande especificidade das interações intermoleculares em compostos supramoleculares.

Sistemas supramoleculares são usualmente vistos como entidades que resultam da associação de muitas espécies químicas, adicionalmente, para a organização estrutural, são também implícitos propósitos bem definidos no arranjo supramolecular. Embora a química envolvida dependa da natureza associada às espécies, isso pode ir além das propriedades dos componentes isolados, como uma consequência das interações moleculares específicas que controla a afinidade, organização e cooperação entre os compostos.¹³

Essa auto-organização das estruturas é aplicada em filmes moleculares, membranas, lipossomas, incluindo sistemas poliméricos supramoleculares e variados tipos de redes, como escada e grade, baseados em complexos metálicos.¹³

Baseado na engenharia molecular, estruturas supramoleculares podem ser designadas de blocos construtores pré-formados, sendo assim, a aproximação supramolecular parece muito viável, dando origem a um promissor caminho da química para a nanotecnologia molecular.¹³ A metodologia dos blocos construtores em que a geometria do cátion metálico constituinte e os ligantes em ponte são essenciais, tem sido muito utilizada para gerar topologias de redes específicas⁵.

Portanto, para designar um novo bloco construtor, o emparelhamento do centro metálico com o ligante adequado, o ligante de modo quelato, a extensão e flexibilidade

dos ligantes, bem como a associação dos efeitos dos ligantes auxiliares são fatores importantes para construção de uma nova arquitetura.⁵

Portanto, a química supramolecular tem atraído, atualmente, muito interesse por parte de diferenciados grupos de pesquisa,¹⁴ sendo os principais desafios a construção estratégica de arranjos supramoleculares específicos e a plena compreensão da relação entre estas estruturas e suas propriedades físico-químicas.

Dentro deste contexto, a química inorgânica pode contribuir significativamente, uma vez que alterando sítios metálicos ou ligantes, pode-se controlar a labilidade dos ligantes e escolher geometrias preferenciais. Portanto, uma proeminente abordagem está na síntese de polímeros de coordenação, tanto pelas questões científicas como pela síntese de novos compostos, que podem ser aplicados nas mais diferentes áreas, desde ótica, eletrônica, catálise, até os chamados materiais microporosos.⁶⁻¹¹

Os polímeros de coordenação podem ser compreendidos como produtos originados das reações de auto-organização entre unidades metálicas e ligantes ambidentados atuando em ponte, gerando unidades de repetição que se estendem indefinidamente, por meio de interações metal-ligante.

Portanto, a construção de polímeros de coordenação baseados em arranjos de íons metálicos e ligantes orgânicos multifuncionais, têm-se mostrado um interessante campo de pesquisa,¹⁵ não somente por suas potenciais aplicações como materiais funcionais, mas também devido as intrigantes topologias de rede que vem sendo criadas.¹⁶

Sendo assim, é possível construir cadeias unidimensionais (1D), ou redes bidimensionais (2D) e finalmente tridimensionais (3D) escolhendo-se as características dos sítios metálicos e dos ligantes espaçadores, bem como alterando os solventes, contra-íons¹⁷ e a estequiometria empregada.

Portanto, pode-se observar nos compostos abaixo como os diferentes íons, ligantes e estequiometria podem influenciar na construção dos polímeros. A Figura 1.2.1 apresenta um polímero de coordenação onde a estequiometria empregada foi de (1:2:1) / (Fe⁺²: bpym: LiSQ), porém observa-se através da unidade assimétrica que a estequiometria final foi respectivamente (2:1:2) nota-se ainda a presença de seis moléculas de água coordenadas.

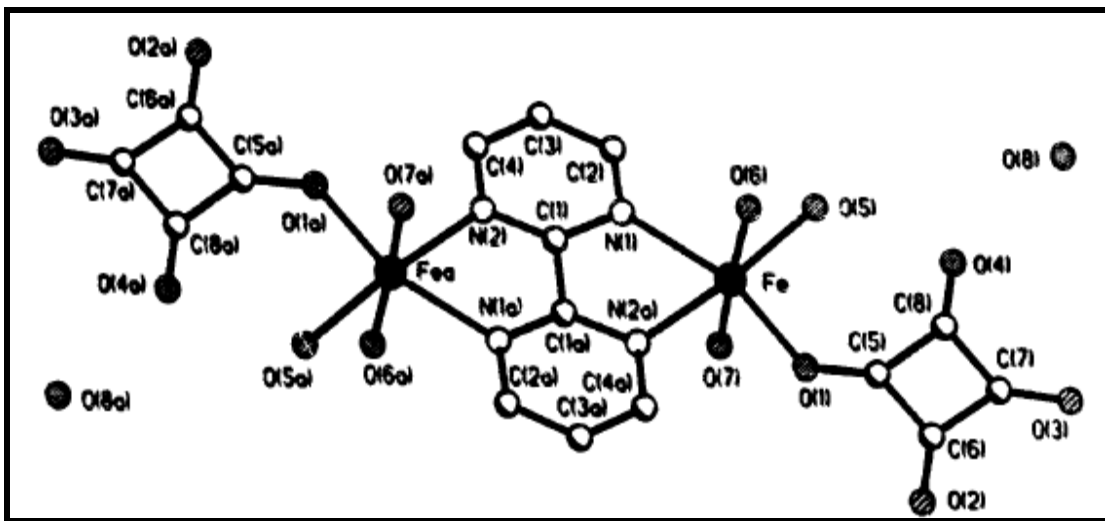


Figura 1.2.1 – Estrutura do composto $[\text{Fe}_2(\text{bpym})(\text{SQ})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{18}$.

A maior parte dos complexos poliméricos 1D possui a simples topologia de uma cadeia linear se estendendo em uma única direção, particularmente, quando um metal interage com um ligante bidentado. Ligantes bidentados tendem a formar cadeias únicas, normalmente com geometrias lineares, em que os grupos doadores são ligados por este espaçador rígido.¹⁹

A Figura 1.2.2 mostra a representação esquemática de algumas topologias de rede para complexos unidimensionais.

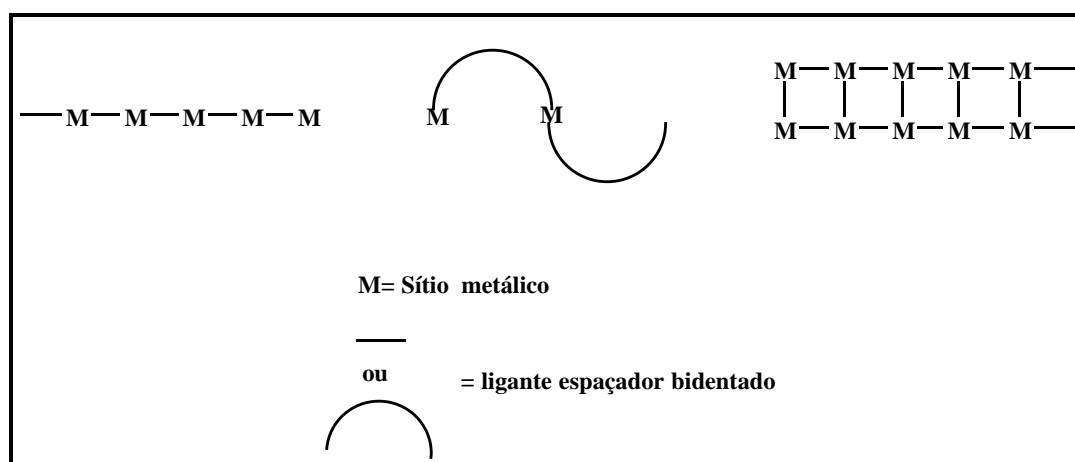


Figura 1.2.2 – Representação esquemática de polímeros 1D sendo da esquerda para a direita: cadeia linear, senoidal e escada.

Entretanto, o planejamento estratégico de um polímero vai muito além das características químicas do sítio metálico, tendo um papel decisivo na formação de

estruturas supramoleculares todo tipo de interações, destacando: ligações de hidrogênio²⁰, metal-metal¹⁹ e empacotamento π ¹⁹. Abaixo seguem as descrições de cada uma destas interações.

Ligações de Hidrogênio: Interação fraca inter ou intramolecular na qual o átomo de H, que está covalentemente ligado a um átomo eletronegativo (A) e apresenta carga parcialmente positiva é atraído eletrostaticamente por um outro átomo eletronegativo (B). Essas ligações podem ser classificadas quanto à energia de ligação como: fracas (longas), médias e fortes (curtas). As ligações fracas e médias seguem o modelo covalente-eletrostático $A-H \cdots B$, onde o átomo cuja ligação com o átomo de hidrogênio é covalente é chamado de doador e o de interação eletrostática é definido como receptor. As ligações fortes ou curtas podem ser representadas por $A \cdots H \cdots B$, ou seja, a distância $A \cdots B$ torna-se curta, o átomo de hidrogênio tende a localizar-se equidistante de A e B. Neste caso a definição de átomo doador e receptor não se aplica aos átomos envolvidos, assim como a distinção entre as interações do átomo de hidrogênio com os átomos eletronegativos em totalmente covalente e eletrostática. Se A e B forem átomos de oxigênio, a ligação é considerada longa quando a distância O \cdots O for maior que 2,8 Å; média se esta distância estiver entre 2,5 e 2,8 Å e curta quando estiver entre 2,4 e 2,5 Å. Se esta ligação for maior que 3,4 Å não pode ser considerada ligação de hidrogênio.²⁰

Metal-Metal: Alguns cátions metálicos de configuração d^{10} [Au^+ , Ag^+ , Cu^+] mostram uma tendência para formar ligações metal-metal. De qualquer modo, exemplos de contato M-M, onde os ligantes não estão conectados em ponte, mostram que estas interações têm uma considerável influência na orientação dos complexos de coordenação.

Empacotamento π : Essas interações existem devido a uma atração eletrostática de elétrons π do anel aromático com uma carga positiva σ de um átomo contido na estrutura do anel, no caso de anéis heteroátomos. Portanto, até anéis mais simples (por exemplo: piridil, fenil) podem se atrair. A coordenação do metal ao átomo doador do anel induz a atração de elétrons para o anel aromático, aumentando a componente eletrostática de alguma interação intermolecular $\pi - \pi$. Assim, existem duas orientações para o empacotamento em relação ao anel heteroátomo, que são: cabeça-cauda e

cabeça-cabeça, que são representadas na Figura 1.2.3 (a) e (b) respectivamente, onde a primeira ocorre quando há a interação entre os anéis, porém, estes não se sobrepõem, sendo pouco efetiva, já na segunda há sobreposição dos anéis, ou seja, no caso do anel piridil os nitrogênios de ambos os anéis se sobrepõe, esta é energeticamente mais favorável, como suportado por numerosos exemplos de compostos de coordenação.

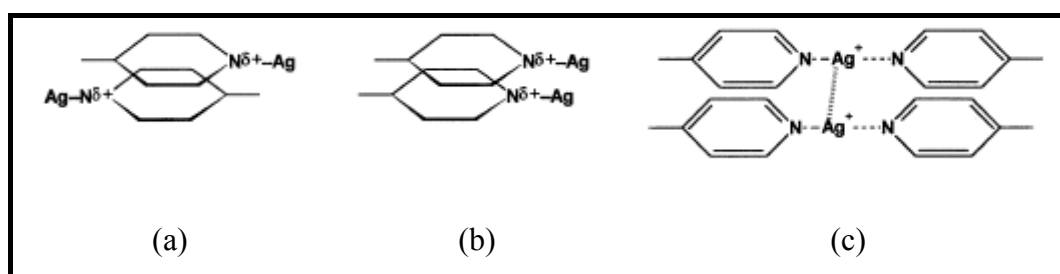


Figura 1.2.3-Tipos de interação (a) empacotamento π cabeça-cauda (b) empacotamento π cabeça-cabeça (c) metal-metal.³

A análise de interações intermoleculares em sistemas cristalinos é muito importante em química supramolecular, que pode ser definida por Lehn como química além da molécula.¹⁴⁻²¹ Essas interações são responsáveis pelo empacotamento cristalino que é consequência de propriedades coletivas permitindo o arranjo de novos cristais com propriedades físicas e químicas específicas.²²

A investigação de sistemas supramoleculares organizados em geral analisa interações intermoleculares que apresentam grupos que podem ser envolvidos em ligações de hidrogênio. Essas são provavelmente as interações mais usadas para gerar sistemas supramoleculares organizados.²³ Já em compostos cíclicos que apresentam deslocalização eletrônica podem ser observadas interações do tipo empacotamento π que desempenham um importante papel no empacotamento cristalino.¹⁴

Por outro lado, redes poliméricas bidimensionais podem ser construídas por uma sucessão de pontos, ou nós, unidos por espaçadores. As topologias desses arranjos podem ser descritas em linguagem matemática,²¹ (n,p) , onde n é o número de nós presentes no menor caminho fechado na rede polimérica, e o p é o número de conexões que cada nó faz com a vizinhança. A Figura 1.2.4 mostra alguns exemplos de redes poliméricas 2-D.

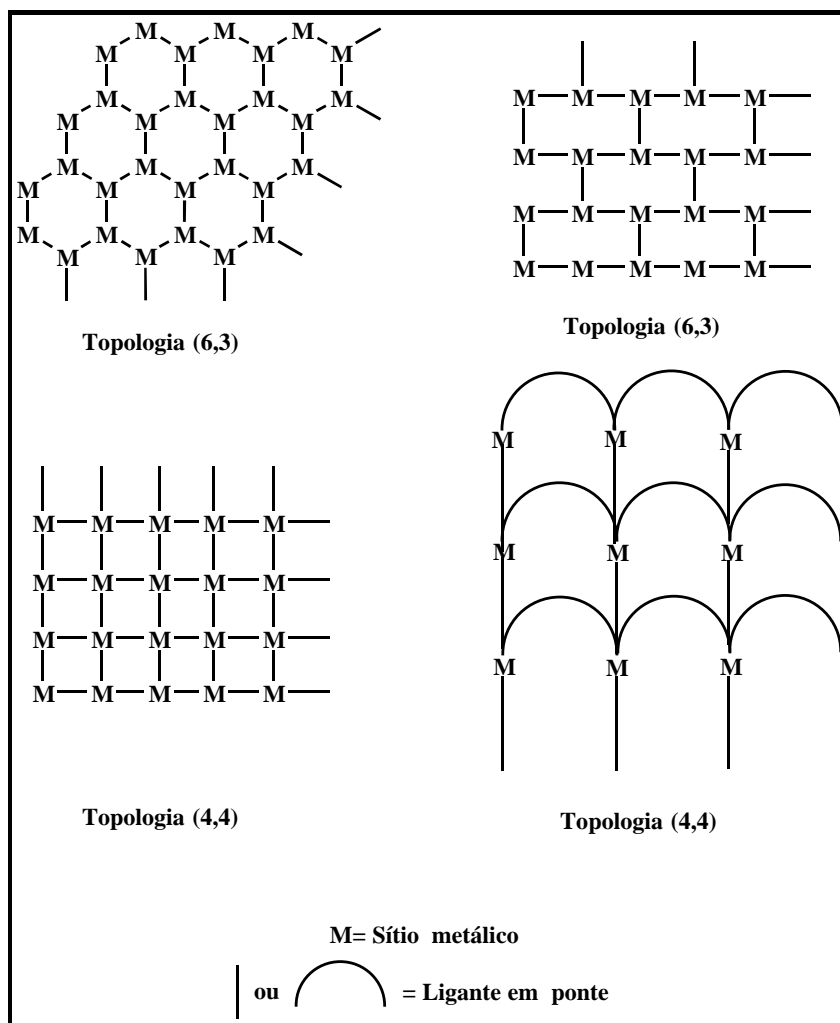


Figura 1.2.4 – Representação esquemática de redes poliméricas 2-D mostrando exemplos de topologias (6,3) e (4,4).

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

Os complexos com cadeias 1D exibem um tipo simples de topologia de rede, a relativa simplicidade destas cadeias permite-nos classificar todos os tipos de contato não covalentes além da molécula.¹⁹

Levando em consideração as interpenetrações ocorridas entre cadeias uni ou bidimensionais, dependendo da maneira que essas cadeias se interpenetram, uma vez que as interpenetrações paralelas ainda são consideradas 2D (Figura 1.2.5) pode-se gerar cadeias tridimensionais.

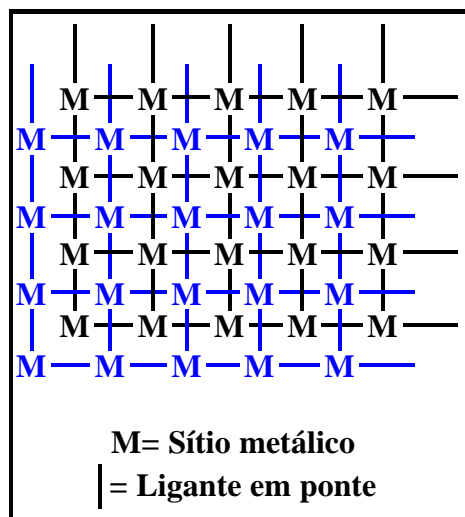


Figura 1.2.5 – Representação esquemática da interpenetração entre duas redes 2-D.

Uma aplicação dos polímeros de coordenação está na formação de compostos do tipo zeólitas, que podem funcionar como absorvedores de gases, sendo indispensável, neste caso, evitar o fenômeno da interpenetração.²⁴ Assim, usualmente procede-se a cristalização em presença de moléculas que podem atuar como convidados ocupando os poros do polímero, de tal forma que possam ser removidos posteriormente sem degradar a estrutura supramolecular do composto.

Neste contexto, é possível o planejamento de topologias onde efeitos estereoquímicos dificultem a interpenetração das redes com o uso de ligantes rígidos, e de complexos de coordenação com unidades metálicas em vez de íons metálicos, estas unidades metálicas são denominadas unidades de construção secundárias, e os ligantes espaçadores atuarão em ponte entre estas unidades.

Têm-se usado diferentes ligantes nitrogenados, assim como diferentes compostos orgânicos, tais como ácidos polipróticos²⁵⁻²⁷ para explorar diferentes tipos de polímeros de coordenação, assim como as mais distintas propriedades químicas e físicas e suas devidas aplicações. As Figuras abaixo trazem alguns exemplos relatados na literatura, destes polímeros, na Figura 1.2.6 temos um polímero formado por blocos construtores com propriedades magnéticas, em 1.2.7 também há a formação de blocos, porém com aplicação catalítica, em 1.2.8 temos a formação de gaiola através de carboxilatos, e em 1.2.9 a reação entre um carboxilato e ligantes nitrogenados com formação de polímeros tridimensionais.

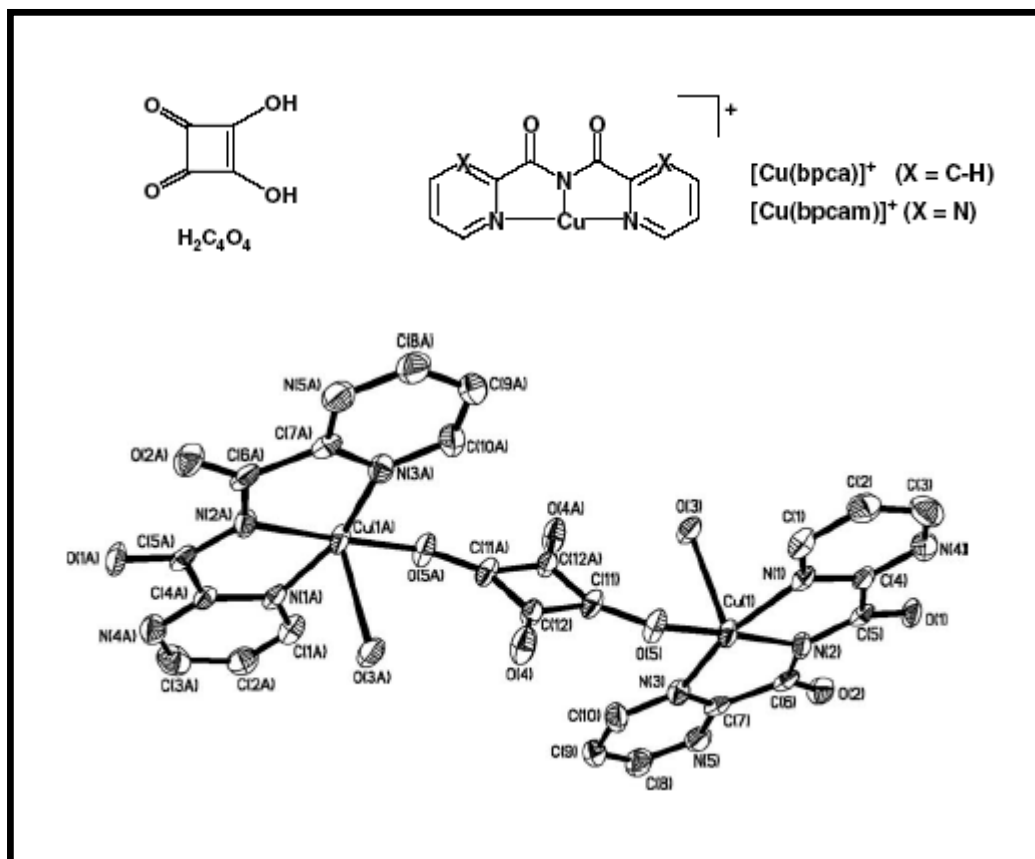


Figura 1.2.6 – Polímero (abaixo na Figura) formado por um bloco construtor acima à esquerda e ácido esvárico à direita.²⁸

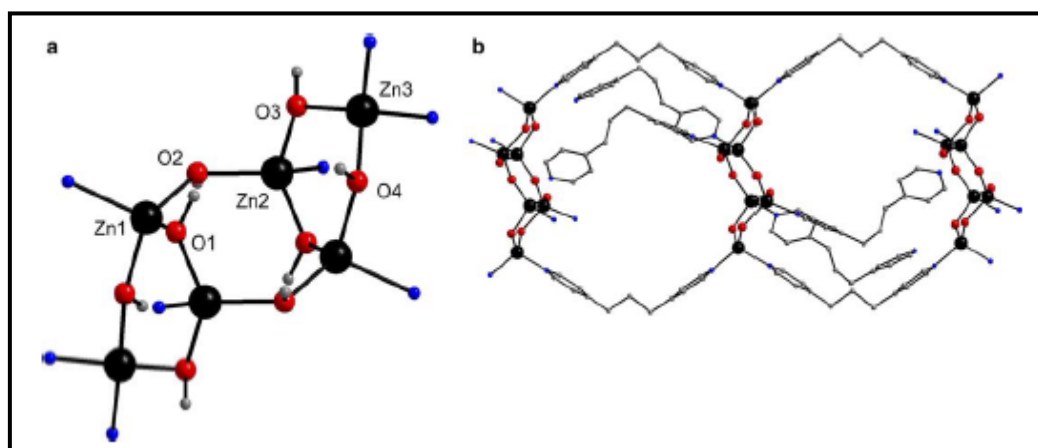


Figura 1.2.7 – (a) Bloco construtor formado pelo metal Zn e moléculas OH (b) combinados com ligante nitrogenado originando um polímero.²⁹

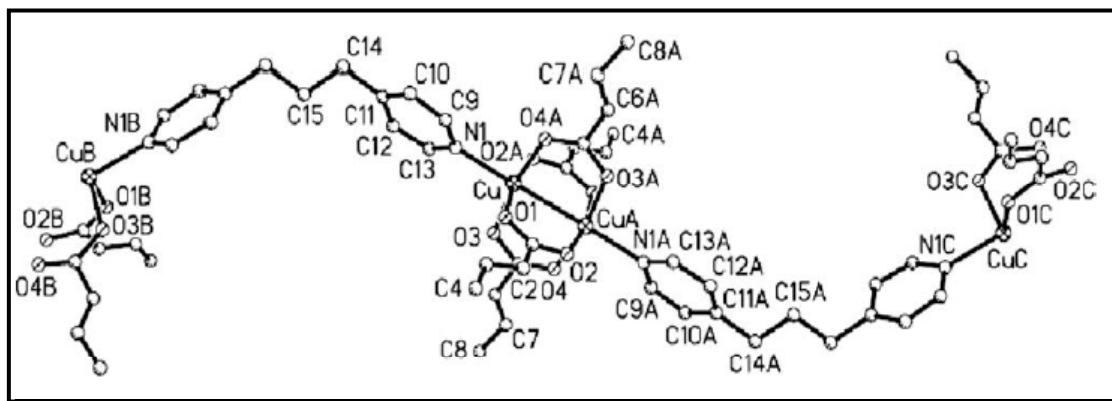


Figura 1.2.8 – Dímeros em que os sítios metálicos são ligados em ponte por carboxilatos e o ligante BPP monocoordenado.³⁰

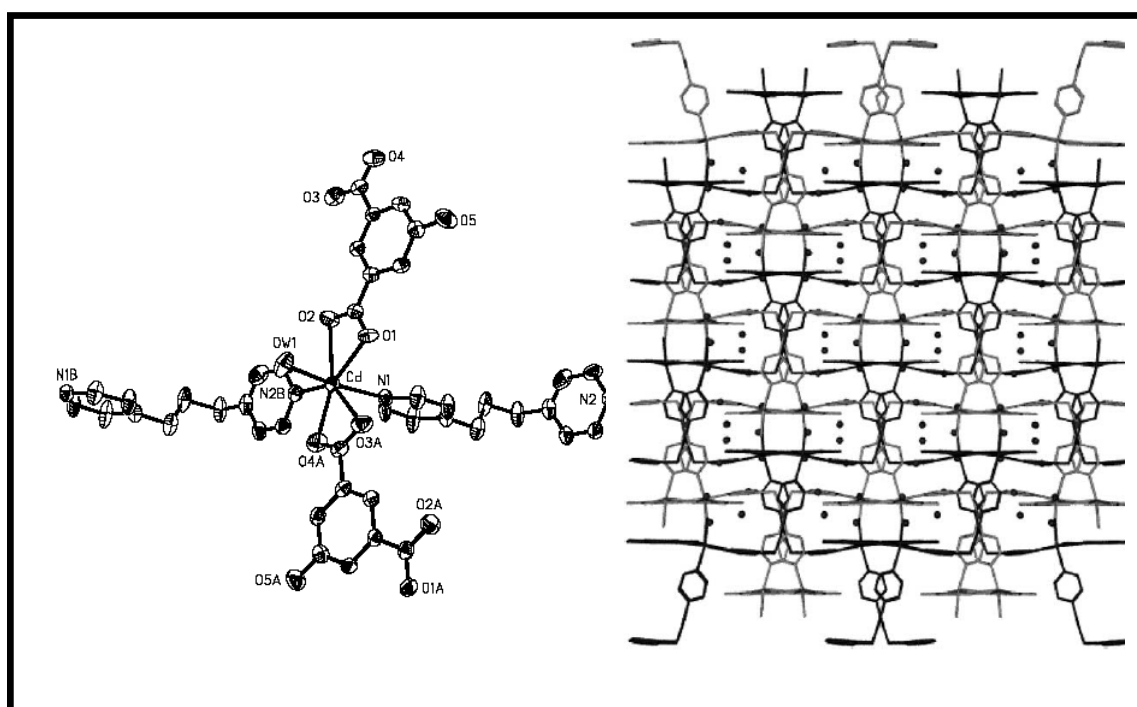


Figura 1.2.9 –Polímero formado por grupos carboxilatos, metal e ligante BPP, onde à esquerda temos esse polímero estendido tridimensionalmente.³¹

1.2.2- Química dos metais de transição

Para os metais divalentes da primeira série dos metais de transição geralmente poderia se esperar que uma geometria de coordenação octaédrica fosse mais favorável, porém, sabemos que estes apresentam uma grande versatilidade em termos de diferentes geometrias de coordenação^{32,33} desde quadrático plano para compostos de Ni^{+2} , tetraédrica para o Zn^{+2} e Mn^{+2} , até octaédrica para compostos de Co^{+2} , passando por possíveis geometrias envolvendo pentacoordenação no caso dos complexos de Cu^{+2} .

Os metais da primeira série de transição possuem cinco orbitais d designados: d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , sendo que os dois primeiros estão orientados sobre os eixos e os três últimos entre os eixos cartesianos. Contudo, há um desdobramento destes orbitais provocado pela presença de um campo eletrostático, dando origem aos orbitais e_g e t_{2g} sendo o primeiro duplamente degenerado e o segundo triplamente degenerado. A diferença de energia entre os dois conjuntos de orbitais denomina-se desdobramento do campo cristalino que é representado por Δ que é igual ao valor de $10Dq$. Assim sendo, a energia de cada um dos dois orbitais e_g sofrerá um aumento de $(3/5)\Delta_0$ e a dos três orbitais t_{2g} sofrerá uma diminuição de $(2/5)\Delta_0$.

Portanto em um íon que apresenta três elétrons, estes ocupariam os orbitais de menor energia t_{2g} e, conseqüentemente, a energia do íon no campo octaédrico seria menor que um campo esférico, ou seja, a variação de energia seria igual a diferença $(6/5)\Delta_0$.

Essa estabilização adicional do complexo, em comparação com um íon metálico equivalente, cuja subcamada d se encontra totalmente preenchida, é conhecida como EECC, energia de estabilização do campo cristalino e depende da configuração d do íon metálico.

Os complexos de Mn^{+2} com ligantes de campo fraco, configuração d^5 e, portanto $\text{EECC} = 0$, são tetraédricos sendo favorecido devido às menores repulsões entre cargas e ligantes³². Analogamente, o Co^{+2} também forma complexos tetraédricos com ligantes de campo fraco, devido à pequena diferença entre as EECC das estruturas octaédricas e tetraédricas.³²

Os compostos de Zn^{+2} geralmente também são tetraédricos, devido ao pequeno raio iônico³² e à configuração d^{10} , entretanto outras geometrias, tais como bipirâmide trigonal e pirâmide de base quadrada, são observadas. Adicionalmente, a configuração

eletrônica deste metal confere uma reatividade ímpar devido a labilidade das ligações formadas, sendo esta característica o principal requisito para reações governadas por auto-organização do produto.³³

Por outro lado, o Cu^{+2} pode formar complexos hexacoordenados, pentacoordenados, em geometrias pirâmide de base quadrada e bipirâmide trigonal, e tetraacoordenados, quadráticos plano e tetraédricos. Nos complexos $[\text{ML}_6]$ existe uma associação entre algumas configurações do elétron d e distorções da estrutura regular octaédrica. Um exemplo especial é o dos complexos do íon Cu^{+2} que apresenta nove elétrons nos orbitais d, os quais possuem duas ligações mais longas dos que as outras quatro. Este é um exemplo do efeito Jahn-Teller.

Para entender a origem desse efeito, é necessário considerar as conseqüências energéticas da diminuição da simetria de um campo octaédrico d^9 , ao se afastarem, ao longo do eixo z, dois ligantes trans. Esse efeito é causado pela quebra da degenerescência ocasionando uma assimetria dos modos vibracionais. A redução da repulsão eletrônica ao longo de z leva a uma diminuição das energias dos orbitais que possuem comprimento z e a um aumento correspondente da energia dos orbitais sem este componente, de modo que o baricentro de cada conjunto de orbitais se mantenha constante. No caso de uma configuração d^9 , isso resulta, portanto, em um aumento da magnitude da EECC e conseqüentemente a estrutura tetragonal é a mais energeticamente favorável. Isso nunca ocorreria para um complexo d^8 , no qual os orbitais se encontram igualmente preenchidos.³³

Já para os complexos de Ni^{+2} , contendo ligantes de campo forte, cuja configuração é d^8 , normalmente a geometria encontrada é a quadrático plano. Neste caso essa geometria é favorecida energeticamente em detrimento da octaédrica.

A magnitude do campo cristalino experimentado por um íon metálico depende de vários fatores, tais como: a geometria de coordenação, a natureza dos ligantes, a natureza do centro metálico, uma vez que íons metálicos em seus estados de oxidação mais altos interagem mais fortemente com os ligantes, resultando em maiores desdobramentos do campo cristalino.

Estas diferentes geometrias estão geralmente associadas com ligantes diferenciados, que apresentam habilidades de coordenação frente ao metal que permitam tal variação (Figura 1.2.10), assim também com a força do cátion, ou melhor, do metal, uma vez que, dependendo da dureza do metal ele poderá ter maior facilidade em se coordenar à bases duras (oxigênio) ou moles (nitrogênio), o metal zinco, por

exemplo, é um cátion de força média capaz de se coordenar tanto a bases duras quanto a bases moles.⁵

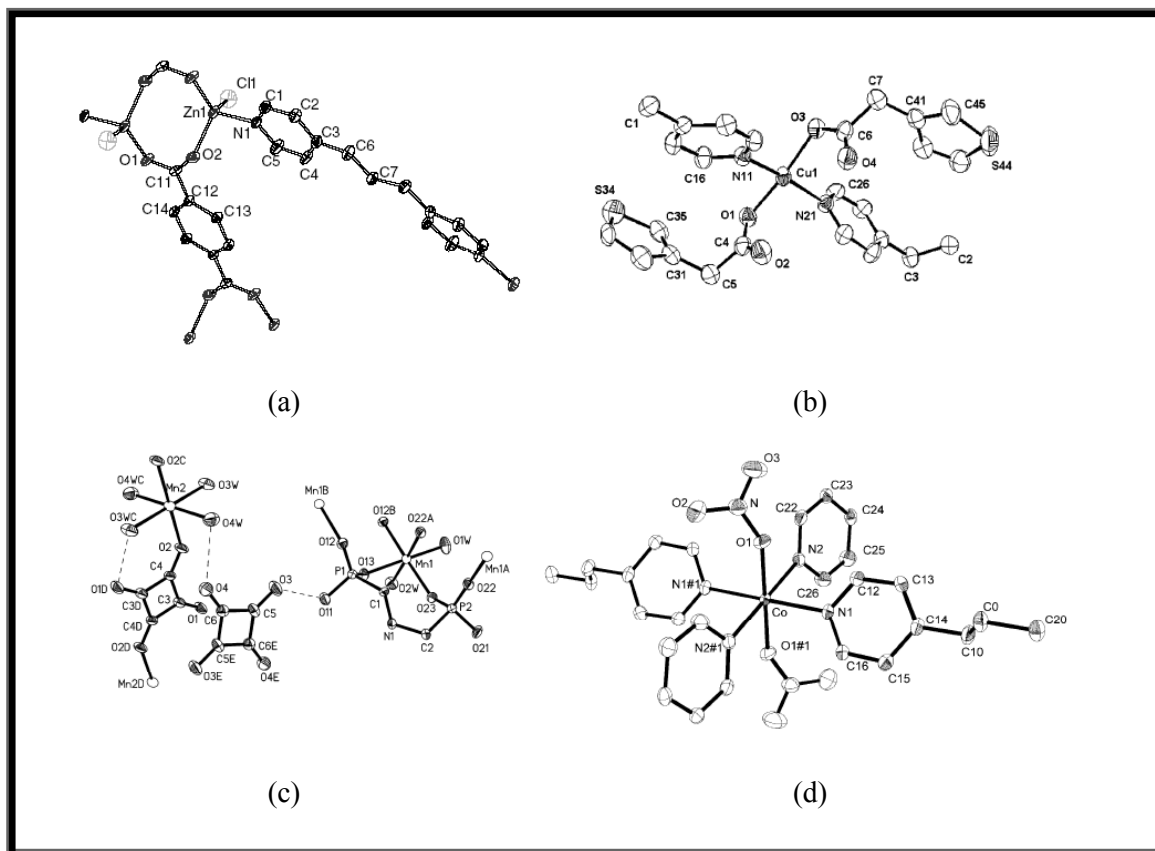


Figura 1.2.10 – Compostos envolvendo diferentes geometrias para os metais da primeira série de transição, tais como: (a) tetraédrica para Zn^{+2} ⁵ (b) quadrada plana para Cu^{+2} ¹¹ (c) octaédrica para Mn^{+2} ¹⁶ e (d) octaédrica para Co^{+2} ¹³.

As geometrias desses metais em alguns polímeros de coordenação são afetadas por pequenas alterações nos procedimentos sintéticos ou nos ligantes utilizados,³⁴ conferindo ao mesmo alta versatilidade no planejamento de diferentes produtos.

Por outro lado, um dos aspectos característicos dos complexos de metais de transição é a sua variedade de cores. Para se explicar essas diferenças tão grandes nas cores dos compostos de um mesmo íon metálico, é necessário entender as origens dos processos de absorção de luz. A cor observada no espectro visível complementa a cor da luz que é absorvida pelo complexo. A cor azul, por exemplo, corresponde à absorção de luz na região do vermelho do espectro no visível, ao passo que a cor vermelha corresponde à absorção de luz na região do azul do espectro.

O espectro eletrônico de um complexo metálico fornece uma medida das diferenças de energia entre os orbitais moleculares de onde se originam e para onde se destinam os elétrons excitados associados a cada transição eletrônica. Como os orbitais moleculares são constituídos por contribuições diferentes dos orbitais do metal e do ligante, algumas transições eletrônicas podem corresponder à redistribuição de carga entre o metal e os ligantes, enquanto outras transições podem estar confinadas essencialmente aos orbitais moleculares localizados sobre os ligantes ou sobre o metal. Contudo, no espectro eletrônico de um complexo de um metal de transição, as bandas d-d originam-se das transições eletrônicas localizadas essencialmente no íon metálico.

Outra característica importante dos compostos dos elementos de transição é seu magnetismo. Por exemplo, dois complexos de Ni^{+2} , mesmo sendo compostos pelo mesmo metal, podem assumir diferentes características magnéticas. Esses diferentes efeitos magnéticos ocorrem porque os dois complexos em questão, contêm números diferentes de elétrons desemparelhados, de forma que medidas magnéticas simples podem nos dar informações a respeito dos diferentes estados eletrônicos dos íons nos dois diferentes complexos.

1.2.3- Ligantes Oxocarbonos

Íons oxocarbonos são espécies cíclicas, contendo essencialmente carbono e oxigênio, são representados pela fórmula geral $(\text{C}_n\text{O}_n)^{2-}$ abrangendo os íons deltato $(\text{C}_3\text{O}_3)^{2-}$, esquarato $(\text{C}_4\text{O}_4)^{2-}$, croconato $(\text{C}_5\text{O}_5)^{2-}$ e rodizonato $(\text{C}_6\text{O}_6)^{2-}$, representados respectivamente na Figura 1.2.11, comumente encontrados também na forma ácida.

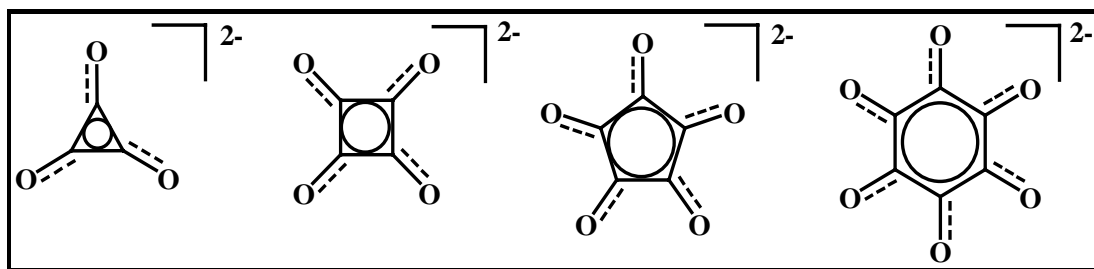


Figura 1.2.11 - Representação esquemática das estruturas dos íons oxocarbonos: deltato $(\text{C}_3\text{O}_3)^{2-}$, esquarato $(\text{C}_4\text{O}_4)^{2-}$, croconato $(\text{C}_5\text{O}_5)^{2-}$ e rodizonato $(\text{C}_6\text{O}_6)^{2-}$.

Podem ser reportadas algumas aplicações destes íons como, por exemplo, o ácido rodizônico é usado como reagente analítico para Fe, Pb e Ba,³⁵ o íon rodizonato pode ser utilizado como marcador de chumbo e também na análise de ródio em água doce, além de exibir propriedades luminescentes¹⁴ e os derivados de ácido esquárico são envolvidos em alguns processos bioquímicos e fotocondutores. Em geral, os oxocarbonos podem ser usados como fotorreceptores e mais recentemente investiga-se seu emprego em semicondutores orgânicos.³⁶

Devido às suas características e propriedades, os íons oxocarbonos despertam interesse e são estudados sistematicamente tanto do ponto de vista espectroscópico quanto de matéria-prima para os mais variados compostos.

Portanto, nosso grupo de pesquisa tem voltado às atenções para essa classe de diânios, que nos últimos anos tem se mostrado de grande interesse. Os primeiros trabalhos³⁷ desenvolvidos por nosso grupo basearam na tentativa de complexação destes íons com metais de transição, logo, estes apresentaram diversas geometrias de coordenação e importantes características, assim, foram feitos vários estudos espectroscópicos, buscando a relação destas geometrias com o comportamento deste ligante frente os metais de transição.

Neste contexto, como nas últimas décadas as reatividades dos íons oxocarbonos tem sido investigadas em detalhes e, como consequência, vários derivados³⁸ estão sendo sintetizados, em particular, alguns dos chamados pseudo-oxocarbonos foram preparados pelo grupo, embora poucos deles tenham sido investigados com maiores detalhes do ponto de vista espectroscópico. Cada espécie pode ser considerada como originada de um precursor oxocarbônico, na qual um ou mais átomos de oxigênio são trocados por outros átomos ou grupos funcionais.

Outras propriedades dos oxocarbonos tem sido estudadas através da substituição completa ou parcial dos átomos de oxigênio dos grupos carbonílicos dos oxocarbonos por enxofre, grupos dicianometileno, dentre outros substituintes, levando a formação de espécies denominadas pseudo-oxocarbonos.^{39,40} Em especial, tem-se o croconato violeta, exibido na Figura 1.2.12 abaixo, que apresenta um sistema eletrônico altamente deslocalizado, absorções intensas na região visível, condutividade elétrica intrínseca aos semi-condutores e, principalmente no contexto de materiais óticos não-lineares.³⁹

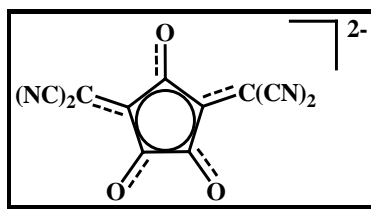


Figura 1.2.12 – Representação esquemática do pseudo-oxocarbono denominado Croconato Violeta.

Poucos trabalhos são relatados na literatura no que concerne à química de coordenação destes compostos,⁴⁰⁻⁴² excetuando-se aqueles contendo grupos sulfurados.³⁹

No caso do ácido esquárico, quando ocorre esta modificação estrutural, tem-se uma nova classe de compostos sendo formada com características muito especiais que passam então a ser conhecidas como esquaraínas; são denominados assim, moléculas que apresentam substituintes com átomos de nitrogênio em suas estruturas. A Figura 1.2.13 apresenta uma estrutura geral para as esquaraínas.

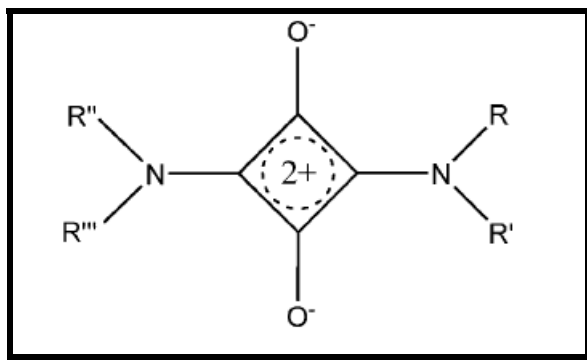


Figura 1.2.13 – Estrutura molecular Geral de esquaraínas.

O estudo destas esquaraínas cresceu muito nos últimos anos devido às várias aplicações,⁴³ como exemplo, substrato para células fotovoltaicas, fotorreceptores fotocondutores e em óptica não-linear. Estas aplicações têm um enorme potencial e faz com que o interesse por este tipo de síntese, e o estudo de propriedades físico-químicas tenham uma importância considerável.

Dependendo do tipo de substituinte pode-se ter comportamentos diferentes, por isso esta grande variedade de compostos disponíveis na literatura. Em nosso grupo

algumas esquininas estão sendo estudadas,⁴⁴ tendo como grupos substituintes a anilina e alguns compostos alifáticos de cadeia longa, ainda inéditos.

Os oxocarbonos exibem pronunciados efeitos de óptica não-linear e eletro-ópticos.³⁴ Esta não linearidade é baseada na presença de unidades moleculares com sistemas π com apreciável grau de deslocalização eletrônica, apresentando grupos doadores e receptores.^{45,46}

Tais espécies exibem estruturas planas e um caráter aromático,⁴⁷ de acordo com critérios geométricos, decrescente com o aumento do tamanho do anel, de forma que o íon deltato é aromático^{39,40} e os demais são ditos “quasi-aromáticos” (compostos conjugados que são essencialmente não-aromáticos, mas que tendem a reter seus sistemas conjugados).⁴⁸

As propriedades eletrônicas e vibracionais destes compostos são pouco comuns como pode ser visto na literatura.⁴⁹⁻⁵⁴ Essas moléculas caracterizam-se por alta simetria molecular apresentando simetria D_{nh} , boa capacidade coordenante frente a metais de transição e alto grau de deslocalização eletrônica.^{23,55-58}

A elevada simetria dos referidos diânions é evidenciada pela relativa simplicidade dos espectros vibracionais. Os espectros eletrônicos revelam absorvidades molares elevadas da ordem de $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$, e um perfil espectral semelhante, o qual se caracteriza em bandas desdobradas com o surgimento de um ombro na região de maior energia, podendo ser associado ao efeito Jahn-Teller, em que o primeiro estado excitado é duplamente degenerado.³⁵ Essa característica se mostra muito interessante sendo discutida em muitas estruturas cristalinas^{23,57-63} e investigações espectroscópicas.⁵⁵⁻⁶⁶ Contudo, essa deslocalização provém da possibilidade de interações via empacotamento π entre anéis, que são muito importantes no empacotamento cristalino.

Braga e Colaboradores¹⁴ discutem a questão sobre a interação via empacotamento π em compostos oxocarbonos, mais especificamente o íon croconato, utilizando três parâmetros geométricos, tais como: distância centróide-centróide, distância interplanar e deslocamento horizontal, como mostra o esquema da Figura 1.2.14, portanto, para haver empacotamento π entre anéis oxocarbonos os dois primeiros parâmetros devem ser menores do que $4,0 \text{ \AA}$ e o terceiro o menor possível (em torno de 1 \AA).

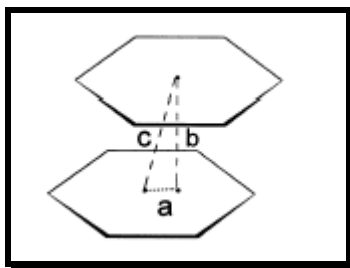


Figura 1.2.14 - Características Geométricas para o empacotamento entre dois anéis aromáticos, onde: a = deslocamento horizontal; b = centróide-centróide e c = distância interplanar.

Nos últimos anos, têm-se mostrado um grande interesse nas propriedades cristalográficas de estruturas supramoleculares envolvendo íons oxocarbonos, uma vez que estes são muito utilizados na engenharia cristalina como blocos construtores, principalmente os íons esquarato e croconato, devido à simplicidade destas espécies cíclicas.^{22,23,67} São conhecidos vários compostos de metais de transição envolvendo estes íons, uma vez que estes possuem interessantes propriedades magnéticas e óptico-eletrônicas.⁴⁷

A coordenação dos íons esquarato e croconato tem sido investigada e comparada com o íon oxalato por sua estereoquímica plana, átomos de oxigênio doadores e mesma carga.⁴⁷ A maior diferença entre os dicarboxilatos e os oxocarbonos é que no primeiro grupo as carbonilas são orientadas em uma direção definida e estes agem como ligantes rígidos. Já no segundo grupo, estes contêm dois átomos de oxigênio em diferentes direções, todos com capacidade coordenante ao sítio metálico.^{68,69}

Em especial, o íon esquarato (C_4O_4)²⁻, Figura 1.2.15 tem recebido considerável atenção, não somente em consideração à sua química de coordenação, mas também pelo seu grande uso na engenharia cristalina.^{68,69}

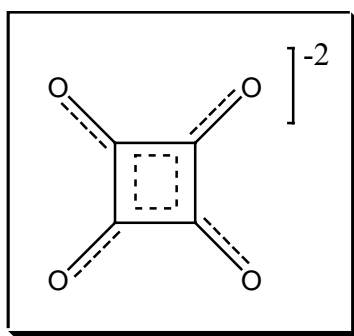


Figura 1.2.15 – Íon esquarato

Este diânion é conhecido como um ligante capaz de propagar uma variedade de interações magnéticas e exibir variados modos de coordenação, envolvendo-se em ligações do tipo quelato 1,2-bidentado,⁷⁰ ou em ponte através das posições 1,2-bis(monodentado)⁷¹⁻⁷⁴ e 1,3-bis(monodentado)^{17,75,76} ou ainda através dos quatro átomos de oxigênio da sua estrutura,^{8,47} como mostra a Figura 1.2.16, gerando propriedades eletrônicas e vibracionais,⁶³⁻⁶⁶ como pode ser visto na literatura,⁴⁹⁻⁵⁴ dependendo principalmente do tamanho do metal e da temperatura de formação dos compostos.⁷⁷

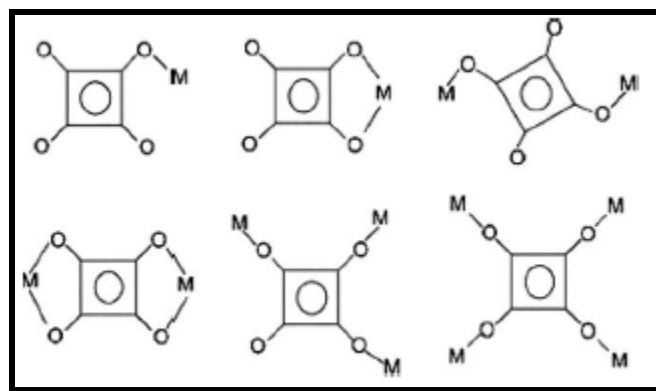


Figura 1.2.16 – Diferentes modos de coordenação ao sítio metálico do ligante esquarato.

De fato, o íon esquarato pode ser usado na produção de fascinantes topologias de rede através de ligações de hidrogênio com novas topologias estruturais⁷⁸ possuindo características interessantes como as das zeólitas, luminescência e até mesmo magnetismo, no caso de complexos metálicos d e f-d.⁷⁹

Não está descrito na literatura o motivo no qual o íon esquarato exibe diversos modos de coordenação frente a metais de transição quando comparado ao íon croconato. Várias hipóteses podem ser levantadas tais como: o fator estereoquímico, a reatividade ou até mesmo a aromaticidade de tal composto em relação aos demais.

A Figura 1.2.17 apresenta a estrutura de um complexo catiônico bimetálico $\{[\text{Cu}_2(\text{pmdien})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{sq})^{+2}]\}$ reportada na literatura,⁷⁵ na qual o esquarato assume o modo de coordenação em ponte através dos átomos de oxigênio O_1 e O_3 .

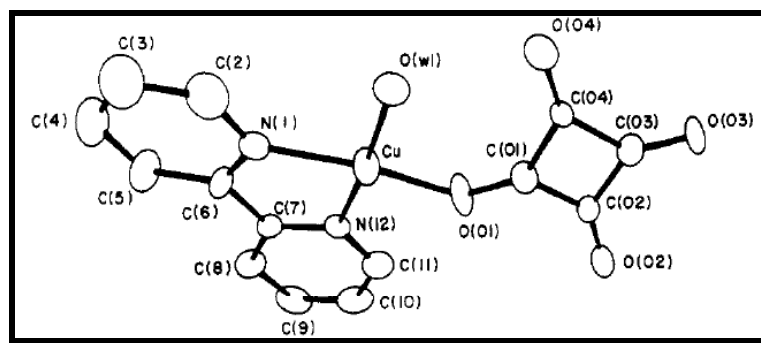


Figura 1.2.17–Estrutura do complexo bimetálico $\{[Cu_2(pmdien)_2(H_2O)_2(sq)^{+2}]\}^{75}$.

O modo de coordenação 1,3-bis(monodentado) é muito interessante para gerar estruturas poliméricas unidimensionais^{80,81} e pode ser expandida para arranjos bi ou tridimensionais usando um ligante espaçador.⁸²

Por outro lado, temos um modo de coordenação do ligante esqarato que é o tetraquis-monodentado que é menos comum no campo de química de coordenação, a Figura 1.18 mostra um complexo envolvendo tal modo deste ligante.

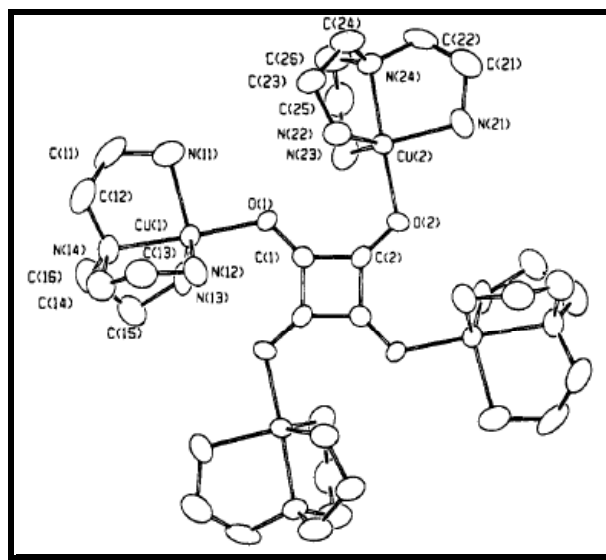


Figura 1.2.18 – Estrutura envolvendo o ligante esqarato ligado através dos seus quatro átomos de oxigênio.⁸³

1.2.4- Ligantes Nitrogenados

Ligantes multidentados derivados piridínicos que podem assumir diferentes conformações^{84,85} e conseqüentemente diversos modos de coordenação, assim, estes apresentam-se como promissores constituintes no planejamento e na síntese de compostos com estruturas e topologias definidas. Estes ligantes atuando de forma ancilar estabilizam unidades metálicas, as quais podem ser utilizadas no estudo de reatividade de diversos sistemas, ou assumir o papel de blocos construtores para a formação de polímeros de coordenação ou estruturas supramoleculares.

Estes ligantes têm sido utilizados para gerar materiais híbridos multidimensionais em que as cadeias ou redes são interligadas por ligantes orgânicos em ponte⁸⁶ e também pode apresentar interessante possibilidade de aplicação em reconhecimento e separação molecular.⁸⁷

Tais ligantes nitrogenados são conhecidos como ligantes espaçadores rígidos e flexíveis, sendo estudados devido à suas aplicações como blocos construtores para arranjos supramoleculares atuando como sensores ópticos e catálise heterogênea.¹⁵

Ligantes nitrogenados usualmente apresentam-se como ligantes de campo forte; são doadores polidentados podendo se coordenar aos sítios metálicos como ligantes espaçadores. Também podem ser protonados para servirem como cátions na construção de redes aniônicas.⁸⁸ A Figura 1.2.19 mostra alguns exemplos de ligantes nitrogenados rígidos e flexíveis.

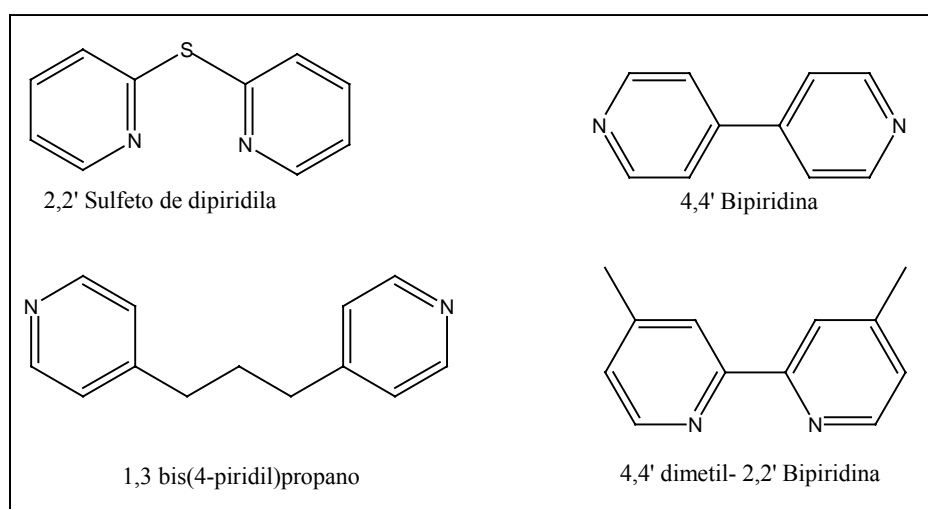


Figura 1.2.19 – Ligantes nitrogenados rígidos e flexíveis: 2,2'Sulfeto de dipiridila (DPS); 4,4'Bpiridina (4,4'Bipy); 1,3-bis(4-piridil)propano(BPP) e 4,4' dimetil- 2,2'Bpiridina (metil-Bipy).

A Figura 1.2.20 mostra o ligante flexível (2,2'-bis(3-piridilmetilenoxy)-1,1'-bifenileno), logo na Figura 1.2.21 têm-se um polímero formado por este ligante conectando dois sítios metálicos e o íon SCN também em ponte.

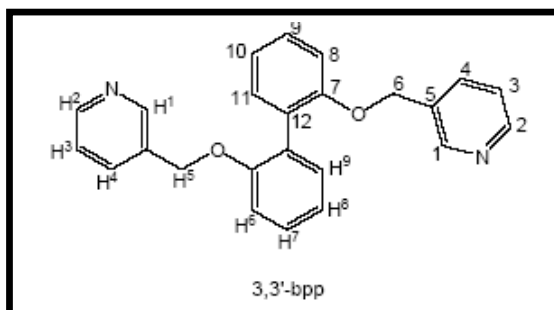


Figura 1.2.20–Ligante nitrogenado (2,2'-bis(3-piridilmetilenoxy)-1,1'-bifenileno).

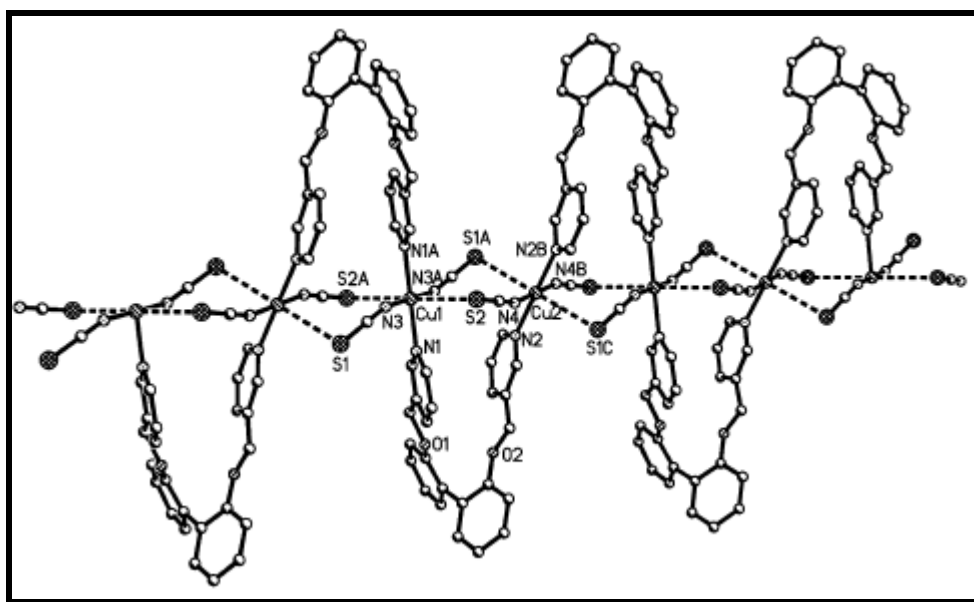


Figura 1.2.21 – Polímero $[\text{Cu}(3,3'\text{-bpp})(\text{SCN})_2]_n$ mostrando um diferente ligante nitrogenado.⁸⁹

Os ligantes nitrogenados, como são ligantes multidentados, podem se conectar aos sítios metálicos através de vários nitrogênios de uma mesma molécula do ligante, portanto assume diferentes modos de coordenação, como: monodentado e bidentado. Esse último modo é característico de ligantes rígidos como a 2,2' bipyridina, como mostrado na Figura 1.2.22, já o ligante BPP pode-se apresentar nos dois modos de coordenação, ligando-se ao sítio metálico através de um nitrogênio piridínico ou em

ponte conectando dois sítios metálicos pelos seus dois nitrogênios contidos em cada anel piridínico.

A Figura 1.2.23 mostra um polímero de coordenação onde o ligante BPP está coordenado em ponte entre dois sítios metálicos, dando origem a um arranjo bidimensional que se estende tridimensionalmente.

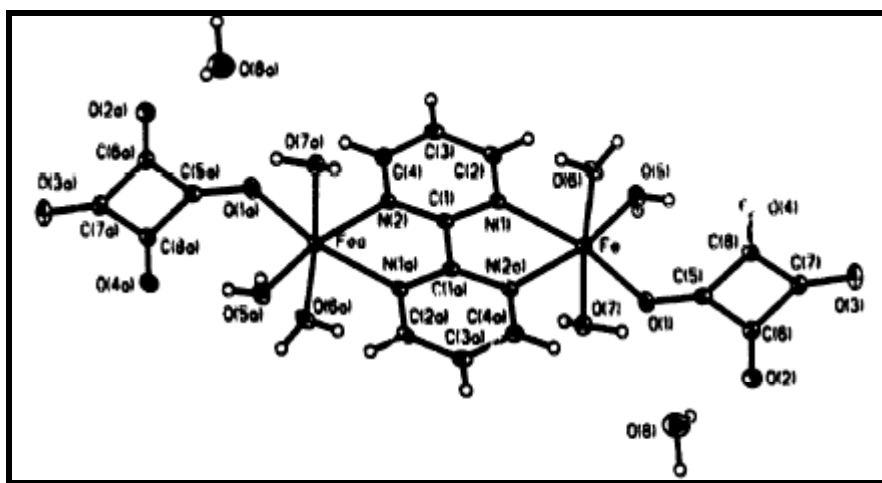


Figura 1.2.22 – Ligante nitrogenado 2,2' (Bipy), ligado de modo bidentado.¹⁷

Neste projeto, trabalhou-se com o 1,3-bis (4-piridil) propano (abreviado BPP). Vários trabalhos de estruturas cristalinas envolvendo metais de transição têm sido descritos na literatura, indicando a formação de estruturas poliméricas com cadeias 1D, 2D e 3D.^{29-31,90-96}

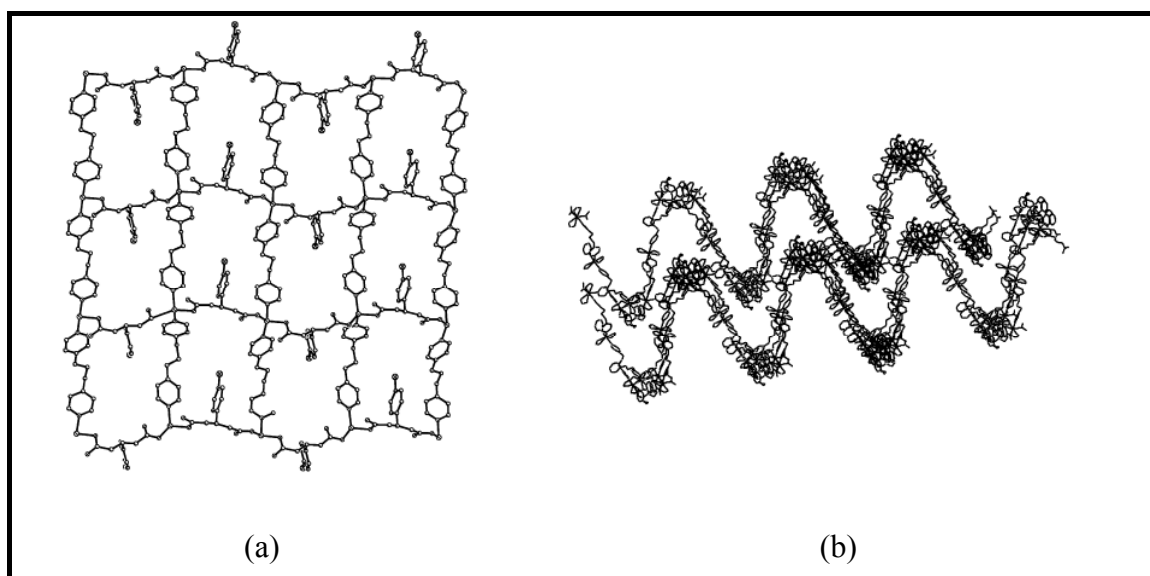


Figura 1.2.23 – Estruturas poliméricas envolvendo o ligante BPP onde: (a) cadeia bidimensional⁸³ (b) cadeia tridimensional.⁹⁸

O BPP apresenta várias características interessantes do ponto de vista estrutural; a principal delas refere-se à possibilidade de uma grande flexibilidade^{98,99} devido ao espaçador⁵ $-(CH_2)_3-$, podendo adotar variadas conformações espaciais TT, TG, GG e GG' (onde T = trans e G = gauche), como mostrado na Figura 1.2.24, conforme descrito na literatura.^{16,30,84,85,87,91-96,100}

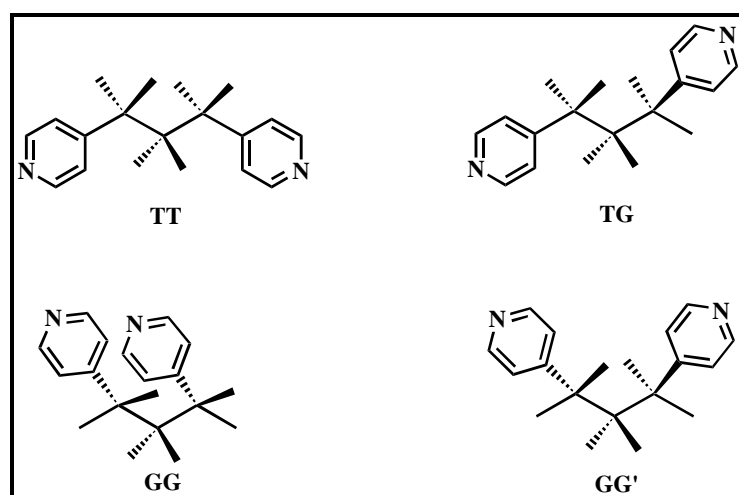


Figura 1.2.24 – Diferentes conformações do ligante nitrogenado BPP.

Essas conformações podem ser evidenciadas por medidas cristalográficas a partir da medida da distância entre os nitrogênios dos anéis piridínicos do BPP, sendo comparados com valores descritos na literatura^{85,100} onde, para a conformação TT tem-se a distância N-N entre 9,1 e 10,1 Å, para a TG entre 8,6 e 9,2 Å, GG entre 3,9 Å e 5,3 Å e finalmente GG' entre 6,7 e 8,6 Å).

Destas conformações, a TT é a mais comum e a GG descrita em poucos exemplos na literatura.^{101,102} A Figura 1.2.25 mostra um complexo onde o ligante BPP está na conformação TT e na figura 1.2.26 temos um complexo exibindo duas moléculas BPP em diferentes conformações TT e GG'.

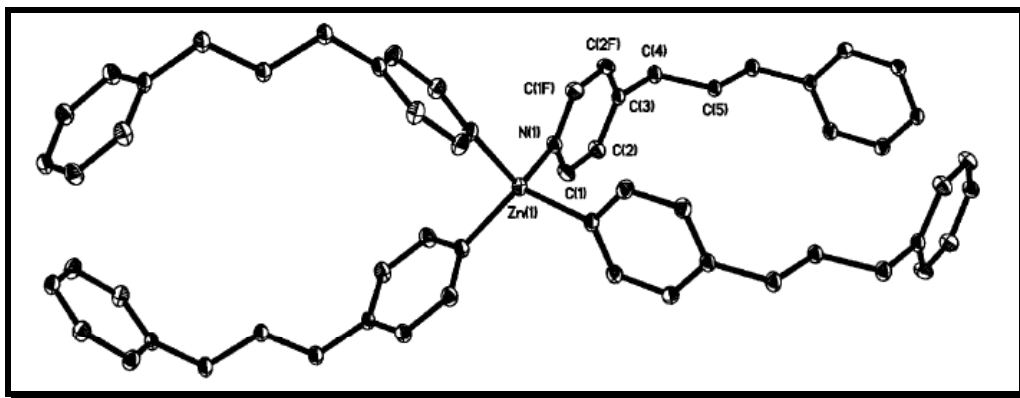


Figura 1.2.25 – Conformação TT do ligante BPP para $\{[\text{Zn}(\text{ClO}_4)(\text{BPP})_2]\}$.¹⁰³

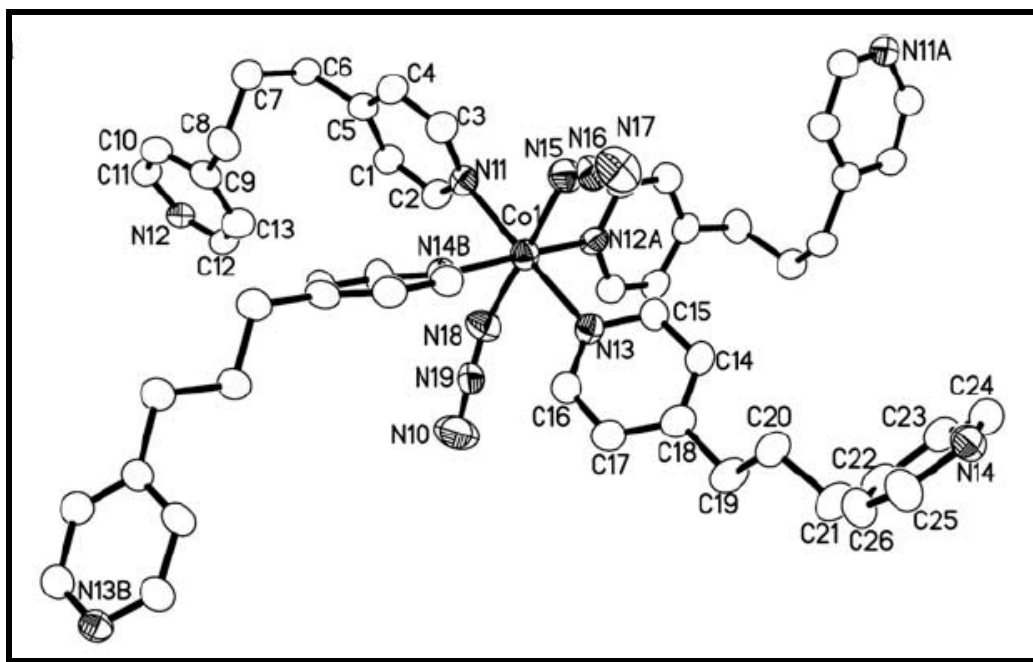


Figura 1.2.26 – Composto $[\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{bpp})_2]_n$ ⁸⁶ em que o BPP se encontra em duas diferentes conformações TT e GG'.

1.3- Referências Bibliográficas

- 1 - B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1546.
- 2 - B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1629.
- 3 - A.N. Khlobystov, A.J. Blake, N.R. Champness, D.A. Lemenovskii, A.G. Majouga, N.V. Zyk, M. Schoröder, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **222**, 155.
- 4 - M.V. Marinho, W.M. Teles M.I. Yoshida, K.J. Guedes, K. Krambrock, A.J. Bortoluzzi, M. Hörner, F.C. Machado, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1539.
- 5 - J. Zhang, Y-B. Chen, Z-J. Li, Y-Y. Qin, Y-G. Yao, *Inorg. Chem. Com.*, 2006, **9**, 449.
- 6 - A.N. Khlobystov, A.J. Blake, N-R. Champness, D.A. Lemenovskii, A.G. Majouga, N.V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **222**, 155.
- 7 - Erxleben, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **246**, 203.
- 8 - S.C. Manna, E. Zangrando, J. Ribas, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 4497.
- 9 - A.K. Ghosh, D. Ghoshal, T-H. Lu, G. Mostafa, N.R. Chaudhuri, *Crystal Growth Design*, 2004, **4**, 851.
- 10 - M.T. Bujaci, X.T. Wang, S.J. Li, C. Zheng, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **333**, 152.
- 11 - J. Zhang, Y-B. Chen, S-M. Chen, Z-J. Li, J-K. Cheng, Y-G. Yao, *Inorg. Chem. Com.*, 2006, **45**, 3161.
- 12 - G. R. Desiraju; *Nature*, 2001, **412**, 397.
- 13 - H. E. Toma, *An. Acad. Bras. Ci.*, 2000, **72**, 1.
- 14 - D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 1804.
- 15 - J.Y. Ryu, C. Kim, D.W. Park, L.O. Park, Y. Kim, A.J. Lough, *Acta Cryst. E*, 2005, **61**, 1489.

- 16 - X-J. Li, R. Cao, W-H. Bi, Y-Q. Wang, Y-L. Wang, X. Li, *Polyhedron*, 2005, **24**, 2955.
- 17 - M.G. Amiri, Z.R. Ranjbar, A. Morsali, V.T. Yilmaz, O. Büyükgüngör, *Solid State Sciences*, 2006, **8**, 1115.
- 18 - J. Sletten, H. Daraghmeh, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **279**, 127.
- 19 - N. Khlobystov, A.J. Blake, N.R. Champness, D.A. Lemenovskii, A.G. Majouga, N.V. Zyk, M. Schoröder, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **222**, 155.
- 20 - R. Diniz, *Tese de doutoramento*, Instituto de Química da universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (2003).
- 21 - B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1629.
- 22 - C.K. Lam, T.C.W. Mark, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 6657.
- 23 - S. Mathew, G. Paul, K. Shivasankar, A. Choudhury, C.N.R. Rao, *J. Mol. Struct.*, 2002, **641**, 263.
- 24 - M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469.
- 25 - W. Su, W-H. Bi, X. Leu, R. Cao, *Acta Cryst.*, 2005, **C61**, m16.
- 26 - S-R. Fan, H-P. Xiao, L-P. Zhang, L-G. Zhu, *Acta Cryst.*, 2004, **E60**, m1833.
- 27 - R-X. Yuan, R-G. Xiong, Y-L. Xie, X-Z. You, S-M. Peng, G-H. Lee, *Inorg. Chem. Comm.*, 2001, 4, 384.
- 28 - X. Solans, M. Aguiló, A. Gleizes, J. Fans, M. Julve, M. Verdagner, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 775.
- 29 - X.J. Luan, Y.Y. Wang, L.J. Zhou, X.H. Cai, C.H. Zhou, Q.Z. Shi, *J. Mol. Struct.*, 2005, **750**, 58.
- 30 - F. Li, X. Li, T. Li, W. Su, R. Cao, *J. Of Mol. Struct.*, 2006, **782**, 116.
- 31 - Y.B. Dong, M.D. Smith, H.C. zur Loye, *J. Solid State Chem.*, 2000, **155**, 143.

- 32 - C.J. Jones, *Química Inorgânica: A química dos elementos dos blocos d e f*, Bookman: Grã-Bretanha, 2002.
- 33 - J. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins: New York, 1993.
- 34 - A. Fu, J.Y. Lu, X. Huang, J. Li, *J. Alloys and Compounds*, 2001, **319**, 89.
- 35 - G.M.A. Junqueira, W.R. Rocha, W.B. De Almeida, H.F. Dos Santos, *J. of Mol. Struct.*, 2005, **719**, 21.
- 36 - G.M.A. Junqueira, W.R. Rocha, W.B. De Almeida, H.F. Dos Santos, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, **3**, 3499.
- 37 - L.F.C. de Oliveira; *Tese de doutoramento, Instituto de Química da Universidade Federal de São Paulo*, São Paulo (1991).
- 38 - B. Gerecht, T. Kämpchen, K. Köhler, W. Massa, G. Offermann, R.E. Schmidt, G. Seitz, R. Sutrisno, *Chem. Ber*, 1984, **117**, 2714.
- 39 - G. Seitz, P. Imming, *Chem. Rev.* 1992, **92**, 1227.
- 40 - L. F. C. de Oliveira, S. R. Mutarelli, N. S. Gonçalves, P. S. Santos, *Quim. Nova* 1992, **15(1)**, 55.
- 41 - F. Dumestre, B. Soula, A-M. Galibert, P-L. Fabre, G. Bernardinelli, B. Donnadieu, P. Castan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, 4131.
- 42 - B. Soula, A-M. Galibert, B. Donnadieu, P-L. Fabre, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **324**, 90.
- 43 - B. Soula, A-M. Galibert, B. Donnadieu, P-L. Fabre, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2003, 2449.
- 44 - K. Y. Law, *Journal of Physics Chemistry*, 1995, **99**, 9818.
- 45 - C.E. Silva, R.Diniz, B.L.Rodrigues, L.F.C. de Oliveira, *Journal of Molecular Structure*, 2006, *in press*.

- 46 - T. Kolev, R. Wortmann, M. Spitteller, W.S. Sheldrick, H. Mayer-Figge, *Acta Cryst E.*, 2005, **61**, 1090.
- 47 - T. Kolev, R. Wortmann, M. Spitteller, W.S. Sheldrick, H. Mayer-Figge, *Acta Cryst E*, 2004, **60**, 1449.
- 48 - N. Das, A. Ghosh, A.M. Arif, P.J. Stang, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 7130-7137.
- 49 - J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1987, **60**, 2268.
- 50 - J.G.S. Lopes, L.F.C. de Oliveira, H.G.M. Edwards, P.S. Santos, *J. Raman Spectrosc.*, 2004, **35**, 131.
- 51 - M.C.C. Ribeiro, L.F.C. De Oliveira, N.S. Goncalves, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 104303.
- 52 - M.C.C. Ribeiro, L.F.C. deOliveira, P.S. Santos, *Chem. Phys.*, 1997, **217**, 71.
- 53 - P.S. Santos, J.H. Amaral, L.F.C. De Oliveira, *J. Mol. Struct.*, 1991, **243**, 223.
- 54 - L.F.C. De Oliveira, P.S. Santos, *J. Mol. Struct.*, 1991, **245**, 215.
- 55 - L.F.C. De Oliveira, P.S. Santos, *J. Mol. Struct.*, 1992, **269**, 85.
- 56 - D. Braga, C. Bazzi, F. Grepioni, J. J. Novoa, *New J. Chem.*, 1999, **23**, 577.
- 57 - C. Brouca-Cabarrecq, C.A. Mohanu, P. Millet, J.C. Trombe, *J. Sol. State Chem.*, 2004, **177**, 2575.
- 58 - A. Bulut, I. Ucar, O.Z. Yesilel, H. Icbudak, H. Olmez, O. Buyukgungor, *Acta Crystallogr. C*, 2004, **60**, M526.
- 59 - J.A. Cowan, J.A.K. Howard, *Acta Crystallogr. E*, 2004, **60**, M511.
- 60 - D. Braga, G. Cojazzi, L. Maini, F. Grepioni, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 1221.
- 61 - C. Brouca-Cabarrecq, A. Mohanu, P. Millet, J. C. Trombe, *J. Sol. State Chem.*, 2004, **60**, 2575.
- 62 - A. Bulut, I. Uçar, O. Z. Yesilel, H. Içbudak, H. Ölmez, O. Büyükgüngör, *Acta Cryst. C*, 2004, **60**, m526.

- 63 - J. A. Cowan, J.A.K. Howard, *Acta Cryst. E*, 2004, **60**, m511.
- 64 - P.S. Santos, O. Sala, L.K. Noda, N.S. Goncalves, *Spectroc. Acta A*, 2000, **56**, 1553.
- 65 - J.G.S. Lopes, L.F.C. De Oliveira, P.S. Santos, *Spectrochim. Acta A*, 2001, **57**, 399.
- 66 - P.S. Santos, N.S. Goncalves, *J. Mol. Struct.*, 2001, **570**, 75.
- 67 - T.M Kolev, B.A. Stamboliyska, D.Y. Yancheva, V. Enchev, *J. Mol. Struct.*, 2004, **691**, 241.
- 68 - F. Dumestre, B. Soula, A-M. Galibert, P-L. Fabré, G. Bernardinelli, B. Donnadiou, P. Castan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 4131.
- 69 - Köroglu, A. Bulut, I. Uçar, G.S. Nichol, R. W. Harrington, W. Clegg, *Acta Cryst.C*, 2005, **61**, o678.
- 70 - I. Uçar, A. Bulut, *Acta Cryst. E*, 2005, **61**, m2730.
- 71 - A. Bouayad, J-C. Trombe, A. Gleizes, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **230**,1.
- 72 - Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, **175**, 269.
- 73 - M.I. Khan, Y-D. Chang, Q. Chen, J. Salta, Y-S. Lee, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 6340.
- 74 - I. Castro, M.L. Calatayad, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 811.
- 75 - I. Castro, M.L. Calatayad, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **287**, 173.
- 76 - C-H. Yang, C-M. Chuo, G-H. Lee, C-C. Wang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**, 135.
- 77 - D. Cangussu, H. O. Stumpf, H. Adams, J.A. Thomas, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 2292.

- 78 - Mohanu, J-C. Trombe, *Acta Cryst. C*, 2006, **62**, m16.
- 79 - L. Soto, N. Ruiz, H. Nunez, J. Server-Carrió, E. Escrivà, A. Sancho, J. García-Lozano, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 3221.
- 80 - H. Akkari, P. Bernard-Rocherullé, H. Mérazig, T. Roisnel, J. Rocherullé, *Solis State Sciences*, 2006, **8**, 704.
- 81 - C.R. Lee, C.C. Wang, K.C. Chen, G.H. Lee, Y. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 156.
- 82 - J.A.C. van Ooijen, J. Reedijk, A.L. Spek, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1184.
- 83 - I. Castro, J. Sletten, M.L. Calatayud, M. Julve, J. Cano, F. Lloret, A. Caneschi, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 4903.
- 84 - Näther, J. Greve, I. Jeß, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 4536.
- 85 - M.V. Marinho, M.I. Yoshida, K.J. Guedes, K. Krambrock, A.J. Bortoluzzi, M. Horner, F.C. Machado, W.M. Teles, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1539.
- 86 - L. Carlucci, G. Ciani, D.W.v. Gudenberg, D.M. Proserpio, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3812.
- 87 - E-Q. Gao, Y-X. Xu, A-L. Cheng, M-Y. He, C-H. Yan, *Inorg. Chem. Comm.*, 2006, **9**, 212.
- 88 - X-L. Zhao, T.C.W. Mak, *Polyhedron*, 2005, **24**, 940.
- 89 - Y-Q. Gong, R-H. Wang, Y-F. Zhou, Z-Z. Lin, M-C. Hong, *J. of Mol. Struct.*, 2005, **751**, 121.
- 90 - S.R. Batten, J.C. Jeffery, M.D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **292**, 231.
- 91 - E.Q. Gao, Y.X. Xu, A.L. Cheng, M.Y. He, C.H. Yan, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 212.
- 92 - J.Y. Lee, S.J. Hong, C. Kim, S.J. Kim, Y. Kim, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 692.

- 93 - M.J. Plater, M.R.S. Foreman, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **318**, 171.
- 94 - T.M. Bujaci, X.T. Wang, S.J. Li, C. Zheng, *Z. Krist., New Cryst. Struct.*, 2003, **218**, 148.
- 95 - X.J. Li, R. Cao, W.H. Bi, Y.Q. Wang, Y.L. Wang, X. Li, *Polyhedron*, 2005, **24**, 2955.
- 96 - M.J. Plater, M.R.St.J. Foreman, T. Gelbrich, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3065.
- 97 - M.J. Plater, M.R.St.J. Foreman, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 1995.
- 98 - T-W. Lee, J.P-K. Lau, W-T. Wong, *Polyhedron*, 2004, **23**, 999.
- 99 - M-C. Suen, Z-K. Chan, J-D. Chen, J-C. Wang, C-H. Hung, *Polyhedron*, 2006, **25**, 2325.
- 100 - L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, S. Rizzato, *Crystengcomm*, 2002, **4**, 121.
- 101 - E.Q. Gao, S.Q. Bai, Z.M. Wang, C.H. Yan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2003, 1759.
- 102 - Y-B. Chen, J. Zhang, J-K. Cheng, Y. Kang, Z-J. Li, Y-G. Yao, *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**, 1139.
- 103 - M.C. Suen, H.A. Tsai, J.C. Wang, *J. of Chinese Chem. Soc.*, 2006, **53**, 305.

Capítulo 2: Descrição das técnicas espectroscópicas

Considerações Gerais

Neste capítulo serão apresentadas algumas considerações tais como, principais definições, conceitos e abordagens em relação às técnicas espectroscópicas envolvidas na caracterização dos onze complexos que foram sintetizados e serão relatados nos próximos capítulos.

A seção **2.0** apresenta uma definição geral a respeito do termo espectroscopia. Logo, na seção **2.1** são relatadas as técnicas referentes à espectroscopia vibracional, apresentando na seção **2.1.1** a técnica de absorção na região do infravermelho e na seção **2.1.2** a de espalhamento Raman. Finalmente, na seção **2.2** é discutida a técnica de cristalografia envolvendo a difração de raios X descrita detalhadamente na seção **2.2.1**.

Por fim, a seção **2.3** consiste na conclusão geral destas técnicas e deste capítulo.

2.0 – Espectroscopia

Pode-se definir espectroscopia como a interação entre radiação eletromagnética e matéria. Tratando-se de uma molécula, o estudo completo dos graus de liberdade internos, deve levar em consideração três fatores: energia eletrônica, energia rotacional e energia vibracional.

Então a energia total de uma molécula pode ser representada por:

$$E(n, v, J)$$

onde (n, v, J) são símbolos referentes à quantização das energias eletrônica, vibracional e rotacional, respectivamente.

Os níveis de energia obtidos a partir dessa expressão são razoavelmente simples para moléculas diatômicas. Entretanto, podem se tornar extremamente complicados para moléculas de maior número de átomos. Neste último caso é necessário utilizar propriedades de simetria e teoria de grupo.¹

Para se prever o número de modos normais de vibração correspondentes à molécula, basta considerar:

$$V = 3N - 6 \text{ (para moléculas não lineares)}$$

$$V = 3N - 5 \text{ (para moléculas lineares)}$$

onde o número 3 significa os graus de liberdade, ou seja, as três coordenadas (x, y e z), numa molécula de N átomos haverá 3N graus de liberdade. Para as moléculas não lineares descarta-se 3 graus translacionais e 3 rotacionais, já para moléculas lineares descarta-se 3 graus translacionais e somente 2 rotacionais, pois considerando os núcleos pontuais não ocorrerá rotação no eixo da molécula.²

Logo, utilizando propriedades de simetria e teoria de grupo, pode-se encontrar os modos vibracionais e seus respectivos valores de energia para moléculas poliatômicas.

As transições eletrônicas, as puramente vibracionais e rotacionais, fornecem frequências que encontram-se em regiões muito distantes entre si no espectro eletromagnético. Isso quer dizer que as energias envolvidas em cada processo são muito diferentes, sendo evidente que as técnicas são diferentes, tendo em vista as energias necessárias para a excitação.¹

As transições eletrônicas ocorrem, via de regra, na região visível e ultravioleta do espectro, as vibracionais são detectadas no infravermelho e as rotacionais no

infravermelho ou na região das microondas. Graças a essa diferença nas energias é possível trabalhar em cada região considerando os níveis separadamente. Isto é, a energia total da molécula pode ser escrita como a soma das três parcelas.

$$E(n, v, J) = E_e + E_v + E_r \quad (1)$$

onde:

E_e = energia eletrônica que resulta da distribuição dos elétrons na molécula e suas interações com os núcleos atômicos.

E_v = energia vibracional que tem origem nos movimentos dos átomos dentro da molécula, como um conjunto de osciladores acoplados.

E_r = energia rotacional no caso em que à molécula é permitido um movimento de rotação, o que ocorre particularmente nos gases.

Portanto, ao tentar obter um espectro eletrônico não se pode evitar a ocorrência de transições vibracionais e rotacionais. Entretanto para obter espectros vibracionais, as energias de excitação utilizadas não são suficientes para promover transições eletrônicas. Já as rotacionais podem ocorrer se a substância estiver no estado gasoso.¹

Dos três tipos de espectroscopia, neste texto serão abordadas somente duas delas que são a espectroscopia vibracional e a eletrônica, em cada um destes casos a interação radiação-matéria dá-se na forma de uma transição.

2.1 – Espectroscopia Vibracional

2.1.1 – Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Sabe-se que um sistema de partículas, ao qual se acha associado um momento de dipolo elétrico oscilante pode emitir radiação de mesma frequência daquela com que o dipolo oscila.

Por meio da interação da radiação eletromagnética com a matéria, o sistema que possui um momento de dipolo oscilante de frequência ν , pode absorver da radiação incidente, energia com essa frequência ν . A absorção é o processo inverso da emissão.¹

Portanto, a espectroscopia no infravermelho, é um processo de ressonância que ocorre quando a radiação incidente na molécula tem uma componente com valor de frequência igual à correspondente a uma transição entre dois estados vibracionais da molécula estudada.

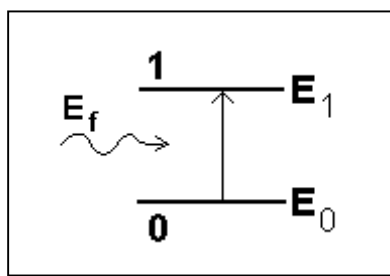


Figura 2.1 – Esquema do mecanismo de absorção.

Classicamente, a absorção de radiação por um sistema é devido à variação de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida idêntica à da oscilação do dipolo. Assim, desde que o momento de dipolo μ , ou uma de suas três componentes, possa oscilar com a mesma frequência de radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação.

O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear e quando a molécula vibra o momento de dipolo pode sofrer variação.²

As componentes do momento de dipolo ao longo dos eixos de um sistema de coordenadas convencionais, são em geral função das coordenadas normais Q . A variação dessas coordenadas é muito pequena, permitindo fazer uma expansão em série

de Taylor em torno da posição de equilíbrio dos átomos, retendo apenas o termo de primeira ordem.^{3,4,5}

$$\mu = \mu_0 + (d\mu/dq)_0 q + \dots \quad (2)$$

A condição de variação do momento de dipolo com a vibração, para haver a absorção no infravermelho, implica $(d\mu/dq) \neq 0$ pelo menos para uma das componentes μ_x , μ_y ou μ_z .

Pela mecânica quântica, a probabilidade⁴ da transição entre dois estados ocorrer, depende do estado vibracional inicial (ψ_i), do estado vibracional final (ψ_f) e do momento de dipolo elétrico da molécula (μ).

$$P_{i \rightarrow f} \propto \left| \int \Psi_i^* \mu \Psi_f d\tau \right|^2 \quad (3)$$

Utilizando as propriedades de simetria do sistema, pode-se estabelecer as regras de seleção das transições para a formação de espectro no infravermelho. Essas regras são determinadas a partir dos valores das integrais do tipo:

$$\mu_{i,f} = \int \psi_i^* \mu \psi_f d\tau \quad (4)$$

ou pelas três componentes:

$$\begin{aligned} (\mu_x)_{if} &= \int \psi_i^* \mu_x \psi_f d\tau \\ (\mu_y)_{if} &= \int \psi_i^* \mu_y \psi_f d\tau \\ (\mu_z)_{if} &= \int \psi_i^* \mu_z \psi_f d\tau \end{aligned} \quad (5)$$

onde μ_x , μ_y e μ_z são as componentes de dipolo elétrico μ .

2.1.2 – Espectroscopia Raman

Na Espectroscopia Raman não se observa a absorção de energia da radiação incidente, este efeito está ligado ao fenômeno de mudança de frequência usando uma radiação monocromática que é espalhada pela molécula. Na realidade usa-se luz, de comprimento de onda arbitrário, cuja frequência está distante daquelas das vibrações moleculares¹.

O que ocorre no efeito Raman é um espalhamento da luz incidente, que após o processo, se apresenta com frequência maior ou menor do que a original. Poderíamos interpretar o fenômeno, a grosso modo, como uma colisão inelástica entre fótons e a molécula. Sendo assim, se f_0 é a frequência da luz incidente e f é a da luz espalhada, então $f_0 - f = \Delta f$ que é a variação da frequência conhecida como frequência Raman. Portanto, um conjunto destas frequências dá origem ao que chamamos de Espectro Raman².

No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, diferente do infravermelho que considera o momento dipolar intrínseco, ou melhor, a variação deste com a vibração.

Classicamente, para campos elétricos não muito intensos existe uma relação linear entre o momento de dipolo induzido e o campo elétrico incidente⁶:

$$\bar{\mathbf{P}} = \alpha \bar{\mathbf{E}} \quad (6)$$

onde α é a polarizabilidade da molécula e $\bar{\mathbf{E}}$ é o vetor campo elétrico da radiação incidente. Em geral $\bar{\mathbf{P}}$ e $\bar{\mathbf{E}}$ não são paralelos; conseqüentemente α não é uma quantidade escalar comum, podendo ser escrito em série da coordenada interna q .

$$\alpha = \alpha_0 + (d\alpha/dq)_0 q + \dots \quad (7)$$

Supondo que tanto a coordenada q , quanto o campo E sejam funções periódicas, podemos escreve-las como:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad \text{e} \quad E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (8)$$

onde ν_v e ν_0 são respectivamente, a frequência vibracional e a da radiação incidente, o momento de dipolo induzido ficará:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + (d\alpha/dq)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)\cos(2\pi\nu_v t) \quad (9)$$

Os termos de ordem mais alta podem ser desprezados para pequena variação da coordenada q . Fazendo as devidas substituições trigonométricas, lembrando que $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, temos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} (d\alpha/dq)_0 q_0 E_0 \{\cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t]\} \quad (10)$$

Pode-se observar que o momento de dipolo induzido oscila com as frequências ν_0 , $\nu_0 + \nu_v$, $\nu_0 - \nu_v$, ou seja, a molécula excitada pelo campo \bar{E} espalha radiação com as três frequências acima. Portanto, o primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). No segundo termo aparecem radiações espalhadas com frequências $\nu_0 - \nu_v$ (espalhamento Raman Stokes) e $\nu_0 + \nu_v$ (espalhamento Raman anti-Stokes), como mostra a Figura 2.2.

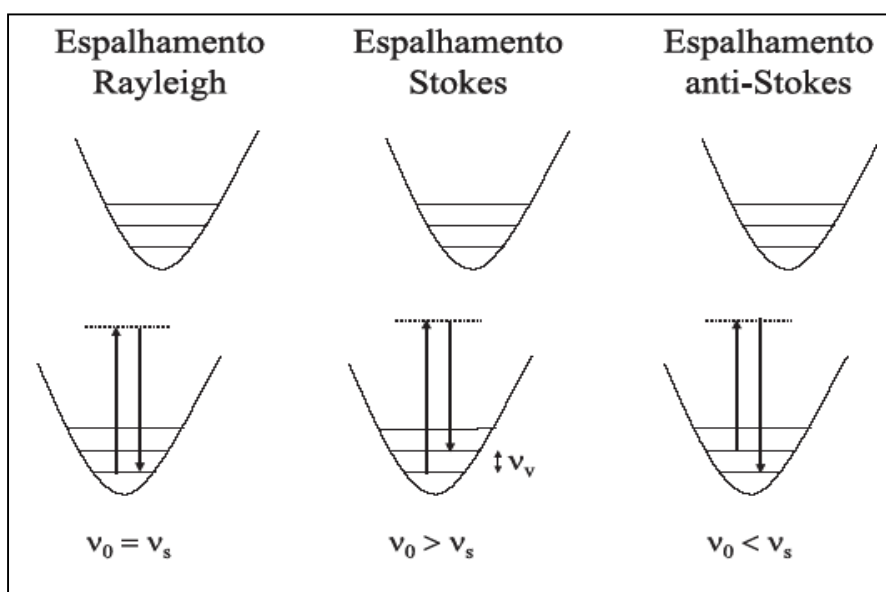


Figura 2.2 – Esquema do mecanismo de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes). ν_0 , ν_s e ν_v são as frequências (que são proporcionais às energias) da radiação excitante, da radiação espalhada e da transição vibracional, respectivamente.

No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário (ou virtual) que não precisa ser um estado estacionário da molécula, este estado existe até quando houver interação entre radiação e matéria, e decai em seguida para um estado excitado, de energia $h\nu_0 + e_v$, portanto, esse fóton espalhado, terá energia menor do que o incidente. Já no espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência. Finalmente, no espalhamento Raman anti-Stokes o fóton interage com a molécula já num estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia² $h\nu_0 + e_v$.

Se levarmos em consideração o modelo clássico, as bandas Stokes e anti-Stokes deveriam ter a mesma intensidade, mas observa-se que a Stokes é mais intensa, portanto para explicar esse comportamento precisamos recorrer ao modelo quântico.

Uma radiação que incide numa molécula, com um campo elétrico E , induz um dipolo de momento M na mesma.^{3,4,5} As componentes de M são dadas por:

$$M_k = \sum_{J=1}^3 \alpha_{kj} E_j, \quad K=1,2,3 \quad (11)$$

onde, α_{kj} , $k, J = 1,2,3$ são as componentes de tensor de polarizabilidade da molécula.

Correspondendo ao momento de transição de dipolo, podemos introduzir para a polarizabilidade a expressão:

$$\alpha_{if} = \int \psi_i^* \alpha_{kj} \psi_f d\tau \quad (12)$$

A relação entre as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do campo elétrico é dada pelas equações:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (13)$$

As componentes α_{kj} , que relacionam os dois vetores, formam um tensor simétrico no efeito Raman normal, que pode ser identificado como um efeito que não é intensificado pela ressonância, uma vez que a faixa envolvida está longe da energia de absorção e também não pode ser intensificado pelo efeito SERS, uma vez que não há adsorção de metal, assim, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$, $\alpha_{zy} = \alpha_{yz}$.

Portanto, para que uma transição vibracional via espalhamento Raman ocorra, é necessário que pelo menos uma das integrais do tipo:

$$(\alpha_{if}) = \int \psi_i^* \alpha_{kj} \psi_f d\tau, \quad k,j = 1, 2, 3 \quad (14)$$

sejam não nulas.

Assim, a intensidade Raman depende da probabilidade de transição, ou seja, do quadrado do momento de transição e da quarta potência da frequência da radiação espalhada.

$$I_{if} = (16\pi^2/9c^4) I_0 \nu^4 \sum \sum |(\alpha_{kj})_{if}|^2 \quad (15)$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente e ν é a frequência da radiação espalhada.

O fenômeno responsável pela vibração das moléculas mesmo antes de receberem luz, é a agitação térmica. A intensidade num espectro resulta da emissão de um grande número de moléculas, que não estão num mesmo nível de energia ao serem excitadas. Aquelas de onde provém uma linha Stokes estão num nível inferior, enquanto que as geradoras de uma linha anti-Stokes estão num nível superior de energia. A baixas temperaturas, o número de moléculas em níveis inferiores de energia, é maior, favorecendo assim a emissão Stokes ($\nu_0 - \nu_v$). Com efeito, a distribuição de Boltzmann nos diz que a relação entre a população superior e inferior é proporcional a:

$$e^{-(w'-w'')/kT} = e^{-h\nu/kT} \quad (16)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, w' é a energia do estado superior, w'' é a energia do estado inferior e $w'-w''=h\nu_v$

Como a relação de intensidade depende da relação entre populações dos estados iniciais, podemos escrever:

$$I_A / I_B = (\nu_0 + \nu_v / \nu_0 - \nu_v)^4 \exp(-e_v/kT) \quad (17)$$

Normalmente, em uma amostra à temperatura ambiente, o número de moléculas que estão no estado fundamental é muito maior que o de moléculas já excitadas termicamente. Portanto, o número de processos do tipo Stokes é maior que o número de processos anti-Stokes, o que já era de se esperar, uma vez que a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann².

Se a energia da radiação excitante coincidir ou se aproximar da energia de uma transição eletrônica permitida da molécula há a intensificação do sinal espalhado. Esta intensificação, porém, é seletiva e não tem a mesma magnitude para todas as bandas, podendo este ganho de intensidade chegar a cinco ordens de grandeza. Este tipo de intensificação é chamado de efeito Raman ressonante⁷, maiores considerações podem ser feitas, mas fogem ao objetivo deste trabalho.

2.2 – Cristalografia

A cristalografia é a ciência que compreende a teoria e as técnicas com as quais os arranjos atômicos em cristais podem ser estabelecidos. As técnicas mais utilizadas na identificação destes arranjos são a difração de raios X e de nêutrons. È a partir desse conhecimento que se podem calcular distâncias interatômicas, ângulos de ligação e outros aspectos importantes da geometria molecular.¹¹

2.2.1 – Difração de Raios x

A difração de raios X foi descoberta por Max von Laue em 1912, e a partir de então começaram os primeiros experimentos de determinação estrutural utilizando os raios X. A idéia da utilização dos raios X em estudos estruturais surgiu fazendo-se uma analogia do processo de espalhamento de luz por um objeto pontual. Se o comprimento de onda da luz utilizada for a mesma ordem de grandeza das distâncias entre os centros espalhadores, observam-se os efeitos de difração. Assim, a recomposição da imagem é feita matematicamente.

A interação dos raios X com um cristal pode ser descrita como um efeito combinado de espalhamento e interferência. O fenômeno de difração do raios X por cristais pode ser interpretado como se os átomos que constituem as moléculas, arranjados de maneira regular, fossem fendas numa rede de difração, uma vez que os raios X que são espalhados, basicamente, pelos elétrons fornecem um padrão de difração. O tamanho e a forma dos pontos de difração estão associados ao tamanho e a forma da rede (arranjo cristalino) dos centros espalhadores (elétrons) e a intensidade relativa dos pontos depende da orientação e da natureza dos centros espalhadores. Num cristal, o padrão de difração está relacionado com o recíproco das dimensões dos parâmetros da rede cristalina.

Os raios X são espalhados principalmente pelos elétrons, portanto, num cristal as espécies espalhadoras de raios X (elétrons) não podem ser consideradas como espalhadores pontuais, mas sim como uma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ cuja unidade é expressa em elétrons por volume. Considerando volumes infinitesimais dv , a carga pontual efetiva de elétrons (densidade eletrônica) é dada por $\rho(\vec{r})dv$. Desta forma a

amplitude da onda espalhada por esta quantidade será $\rho(\vec{r})dV$ vezes a amplitude de um único elétron na mesma posição. Para se obter a amplitude total de uma distribuição eletrônica faz-se uma integral desta quantidade sobre todo o volume do espaço onde a densidade eletrônica não é nula. A amplitude total de espalhamento devido a uma distribuição de densidade eletrônica $\rho(r)$, expressa como fração de um elétron pontual na origem, é dado por:

$$F(s) = \int_V \rho(r) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) dV \quad (18)$$

onde a integração é sobre o volume do espaço em que $\rho(r)$ é não nulo. Se esta equação for comparada à expressão da transformada de Fourier abaixo:

$$F(s) = \int_V f(r) \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) dV \quad (19)$$

nota-se que $F(s)$ é a transformada de Fourier de $\rho(r)$. O que indica que a transformada inversa também é válida, ou seja, a densidade eletrônica de um cristal pode ser encontrada como uma transformada de Fourier inversa da amplitude da onda espalhada em um experimento de difração de raios X.

$$\rho(r) = \int_{V^*} F(s) \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) dV^* \quad (20)$$

onde a integração é feita sobre o volume do espaço recíproco no qual \vec{s} está definido. A relação entre difração e teoria da transformada de Fourier é muito útil em difração de raios X. Resolver uma estrutura cristalina é fazer a transformada de Fourier inversa dos fatores de estrutura obtidos experimentalmente. Porém, o que é obtido experimentalmente é a intensidade da radiação espalhada e os ângulos de espalhamento. Mas a intensidade por sua vez é proporcional ao quadrado da amplitude do fator de espalhamento ($I \propto |F|^2$). Experimentalmente a intensidade da radiação espalhada por um cristal é detectada, mas a relação entre as fases das ondas espalhadas é perdida. Este fato é conhecido como o problema das fases. Existem dois métodos para solucionar o problema das fases. São eles: o método de Patterson ou Método do Átomo Pesado e os Métodos Diretos que não serão abordados neste trabalho, uma vez que foge do objetivo do mesmo.

2.3 – Conclusões

A espectroscopia é ferramenta primordial na sondagem de níveis de energia de átomos ou moléculas. Em especial, a espectroscopia vibracional faz esta sondagem no que se refere aos níveis energéticos relacionados aos movimentos vibracionais dos núcleos dos átomos que constituem a molécula. O número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e a atividade no Raman ou infravermelho da molécula podem ser previstas da simetria da mesma, e por teoria de grupo.

A espectroscopia no infravermelho é um processo de ressonância que ocorre quando a radiação incidente na molécula tem uma componente com valor de frequência igual à correspondente a uma transição entre dois estados vibracionais da molécula estudada. Para que ocorra a absorção é preciso que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula.

Por outro lado, o que ocorre no efeito Raman é um espalhamento da luz incidente, que após o processo, se apresenta com frequência maior ou menor do que a original. Este espalhamento depende da variação do momento de dipolo induzido, pelo campo elétrico com a vibração. Sendo assim, a frequência espalhada pode ser igual, maior ou menor do que a incidente dando origem aos espalhamentos Rayleigh, anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

A espectroscopia Raman e IV, apesar de serem técnicas semelhantes, embora possuam regras de seleção diferentes, elas se complementam, uma vez que, modos vibracionais ativos no Raman podem ser inativos no IV e vice-versa.

Finalmente, a técnica de difração de raios X pode ser interpretado como se os átomos que constituem as moléculas, arranjados de maneira regular, fossem fendas numa rede de difração, uma vez que os raios X que são espalhados, basicamente, pelos elétrons fornecem um padrão de difração. Assim, a densidade eletrônica de um cristal pode ser encontrada como uma transformada de Fourier inversa da amplitude da onda espalhada em um experimento de difração de raios X.

2.4 – Referências Bibliográficas

- 1 - O. Sala, D. Bassi, P.S. Santos, Y. Hase, R. Forneris, M.L.A. Temperini, Y. Kawano, *Espectroscopia Raman-Princípios e aplicações*, São Paulo, (1984).
- 2 - O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, São Paulo, Editora UNESP.
- 3 - M.D. Bertoluti, *Symmetry and spectroscopy*, New York, Oxford University Press, 1978.
- 4 - D.M. Bishop, *Group Theory and Chemistry*, New York, Dover Publications, Inc., 1993.
- 5 - A. Fazzio, W. Kazunori, *Introdução à teoria de grupos*, Santa Maria, Editora UFSM, 1998.
- 6 - L.F.C. de Oliveira; *Tese de doutoramento, Instituto de Química da Universidade Federal de São Paulo*, São Paulo (1991).
- 7 - R.P. Millen, D.L.A. de Faria, M.L.A. Temperini, *Química Nova*, 2005, **28(2)**, 289.
- 8 - J. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins: New York, 1993.
- 9 - C.J. Jones, *Química Inorgânica: A química dos elementos dos blocos d e f*, Bookman: Grã-Bretanha, 2002.
- 10 - P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, New York, Oxford University Press, 1997.
- 11 - R. Diniz, *Tese de doutoramento, Instituto de Química da universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte* (2003).

Capítulo 3 - Parte Experimental

Considerações Gerais

Neste capítulo apresentam-se as sínteses de onze compostos envolvendo metais da primeira série de transição mais especificamente, Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} , contendo o ligante nitrogenado 1,3-bis(4-piridil)propano abreviado como BPP e o íon esquarato.

Os compostos denominados: $MnSQH_2BPP$, $CoSQH_2BPP$, $NiSQH_2BPP$, $CuSQH_2BPP$ e $ZnSQH_2BPP$ de fórmula geral $\{(H_2BPP)^{2+}[M(C_4O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}\}$, onde $M = Mn^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , foram sintetizados de acordo com o procedimento sintéticos descritos na seção **3.1**.

Já os compostos denominados: $MnSQBPP$, $CoSQBPP$ e $ZnSQBPP$ de fórmula geral $\{M(C_4O_4)(BPP)_2(H_2O)_2\}$, foram sintetizados através de duas rotas de síntese diferentes, ambas descritas no procedimento sintético na seção **3.2**, sendo a primeira síntese via $NaOH$ e a segunda via Na_2CO_3 .

Finalmente, o composto $ZnCl_2BPP$ é um subproduto da síntese do composto $ZnSQBPP$ via Na_2CO_3 , todos os procedimentos desta síntese inclusive seus rendimentos foram descritos na seção **3.3**.

A seção **3.4** finaliza o capítulo apresentando os métodos e reagentes utilizados para as sínteses bem como todas as informações sobre as técnicas analíticas e espectroscópicas utilizadas para a caracterização destes referidos compostos.

3.1 – Síntese dos Complexos MSQH₂BPP

Solubilizou-se 50 mg (0,25mol) de C₁₃H₁₄N₂ (BPP) e adicionou-se a 29 mg de H₂C₄O₄ (0,25 mmol) solubilizado em 10 mL de água sob aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado do metal (0,25 mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão *in situ*, ou seja, o metal foi lentamente adicionado sobre a mistura de ligantes, fazendo com que o contato entre os reagentes fosse o mais lento possível. Após dois dias, observou-se a formação de cristais apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X. Os produtos não são solúveis em solvente orgânicos usuais. A Figura 3.1 mostra o esquema geral de síntese dos complexos de Mn⁺², Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² e Zn⁺². Os resultados de análise elementar e espectroscopia eletrônica estão descritos respectivamente nas Tabelas 3.1 e 3.2.

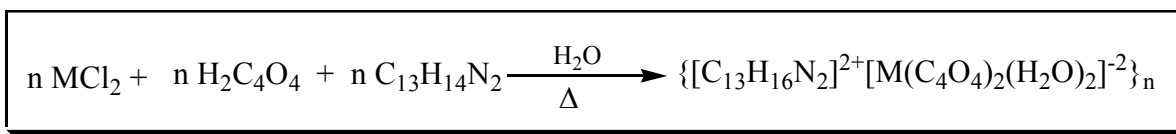


Figura 3.1 – Representação esquemática de síntese dos compostos de Mn⁺², Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² e Zn⁺².

3.1.1 – Síntese do composto MnSQH₂BPP

Solubilizou-se 50 mg (0,25mol) de C₁₃H₁₄N₂ (BPP) em 10mL de água e adicionou-se a 29 mg de H₂C₄O₄ (0,25 mmol) também solubilizado em 10 mL de água sob aquecimento de aproximadamente 50°C. Solução aquosa do cloreto hidratado de manganês 50 mg (0,25 mmol) solubilizado em 10 mL de água, foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou límpida e foi armazenada para posterior cristalização. Após dois dias observou-se a formação de cristais incolores com rendimento de 47 %.

3.1.1– Síntese do composto CoSQH₂BPP

Solubilizou-se 50 mg (0,25mol) de C₁₃H₁₄N₂ (BPP) em 10 mL de água e adicionou-se a 29 mg de H₂C₄O₄ (0,25 mmol) também solubilizado em 10 mL de água sob aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado de cobalto 60mg (0,25 mmol) solubilizado em 10 mL de água, foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou rosa, límpida e foi armazenada para posterior cristalização. Após dois dias observou-se a formação de cristais rosa claro com rendimento de 55 %.

3.1.3– Síntese do composto NiSQH₂BPP

Solubilizou-se 50 mg (0,25mol) de C₁₃H₁₄N₂ (BPP) em 10 mL de água e adicionou-se a 29 mg de H₂C₄O₄ (0,25 mmol) também solubilizado em 10 mL de água sob aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado de níquel 33 mg (0,25 mmol) solubilizado em 10 mL de água, foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou verde, límpida e foi armazenada para posterior cristalização. Após dois dias observou-se a formação de cristais verde claro com rendimento de 51 %.

3.1.4– Síntese do composto CuSQH₂BPP

Solubilizou-se 50 mg (0,25 mol) de C₁₃H₁₄N₂ (BPP) em 10 mL de água e adicionou-se a 29 mg de H₂C₄O₄ (0,25 mmol) também solubilizado em 10 mL de água sob aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado de cobre 43 mg (0,25 mmol) solubilizado em 10 mL de água, foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou amarelada e houve a formação de um precipitado que foi filtrado e a solução ainda amarela foi armazenada para posterior cristalização. Após dois dias observou-se a formação de cristais dourados com rendimento de 50 %.

3.1.5– Síntese do composto ZnSQH₂BPP

Solubilizou-se 50 mg (0,25mol) de C₁₃H₁₄N₂ (BPP) em 10mL de água e adicionou-se a 29 mg de H₂C₄O₄ (0,25 mmol) também solubilizado em 10 mL de água sob aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado de zinco 34 mg (0,25 mmol) solubilizado em 10 mL de água, foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou límpida e foi armazenada para posterior cristalização. Após dois dias observou-se a formação de cristais incolores com rendimento de 47 %.

Tabela 3.1 – Dados de análise elementar dos compostos MSQH₂BPP.

Composto	C %		H %		N %	
	T	E	T	E	T	E
MnSQH₂BPP	48,94	47,23	3,88	3,82	5,44	4,76
CoSQH₂BPP	48,56	48,29	3,85	3,89	5,39	5,26
NiSQH₂BPP	48,58	48,15	3,86	4,06	5,39	5,25
CuSQH₂BPP	48,14	46,79	3,82	3,91	5,35	4,70
ZnSQH₂BPP	47,96	47,82	3,81	3,85	5,33	5,33

Tabela 3.2- Dados de espectroscopia eletrônica UV-vis e refletância (400 a 900 nm) dos compostos MSQH₂BPP.

<i>Composto</i>	UV-vis (nm)	Refletância (nm)
MnSQH₂BPP	-	Toda região
CoSQH₂BPP	450	525
NiSQH₂BPP	620	550
CuSQH₂BPP	750	610
ZnSQH₂BPP	-	Toda região

3.2 – Síntese dos complexos MSQBPP

3.2.1 – Síntese com esquarato produzido via NaOH

Solubilizou-se 29 mg de $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (0,25 mmol) em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de hidróxido de sódio (0,25 mol/L) em excesso, produzindo o esquarato de sódio. Este foi adicionado a 50 mg (0,25 mmol) do ligante BPP, solubilizado em 10 mL de etanol e foram submetidos a agitação e aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado do metal (0,25 mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão. Após aproximadamente trinta dias, observou-se a formação de cristais apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X. Os produtos não são solúveis em solventes orgânicos usuais. Os resultados de análise elementar e espectroscopia eletrônica estão listados respectivamente nas tabelas 3.3 e 3.4. A figura 3.2 mostra o esquema da síntese dos compostos MSQBPP.

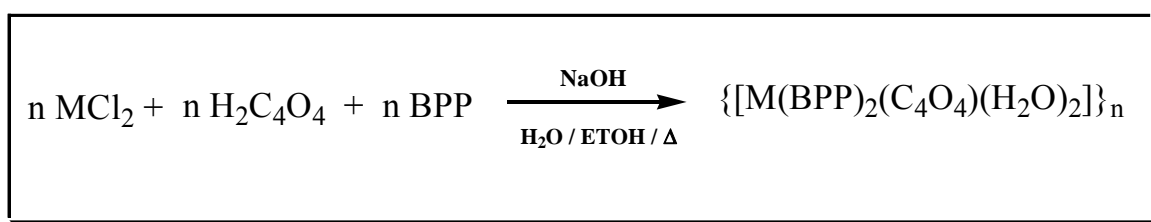


Figura 3.2-Representação esquemática de síntese para os compostos MSQBPP.

3.2.1.1 – Síntese do composto MnSQBPP

Solubilizou-se 29 mg de $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (0,25 mmol) em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 2,6 mL (0,25 mol/L) hidróxido de sódio em excesso, produzindo o esquarato de sódio. Este foi adicionado a 50 mg (0,25 mmol) do ligante BPP, solubilizado em 10 mL de etanol e foram submetidos a agitação e aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado de manganês 52 mg (0,25 mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou límpida e foi armazenada para posterior cristalização. Após aproximadamente trinta

dias, observou-se a formação de cristais agulha, cor palha, apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X, com rendimento de 47 %.

3.2.1.2 – Síntese do composto CoSQBPP

Solubilizou-se 29 mg de $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (0,25 mmol) em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 2,6mL (0,25 mol/L) hidróxido de sódio em excesso, produzindo o esgarato de sódio. Este foi adicionado a 50 mg (0,25 mmol) do ligante BPP, solubilizado em 10 mL de etanol e foram submetidos a agitação e aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado de cobalto 63 mg (0,25 mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou rosa, límpida e foi armazenada para posterior cristalização. Após aproximadamente trinta dias, observou-se a formação de cristais rosa, quadrados, apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X com rendimento de 43 %.

3.2.1.3 – Síntese do composto NiSQBPP

Solubilizou-se 29 mg de $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (0,25 mmol) em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 2,6mL (0,25 mol/L) hidróxido de sódio em excesso, produzindo o esgarato de sódio. Este foi adicionado a 50 mg (0,25 mmol) do ligante BPP, solubilizado em 10 mL de etanol e foram submetidos a agitação e aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado de níquel 35 mg (0,25 mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou azul e houve a formação de precipitado azul-esverdeado que foi filtrado e a solução armazenada para posterior cristalização. Não houve a formação de cristais e sim uma mistura de pó de coloração azul, com rendimento de 45 %.

3.2.1.4 – Síntese do composto CuSQBPP

Solubilizou-se 29 mg de $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (0,25 mmol) em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 2,6mL (0,25 mol/L) hidróxido de sódio em excesso, produzindo o esgarato de sódio. Este foi adicionado a 50 mg (0,25 mmol) do ligante BPP, solubilizado em 10 mL de etanol e foram submetidos a agitação e aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado de cobre 45 mg (0,25

mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão. Houve a formação de um precipitado verde-amarelado que foi filtrado e a solução de coloração esverdeada foi armazenada para posterior cristalização. Após aproximadamente trinta dias, observou-se a formação de cristais verde-escuros, quadrados, entretanto, não apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X, com rendimento de 24 %.

3.2.1.5 – Síntese do composto ZnSQBPP

Solubilizou-se 29 mg de $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (0,25 mmol) em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 2,6 mL (0,25 mol/L) hidróxido de sódio em excesso, produzindo o esquarato de sódio. Este foi adicionado a 50 mg (0,25 mmol) do ligante BPP, solubilizado em 10 mL de etanol e foram submetidos a agitação e aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado de zinco 36 mg (0,25 mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou límpida e foi armazenada para posterior cristalização. Não houve a formação de precipitado e também não foi observada a formação de cristais.

Os compostos de Ni^{+2} e Cu^{+2} não apresentaram cristais apropriados para difração de raios X por monocristal, sendo que os resultados indicaram que o pó obtido do composto Ni^{+2} é uma mistura do complexo com esquarato do metal, não sendo possível a separação destes por técnicas convencionais. Já o composto Cu^{+2} é muito instável decompondo-se facilmente, não sendo possível sua caracterização.

3.2.2 – Síntese com esquarato produzido via Na_2CO_3

Solubilizou-se 29 mg de $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (0,25 mmol) em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 28mg (0,25 mol/L) de carbonato de sódio solubilizado em 10 mL de água, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 50 °C sob agitação, produzindo o esquarato de sódio. Este foi adicionado a 50 mg (0,25 mmol) do ligante BPP, solubilizado em 10 mL de etanol e foram levados a agitação e aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado do metal (0,25 mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão. Após

aproximadamente trinta dias, observou-se a formação de cristais apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X. Os produtos não são solúveis em solventes orgânicos usuais. A Figura 3.3 mostra o esquema de síntese para os compostos de Mn^{+2} e Co^{+2} .

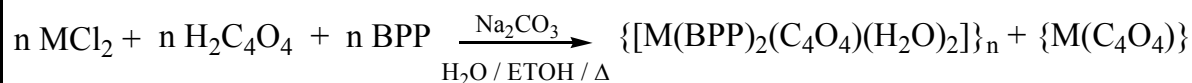


Figura 3.3- Representação esquemática de síntese dos compostos Mn^{+2} e Co^{+2} .

Os compostos obtidos por essa metodologia são idênticos aos da rota sintética da Figura 3.2, porém houve a formação de produtos secundários, que foram identificados como esquarato do metal para Mn^{+2} e Co^{+2} , e como complexo $ZnCl_2BPP$ para a síntese com Zn^{+2} , que será descrita no item 3.3. Os resultados de análise elementar e espectroscopia eletrônica estão listados respectivamente nas Tabelas 3.3 e 3.4.

3.2.2.1 – Síntese do composto $MnSQBPP$

Solubilizou-se 29 mg de $H_2C_4O_4$ (0,25 mmol) em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 28 mg (0,25 mol/L) de carbonato de sódio solubilizado em 10 mL de água, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 50 °C sob agitação, produzindo o esquarato de sódio. Este foi adicionado a 50 mg (0,25 mmol) do ligante BPP, solubilizado em 10 mL de etanol e foram levados a agitação e aquecimento de aproximadamente 50 °C. A solução aquosa do cloreto hidratado de manganês 52 mg (0,25 mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou límpida e foi armazenada para cristalização. Após aproximadamente trinta dias, houve a formação de dois tipos de cristais, ambos incolores, de forma quadrada e agulha, sendo o quadrado identificado como esquarato do metal. Os cristais agulha foram apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X, com rendimento de 39 %.

3.2.2.2 – Síntese do composto CoSQBPP

Solubilizou-se 29 mg de $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (0,25 mmol) em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 28 mg (0,25 mol/L) de carbonato de sódio solubilizado em 10 mL de água, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 50 °C sob agitação, produzindo o esquarato de sódio. Este foi adicionado a 50 mg (0,25 mmol) do ligante BPP, solubilizado em 10 mL de etanol e foram levados a agitação e aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado de cobalto 63 mg (0,25 mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou rosa, límpida e foi armazenada para cristalização. Após aproximadamente trinta dias, houve a formação de dois tipos de cristais, ambos rosa, um de forma quadrado e rosa mais escuro e o outro agulha apresentando uma coloração rosa mais claro, sendo o quadrado identificado como esquarato do metal. Os cristais agulha foram apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X, com rendimento de 14 %.

3.2.2.3 – Síntese do composto NiSQBPP

Solubilizou-se 29 mg de $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (0,25 mmol) em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 28 mg (0,25 mol/L) de carbonato de sódio solubilizado em 10 mL de água, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 50 °C sob agitação, produzindo o esquarato de sódio. Este foi adicionado a 50 mg (0,25 mmol) do ligante BPP, solubilizado em 10 mL de etanol e foram levados a agitação e aquecimento de aproximadamente 50°C. Solução aquosa do cloreto hidratado de níquel 34 mg (0,25 mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou azul e houve a formação de precipitado azul-esverdeado que foi filtrado e a solução armazenada para posterior cristalização. Não houve a formação de cristais e sim uma mistura de pó de coloração azul, com rendimento de 56 %.

3.2.2.4 – Síntese do composto CuSQBPP

Solubilizou-se 29 mg de $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (0,25 mmol) em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 28 mg (0,25 mol/L) de carbonato de sódio solubilizado em

10 mL de água, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 50 °C sob agitação, produzindo o esgarato de sódio. Este foi adicionado a 50 mg (0,25 mmol) do ligante BPP, solubilizado em 10 mL de etanol e foram levados a agitação e aquecimento de aproximadamente 50 °C. Solução aquosa do cloreto hidratado de cobre 45 mg (0,25 mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão. Houve a formação de um precipitado verde-amarelado que foi filtrado e a solução de coloração esverdeada foi armazenada para posterior cristalização. Após aproximadamente trinta dias, observou-se a formação de cristais verde-escuros, quadrados, entretanto, não apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X.

Os produtos obtidos com Ni e Cu são idênticos aos da rota de síntese anterior, portanto, não foi possível chegar à estrutura do produto principal destes compostos.

Tabela 3.3 – Dados de análise elementar dos compostos MnSQBPP e CoSQBPP.

Composto	C %		H%		N%	
	T	E	T	E	T	E
MnSQBPP	60,11	59,41	5,34	4,84	9,35	8,69
CoSQBPP	59,71	57,74	5,31	5,11	9,28	9,07

Tabela 3.4- Dados de espectroscopia eletrônica UV-vis e refletância (400 a 900 nm) dos compostos MnSQBPP, CoSQBPP.

Composto	UV-vis (nm)	Refletância (nm)
MnSQBPP	-	Toda região
CoSQBPP	500	600

3.3 – Síntese do complexo ZnSQBPP e ZnCl₂BPP

3.3.1 - Síntese com esquarato produzido via Na₂CO₃

Solubilizou-se 29 mg de H₂C₄O₄ (0,25 mmol) em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 28 mg (0,25 mol/L) de carbonato de sódio, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 50°C sob agitação, produzindo o esquarato de sódio. Este foi adicionado a 50 mg (0,25 mmol) do ligante BPP, solubilizado em 10 mL de etanol e foram levados a agitação e aquecimento de aproximadamente 50°C. A solução aquosa do cloreto hidratado de zinco 36 mg (0,25 mmol em 10 mL de água) foi adicionada à esta mistura por difusão. A solução ficou límpida e foi armazenada para posterior cristalização. Após aproximadamente trinta dias, observou-se a formação de dois diferentes tipos de cristais, ambos incolores, um no formato de agulha, denominado ZnSQBPP e o outro quadrado ZnSQBPP, apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X, com rendimento de 39 e 24% respectivamente. Os produtos não são solúveis em solventes orgânicos usuais. A Figura 3.4 representa a rota de síntese para os compostos de zinco, apresentando o produto principal ZnSQBPP e o produto secundário ZnCl₂BPP.

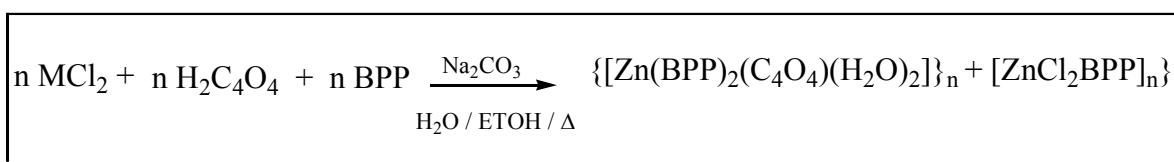


Figura 3.4 – Representação esquemática de síntese dos compostos de Zn⁺².

As Tabelas 3.5 e 3.6, mostram os dados de análise elementar e espectroscopia eletrônica para estes compostos.

Tabela 3.5 – Dados de análise elementar dos compostos ZnSQBPP e ZnCl₂BPP.

Composto	C %		H%		N%	
	T	E	T	E	T	E
ZnSQBPP	59,07	57,83	5,25	5,38	9,18	8,67
ZnCl ₂ BPP	46,67	46,73	4,22	4,34	8,37	7,76

Tabela 3.6 - Dados de espectroscopia eletrônica UV-vis e refletância (400 a 900 nm) dos compostos ZnSQBPP e ZnCl₂BPP.

Composto	UV-vis (nm)	Refletância (nm)
ZnSQBPP	-	Toda região
ZnCl ₂ BPP	-	Toda região

3.4 - Materiais e métodos

Serão abordadas nesta seção, algumas considerações a respeito dos reagentes utilizados, assim como as técnicas físicas, analíticas e espectroscópicas descritas e empregadas no decorrer desse trabalho.

3.4.1 – Reagentes e solventes

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

- **Purificador de água por Osmose Reversa**

O instrumento utilizado para purificação da água foi um QUIMS, modelo Q-342-24, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

3.4.2 – Equipamentos e Métodos Utilizados

- **Análise Térmica**

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento TG-50 Mettler STARe. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 800 °C, em uma faixa de 10 °C/min em atmosfera de fluxo dinâmico de ar, em colaboração com o Laboratório de Análises Térmicas coordenado pela Professora Maria Irene Yoshida do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais.

- **Análise Elementar**

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

- **Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho**

Todos os complexos sintetizados foram submetidos à análise de absorção na região do infravermelho em um equipamento espectrômetro Bomem FTIR MB 102, na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$; utilizando como suporte o KBr e uma média de 128 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

- **Espectroscopia de Espalhamento Raman**

As análises de espectroscopia Raman foram feitas em um espectrômetro FT-Raman modelo FS-100 da Bruker equipado com detector CCD refrigerado por N_2 , radiação de excitação de 1064 nm Innova 400 da Coherent, média de 1000 espectros com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Este equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP- São Paulo.

- **Espectroscopia eletrônica (UV-vis e refletância)**

Tanto os espectros eletrônicos UV-vis quanto os de refletância foram obtidos de amostras sólidas, uma vez que os compostos não são solúveis em nenhum solvente orgânico usual. As medidas foram realizadas, em um espectrômetro USB 2000 da Ocean Optics equipado com detector CCD e fonte de tungstênio, na faixa entre 350 e 1000 nm. E também em um espectrômetro Shimadzu UVPC 1601, com duplo feixe e velocidade de varredura e fenda espectral automáticas. As medidas foram realizadas com amostras no estado sólido, portanto foram feitas pastilhas de NaCl e KBr. Utilizou-se cubetas apropriadas para pastilhas e uma faixa espectral de 1000-200 nm. Ambos os equipamentos pertencem ao Departamento de Química da Universidade Federa de Juiz de Fora.

- **Difração de Raios X de monocristal**

Foram efetuadas medidas de difração de raios X de monocristal para a maior parte dos compostos obtidos. As medidas foram realizadas em um difratômetro Nonius Kappa CCD utilizando radiação $K\alpha$ Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente. A coleta dos dados, redução e os programas de refinamento das células unitárias foram realizados utilizando os programas DENZO e SCALEPACK¹. As estruturas foram resolvidas e refinadas usando o pacote de programas SHELX-97.² Foi refinado o parâmetro empírico x de correção de extinção isotrópico, de acordo com o método descrito por Larson³. As estruturas foram desenhadas utilizando um programa do Windows chamado ORTEP-3.⁴ O aparelho foi gentilmente cedido pelos professores Eduardo Castellano e Javier Hellena do Instituto de Física da USP de São Carlos, em colaboração com o Doutor Bernardo Lajes Rodrigues.

3.5 – Referências Bibliográficas

- 1 - Z. Otwinowski, and W. Minor, *Methods in Enzymology*, 1997. **276**, 307-326.
- 2 - G.M. Sheldrick, *SHELXL-97 - A Program for Crystal Structure Refinement*. 1997, University of Goettingen: Germany.
- 3 - A.C. Larson, *Crystallogr. Comp.*, 1970, 291.
- 4 - L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.

Capítulo 4: Caracterização dos compostos envolvendo ácido esquárico

Considerações Gerais

Neste capítulo apresenta-se a síntese de cinco compostos envolvendo metais da primeira série de transição mais especificamente, Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} , contendo o ligante nitrogenado 1,3-bis (4-piridil)propano abreviado como BPP e o íon oxocarbono esquarato. Os referidos complexos, denominados: $MnSQH_2BPP$, $CoSQH_2BPP$, $NiSQH_2BPP$, $CuSQH_2BPP$ e $ZnSQH_2BPP$ foram sintetizados de acordo com os procedimentos sintéticos descritos no capítulo 3 na seção 3.1.

Uma grande variedade de técnicas analíticas e espectroscópicas foram empregadas na caracterização desses complexos, tais como, análise elementar (CHN), análise térmica (TG), espectroscopia eletrônica (UV-vis e refletância) e espectroscopia vibracional (IV e Raman). Adicionalmente, todos os compostos tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristais. A seção 4.1 apresenta o conjunto de resultados e a discussão destes para os complexos $MnSQH_2BPP$, $CoSQH_2BPP$, $NiSQH_2BPP$, $CuSQH_2BPP$ e $ZnSQH_2BPP$.

Finalmente, a seção 4.2 consiste na conclusão geral sobre o presente capítulo.

4.1 – Caracterização dos compostos MSQH₂BPP

Os dados analíticos sugerem a formação de complexos de mesma fórmula molecular cuja proporção estequiométrica é de (1:1:2)/(M⁺²: BPP:C₄O₄⁻²), não obedecendo a estequiometria utilizada na reação (1:1:1), respectivamente.

As curvas termogravimétricas, revelam um patamar de estabilidade térmica até a temperatura de 170 °C para os compostos de Mn⁺², Cu⁺² e Zn⁺² ao passo que Co⁺² e Ni⁺² são estáveis até 200 °C, indicando a presença de moléculas de água coordenadas, uma vez que o processo de desidratação ocorre em altas temperaturas. Adicionalmente, observa-se a 220 °C o início da termodecomposição do produto, com duas perdas de massa correspondentes a 21,89 % em massa. Posteriormente, observa-se na faixa de temperatura de 325-355 °C uma terceira perda relativa a 63,49 %. Pode-se tentativamente atribuir as duas primeiras perdas relativas a duas moléculas de água e um radical piridil, representado na Figura 4.1.

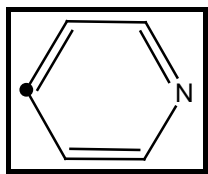


Figura 4.1 – Radical piridil

Logo, a terceira perda é associada à decomposição dos anéis esquaratos e o restante do ligante BPP. Finalmente, o resíduo é identificado como óxido metálico (Calculado: 14,60 %; Observado: 14,62 %). A Figura 4.2 representa as curvas termogravimétricas para os compostos MSQH₂BPP.

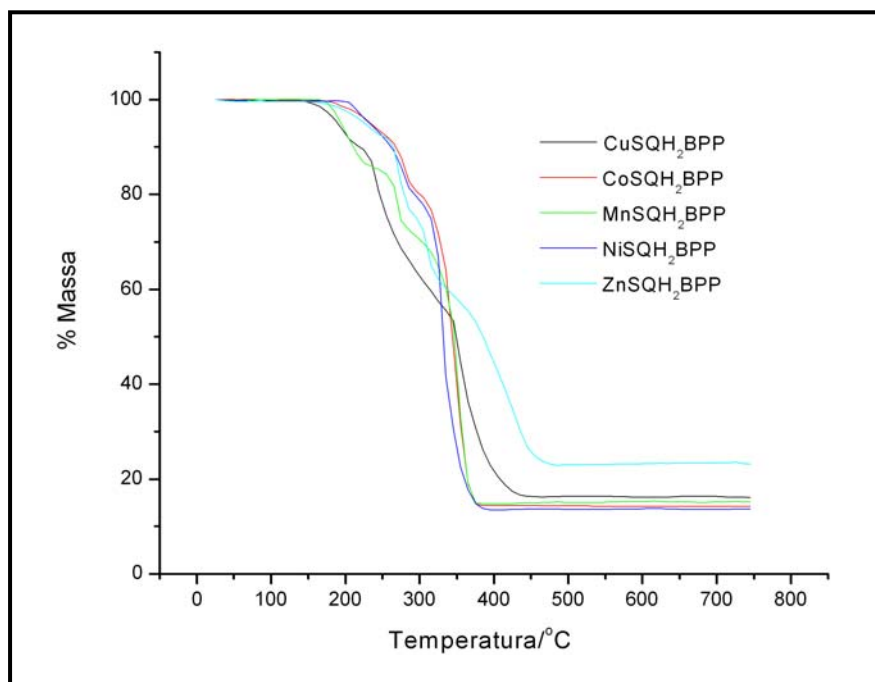


Figura 4.2 – Curva termogravimétrica dos compostos MSQH₂BPP.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos para os ligantes livres BPP e esquarato como mostra a Figura 4.3 e para os compostos MSQH₂BPP são apresentados na Figura 4.4.

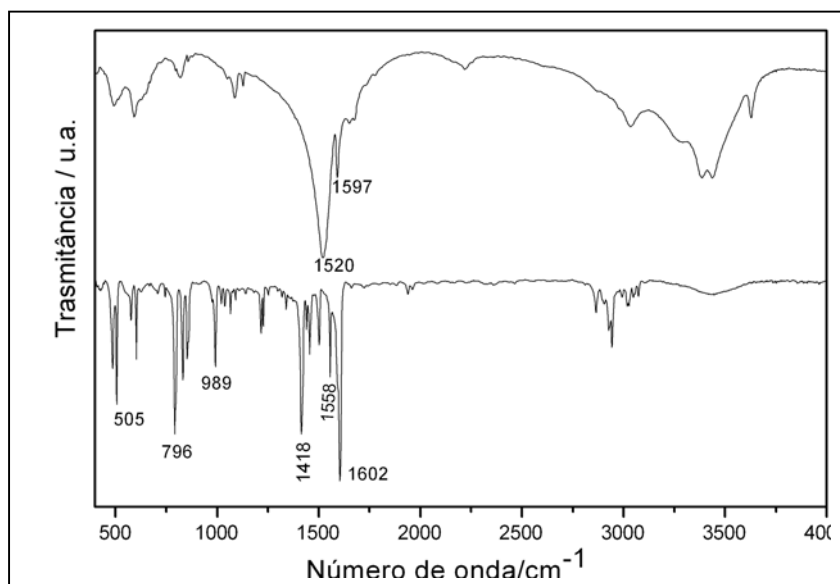


Figura 4.3 - Espectros infravermelho dos ligantes livres, acima temos o ligante esquarato e abaixo o ligante BPP.

Pode-se observar no espectro de infravermelho do ligante livre esquarato, bandas em 1520 e 1597 cm^{-1} referentes aos estiramentos ν_{CC} / ν_{CO} do anel. Já no ligante BPP, temos bandas em 1602, 1558 e 1418 cm^{-1} , atribuídas aos modos ν_{CC} / ν_{CN} deste referido ligante quando livre.

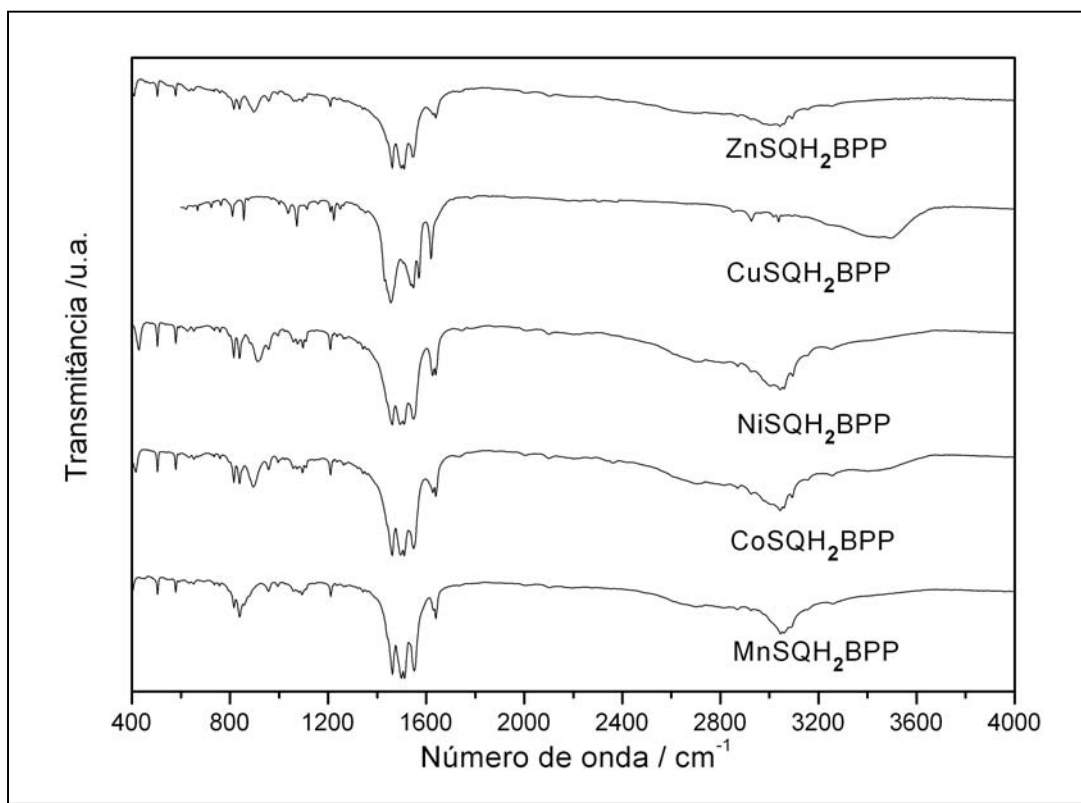


Figura 4.4 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos MSQH_2BPP .

Os principais modos vibracionais com as respectivas atribuições tanto de absorção na região do infravermelho, quanto de espalhamento Raman, estão listados na Tabela 4.1.

Nos espectros de infravermelho podem ser observadas bandas características de esquarato na região entre 1500 e 1520 cm^{-1} , como são relatados para os modos de estiramento CC e CO,^{1,2} para o ligante livre (Figura 4.3), ao passo que o modo de estiramento M-O é observado em 505 cm^{-1} , logo, o modo de respiração do anel piridínico pode ser atribuído às bandas em 995 e 579 cm^{-1} .^{3,4}

A região espectral entre 1600 e 1650 cm^{-1} , onde os modos de estiramento CC e CN são esperados, é muito importante na análise de coordenação do ligante BPP.^{5,6} Essa

banda aparece por volta de 1604 cm^{-1} para o ligante livre, como mostra a Figura 4.3, e em maiores números de onda (aproximadamente 1620 cm^{-1}) quando este se encontra coordenado ao sítio metálico. Esse resultado é amplamente suportado pelos dados da literatura para compostos correlatos.⁵⁻¹⁰

A análise dos espectros indica que não há bandas nesta região de 1620 cm^{-1} o que implica que os nitrogênios piridínicos do referido ligante não estão coordenados aos centros metálicos, portanto, os modos de estiramento da ligação CC e CN do ligante BPP (1510 cm^{-1}) são observados em baixos valores de números de onda, quando comparados com o ligante BPP livre (1605 cm^{-1}) e coordenado (1620 cm^{-1}).

Outro aspecto interessante refere-se a uma banda média em 1640 cm^{-1} , presente em todos os compostos, tentativamente atribuída ao modo de deformação no plano da ligação NH, comprovado pelo espectro da reação entre os ligantes BPP e ácido esquárico (Figura 4.5). Este espectro apresenta uma forte banda de deformação NH em 1635 cm^{-1} , indicando assim a formação da espécie catiônica, explicada pela reação ácido-base entre os ligantes ácido esquárico e BPP.

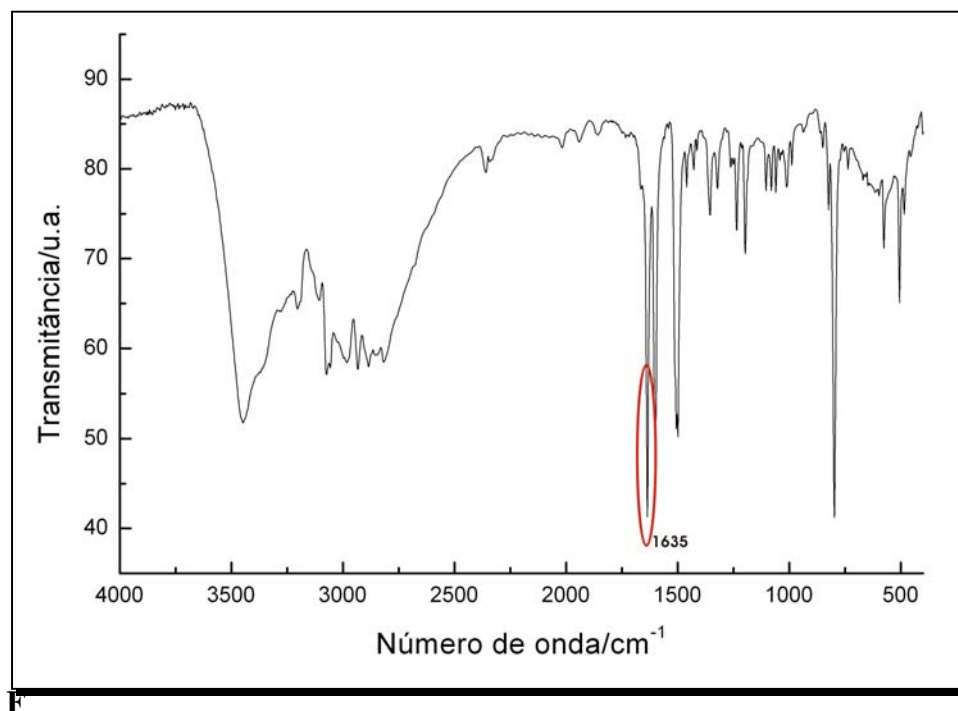


Figura 4.5 – Espectro da reação entre os ligantes BPP e ácido esquárico.

Tabela 4.1 – Tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm^{-1}).

MnSQH ₂ BPP		CoSQH ₂ BPP		NiSQH ₂ BPP		CuSQH ₂ BPP		ZnSQH ₂ BPP		Atribuição
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	
	333m		346m		358m		343m		346m	$\delta(\text{CO})$
	369m		383m		391m		373m		385vw	
505m	506m	504m	506m	504m	506m	504m	506m	504m	506m	$\nu(\text{MO})$
653w	645s	653m	645s	654w	647s	644w	647s	653w	645s	Deformação do anel SQ
737vw	727vs	736w	728vs	736vw	730vs	736vw	728vs	736vw	728vs	Respiração do anel SQ
575sh		575 sh		575 sh		579 sh		577 sh		Respiração do anel Py
995vw	1021s	995vw	1023s	999vw	1023s	1000vw	1023s	995 vw	1023s	
1094w	1112s	1095m	1112s	1097m	1116s	1098m	1119s	1096w	1114s	$\nu(\text{CC})$
	1219s		1220m		1218m		1218m		1220s	Deformação do anel Py
1463s		1461vs		1461vs		1462vs		1462vs		$\nu(\text{CC})/\nu(\text{CN})$
1498vs		1496vs		1494vs		1488vs		1498vs		
1511vs	1511sh	1510vs	1511sh	1509vs	1509sh	1509sv	1511sh	1510vs	1511sh	$\nu(\text{CC})/\nu(\text{CO})$
1551s		1548vs		1548vs		1540s		1547s		$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO})$
	1602m		1596m		1596m		1598m		1594m	$\nu(\text{CO})$
1639m		1640s		1639s		1638m		1639m		$\delta(\text{NH})$
	1789w		1787w		1787w		1783w		1787w	$\nu(\text{CO})$

Os espectros de espalhamento Raman também são muito similares e estão em perfeito acordo com os espectros de absorção na região do infravermelho, como mostra a Figura 4.6. Entretanto, a análise do espectro Raman na região de baixa frequência é extremamente profícua, pois visualiza-se perfeitamente as bandas referentes aos modos de deformação e estiramento $\delta(\text{CO})$ e $\nu(\text{MO})$.

O aspecto mais interessante dos espectros Raman é a presença de bandas similares em 1790 cm^{-1} , ativa no Raman e inativa no infravermelho, indicando a presença de CO

não coordenado. Pode-se analogamente comparar tal banda com a dos sais alcalinos de esquarato¹¹ onde observamos uma banda fraca em 1800 cm^{-1} , atribuída ao CO não coordenado¹¹. Outros principais modos como o de deformação e respiração para o anel do íon esquarato podem ser observados em 645 e 730 cm^{-1} e para os anéis piridínicos em 1220 e 1020 cm^{-1} , respectivamente.

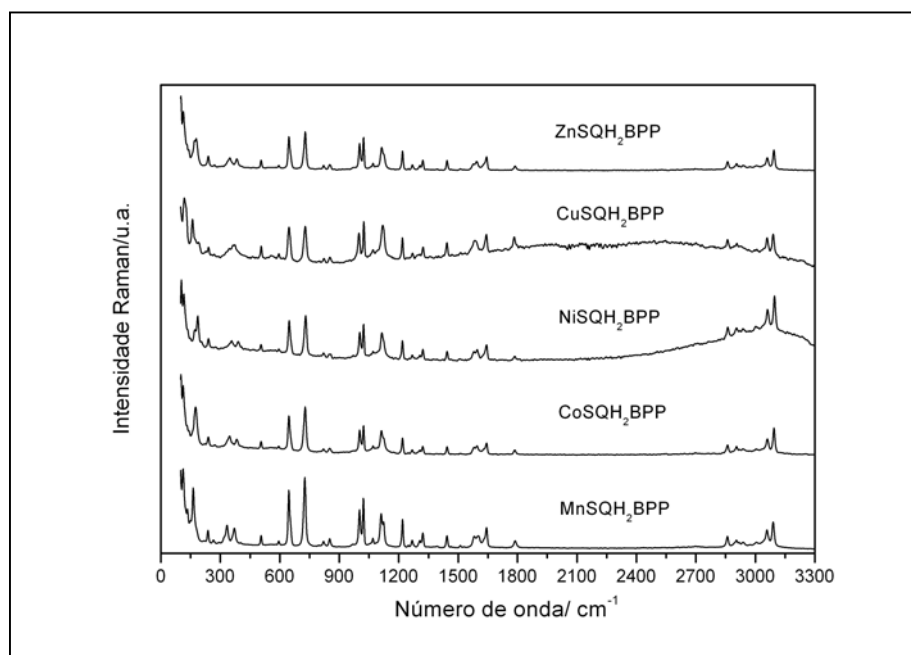


Figura 4.6 – Espectros FT-Raman de MSQH₂BPP

Podemos fazer uma interessante comparação dos espectros dos sais alcalinos de esquarato com os sistemas investigados neste trabalho. Os modos de deformação do anel no plano e fora do plano ocorrem na mesma região, indicando que o modo do anel não é afetado pela coordenação do esquarato ao íon metálico.

A investigação dos espectros Raman em esquaratos de metais de transição,¹²⁻¹⁷ nos mostra a presença de dois diferentes modos de estiramento CO, observados na região entre 1600 e 1800 cm^{-1} . As estruturas cristalinas destes complexos de esquarato¹⁸ mostram que o íon esquarato está coordenado ao sítio metálico em um modo de coordenação do tipo 1,3-bis (monodentado), estendendo a cadeia em 1D. De fato, estes complexos apresentam grupos CO livres e coordenados, apresentando assim dois diferentes valores de números de onda para o estiramento CO. Portanto, comparando esses dados, a banda observada em 1600 cm^{-1} pode ser tentativamente atribuída ao modo de estiramento CO coordenado do ligante esquarato. Já o modo de estiramento CC é atribuído a uma banda de intensidade média em torno de 1110 cm^{-1} que, no caso

dos espectros dos complexos Mn(II), Co(II), e Zn(II), apresentam um ombro em 1120 cm^{-1} ; o complexo de Ni(II) apresenta uma banda assimétrica, enquanto que o complexo de Cu(II) não mostra nenhum desdobramento.

Estudos previstos em sais alcalinos de esquarato^{19,20} mostraram que as bandas na região entre 1100 e 1200 cm^{-1} podem ser usadas para inferir a respeito do grau de deslocalização eletrônica em anéis de oxocarbonos. A presença de uma única banda no espectro indica que o anel esquarato é muito simétrico, com alto grau de deslocalização eletrônica, como observado no caso dos sais de rubídio e amônio. Por outro lado, nos sais de esquarato de sódio, lítio e potássio, a separação das bandas está entre 86 e 37 cm^{-1} , e estes compostos apresentam baixo grau de deslocalização eletrônica. Nos compostos MSQH₂BPP, por nós investigados, além da presença de um ombro em uma alta região do espectro, a separação do número de onda (aproximadamente 12 cm^{-1}) não é tão pronunciada quando comparada com a dos compostos esquarato de alcalinos, indicando um acentuado grau de deslocalização eletrônica nos anéis oxocarbonos.

A natureza polimérica dos compostos foi revelada pela estrutura cristalina por difração de raios X de monocristal e a Tabela 4.2 exhibe informações relativas à coleta de dados e refinamento das estruturas.

Tabela 4.2 – Dados cristalográficos dos complexos MSQH₂BPP

Compostos	MnSQH ₂ BPP	CoSQH ₂ BPP	NiSQH ₂ BPP	CuSQH ₂ BPP	ZnSQH ₂ BPP
Fórmula Molecular	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₁₀ Mn	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₁₀ Co	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₁₀ Ni	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₁₀ Cu	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₁₀ Zn
Massa molecular / g.mol ⁻¹	515,33	519,32	519,10	523,93	525,76
Sistema cristalino	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Grupo espacial	P2/n	P2/n	P2/n	P2/n	P2/n
a / Å	9,6729(3)	9,5725(4)	9,5262(3)	9,7423(3)	9,6005(3)
b / Å	8,1471(3)	8,0321(3)	7,9816(3)	7,9262(3)	8,0323(3)
c / Å	13,4765(6)	13,4487(3)	13,4439(4)	13,5410(6)	13,4436(6)
β / °	91,774(2)	92,775(2)	93,331(2)	91,571(3)	92,645(3)
V / Å ³	1061,52(7)	1032,82(6)	1020,47(6)	1045,24(7)	1035,59(7)
Z	2	2	2	2	2
Tamanho do cristal / mm	0,10 x 0,12 x 0,20	0,06 x 0,12 x 0,20	0,06 x 0,09 x 0,21	0,07 x 0,07 x 0,11	0,05 x 0,08 x 0,17
Densidade calculada / g.cm ⁻³	1,612	1,670	1,689	1,665	1,686
Coefficiente de absorção μ(MoKα) / cm ⁻¹	0,685	0,883	1,003	1,110	1,238
Fator de transmissão (min/max)	0,891 / 0,944	0,853 / 0,948	0,812 / 0,944	0,906 / 0,944	0,846 / 0,946
Refl. Coletadas / Independentes	13727 / 2449	11276 / 2367	11191 / 2349	9792 / 2405	10926 / 2376
Refl. Observadas [I _o ² > 2σ(I _o ²)]	2041	2115	1925	2016	2007
Número de parâmetros refinados	170	170	170	170	170
R	0,0490	0,0399	0,0519	0,0438	0,0443
wR	0,1127	0,1005	0,1154	0,0927	0,1015
S	1,058	1,117	1,077	1,082	1,055

Z = número de moléculas presentes na célula unitária; I_o = intensidade observada; σ = erro da medida de intensidade

$$R = \frac{\sum F_o^2 - k \sum F_c^2}{\sum F_o^2} \quad wR = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2}{\sum wF_o^4} \right]^{1/2} \quad S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2}{(r_o - np)^2} \right] \quad w = \frac{1}{[\sigma_o^2 + (C_2 * I_o)^2]}$$

A comparação entre os parâmetros cristalográficos tais como as células unitárias dos compostos MnSQH₂BPP, CoSQH₂BPP, NiSQH₂BPP, CuSQH₂BPP e ZnSQH₂BPP revela que tais compostos são isoestruturais. Os dados espectroscópicos estão em perfeito acordo com os resultados cristalográficos. Na Tabela 4.3 são apresentados os parâmetros geométricos de todos os complexos, assim como uma seleção de distâncias (Å) e ângulos de ligação (°).

Tabela 4.3 – Seleção dos parâmetros geométricos de MSQH₂BPP.

	MnSQH ₂ BPP	CoSQH ₂ BPP	NiSQH ₂ BPP	CuSQH ₂ BPP	ZnSQH ₂ BPP
	Distância de ligação / Å				
M-O2	2,153(2)	2,091(2)	2,058(2)	2,036(2)	2,092(2)
M-O4	2,194(2)	2,126(2)	2,096(2)	2,277(2)	2,144(2)
M-O5	2,194(2)	2,097(2)	2,069(2)	1,980(2)	2,084(2)
C1-C2	1,458(3)	1,464(3)	1,463(4)	1,461(4)	1,461(4)
C1-C2 ⁱⁱ	1,459(3)	1,463(3)	1,466(4)	1,458(4)	1,463(4)
C1-O1	1,254(3)	1,252(3)	1,252(4)	1,249(3)	1,250(3)
C2-O2	1,260(3)	1,256(3)	1,253(4)	1,261(3)	1,258(3)
C3-C4	1,464(3)	1,464(4)	1,456(4)	1,463(4)	1,460(4)
C3-C4 ^{iv}	1,463(3)	1,470(3)	1,464(4)	1,458(4)	1,460(4)
C3-O3	1,243(3)	1,242(3)	1,244(4)	1,251(4)	1,253(3)
C4-O4	1,263(3)	1,259(3)	1,269(3)	1,261(3)	1,263(3)
N1-N1 ^{iv}	9,316	9,344	9,357	9,364	9,345
	Ângulos de ligação / °				
O2-M-O4	90,50(6)	89,80(6)	90,6(1)	89,30(8)	89,43(8)
O2-M-O5	95,34(6)	96,20(6)	96,4(1)	96,50(9)	96,13(8)
O2-M-O4 ⁱ	90,58(6)	90,20(6)	90,6(1)	90,70(8)	90,57(8)
O2-M-O5 ⁱ	84,67(6)	83,82(6)	83,6(1)	83,50(9)	83,87(8)
O5-M-O4	85,75(6)	85,59(6)	85,09(8)	85,56(8)	85,24(8)
O5-M-O4 ⁱ	94,25(6)	94,41(6)	94,91(8)	94,44(8)	94,76(8)

Códigos de simetria: : *i* (-x, -y, -z); *ii* (-x, -1-y, -z); *iv* (1/2-x, y, 1/2-z) e *vi* (-1/2+x, -1-y, 1/2+z)

Tabela 4.3 - Continuação

Ligações de Hidrogênio					
D...A / Å					
O5...O3	2,703(2)	2,688(2)	2,687(3)	2,665(3)	2,687(3)
O5...O1	2,691(2)	2,673(2)	2,670(3)	2,652(3)	2,671(3)
N1...O4 ^{vi}	2,764(3)	2,773(3)	2,777(4)	2,701(3)	2,762(3)
D - H...A / °					
O5-HA...O3	167(4)	173(5)	159(6)	158(4)	159(4)
O5-HB...O1	164(4)	164(3)	164(7)	167(3)	171(4)
N1-H1...O4	172(4)	166(4)	169(5)	175(4)	172(6)

Códigos de simetria: *i* (-x, -y, -z); *ii* (-x, -1-y, -z); *iv* (1/2-x, y, 1/2-z) e *vi* (-1/2+x, -1-y, 1/2+z)

A Figura 4.7 exibe o composto MSQH₂BPP apresentando sua unidade assimétrica, onde os íons metálicos, em uma geometria octaédrica distorcida, são rodeados por seis átomos de oxigênio, quatro dos íons esquarato e dois das duas moléculas de água coordenadas, com média da distância de ligação M-O de 2,106(2) Å e do ângulo de ligação O-M-O variando de 83,5 a 96,5°.

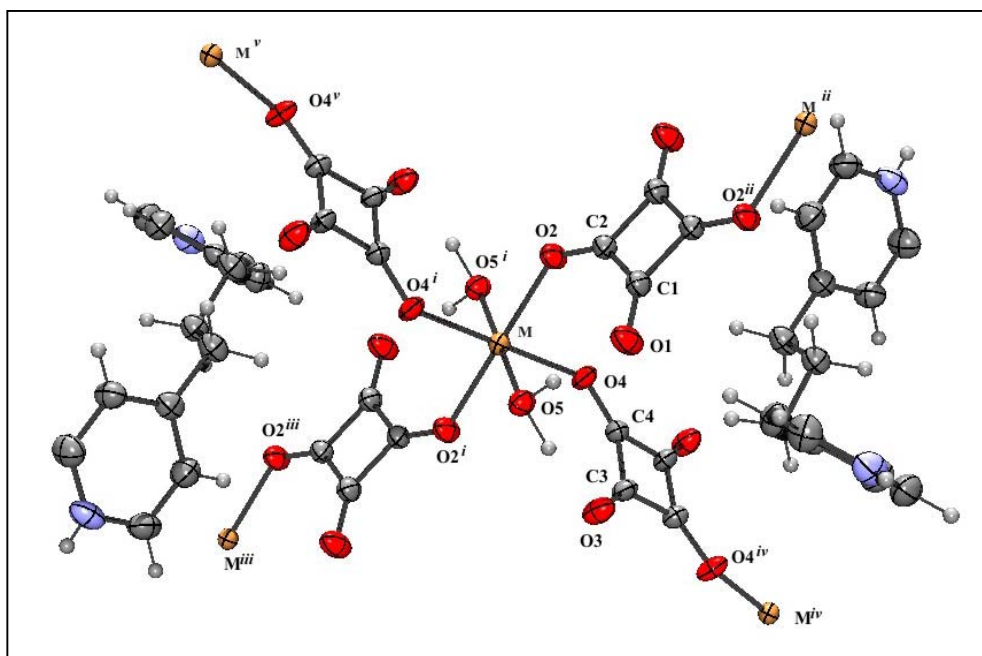


Figura 4.7 – Estrutura cristalina do MSQH₂BPP. Códigos de simetria: *i* (-x, -y, -z); *ii* (-x, -1-y, -z); *iii*(x, 1+y, z); *iv* (1/2-x, y, 1/2-z) e *v* (-1/2+x, -y, -1/2+z).

Nos compostos de manganês pode ser observada uma distância de ligação M-O mais longa para o íon esquarato, bem como para moléculas de água (2,174(2) e 2,194(2) Å, respectivamente). Contudo, são observadas nos diferentes complexos, distâncias de ligação M-O mais curtas: M-O (média de 2,078(2) Å) no níquel e M-O_w (1,980 (2) Å) no complexo de cobre, sendo a média das distâncias de ligação M-O e M-O_w respectivamente 2,127 (2) e 2,085 (2) Å. A explicação para esse fato se dá pela teoria dos orbitais moleculares, onde espera-se a diminuição dos raios iônicos ao longo do período, à medida do aumento do número atômico, isto ocorre até o metal Fe⁺² (campo forte spin baixo). Nestes casos, temos o preenchimento dos orbitais t_{2g} como no caso do Mn⁺² onde se tem orbitais d semi-preenchidos com cinco elétrons. Quando passamos para o Co⁺² que possui orbitais d com sete elétrons, o sétimo elétron ocupa um orbital e_g. Como o orbital e_g está orientado na direção dos ligantes, torna-se maior a repulsão eletrostática entre os ligantes e o íon metálico, resultando em um aumento do raio iônico e conseqüentemente uma diminuição das ligações para estes compostos²¹, portanto, pode-se observar a presença de ligações M-O mais longas no composto de Mn⁺² e mais curtas para os demais compostos.

Em todos os compostos, a distância de ligação M-O (M-O₂) de um ligante esquarato e M-O_w (M-O₅) são muito próximas quando comparadas com as distâncias M-O de dois ligantes esquarato (M-O₂ e M-O₄).

Interessantemente, o ligante BPP não está coordenado ao centro metálico e aparece na forma catiônica (H₂BPP⁺²), tendo os dois átomos de nitrogênio do anel piridínico protonados pelos hidrogênios do ácido esquárico, essa protonação pode ser explicada pela reação ácido-base entre os ligantes ácido esquárico e BPP.

Pode-se constatar que os íons esquarato adotam o modo de coordenação 1,3-bis(monodentado) ligando dois centros metálicos dando origem a um arranjo bidimensional (2-D) com topologia (4,4), como pode ser visto na Figura 4.8.

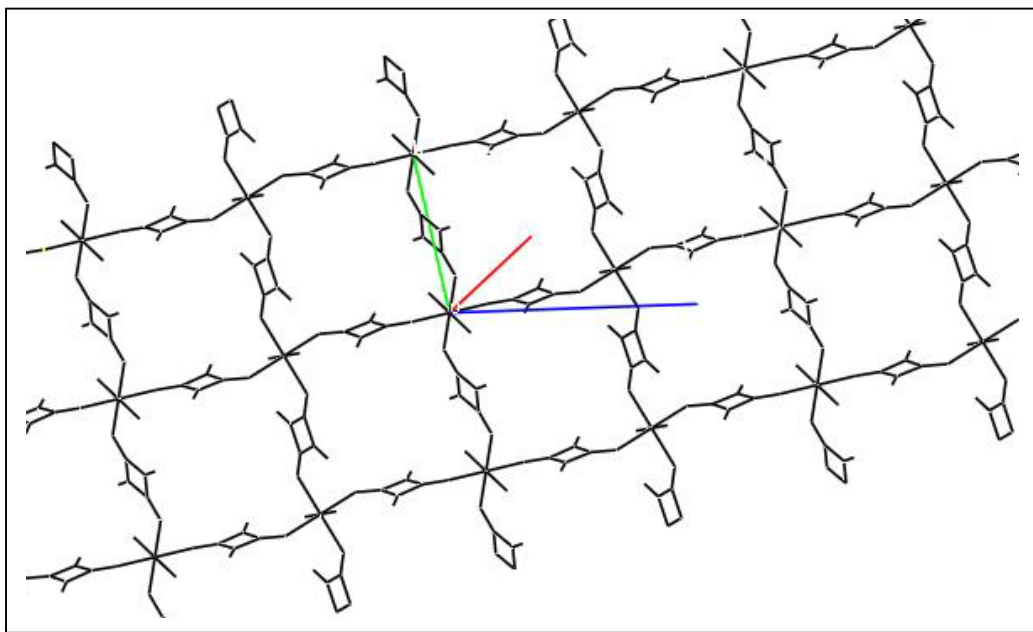


Figura 4.8 - Estrutura cristalina do MSQH₂BPP estendida em 2-D pelo ligante esquarato.

Os anéis de quatro membros formados por metais e ligantes esquarato são ligeiramente distorcidos devido as diferentes distâncias M-M com média de menores e maiores distâncias de 8,024 e 8,111 Å, respectivamente. O desvio médio do anel de esquarato de topologia 4,4; ao melhor plano composto pelos átomos desse anel está entre 0,011 e 0,016 Å. Esses anéis não são perpendiculares uns com os outros, formando um ângulo de aproximadamente 82 ° entre eles.

Por outro lado, a deslocalização eletrônica é observada em anéis oxocarbonos desde que a média da diferença das distâncias de ligação C-C e C-O longa e curta sejam (0,006 e 0,018 Å respectivamente), para os compostos MSQH₂BPP essas distâncias foram calculadas, e os valores aproximados para Cu⁺², Mn⁺², Co⁺² e Zn⁺² é de (0,005 e 0,016 Å), já para o composto de Ni⁺² essas distâncias foram (0,015 e 0,034 Å), portanto, a deslocalização dos anéis esquarato no composto de Ni⁺² não é tão pronunciada em relação aos demais complexos.

Braga e colaboradores²² estabeleceram três parâmetros topológicos para identificar em anéis que tenham elétrons π delocalizados, a presença de interações via empacotamento π . Esses parâmetros são denominados: distância centróide-centróide,

distância interplanar e deslocamento horizontal. Em estudos previstos com a grafita determinou-se que para haver tal empacotamento as distâncias centróide-centróide e centróide-plano deveriam ser menores que 4,0 Å.

Os anéis esquarato estão dentro de uma longa distância quando comparados um em relação ao outro, com distância centróide-centróide igual a 8,172 Å, conseqüentemente não são observados empacotamento π entre eles. Portanto, o arranjo supramolecular destes compostos MSQH₂BPP é baseado em camadas únicas que não estão superpostas, mostrando um arranjo paralelo dos anéis esquarato ao longo do eixo cristalográfico *a*, em que os anéis estão separados por um deslocamento horizontal de 0,5 Å. Ao longo do eixo cristalográfico *b*, o anel esquarato de uma camada não está paralelo à camada adjacente apresentando um giro de aproximadamente 15°.

As espécies catiônicas BPP se encontram dentro da cavidade de quatro membros formada pelo ligante esquarato e o íon metálico e apresentam duas diferentes orientações, uma invertida em relação à outra, como mostra a Figura 4.9.

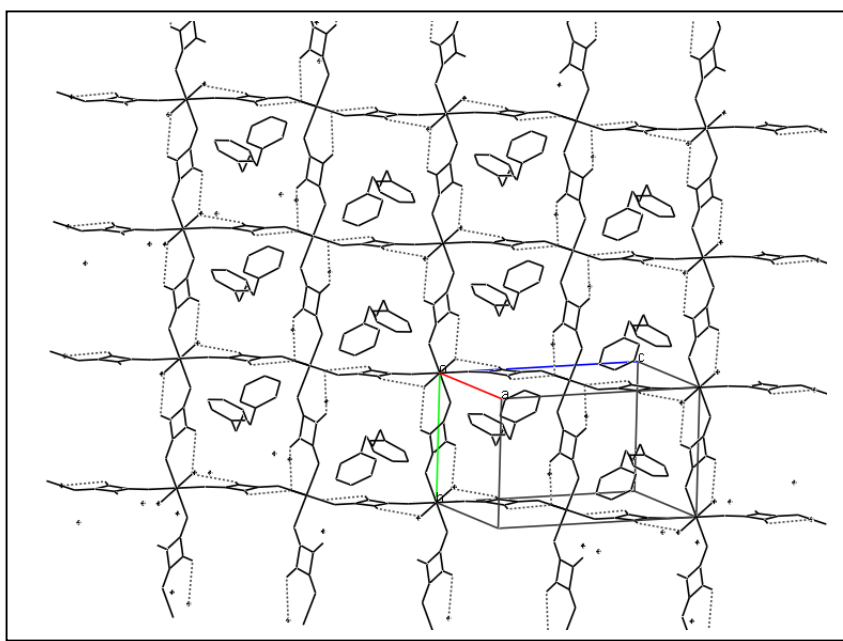


Figura 4.9 – Polímero 2D MSQH₂BPP mostrando a topologia (4,4).

No meio da molécula BPP (C₁₁) está localizado o eixo de ordem 2. Os átomos do anel piridínico dão origem a um plano em que o desvio médio do anel em relação ao melhor plano é de 0,004 Å, uma vez que a extensão do ângulo entre esses anéis está entre 76,2° e 78,2°. Portanto, observa-se respectivamente, o menor ângulo formado pelos anéis piridínicos para o composto de cobre e o maior para o de manganês. Essas

moléculas do ligante BPP, adotam a conformação TT com distância N-N para todos os compostos entre 9,32 e 9,36 Å.²³⁻²⁸

Os parâmetros topológicos discutidos por Braga e Colaboradores²², necessários para avaliar a presença de empacotamento π em anéis, foram analisados para os anéis piridínicos, apresentando distâncias centróide-centróide e interplanar entre anéis piridínicos com média de (3,92 e 3,53 Å) para todos os compostos MSQH₂BPP, e um pequeno deslocamento horizontal (média de 1,19 Å), sugerindo a presença da interação de empacotamento π nestas estruturas, através dos anéis piridínicos do ligante BPP.

Neste contexto, de acordo com os parâmetros geométricos de H₂BPP⁺², tal molécula forma dois tipos de interações de hidrogênio entre as camadas 2-D através de médias ligações N-H \cdots O (média de distância N-O e ângulo N-H-O de 2,755 Å e 171° respectivamente) e interações muito fracas do tipo C-H \cdots O (distância C-O de 1,255 Å). Adicionalmente, as duas moléculas de água coordenadas são envolvidas em ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio do ligante esquerdo não coordenados ao sítio metálico, sendo a média da distância O \cdots O igual a 2,679(3) Å. Como pode ser visto na Figura 4.10.

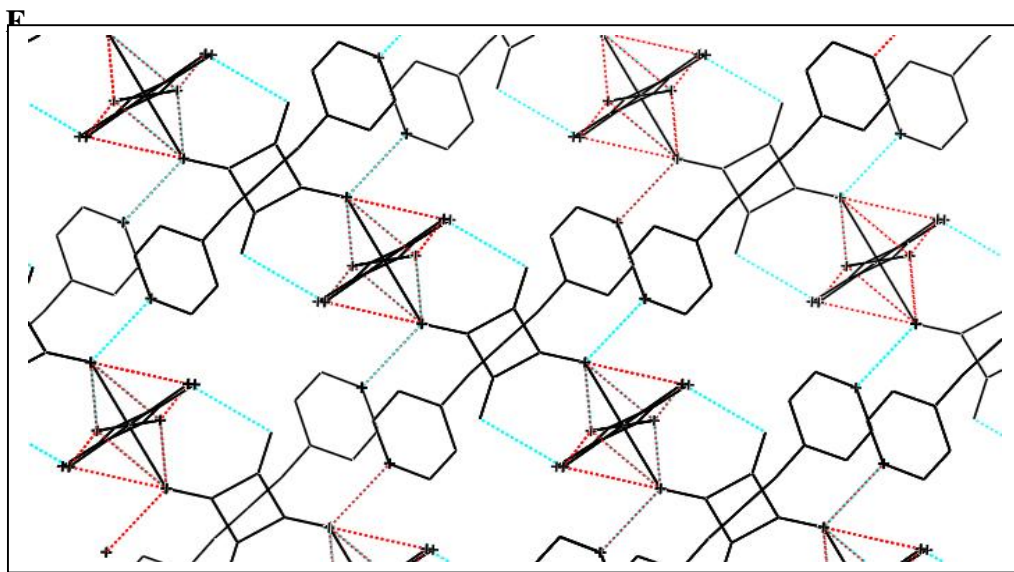


Figura 4.10 – Interações entre cadeias adjacentes dos compostos MSQH₂BPP.

A presença de todas estas interações entre duas redes adjacentes 2-D leva ao estabelecimento de um arranjo supramolecular tridimensional, como pode ser visto na Figura 4.11.

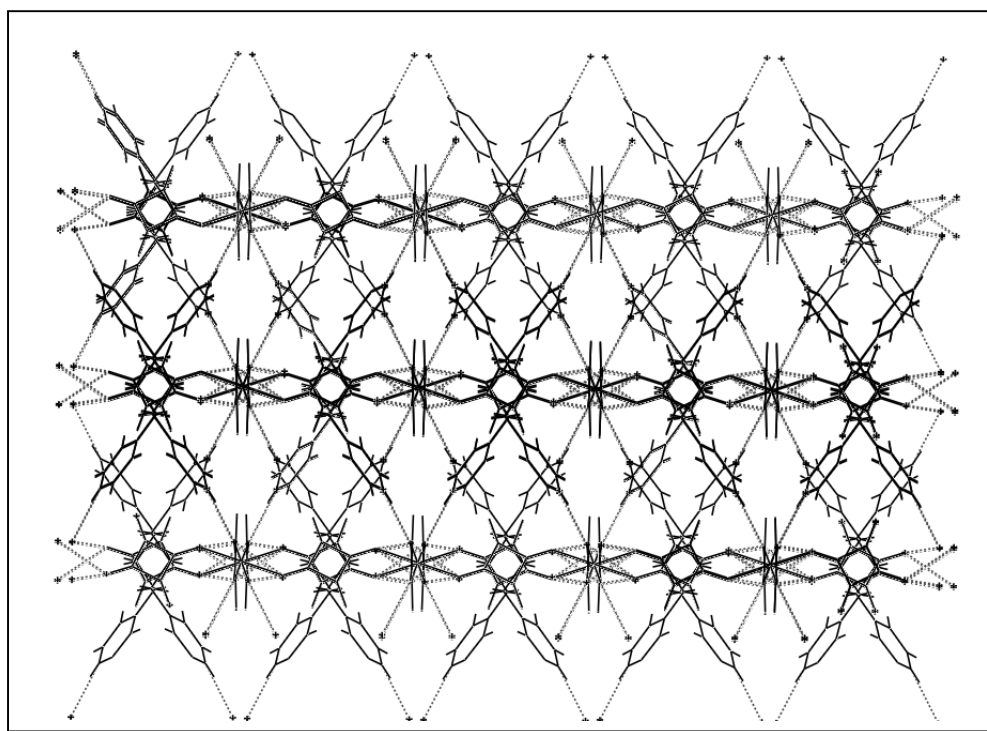


Figura 4.11 – Interações em MSQH₂BPP ao longo da direção (111).

4.2 – Conclusões

Sintetizou-se cinco complexos inéditos de Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} contendo o ligante nitrogenado 1,3-bis (4-piridil)propano abreviado como BPP e íons esquarato. Estes compostos de fórmula geral $\{(H_2BPP)^{2+}[M(C_4O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}\}$ foram respectivamente denominados: $MnSQH_2BPP$, $CoSQH_2BPP$, $NiSQH_2BPP$, $CuSQH_2BPP$ e $ZnSQH_2BPP$. Estes compostos foram caracterizados pelas mesmas técnicas analíticas e espectroscópicas e todos os complexos tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal.

Todos os compostos são isoestruturais, apresentando-se como polímeros de coordenação, no qual o ligante esquarato está coordenado em ponte de modo 1,3-bis(monodentado), ligando dois centros metálicos estendendo a cadeia de forma bidimensional. Dentro dessa cadeia em forma de uma grade quadrada cuja topologia é (4,4), constituída por metal e o ligante esquarato, está localizado o ligante BPP que não está coordenado ao sítio metálico, mas sim na forma catiônica. Comparando-se as cavidades percebe-se que o ligante BPP está sob duas orientações um invertido em relação ao outro, porém ambos estão na mesma conformação TT (*trans-trans*).

Finalmente, esta cadeia bidimensional interage com outra cadeia através de ligações de hidrogênio médias e muito fracas do tipo $N-H\cdots O$ e $C-H\cdots O$, respectivamente, dando origem a uma rede tridimensional.

Na análise espectroscópica destes compostos, as bandas mais importantes nos espectros de infravermelho são as bandas em 1525 cm^{-1} atribuída aos modos de estiramento CC/CO do ligante esquarato coordenado e em 1640 cm^{-1} relativa ao modo de deformação NH associada a protonação do ligante BPP, que se encontra na forma catiônica. Já nos espectros Raman, a banda de maior interesse é a de 1790 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento CO não coordenado ao sítio metálico, relativo ao ligante esquarato.

Os dados espectroscópicos IV e Raman estão em perfeito acordo com os resultados cristalográficos.

4.3 – Referências Bibliográficas

- 1 - R. West, H.Y. Niu, *J. An. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 2589.
- 2 - J.T. Reinprecht, J.G. Miller, G.C. Vogel, M.S. Haddad, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 927.
- 3 - G.L. Cook, F.M. Church, *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 458.
- 4 - C.H. Kline, J. Turkevich, *J. Chem. Phys.*, 1944, **12**, 300.
- 5 - M.V. Marinho, M.I. Yoshida, K.J. Guedes, K. Krambrock, A.J. Bortoluzzi, M. Horner, F.C. Machado, W.M. Teles, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1539.
- 6 - L. Carlucci, G. Ciani, D.W.V. Gudenberg, D.M. Proserpio, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3812.
- 7 - W.M. Teles, N.G. Fernandes, A. Abras, C.A.L. Filgueiras, *Transition Met. Chem.*, 1999, **24**, 321.
- 8 - M.J. Plater, M.R. St.J. Foreman, R.A. Howie, J.M.S. Skakle, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **318**, 175.
- 9 - M.J. Plater, M.R. St.J. Foreman, T. Gelbrich, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 3065.
- 10 - M.T. Bujaci, X. Wang, S. Li, C. Zheng, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **333**, 152.
- 11 - S.L. Georgopoulos, R. Diniz, B.L. Rodrigues, L.F.C. De Oliveira, *J. Mol. Struct.*, 2005, **741**, 61.
- 12 - J.G.S. Lopes, L.F.C. De Oliveira, H.G.M. Edwards, P.S. Santos, *J. Raman Spectrosc.*, 2004, **35**, 131.
- 13 - M.C.C. Ribeiro, L.F.C. De Oliveira, N.S. Goncalves, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 104303.
- 14 - M.C.C. Ribeiro, L.F.C. De Oliveira, P.S. Santos, *Chem. Phys.*, 1997, **217**, 71.
- 15 - P.S. Santos, J.H. Amaral, L.F.C. De Oliveira, *J. Mol. Struct.*, 1991, **243**, 223.

- 16 - L.F.C. De Oliveira, P.S. Santos, *J. Mol. Struct.*, 1991, **245**, 215.
- 17 - L.F.C. De Oliveira, P.S. Santos, *J. Mol. Struct.*, 1992, **269**, 85.
- 18 - C.R. Lee, C.C. Wang, K.C. Chen, G.H. Lee, Y. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 156.
- 19 - S.L. Georgopoulos, R. Diniz, B.L. Rodrigues, M.I. Yoshida, L.F.C. De Oliveira, *J. Mol. Struct.*, 2005, **753**, 157.
- 20 - S.L. Georgopoulos, R. Diniz, M.I. Yoshida, N.L. Speziali, H.F. Dos Santos, G.M.A. Junqueira, L.F.C. De Oliveira, *J. Mol. Struct.*, 2006, **794**, 63.
- 21 - J. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins: New York, 1993.
- 22 - D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 1804.
- 23 - M.J. Plater, M.R.St.J. Foreman, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 1995.
- 24 - J. Zhang, Y-B. Chen, Z-J. Li, Y-Y. Qin, Y-G. Yao, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 449.
- 25 - Q-Y. Liu, L. Xu, *Cryst. Eng. Comm.*, 2005, **7**, 87.
- 26 - X-Q. Wang, J-K. Cheng, Y-H. Wen, J. Zhang, Z-J. Li, Y-G. Yao, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 897.
- 27 - J. Zhang, Y-B. Chen, S-M. Chen, A-J Li, J-K. Cheng, Y-G. Yao, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3161.
- 28 - L. Carlucci, G. Ciani, A. Gramaccioli, D.M. Proserpio, S. Rezzato, *Cryst. Eng. Comm.*, 2000, **29**, 1.

Capítulo 5: Caracterizações dos compostos envolvendo esquarato

Considerações Gerais

Os referidos complexos de fórmula geral $\{M(C_4O_4)(BPP)_2(H_2O)_2\}$, onde $M = Mn^{+2}$, Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} denominados: MnSQBPP, CoSQBPP, NiSQBPP, CuSQBPP e ZnSQBPP respectivamente, foram sintetizados de acordo com os procedimentos descritos no capítulo 3 na seção 3.2. Na síntese do complexo de Zn^{+2} houve a formação de um produto secundário, cuja fórmula é $ZnCl_2BPP$, já descrito na literatura, tendo sua síntese descrita na seção 3.3.

Destes seis complexos, apenas três tiveram suas estruturas resolvidas, uma vez que os resultados indicaram que o pó obtido para o composto de níquel NiSQBPP era uma mistura do complexo com esgarato do metal, não sendo possível separá-los por técnicas convencionais. Já o composto de cobre CuSQBPP apresentou um produto instável não sendo possível sua caracterização e finalmente no composto ZnSQBPP houve formação de cristais com boa qualidade cristalográfica mas ainda não foi possível tal medida.

Uma grande variedade de técnicas analíticas e espectroscópicas foram empregadas na caracterização desses complexos, tais como, análise elementar (CHN), análise térmica (TG), espectroscopia eletrônica (UV-vis e refletância) e espectroscopia vibracional (IV e Raman).

Porém, apenas os compostos MnSQBPP, CoSQBPP e $ZnCl_2BPP$ tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristais.

A seção 5.1 apresenta o conjunto de resultados e a discussão destes para os complexos MnSQBPP, CoSQBPP e ZnSQBPP e a seção 5.2 apresenta tais resultados para o composto $ZnCl_2BPP$.

Finalmente, a seção 5.3 consiste na conclusão geral sobre o presente capítulo.

5.1 – Caracterização dos compostos MnSQBPP, CoSQBPP e ZnSQBPP.

Os compostos MnSQBPP, CoSQBPP e ZnSQBPP, cuja fórmula geral é $\{M(C_4O_4)(BPP)_2(H_2O)_2\}$, onde $M = Mn^{+2}$, Co^{+2} e Zn^{+2} , respectivamente, foram sintetizados de acordo com os procedimentos sintéticos da seção 3.2. Os compostos obtidos pelas sínteses via NaOH e Na_2CO_3 são semelhantes, porém, os sintetizados via Na_2CO_3 apresentaram melhor qualidade cristalográfica para difração de raios X de monocristal, havendo ainda a formação de produtos secundários. Os dados analíticos destes compostos sugerem a formação de complexos de mesma fórmula molecular cuja razão estequiométrica é (1:1:2)/(M^{+2} : $C_4O_4^{-2}$: BPP), não obedecendo a estequiometria utilizada na reação (1:1:1)/(M^{+2} : $C_4O_4^{-2}$: BPP).

As curvas termogravimétricas para os compostos MnSQBPP, CoSQBPP e ZnSQBPP, são exibidas na Figura 5.1, revelando que os complexos MnSQBPP e CoSQBPP são estáveis até 120°C, ao passo que o complexo ZnSQBPP é estável somente até 100°C. Inicialmente, observa-se uma primeira perda de massa para os compostos de Mn^{+2} e Co^{+2} e a soma de duas perdas para o complexo de Zn^{+2} , na faixa de temperatura de 135-160°C correspondente a 8,01% em massa. Posteriormente, observa-se na faixa de 215-230°C outra perda relativa a 20,24% em massa. Logo, na faixa de 305-320°C, outra perda correspondente a 57,27% em massa. Podemos tentativamente atribuir a primeira perda de massa à saída de duas moléculas de água coordenadas, sendo a segunda relativa à decomposição do anel esquarato e a terceira associada à saída das duas moléculas do ligante BPP. Finalmente, o resíduo é identificado como óxido metálico (Observado: 15,57; 14,72; 13,45 %; Calculado: 11,84; 12,42; 13,36 %) respectivamente para os metais Mn^{+2} , Co^{+2} e Zn^{+2} .

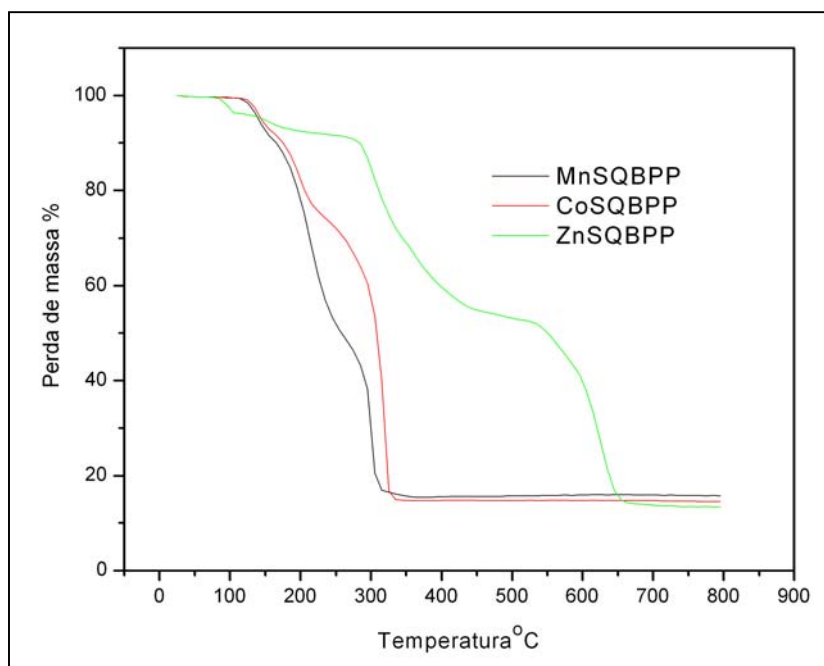


Figura 5.1 – Curvas termogravimétricas dos compostos MSQBPP.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos para os ligantes livres BPP e esquarato como mostra a Figura 5.2.

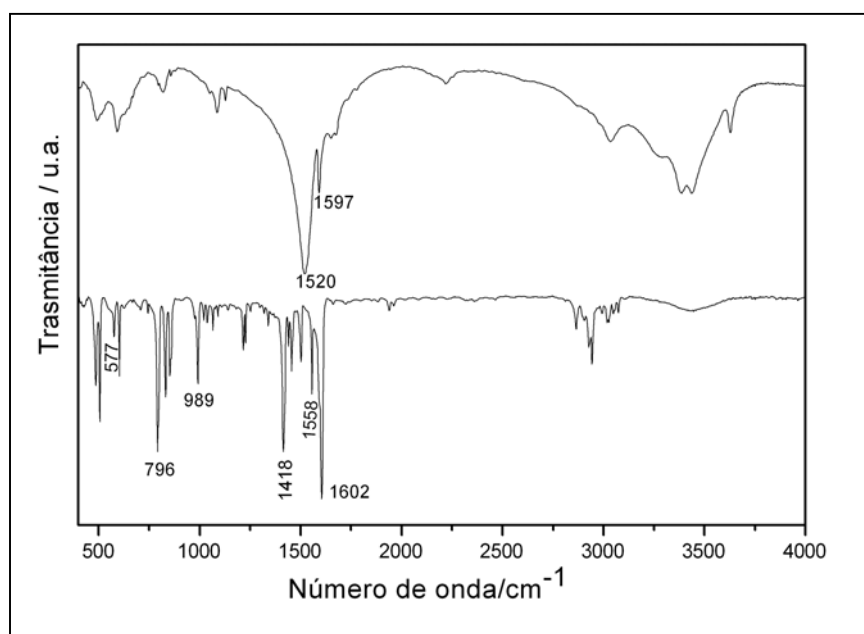


Figura 5.2 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes livres BPP e esquarato onde temos, acima esquarato e abaixo BPP.

No espectro de infravermelho do ligante livre esquarato, pode-se observar bandas em 1520 e 1597 cm^{-1} referentes aos estiramentos ν_{CC} / ν_{CO} do anel esquarato. Já no ligante BPP, temos bandas em 1602, 1558 e 1418 cm^{-1} , atribuídas aos modos ν_{CC} / ν_{CN} deste referido ligante quando livre. Adicionalmente, as bandas em 1219 e 1019 cm^{-1} que são referentes à deformação do anel piridil do ligante.

Os espectros vibracionais dos complexos MnSQBPP, CoSQBPP e ZnSQBPP são muito similares e estão apresentados na Figura 5.3. Os principais modos vibracionais com as respectivas atribuições tanto de absorção na região do infravermelho, quanto do espalhamento Raman, estão listados na Tabela 5.1.

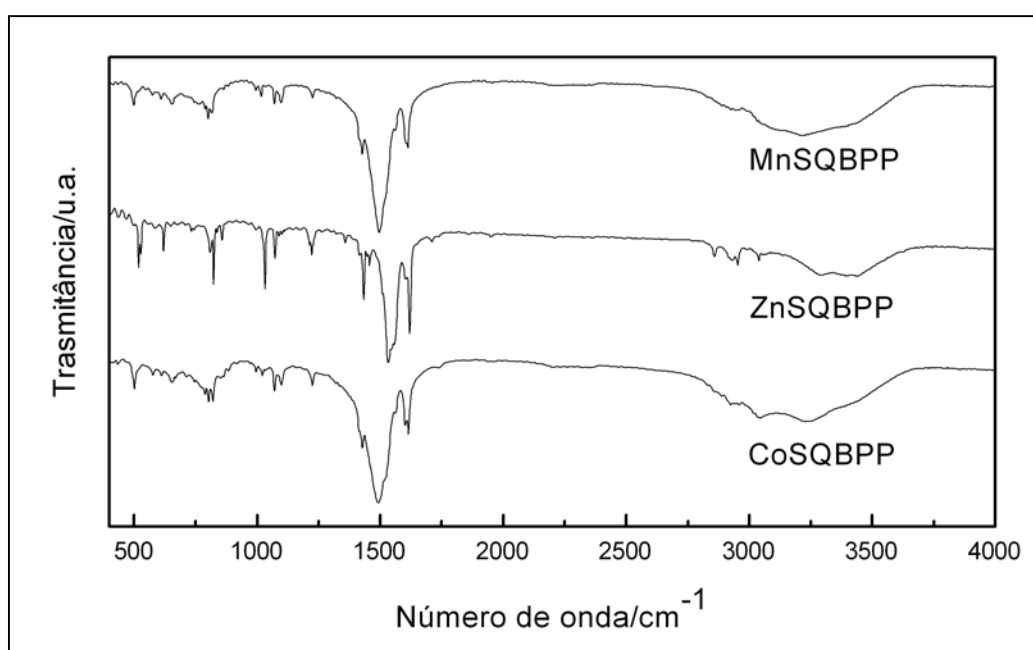


Figura 5.3 – Espectro infravermelho dos compostos MSQBPP.

A análise das bandas na região de 1520-1530 cm^{-1} pode relatar a extensão da deslocalização eletrônica sobre os anéis oxocarbonos, portanto, a intensidade da deslocalização e a forma das bandas, dependem da simetria das espécies químicas. Estudos previstos em sais de esquarato^{1,2,3} mostram que no esquarato de amônio, por exemplo, há apenas uma banda estreita nesta região, sugerindo que o anel esquarato é muito simétrico². Já para o ácido esquárico que apresenta menor deslocalização eletrônica em relação ao sal esquarato de amônio, esta região espectral apresenta somente uma banda muito larga e intensa, portanto, quanto mais estreita for essa banda relativa a CC/CO, maior a deslocalização nos anéis esquarato.

Neste contexto, os espectros de infravermelho dos compostos, apresentam bandas características de esquadro, em 1526 cm^{-1} , 1521 cm^{-1} , 1531 cm^{-1} respectivamente para os compostos Mn^{+2} , Co^{+2} e Zn^{+2} , como são relatados para os modos de estiramento CC e CO.^{4,5} Esta banda no espectro do ligante livre aparece em 1520 cm^{-1} , sendo deslocada para maiores números de onda.

Por outro lado, pode-se observar a presença de uma banda de fraca intensidade por volta de 490 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento da ligação M-O. Outro aspecto interessante refere-se a região espectral entre 1600 e 1650 cm^{-1} , onde os modos de estiramento CC e CN do ligante BPP são esperados, sendo muito importante na análise de coordenação deste ligante.^{6,7}

Neste contexto, pode-se observar que as bandas atribuídas aos estiramentos $\nu_{\text{CC/CN}}$ dos anéis piridínicos originalmente presentes em 1602 e 1418 cm^{-1} , no espectro do ligante livre (Figura 5.2), deslocaram-se para maiores números de onda, 1616 e 1429 cm^{-1} aproximadamente, nos espectros dos complexos. Tal fato pode ser explicado pela teoria dos orbitais moleculares, uma vez que, se os elétrons do ligante estivessem envolvendo apenas os orbitais π , acarretaria um fortalecimento da ligação CN e por conseqüência um aumento da ordem de ligação e uma diminuição da energia fazendo com que este modo CN se deslocasse para menores números de onda.

Contudo, percebe-se exatamente um efeito contrário, o que é provocado pela presença de elétrons nos orbitais π^* causando o deslocamento do modo de estiramento CN para maiores números de onda. Este resultado é consistente com a coordenação dos sítios metálicos aos nitrogênios piridínicos do referido ligante e é amplamente suportado pelos dados da literatura para compostos correlatos.⁶⁻¹¹

Tabela 5.1 – Atribuição das principais bandas no IV dos compostos MSQBPP.

MnSQBPP		CoSQBPP		ZnSQBPP		Atribuição
IR	R	IR	R	IR	R	
498 m	495 w	501 m	498 w	486 w	491 w	v(MO)
653 w	668 s	652 w	664 s	648 w	651 s	Deformação do anel SQ
755 w	728 vs	752 w	722 vs	744 w	722 vs	Respiração do anel SQ
1016w	1019m	1022w	1023m	1029s	1023m	Respiração do anel Py
1097m	1116s	1098w	1121s	1089w	1120s	v(CC)
1225w	1219m	1223w	1212m	1219m	1216m	Deformação do anel Py
1427m	1434m	1427m	1431m	1431s	1442m	v(CC) + v(CN)
1495vs	1499w	1494vs	1511w	1502vs	1501w	
1612s		1616s		1620vs		v(CC) + v(CO)
1526vs		1521vs		1531vs		
1563m	1561w	1560s	1559w	1558s	1555w	
1603s	1605s	1603s	1604s	1603m	1609s	v(CO)
	1790w		1789w		1787w	v(CO)

Os espectros Raman dos compostos também são muito similares e estão em perfeito acordo com o espectro de absorção na região do infravermelho, como mostra a Figura 5.4. Entretanto, não são observados no espectro Raman as bandas em aproximadamente, 1620 e 1520 cm^{-1} que são atribuídas no IV, respectivamente aos modos, CC/CN relativo à coordenação do ligante BPP ao sítio metálico e CO do esquarato, concluindo que estes modos são ativos no IV e inativos no Raman, sugerindo a presença de centro de inversão nos compostos.

No espectro dos referidos compostos observam-se bandas em 1216 e 1022 cm^{-1} que podem ser respectivamente atribuídas aos modos de deformação e respiração dos anéis piridínicos. Contudo, em 661 e 724 cm^{-1} são exibidas bandas características dos mesmos modos de deformação e respiração, porém do anel esquarato.

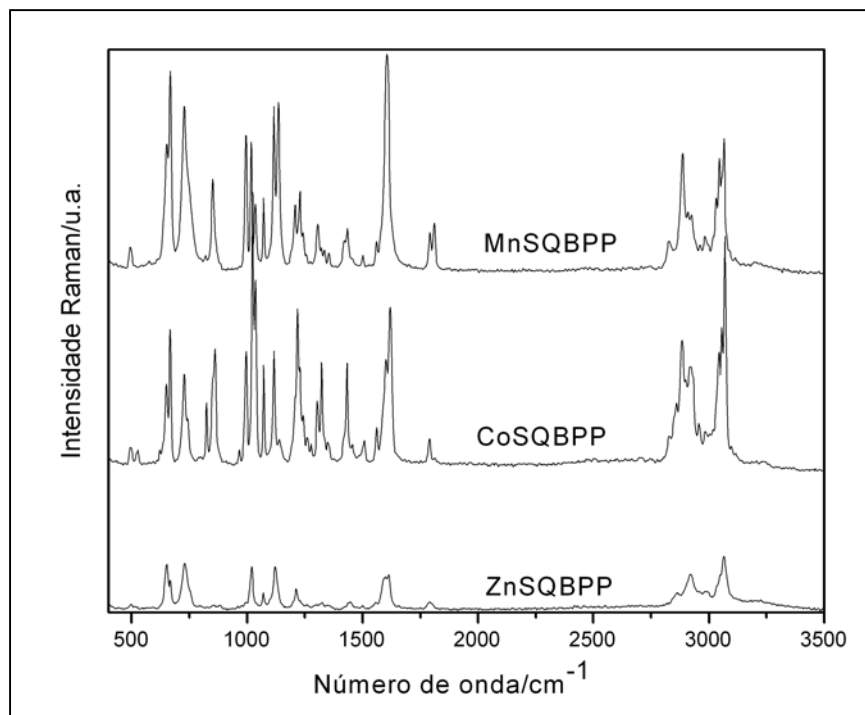


Figura 5.4 – Espectros Raman para os complexos MSQBPP.

Nos espectros Raman, a região entre $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ pode ser usada para inferir a respeito do grau de deslocalização eletrônica em anéis de oxocarbonos. A presença de uma única banda no espectro indica que o anel esquarato é muito simétrico, com alto grau de deslocalização eletrônica, como observado no caso dos sais de rubídio e amônio¹.

Por outro lado, nos sais de esquarato de sódio, lítio e potássio, a separação das bandas está entre $86\text{ e }37\text{ cm}^{-1}$, e estes compostos apresentam baixo grau de deslocalização eletrônica. Nos compostos MSQBPP, observa-se a presença de duas bandas e a separação entre elas é de aproximadamente 20 cm^{-1} , ou seja, não é tão pronunciada quanto no caso dos sais de esquarato com metais alcalinos, indicando um acentuado grau de deslocalização nos anéis esquarato dos compostos.

O aspecto mais interessante na análise desses espectros é a presença de uma banda intensa em 1790 cm^{-1} , atribuída para esquaratos¹²⁻¹⁷ de metais de transição ao modo de estiramento CO não coordenado, indicando que o esquarato nestes complexos apresenta grupos CO não coordenados ao sítio metálico.

As estruturas cristalinas dos compostos MnSQBPP e CoSQBPP foram determinadas por difração de raios X de monocristal e os principais parâmetros cristalográficos, bem como as informações relativas à coleta de dados e refinamento da

estrutura são apresentados na Tabela 5.2, logo, a Tabela 5.3 apresenta uma seleção de distâncias (Å) e ângulos de ligação (°).

A comparação entre os parâmetros cristalográficos tais como a célula unitária dos complexos MnSQBPP e CoSQBPP revela que tais compostos são isoestruturais entre si e ao complexo de FeSQBPP descrito na literatura.¹⁸ É importante ressaltar que as medidas de difração de raios X também foi realizada para o composto de ZnSQBPP, porém, os dados de difração ainda estão em análise.

Tabela 5.2 - Dados cristalográficos dos complexos MSQBPP.

Compostos	CoSQBPP	MnSQBPP
Fórmula Molecular	C ₃₀ H ₃₂ CoN ₄ O ₆	C ₃₀ H ₃₂ MnN ₄ O ₆
Massa molecular / g.mol ⁻¹	603,53	599,54
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a
a / Å	8,1526 (5)	8,0435 (8)
b / Å	11,4100 (8)	11,3910 (10)
c / Å	15,6966 (10)	15,6248 (14)
β / °	97,220 (5)	98,099 (5)
V / Å ³	1448,53 (16)	1417,3 (2)
Z	2	2
Tamanho do cristal / mm	0,01 x 0,19 x 0,26	0,11 x 0,20 x 0,20
Densidade calculada / g.cm ⁻³	1,840	1,414
Coefficiente de absorção μ(MoKα) / cm ⁻¹	0,956	0,656
Fator de transmissão (min/max)	0,90999 / 0,98736	0,81397 / 0,98657
Refl. Coletadas / Independentes	19809 / 3310	14945 / 3125
Refl. Observadas [I ² > 2σ(I ²)]	1764	1211
Número de parâmetros refinados	197	209
R	0,0513	0,0778
wR	0,1077	0,1577
S	1,015	0,963

Z = número de moléculas presentes na célula unitária; I_o = intensidade observada; σ = erro da medida de intensidade.

Tabela 5.3 - Seleção dos parâmetros geométricos de MSQBPP.

	MnSQBPP	CoSQBPP
Distância de ligação / Å		
M-O2	2,150(2)	2,104(5)
M-O1	2,192(2)	2,098(4)
M-N1	2,273(3)	2,143(5)
O2-C15	1,260(4)	1,262(7)
O3-C14	1,254(3)	1,253(8)
N1-C5	1,333(4)	1,343(9)
N1- C1	1,342(4)	1,359(8)
C15 -C14	1,458(4)	1,467(9)
C15 -C14 ⁱⁱⁱ	1,460(4)	1,457(9)
N2 -C11	1,316(6)	1,335(11)
N2 -C12	1,320(6)	1,299(10)
Ângulos de ligação / °		
O2- M- O2	180,000(1)	180,000(2)
O2- M- O1	85,82(8)	84,79(18)
O2-M- O1	94,18(8)	95,21(18)
O1- M- O1	179,999(1)	179,999(2)
O2- M- N1	91,79(9)	92,00(2)
O2 -M -N1	88,21(9)	88,00(2)
O1- M- N1	91,62(9)	91,15(19)
O1 -M -N1	88,38(9)	88,84(19)
C14 –O2- M	132,9(2)	132,0(4)
C5 -N1- M	120,6(2)	121,1(5)
C1 -N1 -M	122,8(2)	122,7(5)

Ligações de Hidrogênio		
D...A / Å		
O1-O2	2,709(3)	2,738
O1-O2	2,766(3)	2,6881
D - H...A / °		
O1-H1W-O2	171(3)	157
O1-H2W-O2	165(5)	136

A Figura 5.5 mostra a unidade assimétrica dos compostos MnSQBPP e CoSQBPP. Pode-se constatar que o metal está em uma geometria octaédrica distorcida, estando o sítio metálico coordenado por dois nitrogênios piridínicos de duas diferentes moléculas do ligante BPP, e por quatro átomos de oxigênio, sendo um do ligante esquarato e dois relativos a duas moléculas de água coordenadas em posição *trans*, com média da ligação M-O igual a 2,127(4) Å para o oxigênio do ligante esquarato e 2,145(3) Å para a água, sendo que o ângulo de ligação O-M-O varia de 84,79-95,21°. Contudo, pode-se observar distâncias M-O1 e M-O2 mais curtas para o complexo de Co⁺² (2,104(5) e 2,098(4) Å) respectivamente. A explicação para esse fato se dá pela teoria dos orbitais moleculares. Esperar-se-ia a diminuição regular dos raios iônicos ao longo do período, em relação ao aumento do número atômico, isto ocorre do Ca⁺² ao Fe⁺² (campo forte, spin baixo). Nestes casos, temos o preenchimento dos orbitais t_{2g} como no caso do Mn⁺² onde se tem orbitais *d* semipreenchidos com cinco elétrons. Quando passamos para o Co⁺² que possui orbitais *d* com sete elétrons, o sétimo elétron obrigatoriamente ocupa um orbital e_g. Como o orbital e_g está orientado na direção dos ligantes, torna-se maior a repulsão eletrostática entre os ligantes e o íon metálico, resultando em um aumento do raio iônico e conseqüentemente uma diminuição das ligações para este composto.¹⁹

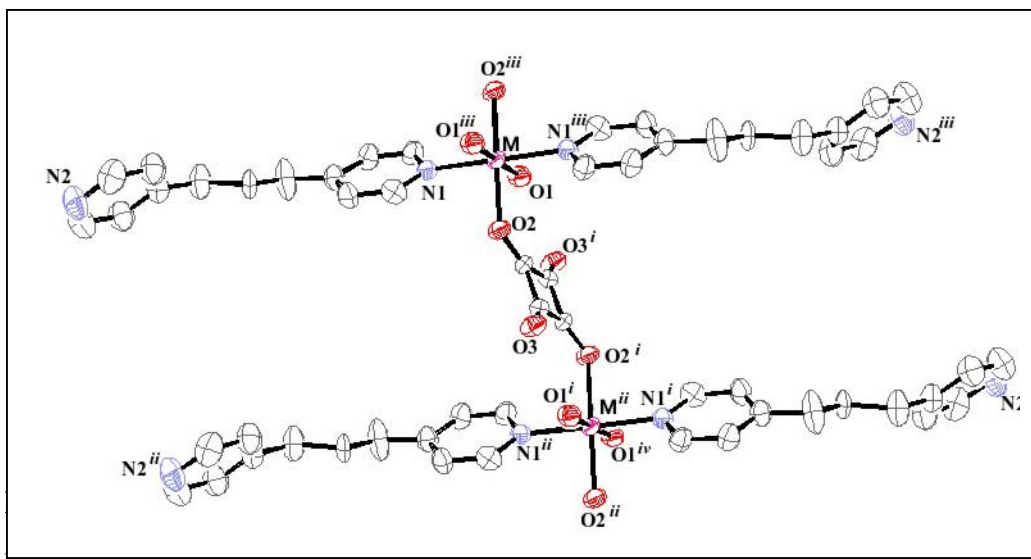


Figura 5.5 – Estrutura cristalina do composto MSQBPP. Códigos de simetria: $i(3-x, -y, 2-z)$; $ii(1+x, y, z)$; $iii(2-x, -y, 2-z)$; $iv(1+x, y, z)$.

Pode-se observar na Figura 5.6 que os quatro átomos de oxigênio [O(1), O(1ⁱⁱⁱ), O(2), O(2ⁱⁱⁱ)] formam um plano equatorial aproximando-se de um octaedro distorcido, enquanto que as posições *trans axiais* são ocupadas pelo N₁ e seu equivalente N₁ⁱⁱⁱ simetricamente relacionados nos dois ligantes BPP (M-N₁; 2,208(4)Å).

Os ligantes BPP estão coordenados de modo monodentado e sendo à distância entre os nitrogênios piridínicos igual a 10,033Å constata-se que a conformação das duas moléculas do ligante BPP neste composto é *trans-trans*, ou seja, TT.²⁰⁻²⁵

Outro aspecto interessante é que os compostos MSQBPP estendem-se infinitamente em cadeias unidimensionais pelo diânion esquarato em direção ao eixo cristalográfico *a*, como mostra a Figura 5.6, estando o ligante esquarato coordenado de modo 1,3bis(monodentado), ou seja, apresenta os oxigênios (O2 e O2ⁱ) coordenados ao sítio metálico e os outros dois oxigênios livres, como foi previsto pela análise espectroscópica. No sítio metálico encontra-se localizado o centro de inversão e os mesmos estão separados por uma distância M-M de 8,044 Å.

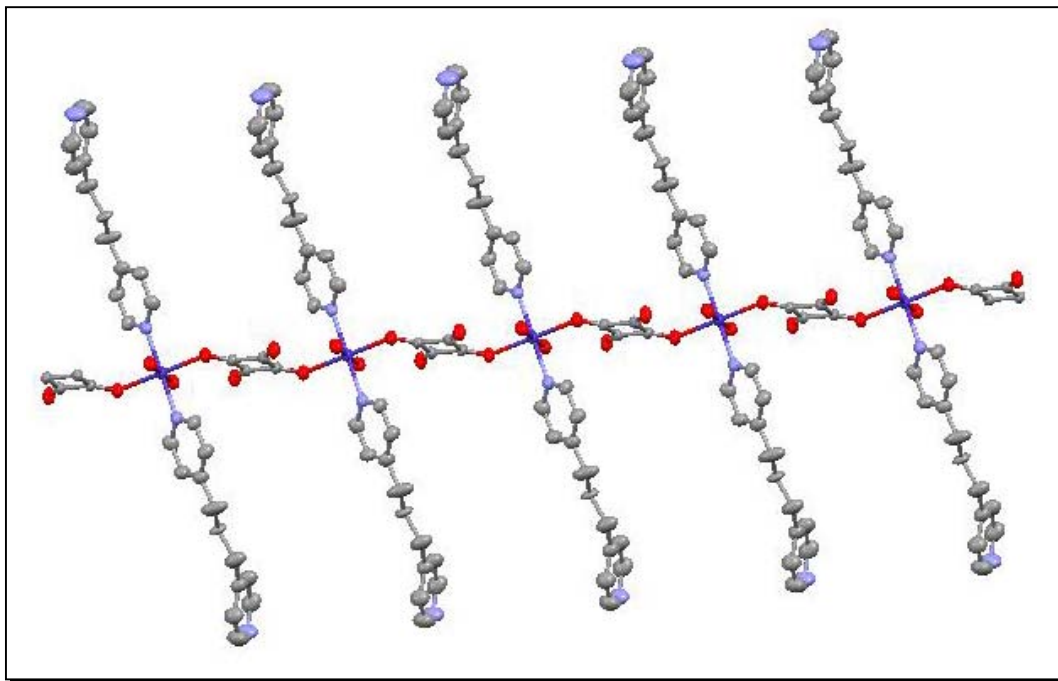


Figura 5.6 – Estrutura polimérica 1D dos complexos MSQBPP estendida ao longo do eixo cristalográfico *a*.

Os anéis de esquarato apresentam um significativo desvio médio em relação ao melhor plano formado pelos átomos do anel, sendo (0,0017 e 0,0487 Å) respectivamente para os compostos de Co^{+2} e Mn^{+2} . Por outro lado, a deslocalização eletrônica dos anéis oxocarbonos é observada uma vez que a maior diferença entre as distâncias de ligação C-C e C-O são pequenas (0,006 e 0,018Å respectivamente). Para os compostos MSQBPP essa diferença de ligação CC e CO são mais pronunciadas no composto de Mn^{+2} (0,186 e 0,097Å), do que no complexo de Co^{+2} (0,009 e 0,007Å), ou seja, o anel esquarato para CoSQBPP é mais simétrico em relação ao anel do que o MnSQBPP, portanto, há uma deslocalização eletrônica maior no composto de Co^{+2} . Contudo, essa diferença no grau de deslocalização eletrônica destes complexos isoestruturais pode ser atribuída a natureza dos referidos metais.

Os anéis esquarato estão separados por uma longa distância quando comparados um em relação ao outro, ou seja, a distância centróide-centróide é igual a 11,391Å, conseqüentemente não é observada a interação de empacotamento π entre eles.

O diânion esquarato está inclinado com relação ao plano equatorial, formando um ângulo diedro de 20,9(3) °, já o ligante BPP forma um ângulo de torção ao longo da cadeia alifática de 174,3(5) °. Os átomos do anel piridínico dão origem ao plano em que o desvio médio do melhor plano é de 0,0081 Å para CoSQBPP e 0,0055 Å para MnSQBPP, e os anéis piridínicos foram um ângulo de 49,33(0,2) ° entre si.

As cadeias poliméricas internas são formadas por ligações de hidrogênio entre o átomo de oxigênio não coordenado do ligante esquarato (O3) e (O3ⁱ) e da molécula de água O₁ e O1ⁱⁱⁱ, cuja distância O...O é de 2,723 Å. Contudo, essa camada interage também com o (O3) e (O3ⁱ) de camadas adjacentes não superpostas. A Figura 5.7 evidencia a interação de hidrogênio entre uma mesma camada.

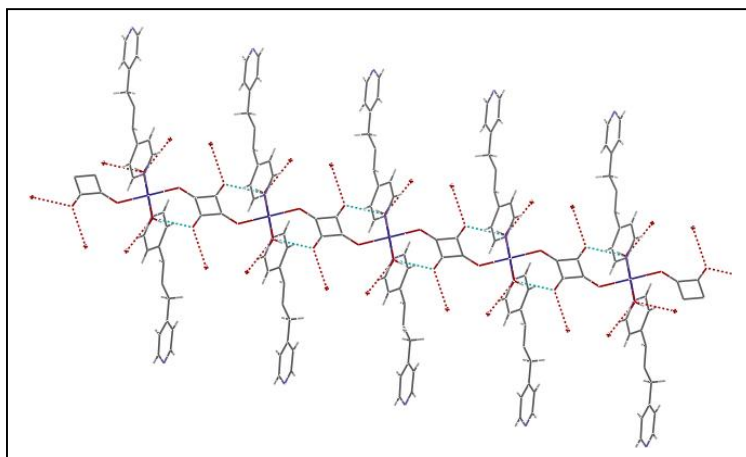


Figura 5.7 – Figura da estrutura polimérica dos compostos MSQBPP mostrando as interações de hidrogênio de uma mesma camada.

As distâncias centróide-centróide, interplanar e o deslocamento horizontal para os anéis piridínicos são respectivamente (4,381; 3,408; 2,38Å) para CoSQBPP e (4,112; 4,067; 3,61Å) para MnSQBPP, portanto, de acordo com os parâmetros topológicos estabelecidos por Braga e Colaboradores²⁶, para o composto apresentar interação via empacotamento π , as distâncias centróide-centróide e interplanar deveriam ser menores do que 4,0 Å. Para os compostos estudados, observa-se que as distâncias centróide-centróide são pouco maiores que 4,0 Å; concluindo que essa interação é muito pouco efetiva mostrando-se mais acentuada para o composto de Co⁺².

Portanto, o empacotamento das cadeias poliméricas adjacentes é evidenciado devido às interações via ligações de hidrogênio e também por fracas interações via empacotamento π de anéis piridínicos do ligante BPP, dando origem a um arranjo bidimensional. A Figura 5.8 retrata as possíveis interações dos compostos MSQBPP tais como ligação de hidrogênio e empacotamento π pouco efetiva..

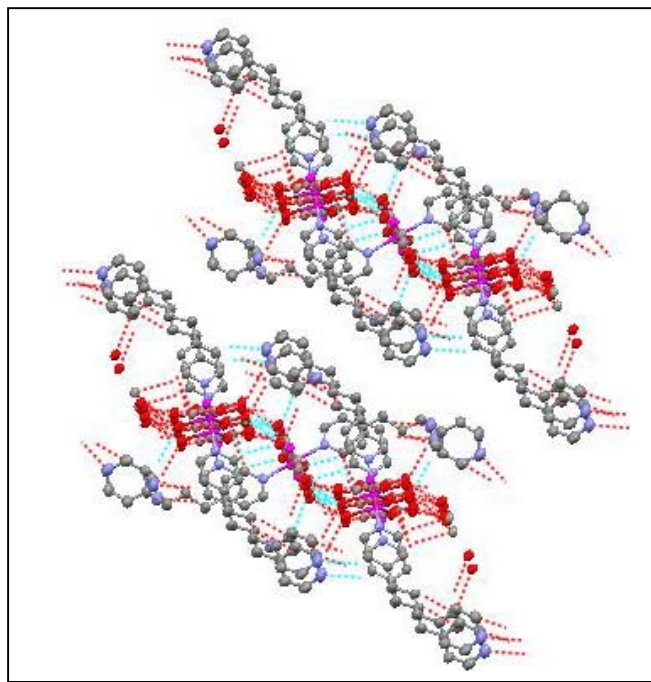


Figura 5.8 – Estrutura dos compostos MSQBPP, mostrando as interações.

Portanto, pode-se visualizar que estes polímeros de coordenação, no qual as unidades assimétricas estão conectadas através do ligante esquarato em ponte, estendendo a cadeia unidimensionalmente (1D) ao longo do eixo cristalográfico a e que através de ligações de hidrogênio e empacotamento π dão origem a um arranjo bidimensional, a Figura 5.9, apresenta a célula unitária dos compostos MSQBPP.

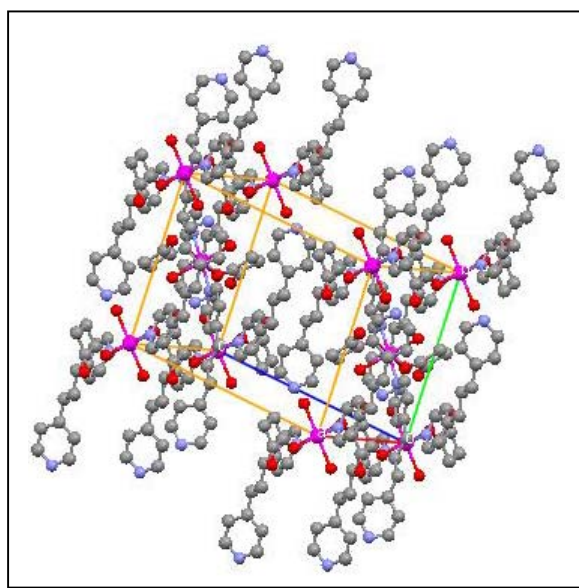


Figura 5.9 – Estrutura polimérica dos compostos MSQBPP, exibindo a célula unitária.

5.2 – Caracterização do composto ZnCl_2BPP

O composto ZnCl_2BPP foi sintetizado de acordo com os procedimentos sintéticos apresentados no capítulo 3 na seção 3.1.3. Este complexo é um produto secundário da síntese apresentada nesta seção. A estrutura cristalina deste composto está descrita na literatura.²⁷

Os dados analíticos sugerem a formação de um complexo cuja proporção estequiométrica é de (1:2:1)/ (Zn^{+2} : Cl: BPP), não obedecendo a estequiometria utilizada uma vez que reagiu-se numa estequiometria de (1:1:1) respectivamente de (ZnCl_2 : $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$: BPP), sendo que o ligante esquarato não se coordenou, o que pode ser explicado pela formação do produto principal que contém este ânion, restando pouca quantidade deste em solução, contudo os íons cloretos se coordenaram ao sítio metálico originando então o composto supracitado.

Os espectros vibracionais deste composto e do referido ligante livre BPP estão representados na Figura 5.10 e as principais bandas do espectro e suas devidas atribuições são listadas na Tabela 5.4.

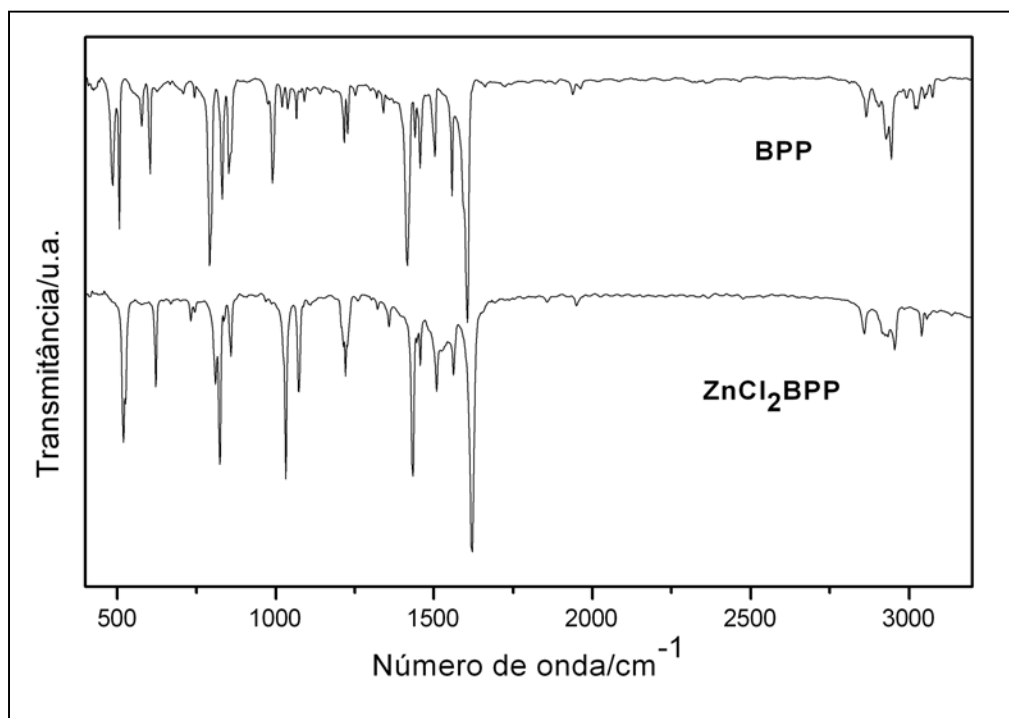


Figura 5.10 – Espectros do composto ZnCl_2BPP e do ligante BPP livre.

O espectro de absorção na região do infravermelho deste composto é muito similar ao espectro do ligante BPP livre, porém observa-se que as bandas são deslocadas para maiores números de onda em decorrência da coordenação do ligante ao sítio metálico.

A região espectral entre 1600 e 1650 cm^{-1} em que estão presentes os modos CC e CN do ligante BPP é decisiva na análise de coordenação deste ligante.^{6,7} Pode-se atribuir esses modos às seguintes bandas para o ligante livre (1605, 1555, 1502, 1415 cm^{-1}) deslocadas para maiores números de onda⁶⁻¹¹ (1619, 1562, 1508, 1433 cm^{-1}) respectivamente.

Tabela 5.4 – Principais bandas de absorção na região do IV atribuídas ao composto ZnCl_2BPP .

$\text{ZnCl}_2\text{BPP} / \text{cm}^{-1}$	Atribuição
3058w	
3039m	$\nu \text{CH}_{\text{arom.}}$
2933sh	
2858m	$\nu \text{CH}_{\text{alif.}}$
2955m	
1619vs	
1562m	$\nu \text{CC} / \text{CN}$
1508m	
1433s	
1221m	Deformação do anel Py
1073m	νCC
1032s	Respiração do anel Py
858m	
824s	Deformação CH
519s	νMCl

Adicionalmente, pode-se atribuir as bandas em 1221 e 1032 cm^{-1} à deformação e respiração do anel piridínico, assim como 858 e 824 cm^{-1} a deformação CH fora do plano, respectivamente. Finalmente, o modo de estiramento M-Cl pode ser tentativamente atribuído a banda em 519 cm^{-1} .

A natureza polimérica do composto ZnCl_2BPP foi revelada e os parâmetros cristalográficos, assim como os parâmetros geométricos, estão listados nas Tabelas 5.5 e 5.6.

Tabela 5.5 - Dados cristalográficos do complexo ZnCl_2BPP .

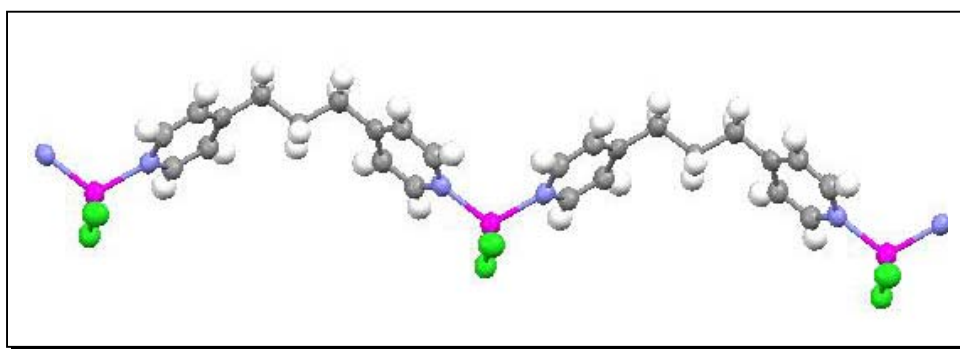
Fórmula Molecular	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Zn}$
Massa molecular / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	334,53
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1 / \text{m}$
a / Å	5,2307 (5)
b / Å	12,9273 (9)
c / Å	10,5202 (8)
$\beta / ^\circ$	94,207 (5)
V / Å ³	709,45 (10)
Z	2
Tamanho do cristal / mm	0,097 x 0,054 x 0,089
Densidade calculada / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,566
Coefficiente de absorção $\mu(\text{MoK}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	2,0899
Fator de transmissão (min/max)	0,82749 / 0,90385
Refl. Coletadas / Indep.	4854 / 1678
Refl. Observadas [$I^2 > 2\sigma(I^2)$]	1278
Número de parâmetros refinados	91
R	0,0534
wR	0,1206
S	1,094

Z = número de moléculas presentes na célula unitária; I_o = intensidade observada; σ = erro da medida de intensidade.

Tabela 5.6 - Seleção dos parâmetros geométricos de ZnCl₂BPP.

Distâncias de ligação / Å	
Zn ₁ - N ₁	2,049 (3)
Zn ₁ - Cl ₁	2,234 (18)
Zn ₁ - Cl ₂	2,242 (15)
Média N ₁ - C ₅	1,343 (5)
Média C-C anel	1,375 (6)
Média C-C prop	1,525 (5)
C-C anel/prop	1,501 (6)
Ângulo de ligação /°	
N ₁ - Zn ₁ - N ₁	111,95 (18)
Média N ₁ - Zn ₁ - Cl	104,89 (9)
Cl ₁ - Zn ₁ - Cl ₂	125,57 (7)
Média C - N ₁ - Zn ₁	121,55 (3)
Média N ₁ -C-C	123,10 (4)
C ₅ -N ₁ -C ₁	116,70 (3)
Média C -C- C	117,74 (4)

A Figura 5.11 exibe o composto ZnCl₂BPP, onde o metal Zn⁺² está coordenado a dois íons cloretos e um ligante BPP, onde a distância Zn-Cl₁ é igual a 2,234 Å e Zn-Cl₂ igual a 2,242(15) Å, a distância Zn-N₁ é igual a 2,049(3) Å, portanto o metal coordena-se em uma geometria tetraédrica distorcida.

**Figura 5.11** – Estrutura do composto ZnCl₂BPP, mostrando a geometria e coordenação do sítio metálico.

Como resultado desta coordenação, a estrutura molecular mostra que este composto é polimérico, em que o ligante BPP, que é um ligante bidentado, liga-se a dois sítios metálicos, estendendo a cadeia em uma dimensão, ao longo do eixo cristalográfico *b*, como mostra a Figura 5.12.

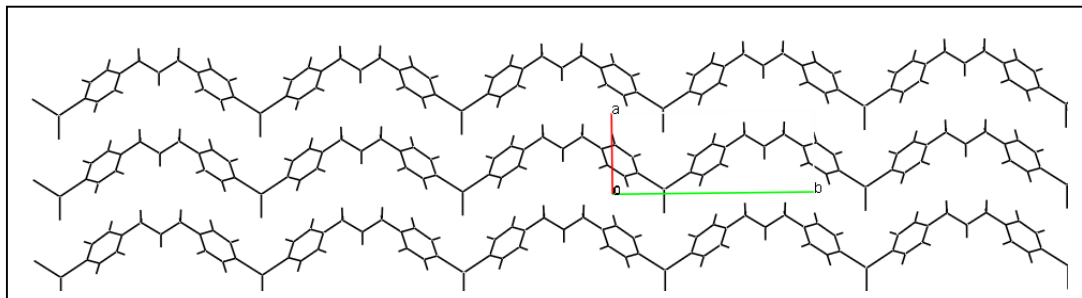


Figura 5.12 - Estrutura Polimérica do composto $ZnCl_2BPP$.

Os anéis piridínicos do mesmo ligante BPP não são coplanares, apresentando uma distância angular de 66.66° (18). Contudo, a distância entre os nitrogênios piridínicos do ligante BPP é de $9,532 \text{ \AA}$, indicando que o referido ligante exibe conformação *trans-trans* (TT).²⁰⁻²⁵ Assim, os átomos do anel piridínico dão origem a um plano em que o desvio médio do melhor plano é igual a $0,0035 \text{ \AA}$.

Por outro lado, pode-se observar que não há ligações de hidrogênio entre as cadeias adjacentes e estas são paralelas e se sobrepõe. As distâncias centróide-centróide, distância interplanar e deslocamento horizontal, são parâmetros topológicos²⁶ necessários para descrever se há empacotamento π entre anéis. Essas distâncias foram devidamente calculadas para anéis do ligante BPP de cadeias adjacentes resultando nos valores ($5,231$; $3,475$ e $3,00 \text{ \AA}$) respectivamente. Portanto, os anéis piridínicos estão distantes e bem deslocados horizontalmente não havendo interação via empacotamento π , porém, há um outro tipo de interação do tipo $C-H \cdots Cl$ entre cadeias adjacentes como pode ser visto na Figura 5.13.

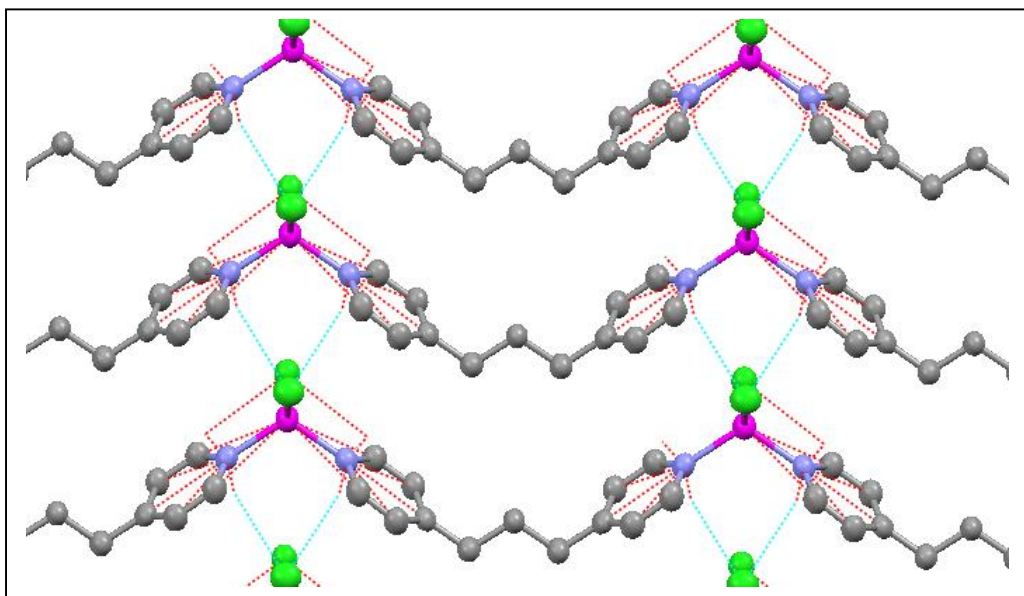


Figura 5.13–Estrutura do composto ZnCl₂BPP mostrando as possíveis interações.

Portanto, os dados de espectroscopia vibracional concordam com os dados de difração de raios X, onde o BPP está coordenado ao sítio metálico, atuando em ponte estendendo a cadeia em uma dimensão e através das interações há a formação de uma camada paralela estendendo em um arranjo bidimensional. A estrutura cristalina deste composto já foi reportada na literatura.²⁷

5.3 – Conclusões

Sintetizou-se quatro complexos, sendo três inéditos de fórmula geral $\{M(C_4O_4)(BPP)_2(H_2O)_2\}$, são denominados: MnSQBPP, CoSQBPP e ZnSQBPP. Esses contêm o ligante nitrogenado 1,3-bis (4-piridil)propano abreviado como BPP e íons esquarato, ambos coordenados ao sítio metálico. Adicionalmente, na síntese do Zn houve a formação de um produto secundário denominado ZnCl₂BPP, em que este complexo possui dois íons cloretos e um ligante BPP coordenados ao sítio metálico, tendo sua estrutura já descrita na literatura.

Estes compostos foram caracterizados pelas mesmas técnicas analíticas e espectroscópicas e os complexos MnSQBPP, CoSQBPP e ZnCl₂BPP tiveram suas estruturas determinadas por difração de Raios X de monocristal.

Os compostos MnSQBPP e CoSQBPP são isoestruturais, apresentando-se como polímeros de coordenação, no qual o ligante esquarato está coordenado em ponte de modo 1,3bis(monodentado), ligando dois centros metálicos e os ligantes BPP estão coordenados de modo monodentado, exibindo conformação TT (*trans-trans*). Logo, esta cadeia interage com outras cadeias adjacentes por ligações de hidrogênio através dos oxigênios (O3) e (O2ⁱ) respectivamente do ligante esquarato e da água e também via empacotamento π dos anéis piridínicos do ligante BPP, estendendo a cadeia em um arranjo bidimensional.

Os espectros IV e Raman indicam a coordenação do ligante BPP através das bandas dos modos CC/CN deslocadas para maiores números de onda 1620 e 1520 cm⁻¹ e também a coordenação do ligante esquarato pelo modo de estiramento CC/CO deslocados para aproximadamente 1525 cm⁻¹ e seu modo de coordenação pode ser previsto pela presença de uma banda de média intensidade em 1790 cm⁻¹ relativa ao estiramento dos grupos CO não coordenados do ligante esquarato.

Finalmente temos o composto ZnCl₂BPP que apresenta íons cloretos e o ligante BPP coordenados ao metal Zn⁺², estando o ligante BPP coordenado em ponte ligando dois sítios metálicos apresentando conformação TT (*trans-trans*). Os espectros IV indicam essa coordenação através das bandas CC/CN em 1619, 1562, 1508, 1433 cm⁻¹, ou seja, deslocadas para maiores números de onda em relação ao ligante livre.

Contudo, os anéis piridínicos do ligante BPP estão distantes e bem deslocados horizontalmente não havendo interação via empacotamento π destes anéis, porém, há um outro tipo de interação entre cadeias adjacentes do tipo C-H \cdots Cl.

Finalmente, os dados espectroscópicos estão de acordo com os resultados cristalográficos dos compostos MnSQBPP, CoSQBPP e ZnCl₂BPP.

5.4 – Referências Bibliográficas

- 1 - S.L. Georgopoulos, R. Diniz, B.L. Rodrigues, L.F.C. De Oliveira, *J. Mol. Struct.*, 2005, **741**, 61-66.
- 2 - S.L. Georgopoulos, R. Diniz, B.L. Rodrigues, M.I. Yoshida, L.F.C. De Oliveira, *J. Mol. Struct.*, 2005, **753**, 157-163.
- 3 - S.L. Georgopoulos, R. Diniz, M.I. Yoshida, N.L. Speziali, H.F. Dos Santos, G.M.A. Junqueira, L.F.C. De Oliveira, *J. Mol. Struct.*, 2006, **794**, 63.
- 4 - R. West, H.Y. Niu, *J. An. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 2589-2590
- 5 - J.T. Reinprecht, J.G. Miller, G.C. Vogel, M.S. Haddad, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 927-931.
- 6 - M.V. Marinho, M.I. Yoshida, K.J. Guedes, K. Krambrock, A.J. Bortoluzzi, M. Horner, F.C. Machado, W.M. Teles, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1539-1544.
- 7 - L. Carlucci, G. Ciani, D.W.V. Gudenberg, D.M. Proserpio, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3812-3813.
- 8 - W.M. Teles, N.G. Fernandes, A. Abras, C.A.L. Filgueiras, *Transition Met. Chem.*, 1999, **24**, 321.
- 9 - M.J. Plater, M.R.St.J. Foreman, R.A. Howie, J.M.S. Skakle, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **318**, 175.
- 10 - M.J. Plater, M.R.St.J. Foreman, T. Gelbrich, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 3065.
- 11 - M.T. Bujaci, X. Wang, S. Li, C. Zheng, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **333**, 152.
- 12 - J.G.S. Lopes, L.F.C. de Oliveira, H.G.M. Edwards, P.S. Santos, *J. Raman Spectrosc.*, 2004, **35**, 131.
- 13 - M.C.C. Ribeiro, L.F.C. De Oliveira, N.S. Goncalves, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 104303.

- 14 - M.C.C. Ribeiro, L.F.C. deOliveira, P.S. Santos, *Chem. Phys.*, 1997, **217**, 71.
- 15 - P.S. Santos, J.H. Amaral, L.F.C. De Oliveira, *J. Mol. Struct.*, 1991, **243**, 223.
- 16 - L.F.C. De Oliveira, P.S. Santos, *J. Mol. Struct.*, 1991, **245**, 215.
- 17 - L.F.C. De Oliveira, P.S. Santos, *J. Mol. Struct.*, 1992, **269**, 85.
- 18 - S.C. Manna, E. Zangrando, J. Ribas, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 4497.
- 19 - J. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins: New York, 1993.
- 20 - M.J. Plater, M.R.St.J. Foreman, T.Gelbrich, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 1995.
- 21 - J. Zhang, Y-B. Chen, Z-J. Li, Y-Y. Qin, Y-G. Yao, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 449-451;
- 22 - Q-Y. Liu, L. Xu, *CrystEngComm*, 2005, **7**, 87-89;
- 23 - X-Q. Wang, J-K. Cheng, Y-H. Wen, J. Zhang, Z-J. Li, Y-G. Yao, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 897-899;
- 24 - J. Zhang, Y-B. Chen, S-M. Chen, A-J. Li, J-K. Cheng, Y-G. Yao, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3161-3163;
- 25 - L. Carlucci, G. Ciani, A. Gramaccioli, D.M. Proserpio, S. Rezzato, *Cryst. Eng. Comm.*, 2000, **29**, 1-10.
- 26 - D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 1804.
- 27 - Y-B. Chen, Y. Kang, Y-Y. Qin, Z-J. Li, J-K. Cheng, R-F. Hu, Y-H. Wen, Y-G. Yao, *Acta Cryst.*, 2004, **60**, 168-169.

Conclusões

Este trabalho consistiu na síntese, caracterização espectroscópica e estrutura cristalina de compostos envolvendo metais da primeira série de transição (Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2}), o ligante nitrogenado 1,3-bis (4-piridil)propano e íons esquarato.

Sintetizou-se onze complexos dos quais cinco apresentaram-se isoestruturais de fórmula geral $\{(H_2BPP)^{2+}[M(C_4O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}\}$, onde $M = Mn^{+2}$, Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} denominados: $MnSQH_2BPP$, $CoSQH_2BPP$, $NiSQH_2BPP$, $CuSQH_2BPP$ e $ZnSQH_2BPP$. Estes compostos foram caracterizados por técnicas analíticas e espectroscópicas e tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal.

Nestes compostos o metal encontra-se em uma geometria octaédrica distorcida coordenado a duas moléculas de água e dois ligantes esquaratos exibindo o modo de coordenação 1,3-bis(monodentado), estendendo a cadeia em duas dimensões de maneira a formar um arranjo bidimensional de topologia (4,4). O ligante nitrogenado não se encontra coordenado ao sítio metálico, sendo assim, está na forma protonada. Essa protonação se dá pelos hidrogênios do ácido esquárico, isso pode ser explicado pela reação ácido-base entre o ácido esquárico e o ligante BPP. Contudo, o referido ligante BPP situa-se dentro da cavidade de quatro membros formada pelos esquaratos e metais, e quando se compara cavidades de camadas bidimensionais paralelas, percebe-se que tal ligante está em orientações diferentes, um invertido em relação ao outro estando sob conformação TT (*trans-trans*) de acordo com a distância dos anéis piridínicos (9,32-9,36Å).

Contudo, essa camada bidimensional interage com uma camada adjacente através de ligações de hidrogênio do tipo $N-H\cdots O$ e $C-H\cdots O$ originando um arranjo tridimensional.

Os dados espectroscópicos IV e Raman estão de acordo com os resultados cristalográficos, sendo as bandas de maior interesse no espectro de IV as bandas em 1525 cm^{-1} atribuída aos modos de estiramento CC/CO do anel esquarato e em 1640 cm^{-1} correspondente ao modo de deformação NH indicando a formação do BPP catiônico. Já nos espectros Raman, são observadas em todos os espectros bandas em 1790 cm^{-1} tentativamente atribuída ao modo de estiramento CO não coordenado ao sítio metálico.

Por outro lado, dos outros seis complexos sintetizados, apenas quatro foram devidamente caracterizados e tiveram suas estruturas resolvidas, sendo dois deles isoestruturais de fórmula geral $\{M(C_4O_4)(BPP)_2(H_2O)_2\}$ e denominados $MnSQBPP$ e

CoSQBPP. Os outros dois são complexos de Zn^{+2} sendo o primeiro denominado ZnSQBPP e o segundo, um subproduto da síntese de Zn^{+2} , chamado $ZnCl_2BPP$.

Nos compostos MnSQBPP, CoSQBPP e ZnSQBPP, o metal encontra-se em uma geometria octaédrica ligado a quatro átomos de oxigênio sendo dois relativos a duas moléculas de água e dois do ligante esquarato e ainda a dois átomos de nitrogênio do ligante BPP. O ligante esquarato encontra-se coordenado de modo 1,3-bis(monodentado) ligando dois sítios metálicos estendendo a cadeia em uma dimensão ao longo do eixo cristalográfico *a*. Já o ligante BPP está coordenado de modo monodentado exibindo conformação TT (*trans-trans*).

Logo, através de ligações de hidrogênio dos oxigênios (O3) e (O1) e de empacotamento π dos anéis piridínicos, essa cadeia se estende dando origem a um arranjo bidimensional.

Os dados espectroscópicos IV e Raman destes compostos indicam a coordenação do ligante BPP através das bandas dos modos de estiramento CC/CN no espectro IV, deslocadas para maiores números de onda 1620 e 1520 cm^{-1} e também a coordenação do ligante esquarato pelo modo de estiramento CC/CO deslocados para aproximadamente 1525 cm^{-1} . No espectro Raman observa-se uma banda de média intensidade em 1790 cm^{-1} relativa aos CO não coordenados do ligante esquarato, comprovando que este ligante não está coordenado através dos quatro oxigênios. Os dados espectroscópicos estão de acordo com os resultados cristalográficos.

Finalmente temos o composto $ZnCl_2BPP$ em que o metal apresenta-se em uma geometria tetraédrica distorcida, coordenado por íons cloretos e o ligante BPP, estando o ligante BPP coordenado em ponte, ligando dois sítios metálicos exibindo conformação TT (*trans-trans*). Os espectros IV indicam essa coordenação através das bandas CC/CN em 1619, 1562, 1508, 1433 cm^{-1} , ou seja, deslocadas para maiores números de onda em relação ao ligante livre.

Contudo, não há empacotamento π entre anéis piridínicos do ligante BPP, porém há interações do tipo $C-H \cdots Cl$ de uma camada com camadas adjacentes. Os dados espectroscópicos estão em perfeito acordo com os dados cristalográficos desta estrutura cristalina que já tem sua estrutura reportada na literatura.

Portanto, foram sintetizados onze complexos, todos foram caracterizados por técnicas analíticas e espectroscópicas sendo que apenas oito tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal.

Assim, os compostos MSQH₂BPP apresentaram banda em 1789 cm⁻¹ referente ao modo de estiramento CO não coordenado do ligante esquarato e em 1639 cm⁻¹ atribuída ao modo de deformação da ligação NH indicando que o ligante BPP não está coordenado e sim na forma catiônica, estes compostos apresentaram alta deslocalização eletrônica.

Já os compostos MSQBPP apresentaram banda em 1798 cm⁻¹ atribuída ao modo de estiramento CO não coordenado do ligante esquarato e em 1613 cm⁻¹ referente aos modos de estiramento CC/CN do ligante BPP indicando a coordenação deste ao sítio metálico, estes compostos também apresentaram alta deslocalização eletrônica.

Nas duas classes de compostos houve a formação de interações via ligação de hidrogênio e empacotamento π , sendo que nos compostos MSQBPP a interação π mostrou-se pouco efetiva.

O estudo destes polímeros consistiu em comparar propriedades físicas e química, modos de coordenação dos ligantes, tipo do metal, conformações, tipos de interação, bem como mostrar como uma simples neutralização pode influenciar na formação dos produtos bem como na característica destes, uma vez que dependendo do reagente utilizado para a neutralização, este pode mudar o pH do meio reacional resultando na formação de produtos secundários. Portanto, para obter-se compostos com os ligantes coordenados é necessário a neutralização do ácido esquárico uma vez que a reação ácido-base é mais efetiva que a coordenação.

Assim, pode-se perceber que a geometria do metal não foi um fator preponderante uma vez que os metais apresentaram a mesma geometria, portanto, o que prevaleceu nestes compostos foi a força dos ligantes, justificando o fato dos compostos formados por diferentes metais, que possuem diferentes propriedades eletrônicas, serem isoestruturais.

Perspectivas Futuras

A Química Inorgânica Supramolecular é a química além da molécula, portanto, tem várias abordagens e uma delas é a química dos polímeros de coordenação. Tal assunto vem sendo estudado por diversos pesquisadores e tem atraído a atenção de muitos outros, nas últimas décadas. Portanto, a abordagem feita nessa dissertação envolve metais de transição e duas espécies orgânicas com características completamente distintas, que são os ligantes esquarato e BPP.

O primeiro ligante apresenta-se importante devido seus diversos modos de coordenação e ainda por ser uma molécula altamente simétrica e exibir elétrons π deslocalizados. Já o segundo, é um ligante flexível, bidentado, que apresenta diferentes conformações, podendo se ligar em ponte aos centros metálicos e ainda estender cadeias por ser um ligante longo.

Esse trabalho se mostrou muito interessante contribuindo para química de coordenação, uma vez que foi possível relacionar geometrias, modos de coordenação, tipos de interações, assim como propriedades físicas e químicas com dados espectroscópicos e cristalográficos.

Contudo, há ainda várias hipóteses para continuação deste trabalho, uma vez que se pode alterar os ligantes, utilizando, por exemplo, ligantes nitrogenados mais longos com maior possibilidade de coordenação, ligantes nitrogenados rígidos, outros tipos de oxocarbonos como o croconato e rodizonato ou ainda utilizar ácidos policarboxílico no lugar de oxocarbonos.

É extremamente interessante estudar a influência de diferentes ligantes, assim como diferentes metais nas estruturas e até mesmo na topologia de rede destas, bem como os possíveis tipos de interações que contribuem significativamente para a extensão das cadeias. Além disso, pode-se fazer um estudo da reatividade dos oxocarbonos, buscando complexar outros diânions com os mesmos metais e ligante nitrogenado utilizados neste trabalho de dissertação, procurando entender a influência na estrutura polimérica do tamanho do anel oxocarbono, da diferença de aromaticidade entre eles, assim como os diferentes modos de coordenação de cada íon.

Finalmente, para o enriquecimento deste trabalho, seria muito interessante um estudo teórico destas estruturas, principalmente do ponto de vista espectroscópico, buscando entender a influência da coordenação dos ligantes nos principais modos de coordenação característicos destes, como nos modos CC/CN do ligante BPP, CO livre e coordenado do ligante esquarato e principalmente as bandas na região de 1100-1200 cm^{-1} que nos revela sobre o grau de deslocalização eletrônica do anel oxocarbono.

Este trabalho é muito vasto e pode ser bem abordado, uma vez que mudando as características dos ligantes, do metal, a estequiometria, solventes e contra-íons altera-se completamente o sistema em estudo, assim como as propriedades químicas e físicas deste.

Contudo, a continuação deste trabalho é muito importante, uma vez que este abre novas possibilidades de estudo em química de coordenação dos íons oxocarbonos e ainda de diferentes carboxilatos, complexados com ligantes nitrogenados e diferentes metais, buscando a relação entre propriedades eletrônicas, cristalográficas e vibracionais. Espera-se com a continuação deste, desenvolver um importante estudo em química inorgânica supramolecular, atualmente uma das mais promissoras áreas de pesquisa em química.

Anexo:

**Comunicações Científicas
Apresentadas em congressos e Artigo
Publicado Provenientes Deste Trabalho
de Dissertação de Mestrado**

Trabalhos apresentados em congressos:

- C.C. Corrêa, W.M. Teles, L.H. Chagas, L.F.C. de oliveira, F.C. Machado; “SÍNTESE E ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE UM COMPLEXO DE CU(II) COM O LIGANTE 1,3-BIS(4-PIRIDIL)PROPANO E ÍONS HIDROGENOESQUARATO”. Trabalho apresentado na **28^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Maio de 2005.**
- C.C. Corrêa, W.M. Teles, L.H. Chagas, L.F.C. de oliveira, F.C. Machado, R. Diniz, M.I. Yoshida; “SÍNTESE E ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE COMPOSTOS DE CU(II) COM O LIGANTE NITROGENADO 1,3-BIS(4-PIRIDIL)PROPANO E ÍONS ESQUARATO”. Trabalho apresentado na **29^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Maio de 2006.**
- C.C. Corrêa, W.M. Teles, L.H. Chagas, L.F.C. de oliveira, F.C. Machado, R. Diniz; “SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF TRANSITION METAL COMPOUNDS WITH 1,3-BIS(4-PYRIDYL)PROPANE (BPP) AND SQUARATE ION”. Trabalho apresentado no Workshop “**Modern Topics in Raman Spectroscopy**”, oferecido pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo em julho de 2006.

- C.C. Corrêa, W.M. Teles, L.H. Chagas, L.F.C. de oliveira, F.C. Machado, R. Diniz, M.I.Yoshida; “CRYSTAL STRUCTURE AND SPEVTROSCOPY INVESTIGATION OF Mn(II) AND Co(II) WITH 1,3-BIS(4-PIRIDIL)PROPANE AND SQUARATE LIGAND”.Trabalho apresentado no **XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Fortaleza, Setembro de 2006.**

Artigos:

- C.C. Corrêa, R. Diniz, L.H. Chagas, B.L. Rodrigues, M.I.Yoshida, W.M. Teles, F.C. Machado, L.F.C. de oliveira, *Polyhedron*, 2007, **26**, 989.
- Há ainda um artigo científico submetido à revista *Vibrational Spectroscopy*.



Transition metal complexes with squarate anion and the pyridyl-donor ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (BPP): Synthesis, crystal structure and spectroscopic investigation

Charlane C. Corrêa^a, Renata Diniz^a, Luciano H. Chagas^a, Bernardo L. Rodrigues^b,
Maria I. Yoshida^c, Wagner M. Teles^a, Flávia C. Machado^a,
Luiz Fernando C. de Oliveira^{a,*}

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

^b Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brazil

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

Received 15 August 2006; accepted 22 September 2006

Available online 28 September 2006

Abstract

Synthesis, crystal structure and the vibrational spectra of coordination polymers with 1,3-bis(4-pyridyl)propane (BPP) and squarate ion ligands and transition metal ions ($M = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) are described. All compounds are isostructural, and the BPP is not coordinated to metal site since it is in cationic form due to protonation of N atoms from pyridyl rings. The metal is coordinated to two squarate ions and two water molecules in an octahedral distorted geometry. The two water molecules are involved in medium hydrogen bonds with squarate ligands and the average of $\text{O}\cdots\text{O}$ distance is 2.679(3) Å. Squarate ions adopt the 1,3-bis(monodentate) coordination mode bridging two metal centers giving rise to a 2D arrangement with (4,4) topology. The four-member ring is slightly distorted and the M–M distances are respectively 8.024 and 8.111 Å. The cationic form of BPP molecules are located inside of four-member ring cavity, presenting two different orientations, in which one molecule is inverted comparing to another. Vibrational spectra of all compounds are very similar, in agreement to crystal data. In all infrared spectra of the compounds a medium band at 1640 cm^{-1} is observed, assigned to the in plane deformation mode of NH bond, indicative of the formation of cationic BPP. In the Raman spectra of the investigated compounds is observed a weak band around 1800 cm^{-1} , assigned to the stretching mode of free CO bond, whereas the medium band observed around 1600 cm^{-1} is tentatively assigned to coordinated CO stretching mode. At last, a very important achievement of this investigation refers to the coordination geometries of all the investigated compounds, which are governed only by the ligands, independently of the different electronic properties of the metal ions.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Transition metal complexes; Squarate ion; 1,3-Bis(4-pyridyl)propane; Crystal structure; Vibrational spectroscopy

1. Introduction

Over the last decade, supramolecular chemistry has become a very interesting focus of investigation by several

research groups [1]. The main purpose is the strategic construction of specific supramolecular arrangements, and the complete comprehension of the connection between structure and physical–chemical properties. In this sense, the coordination polymers construction can provide an important contribution in supramolecular research, as in scientific or technological view with several applications as optic, electronic, catalytic and microporous materials [2].

* Corresponding author. Tel.: +55 32 3229 3310; fax: +55 32 3229 3314.
E-mail address: luiz.oliveira@ufjf.edu.br (L.F.C. de Oliveira).

Intermolecular interactions analysis in crystalline systems is very important in this field of chemical research. These interactions are responsible for crystal packing, and their understanding could lead to the comprehension of collective properties, providing the design of new structures with specific physical and chemical properties [3]. In crystal engineering, oxocarbon ions have been currently employed as building blocks [3–5], due to the simplicity of these cyclic species. In particular, squarate ion ($C_4O_4^{2-}$) exhibits very unusual electronic and vibrational properties, as can be seen in several investigations in literature [6]. This species presents D_{4h} symmetry and high degree of electronic delocalization, which are very interesting characteristics discussed in many structural [4,7] and spectroscopic investigations [8]. In addition, squarate ion shows both terminal and bridging coordination modes, such as 1,2-bidentate chelating [9] or 1,2-bis(monodentate) [10] and 1,3-bis(monodentate) [11] bridging and even using all four oxygen atoms [2c]. The 1,3-bis(monodentate) bridging coordination mode is very interesting to generate one dimensional (1D) polymeric structures [12,13] and the dimensionality can be expanded to 2D or 3D arrays using multidentate spacer ligands [14]. In this sense, pyridyl-donor ligands, like 1,3-bis(4-pyridyl)propane (BPP), show up as good candidates to generate 2D and 3D network designs [15].

BPP is a very flexible versatile bifunctional ligand [16] due to its aliphatic chain $-(CH_2)_3-$ between two pyridyl rings. It presents different conformations and consequently different topologies in polymeric structures can be reached by using this ligand [17]. Several determined crystal structures of transition metal and BPP indicate the formation of polymeric structures with 1D, 2D and 3D network designs [18]. This nitrogen ligand can assume different conformations (TT, TG, GG and GG') that display quite different N–N distances [17,18]. Comparing some crystal structures involving BPP as ligand, Carlucci et al. [19] defined a range of N–N distance in each type of conformation. For instance, for TT this range is 9.1–10.1 Å, for TG is 8.6–9.2 Å, for GG only three examples [20] are found in the literature with distances between 3.9 and 5.3 Å and in GG' the range is 6.7–8.6 Å.

In this work the synthesis, crystal structure and the vibrational spectra of coordination polymers with BPP and squarate ion ligands and first transition metal ions ($M = Mn^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) are described. The correlation between crystal data and vibrational spectra is also investigated, with the aim of identifying the intermolecular interactions present in the solid state, as well as their influence on the crystal packing of such structures.

2. Experimental

2.1. Synthesis

$C_{13}H_{14}N_2$ (BPP) (50 mg, 0.25 mmol) and $H_2C_4O_4$ (29 mg, 0.25 mmol) were dissolved in water and mixed.

Aqueous solution of metal chloride hydrate (0.25 mmol in 10.0 mL of water) was layered on to the previous solution, and after slow diffusion for a few days, suitable single crystals were obtained and analyzed by vibrational spectroscopy, thermogravimetric analysis and X-ray diffraction techniques. Elemental Anal. Calc. for $[C_{13}H_{14}N_2]^{2+}[Mn(C_4O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (light yellow, yield = 47%): C, 48.94; N, 5.44; H, 3.88. Found: C, 47.23; N, 4.76; H, 3.82%; Anal. Calc. for $[C_{13}H_{14}N_2]^{2+}[Co(C_4O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (light pink, yield = 55%): C, 48.56; N, 5.39; H 3.85. Found: C, 48.29; N, 5.26; H, 3.89%; Anal. Calc. for $[C_{13}H_{14}N_2]^{2+}[Ni(C_4O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (light green, yield = 51%): C, 48.58; N, 5.39; H, 3.86. Found: C, 48.15; N, 5.25; H 4.06%; Anal. Calc. for $[C_{13}H_{14}N_2]^{2+}[Cu(C_4O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (golden, yield = 50%): C, 48.14; N, 5.35; H, 3.82. Found: C, 46.79; N, 4.70; H 3.91%; Anal. Calc. for $[C_{13}H_{14}N_2]^{2+}[Zn(C_4O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (colourless, yield = 47%): C, 47.96; N, 5.33; H, 3.81. Found: C, 47.82; N, 5.33; H, 3.85%.

2.2. X-ray diffraction

Single crystal X-ray data were collected in a Nonius Kappa CCD diffractometer with Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å) at room temperature. Data collection and reduction, and cell refinement were performed by DENZO and SCALEPACK programs [21]. The structures were solved and refined using SHELXL-97 [22]. An empirical isotropic extinction parameter x was refined, according to the method described by Larson [23]. Analytical absorption, Lorentz and polarization effects were corrected. The structures were drawn by ORTEP-3 for Windows [24]. Hydrogen atoms were located from Fourier difference maps. Anisotropic displacement parameters were refined to all non-hydrogen atoms.

2.3. Raman spectra

Fourier-transform Raman spectroscopy was carried out using a Bruker RFS 100 instrument, Nd³⁺/YAG laser operating at 1064 nm in the near infrared and CCD detector cooled with liquid N₂. Good signal-to-noise ratios were obtained from 2000 scans accumulated over a period of about 30 min, using 4 cm⁻¹ as spectral resolution. All spectra were obtained at least twice to show the reproducibility, and no changes in band positions and intensities were observed.

2.4. Infrared spectra

Infrared spectra were obtained in a Bomem MB-102 spectrometer fitted with CsI beam splitter, using KBr disks and spectral resolution of 4 cm⁻¹. Good signal-to-noise ratio was obtained from the accumulation of 128 scans.

2.5. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric data were obtained in a Mettler STARE TG50 thermobalance; the samples were heated at

10 °C/min from room temperature to 800 °C in dynamic air flow.

3. Results and discussion

Transition metal complexes of general formulae $\{(H_2BPP)^{2+}[M(C_4O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}\}$, where $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ and Zn^{2+} , were obtained by slow diffusion of metal chloride aqueous solutions into an aqueous solution containing squaric acid and BPP. In all cases, analytical data suggest the formation of compounds with (1:1:2)/(M^{2+} :BPP: $C_4O_4^{2-}$) stoichiometric ratio. Thermogravimetric curves, which are deposited as Supplementary material, show that Mn^{2+}, Cu^{2+} and Zn^{2+} complexes are stable up to 170 °C, whereas Co^{2+} and Ni^{2+} ones, up to 200 °C. Above these temperatures it can be observed the first weight loss corresponding to two water molecules. The dehydration process occurs at high temperatures indicating the presence of coordination water molecules probably involved in hydrogen bonding. Afterwards, the curves show at least two other weight loss steps attributed to compounds thermodecomposition.

The polymeric nature of compounds was revealed by X-ray single crystal structure analysis. Tables 1 and 2 exhibit crystal data and main geometrical parameters of all transition metal complexes and comparing the listed crystallographic parameters it can be noticed that all compounds are isostructural. Fig. 1 shows the first M^{2+} coordination sphere in a distorted octahedral geometry. Surprisingly, BPP ligands are not coordinated to the metal centers and appear in the cationic form (H_2BPP^{2+}) due to the protonation of pyridyl nitrogen atoms. The formation of H_2BPP^{2+} cation can be explained by the acid-base reaction between squaric acid and BPP.

The metal ions are located in the unit cell inversion center and are surrounded by six oxygen atoms from two squarate ions and two water molecules with average of M–O bond distance of 2.106(2) Å and O–M–O bond angles varying from 83.5° to 96.5°. In the manganese compound it can be observed the longest M–O bond distance to squarate ion, as well as to water molecules (2.174(2) and 2.194(2) Å respectively). However, the shortest M–O bond distances are observed in different complexes: M–O (average of 2.078(2) Å) in nickel and M– O_w (1.980(2) Å) in copper complexes. The average of M–O and M– O_w bond distances are respectively 2.127(2) and 2.085(2) Å. In all compounds the M–O bond distances (M–O2) of one squarate ligand and M– O_w (M–O5) are close to each other when compared to M–O of two squarate ligands (M–O2 and M–O4). Additionally, the two coordination water molecules are involved in medium hydrogen bonds with the non-coordinated oxygen atoms of squarate ligands, as indicated by thermal analysis results, and the average of O...O distance is 2.679(3) Å.

Each squarate ion adopts the 1,3-bis(monodentate) coordination mode and bridges two metal centers giving rise to a two-dimensional (2D) grid with (4,4) topology, as can be seen in Fig. 2. The four-membered rings, formed by metals and squarate ligands, are slightly distorted due to different M–M separations with averages of smaller and larger distances of 8.024 and 8.111 Å, respectively. Squarate rings of four-member topology are almost planar with mean deviation range between 0.011 and 0.016 Å. These rings are not perpendicular to each other, forming an angle around 82° between them. Electronic delocalization is observed in oxocarbon rings since the average of the largest difference in C–C and C–O bond distances is short (respectively 0.006 and 0.018 Å). The oxocarbon rings are within a

Table 1
Crystal data of MH_2BPP complexes

Compound	MnH_2BPP	CoH_2BPP	NiH_2BPP	CuH_2BPP	ZnH_2BPP
Formula	$C_{21}H_{20}N_2O_{10}Mn$	$C_{21}H_{20}N_2O_{10}Co$	$C_{21}H_{20}N_2O_{10}Ni$	$C_{21}H_{20}N_2O_{10}Cu$	$C_{21}H_{20}N_2O_{10}Zn$
Formula weight ($g\ mol^{-1}$)	515.33	519.32	519.10	523.93	525.76
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<i>a</i> (Å)	9.6729(3)	9.5725(4)	9.5262(3)	9.7423(3)	9.6005(3)
<i>b</i> (Å)	8.1471(3)	8.0321(3)	7.9816(3)	7.9262(3)	8.0323(3)
<i>c</i> (Å)	13.4765(6)	13.4487(3)	13.4439(4)	13.5410(6)	13.4436(6)
β (°)	91.774(2)	92.775(2)	93.331(2)	91.571(3)	92.645(3)
<i>V</i> (Å ³)	1061.52(7)	1032.82(6)	1020.47(6)	1045.24(7)	1035.59(7)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2
Crystal size (mm)	0.10 × 0.12 × 0.20	0.06 × 0.12 × 0.20	0.06 × 0.09 × 0.21	0.07 × 0.07 × 0.11	0.05 × 0.08 × 0.17
d_{calc} ($g\ cm^{-3}$)	1.612	1.670	1.689	1.665	1.686
μ (Mo <i>K</i> α) (cm^{-1})	0.685	0.883	1.003	1.110	1.238
Transmission factors (min/max)	0.891/0.944	0.853/0.948	0.812/0.944	0.906/0.944	0.846/0.946
Reflections measured/unique	13 727/2449	11 276/2367	11 191/2349	9 792/2405	10 926/2376
Observed reflections [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	2041	2115	1925	2016	2007
No. of parameters refined	170	170	170	170	170
<i>R</i>	0.0490	0.0399	0.0519	0.0438	0.0443
<i>wR</i>	0.1127	0.1005	0.1154	0.0927	0.1015
<i>S</i>	1.058	1.117	1.077	1.082	1.055
RMS peak ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.149	0.191	0.207	0.178	0.184

Table 2
Selected geometrical parameters of MH₂BPP

	MnH ₂ BPP	CoH ₂ BPP	NiH ₂ BPP	CuH ₂ BPP	ZnH ₂ BPP
<i>Bond distance (Å)</i>					
M–O2	2.153(2)	2.091(2)	2.058(2)	2.036(2)	2.092(2)
M–O4	2.194(2)	2.126(2)	2.096(2)	2.277(2)	2.144(2)
M–O5	2.194(2)	2.097(2)	2.069(2)	1.980(2)	2.084(2)
C1–C2	1.458(3)	1.464(3)	1.463(4)	1.461(4)	1.461(4)
C1–C2 ⁱⁱ	1.459(3)	1.463(3)	1.466(4)	1.458(4)	1.463(4)
C1–O1	1.254(3)	1.252(3)	1.252(4)	1.249(3)	1.250(3)
C2–O2	1.260(3)	1.256(3)	1.253(4)	1.261(3)	1.258(3)
C3–C4	1.464(3)	1.464(4)	1.456(4)	1.463(4)	1.460(4)
C3–C4 ^{iv}	1.463(3)	1.470(3)	1.464(4)	1.458(4)	1.460(4)
C3–O3	1.243(3)	1.242(3)	1.244(4)	1.251(4)	1.253(3)
C4–O4	1.263(3)	1.259(3)	1.269(3)	1.261(3)	1.263(3)
N1–N1 ^{iv}	9.316	9.344	9.357	9.364	9.345
<i>Bond angles (°)</i>					
O2–M–O4	90.50(6)	89.80(6)	90.6(1)	89.30(8)	89.43(8)
O2–M–O5	95.34(6)	96.20(6)	96.4(1)	96.50(9)	96.13(8)
O2–M–O4 ⁱ	90.58(6)	90.20(6)	90.6(1)	90.70(8)	90.57(8)
O2–M–O5 ⁱⁱ	84.67(6)	83.82(6)	83.6(1)	83.50(9)	83.87(8)
O5–M–O4	85.75(6)	85.59(6)	85.09(8)	85.56(8)	85.24(8)
O5–M–O4 ⁱ	94.25(6)	94.41(6)	94.91(8)	94.44(8)	94.76(8)
<i>Hydrogen bond</i>					
D...A (Å)					
O5...O3	2.703(2)	2.688(2)	2.687(3)	2.665(3)	2.687(3)
O5...O1	2.691(2)	2.673(2)	2.670(3)	2.652(3)	2.671(3)
N1...O4 ^{vi}	2.764(3)	2.773(3)	2.777(4)	2.701(3)	2.762(3)
D–H...A (°)					
O5–H5A...O3	167(4)	173(5)	159(6)	158(4)	159(4)
O5–H5B...O1	164(4)	164(3)	164(7)	167(3)	171(4)
N1–H1...O4	172(4)	166(4)	169(5)	175(4)	172(6)

Symmetry codes: i (–x, –y, –z); ii (–x, –1 – y, –z); iii (x, 1 + y, z); iv (1/2 – x, y, 1/2 – z) and v (–1/2 + x, –y, –1/2 + z).

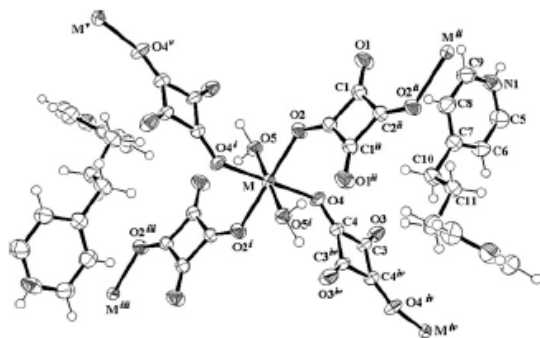


Fig. 1. Crystal structure of MH₂BPP. Symmetry codes: i (–x, –y, –z); ii (–x, –1 – y, –z); iii (x, 1 + y, z); iv (1/2 – x, y, 1/2 – z) and v (–1/2 + x, –y, –1/2 + z).

long distance each other and consequently it is not observed π -stacking interaction between them. The supra-molecular arrangements are based on single layers, which are not superimposed, showing parallel arrangement of squarate rings along crystallographic *a* axis and ring planes are shifted *ca.* 0.5 Å. Along *b* axis, the squarate rings of adjacent layers are not parallel presenting a rotation of around 15°.

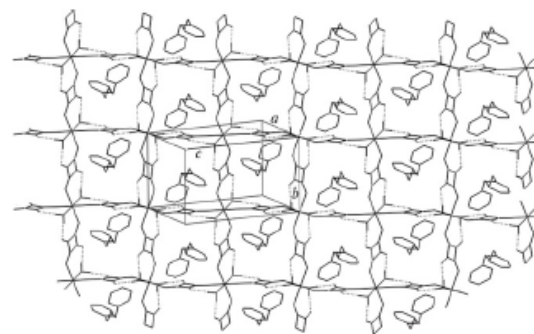


Fig. 2. 2D layer of MH₂BPP showing (4,4) topology and O...O hydrogen bond interactions. Only the hydrogen atoms from water molecules are shown in the figure.

BPP cationic species are placed inside the four-member ring cavities in two different orientations, inverted to each other, as shown in Fig. 2. In the middle of BPP molecule (C11) is located the twofold axis symmetry. The phenyl rings atoms give rise to planes where the average of deviation of the best plane is 0.004 Å, whereas the range of the angle between phenyl rings is between 76.2° and 78.2°. The smallest angle of phenyl rings is observed for copper

complex and the biggest for manganese. These molecules adopt the TT conformation with N-to-N separation range for all compounds between 9.32 and 9.36  . These values are in agreement to other compounds containing BPP ligand in TT conformation structurally characterized [18h,18i,25]. Analysis of topological parameters of π -stacking [1] shows that phenyl rings of adjacent H_2BPP^{2+} layers present centroid–centroid and interplanar distances shorter than 4.0   (average of 3.92 and 3.53  , respectively), and small horizontal shift (average of 1.19  ), strongly suggesting π -stacking interaction in these structures. In addition, according to the geometrical parameters of H_2BPP^{2+} displayed in Table 2, BPP cation forms two types of hydrogen bond interactions between layers of four-member rings: N–H...O medium and C–H...O very weak interactions. The presence of all these interactions between two adjacent 2D grids leads to the establishment of a three-dimensional supramolecular array as can be seen in Fig. 3.

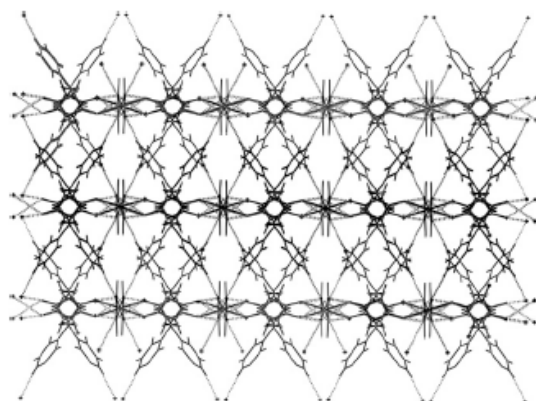


Fig. 3. Three dimensional interactions in MH_2BPP along (111) direction.

Vibrational spectra of these compounds are very similar, and are in agreement with crystal data. The main vibrational modes are listed in Table 3 and Fig. 4 shows the Raman spectra of all compounds. Infrared spectra are deposited as Supplementary materials. In the infrared spectra it can be observed characteristic bands of squarate units around 1500 cm^{-1} , which are related to CC and CO stretching modes, whereas the M–O bond stretching mode is observed at 505 cm^{-1} . Ring breathing of pyridyl group has been assigned to the bands at 995 and 579 cm^{-1} [26,27]. The spectral region between 1600 and 1650 cm^{-1} , where CC and CN stretching modes are expected, is very important in the BPP ligand coordination analysis [17a]. This band shows up at 1605 cm^{-1} for the free ligand and at higher wavenumbers (around 1620 cm^{-1}) when BPP is coordinated to the metal ion. In all investigated compounds infrared spectra it can be seen a medium band at 1640 cm^{-1} , which can be tentatively assigned to the in

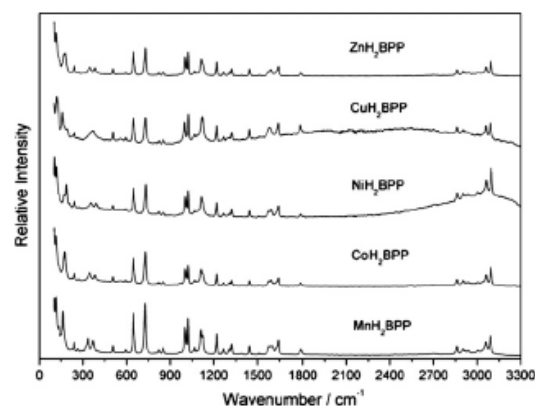


Fig. 4. Raman spectra of MH_2BPP .

Table 3

Vibrational wavenumbers (in cm^{-1}) and tentative assignment of the most important bands observed in the MH_2BPP spectra

MnH_2BPP		CoH_2BPP		NiH_2BPP		CuH_2BPP		ZnH_2BPP		Assignment ^a
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	
	333m		346m		358m		343m		346m	$\delta(\text{CO})$
	369m		383m		391m		373m		385vw	
505m	506m	504m	506m	504m	506m	504m	506m	504m	506m	$\nu(\text{MO})$
653w	645s	653m	645s	654w	647s	644w	647s	653w	645s	SQ ring bending
737vw	727vs	736w	728vs	736vw	730vs	736vw	728vs	736vw	728vs	SQ ring breathing
	1021s		1023s		1023s		1023s		1023s	Py ring breathing
1094w	1112s	1095m	1112s	1097m	1116s	1098m	1119s	1096w	1114s	$\nu(\text{CC})$
	1219s		1220m		1218m		1218m		1220s	Py ring bending
1463s		1461vs		1461vs		1462vs		1462vs		$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$
1498vs		1496vs		1494vs		1488vs		1498vs		
1511vs	1511sh	1510vs	1511sh	1509vs	1509sh	1509sv	1511sh	1510vs	1511sh	
1551s		1548vs		1548vs		1540s		1547s		$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO})$
	1602m		1596m		1596m		1598m		1594m	$\nu(\text{CO})$
1639m		1640s		1639s		1638m		1639m		$\delta(\text{NH})$
	1789w		1787w		1787w		1783w		1787w	$\nu(\text{CO})$

^a SQ = squarate and Py = pyridyl.

plane deformation mode of NH bond, indicating the formation of BPP cationic species, in a very good agreement with the X-ray diffraction data.

Raman spectra of all compounds are also very similar. Ring bending and ring breathing of squarate unit have been observed at 645 and 730 cm^{-1} , respectively. Raman features of pyridyl group at 1220 and 1020 cm^{-1} can also be assigned as described above. An interesting comparison of Raman spectra can be done within squarate alkaline salts [28]. Ring bending and ring breathing modes occur in the same region, indicating that the coordination to metal ions does not affect these specific ring modes. In the Raman spectra of the alkaline salts it can be observed a weak band around 1800 cm^{-1} , assigned to CO bond stretching mode [28]. Similar band is observed around 1790 cm^{-1} in the spectra of all complexes, indicating the presence of non-coordinated CO species in the solid state, which is in agreement with crystal structure where O1 and O3 (Fig. 1) are not bonded to metal site. Previous Raman spectra investigation of transition metal squarates [6d] shows the appearance of two distinct CO stretching modes, observed around 1600–1800 cm^{-1} region. Crystal structures of these squarate complexes [12] show that squarate ion is coordinated to metal sites in a 1,3-bis(monodentate) fashion giving rise to a 1D chain. Those complexes, likewise the ones studied in this work, present both free and coordinated CO groups, which show two different CO stretching wavenumber values. Comparing these data, the band observed around 1600 cm^{-1} can be tentatively assigned to the coordinated CO stretching mode. The CC stretching mode is assigned to a medium band around 1110 cm^{-1} which, in the case of Mn(II), Co(II) and Zn(II) complexes spectra, presents a shoulder at 1120 cm^{-1} ; the Ni(II) complex presents a very asymmetric band, and Cu(II) complex do not show any splitting. Previous studies in alkaline squarate salts [29,30] have shown that the bands between 1100 and 1200 cm^{-1} can be used to infer about electronic delocalization in oxocarbon ring. The presence of a single band in the spectra indicates that the squarate ring is very symmetric, with a high degree of electronic delocalization, as observed in the case of rubidium and ammonium salts. On the other hand, in lithium, sodium and potassium squarate, which present small electronic delocalization, the band separation is between 86 and 37 cm^{-1} . In the compounds investigated here, besides the appearance of a shoulder in the high spectral region, the wavenumber separation is not so pronounced when compared within the alkaline squarate compounds, so suggesting an emphasized degree of electronic delocalization in oxocarbon rings. This result is confirmed by X-ray structure data, where the largest C–C bond difference between all squarate ions is very small, around 0.011 Å (Table 2). Similar to the infrared spectra, the CC and CN bond stretching of $\text{H}_2\text{BPP}^{2+}$ species (*ca.* 1510 cm^{-1}) is observed in low wavenumber values when compared to free (*ca.* 1605 cm^{-1}) and coordinated BPP (*ca.* 1620 cm^{-1}).

4. Conclusion

The new structures involving first transition metal ions ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}), squarate ion and 1,3-bis(4-pyridyl)propane (BPP) are described by means of X-ray diffraction, thermogravimetric and vibrational techniques. All compounds are isostructural and the metal sites are coordinated to squarate ligand in a 1,3-bis(monodentate) fashion and water molecules forming a slightly distorted octahedral geometry. The two water molecules are involved in medium hydrogen bonds with squarate ligands, with O...O distance around 2.680 Å. Crystal structures of these compounds show that the arrangement of metal sites and squarate ligands is in 2D sheets with (4,4) topology. Inside of four-member ring topology are located the cationic BPP molecules, which present two orientations in the same 2D layer, one is inverted related to the other. $\text{H}_2\text{BPP}^{2+}$ cation forms two types of hydrogen bond interactions with the 2D layers, where one is medium (N–H...O) and another is very weak (C–H...O), in a three dimensional arrangement. Vibrational spectra of these compounds are very similar, in agreement to crystal data. In all infrared spectra a medium band at 1640 cm^{-1} has been observed, assigned to the NH in plane deformation mode, indicative of the formation of $\text{H}_2\text{BPP}^{2+}$ cation. These metal complexes present free and coordinated CO groups, which show two different CO stretching wavenumbers: one observed at *ca.* 1600 cm^{-1} , assigned to coordinated carbonyl stretching, and another observed at *ca.* 1800 cm^{-1} attributed to the free CO group. The formation of $\text{H}_2\text{BPP}^{2+}$ cation is probably due to the acid-base reaction between squaric acid and BPP. At last, a very important achievement of this investigation refers to the coordination geometries of all the investigated compounds, which are governed only by the ligands, independently of the different electronic properties of the metal ions.

Acknowledgements

The authors thank CNPq, CAPES and FAPEMIG for financial support, and also to Laboratório de Espectroscopia Molecular (USP-SP) for the Raman facilities. B.L. Rodrigues and R. Diniz are grateful to FAPESP and FAPEMIG respectively for Postdoctoral fellowships. This paper is dedicated to the memory of our great friend Dr. W.M. Teles.

Appendix A. Supplementary material

Thermogravimetric curves (Fig. S1) and infrared spectra (Fig. S2) of all complexes are reported as Supporting Information. CCDC 605611, 605612, 605613, 605614 and 605615 contain the supplementary crystallographic data for the structures reported in the paper. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> or from the Cambridge

Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.poly.2006.09.037.

References

- [1] D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 1804.
- [2] (a) A.N. Khlobystov, A.J. Blake, N.-R. Champness, D.A. Lemenovskii, A.G. Majouga, N.V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* 222 (2001) 155;
(b) A. Erxleben, *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 203;
(c) S.C. Manna, E. Zangrando, J. Ribas, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 4497;
(d) A.K. Ghosh, D. Ghoshal, T.-H. Lu, G. Mostafa, N.R. Chaudhuri, *Cryst. Growth Des.* 4 (2004) 851;
(e) M.T. Bujaci, X.T. Wang, S.J. Li, C. Zheng, *Inorg. Chim. Acta* 333 (2002) 152.
- [3] C.K. Lam, T.C.W. Mak, *Tetrahedron* 56 (2000) 6657.
- [4] S. Mathew, G. Paul, K. Shivasankar, A. Choudhury, C.N.R. Rao, *J. Mol. Struct.* 641 (2002) 263.
- [5] F. Dumestre, B. Soula, A.-M. Galibert, P.-L. Fabrè, G. Bernardinelli, B. Donnadiou, P. Castan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 4131.
- [6] (a) J.G.S. Lopes, L.F.C. de Oliveira, H.G.M. Edwards, P.S. Santos, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 131;
(b) M.C.C. Ribeiro, L.F.C. de Oliveira, N.S. Goncalves, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 104303;
(c) M.C.C. Ribeiro, L.F.C. de Oliveira, P.S. Santos, *Chem. Phys.* 217 (1997) 71;
(d) P.S. Santos, J.H. Amaral, L.F.C. de Oliveira, *J. Mol. Struct.* 243 (1991) 223;
(e) L.F.C. de Oliveira, P.S. Santos, *J. Mol. Struct.* 245 (1991) 215;
(f) L.F.C. de Oliveira, P.S. Santos, *J. Mol. Struct.* 269 (1992) 85.
- [7] (a) D. Braga, C. Bazzi, F. Grepioni, J.J. Novoa, *New J. Chem.* 23 (1999) 577;
(b) C. Brouca-Cabarrocq, A. Mohanu, P. Millet, J.C. Trombe, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2575;
(c) A. Bulut, I. Ucar, O.Z. Yesilel, H. Icbudak, H. Olmez, O. Buyukgungor, *Acta Crystallogr. C* 60 (2004) M526;
(d) J.A. Cowan, J.A.K. Howard, *Acta Crystallogr. E* 60 (2004) M511.
- [8] (a) P.S. Santos, O. Sala, L.K. Noda, N.S. Goncalves, *Spectrochim. Acta A* 56 (2000) 1553;
(b) J.G.S. Lopes, L.F.C. de Oliveira, P.S. Santos, *Spectrochim. Acta A* 57 (2001) 399;
(c) P.S. Santos, N.S. Goncalves, *J. Mol. Struct.* 570 (2001) 75;
(d) T.M. Kolev, B.A. Stamboliyska, D.Y. Yancheva, V. Enchev, *J. Mol. Struct.* 691 (2004) 241.
- [9] A. Bouayad, J.-C. Trombe, A. Gleizes, *Inorg. Chim. Acta* 230 (1995) 1.
- [10] (a) Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* 175 (1990) 269;
(b) M.I. Khan, Y.-D. Chang, Q. Chen, J. Salta, Y.-S. Lee, C.J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* 33 (1994) 6340;
(c) I. Castro, M.L. Calatayad, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 811;
(d) I. Castro, M.L. Calatayad, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* 287 (1999) 173.
- [11] (a) X. Solans, M. Aguiló, A. Gleizes, J. Fans, M. Julve, M. Verdaguèr, *Inorg. Chim. Acta* 29 (1990) 775;
(b) C.-H. Yang, C.-M. Chuo, G.-H. Lee, C.-C. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 135;
(c) D. Cangussu, H.O. Stumpf, H. Adams, J.A. Thomas, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2292.
- [12] C.R. Lee, C.C. Wang, K.C. Chen, G.H. Lee, Y. Wang, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 156.
- [13] J.A.C. van Ooijen, J. Reedijk, A.L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* 18 (1979) 1184.
- [14] C. Nather, J. Greve, I. Jeß, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4536.
- [15] S.R. Batten, J.C. Jeffery, M.D. Ward, *Inorg. Chim. Acta* 292 (1999) 231.
- [16] T.-W. Lee, J.P.-K. Lau, W.-T. Wong, *Polyhedron* 23 (2004) 999.
- [17] (a) M.V. Marinho, M.I. Yoshida, K.J. Guedes, K. Krambrock, A.J. Bortoluzzi, M. Horner, F.C. Machado, W.M. Teles, *Inorg. Chim. Acta* 333 (2002) 1539;
(b) L. Carlucci, G. Ciani, D.W.v. Gudenberg, D.M. Proserpio, *Inorg. Chim. Acta* 36 (1997) 3812.
- [18] (a) X.J. Luan, Y.Y. Wang, L.J. Zhou, X.H. Cai, C.H. Zhou, Q.Z. Shi, *J. Mol. Struct.* 750 (2005) 58;
(b) E.Q. Gao, Y.X. Xu, A.L. Cheng, M.Y. He, C.H. Yan, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 212;
(c) J.Y. Lee, S.J. Hong, C. Kim, S.J. Kim, Y. Kim, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 692;
(d) Y.B. Dong, M.D. Smith, H.C. zur Loye, *J. Solid State Chem.* 155 (2000) 143;
(e) M.J. Plater, M.R.S. Foreman, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse, *Inorg. Chim. Acta* 318 (2001) 171;
(f) T.M. Bujaci, X.T. Wang, S.J. Li, C. Zheng, *Z. Krist.-New Cryst. Struct.* 218 (2003) 148;
(g) X.J. Li, R. Cao, W.H. Bi, Y.Q. Wang, Y.L. Wang, X. Li, *Polyhedron* 24 (2005) 2955;
(h) M.J. Plater, M.R.S. Foreman, T. Gelbrich, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3065;
(i) M.J. Plater, M.R.S. Foreman, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 1995;
(j) M.-C. Suen, Z.-K. Chan, J.-D. Chen, J.-C. Wang, C.-H. Hung, *Polyhedron* 25 (2006) 2325.
- [19] L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, S. Rizzato, *CrystEngComm* 4 (2004) 121.
- [20] (a) E.Q. Gao, S.Q. Bai, Z.M. Wang, C.H. Yan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2003) 1759;
(b) Y.-B. Chen, J. Zhang, J.-K. Cheng, Y. Kang, Z.-J. Li, Y.-G. Yao, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 1139.
- [21] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* 276 (1997) 307.
- [22] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97 – A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Goettingen, Germany, 1997.
- [23] A.C. Larson, *Crystallogr. Compd.* (1970) 291.
- [24] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565.
- [25] (a) J. Zhang, Y.-B. Chen, Z.-J. Li, Y.-Y. Qin, Y.-G. Yao, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 449;
(b) Q.-Y. Liu, L. Xu, *CrystEngComm* 7 (2005) 87;
(c) X.-Q. Wang, J.-K. Cheng, Y.-H. Wen, J. Zhang, Z.-J. Li, Y.-G. Yao, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 897;
(d) J. Zhang, Y.-B. Chen, S.-M. Chen, A.-J. Li, J.-K. Cheng, Y.-G. Yao, *Inorg. Chim. Acta* 45 (2006) 3161;
(e) L. Carlucci, G. Ciani, A. Gramacchioli, D.M. Proserpio, S. Rizzato, *CrystEngComm* 29 (2000) 1.
- [26] G.L. Cook, F.M. Church, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 458.
- [27] C.H. Kline, J. Turkevich, *J. Chem. Phys.* 12 (1944) 300.
- [28] S.L. Georgopoulos, R. Diniz, B.L. Rodrigues, L.F.C. de Oliveira, *J. Mol. Struct.* 741 (2005) 61.
- [29] S.L. Georgopoulos, R. Diniz, B.L. Rodrigues, M.I. Yoshida, L.F.C. de Oliveira, *J. Mol. Struct.* 753 (2005) 157.
- [30] S.L. Georgopoulos, R. Diniz, M.I. Yoshida, N.L. Speziali, H.F. Dos Santos, G.M.A. Junqueira, L.F.C. de Oliveira, *J. Mol. Struct.* 794 (2006) 63.