

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

Marinez Maciel da Costa

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO
CONTENDO Pd(II), Pt(II) E LIGANTES DO TIPO OXAMATO**

Juiz de Fora
2009

UFJF	MARINEZ MACIEL DA COSTA	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO Pd(II), Pt(II) E LIGANTES DO TIPO OXAMATO	2009
------	-------------------------------	---	------

Marinez Maciel da Costa

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO
CONTENDO Pd(II), Pt(II) E LIGANTES DO TIPO OXAMATO**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cynthia Lopes Martins Pereira

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Soares Fontes

Juiz de Fora

2009

Costa, Marinez Maciel da.

Síntese e caracterização de compostos de coordenação contendo Pd(II), Pt(II) e ligantes do tipo oxamato / Marinez Maciel da Costa. – 2009.

172 f. : il.

Dissertação (Mestrado Química)—Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2009.

1. Química inorgânica. 2. Magnetismo. I. Título.

CDU 546

“Os sofrimentos do tempo presente nem merecem ser comparados com a glória que deve ser revelada em nós.”

Romanos 8,18

“A semente que caiu em boa terra é aquele que ouve a palavra e a tudo compreende. Esse produz fruto.”

Mateus 13, 18-23

Este trabalho é dedicado à minha amorosa mãe, ao meu esforçado pai e ao meu amado noivo. Vocês sempre acreditaram que eu fosse capaz de conquistar meus objetivos, sempre me incentivaram e nunca pouparam esforços para que eu realizasse meus sonhos. Obrigada pelas orações, pela presença em todos os momentos, pelo grande amor dedicado e por tornar tudo isso realidade.

AGRADECIMENTOS

À Deus sobre todas as coisas! Agradeço a Ti Senhor por nunca me abandonar, por todas as oportunidades concedidas. Obrigada por estar sempre presente nos momentos mais difíceis.

À minha mãe Elizabeth por nunca desistir de mim. Mesmo nos piores momentos acreditou e apostou em meus sonhos. Serei eternamente grata a você, mãe, maior responsável por esta conquista.

Ao meu pai Mario, sempre muito trabalhador e honesto, que muitas vezes abriu mão dos seus sonhos para dedicar-se aos sonhos da família, à minha criação e formação.

Ao meu irmão Júnior pelos momentos de alegria e descontração. Pela eterna cumplicidade e companheirismo. À minha cunhada Dayane pela amizade e incentivo. E a vocês dois por trazerem ao mundo meus tesouros mais preciosos, minhas princesinhas Maryane e Mayra, sem elas, minha vida não teria o mesmo sentido.

Ao meu noivo Leandro pela presença constante em todos os momentos de minha vida. Pela dedicação, paciência, companheirismo, serenidade, alegria, lealdade e amor que me foram dedicados desde o início desta caminhada. Sem você, tudo teria sido bem mais árduo. Obrigada por fazer parte da minha vida. Te amo!

Ao restante de minha família, não menos presente e importante neste momento. Principalmente à minha Vó Inez pelo apoio que me foi fundamental e pelo incentivo constante. Aos meus zelosos tios Eliane, Adilson, José Luiz e Cleusa. Aos meus queridos primos Luiz Guilherme, Tamiris e Vinícius.

À Profa. Dra. Cynthia Martins Lopes Pereira pela oportunidade concedida, pela atenção e paciência com o meu trabalho.

À Profa. Dra. Ana Paula Soares Fontes, pelo fornecimento dos sais de platina e paládio utilizados neste trabalho e por estar sempre disposta a discutir e sugerir. Obrigada pela atenção a mim dedicada e a enorme paciência. Exemplo de competência, dedicação e humildade.

Ao Prof. Dr. Mauro Vieira de Almeida, sempre atencioso e paciente. Obrigada pela ajuda e colaboração em alguns RMN's.

À Profa. Dra. Mara Rubia Costa Couri pela amizade, pelas conversas e pelos conselhos. Obrigada pela ajuda e colaboração em alguns RMN's.

Aos demais Professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFJF, pela contribuição em minha formação científica.

À Profa. Dra. Danielle Cangussu de Castro Gomes (UFG) pelo fornecimento do precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizado neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso (CEFET/MG) que gentilmente realizou algumas medidas de análises térmicas e as medidas magnéticas. Obrigada pela paciência, pelas discussões e pela atenção dedicada ao meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Rochel Monteiro Lago e sua equipe (UFMG) pela realização de algumas medidas de análise térmica.

À Profa. Dra. Maria Irene Yoshida (UFMG) pelas análises de termogravimetria.

Ao Prof. Dr. Marcelo Knobel (UNICAMP) que gentilmente cedeu seu laboratório para que as medidas magnéticas fossem feitas.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Speziali (UFMG) pelas medidas de difração de raios X de monocristal, embora infelizmente não tenha sido possível a elucidação estrutural.

A técnica Luzia, da Central Analítica da USP, por ser sempre prestativa e eficiente.

À Tais, grande amiga, pela força, incentivo e companheirismo! Obrigada por tudo que me ensinou! Obrigada pela paciência!

Aos amigos que conquistei durante a graduação, sempre importantes e que ficarão para sempre marcados em minha vida: Tais, Patricia, Roseane, Maira, Kelly, Danielle e Luciano.

Aos amigos que conquistei durante esta caminhada e com certeza serão amigos para a vida toda: João Victor, Glaucia, Tati, Marcelo, André e Heber.

Aos amigos do Lab 2, pelo carinho, pela amizade, pela dedicação, pelo companheirismo e pelos momentos de risos e alegrias: Glaucia, Tati, Marcelo, André, Carol, Arthur e Guilherme. Agradeço em especial ao Marcelo, que muito me ajudou neste trabalho, à Glaucia, grande amiga e sempre disposta a me ajudar e ao André, sempre atencioso e muito prestativo. Vocês amenizaram os momentos mais difíceis e foram indispensáveis nesta caminhada. Adoro todos vocês!.

Aos amigos que passaram pelo Lab 2: Karen, Juliana, Heber, Heveline, Carol, Fellipe e Marluce. Em especial a Heveline por toda a atenção e ajuda ao meu trabalho.

Aos amigos da Pós: Elgte, Arturene, Gustavo, Roberta, Juliana, Camila, Vandinha, Vanessa, Humberto, Celso, Lucas e Maurício.

À secretária da pós-graduação Simone.

À Alice, ao Fernando e aos demais funcionários do departamento de química.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

Muito Obrigada.

RESUMO

Neste trabalho são descritas a síntese e caracterização de oito precursores inéditos, dois contendo Pt^{2+} e seis contendo Pd^{2+} , além de ligantes do tipo oxamato. São eles: $[\text{Pt}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pd}\{\text{Pd}(\text{opba})\}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{mpba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{mpba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Os precursores foram obtidos a partir da reação entre ligantes oxamato, em sua forma de ácido ou éster, e o sal do íon metálico divalente correspondente, em solução aquosa. Os ligantes, ácidos *N,N'*-1,2-fenilenobis(oxâmico) (H_4opba), ácido *N,N'*-1,3-fenilenobis(oxâmico) (H_4mpba) e ácido *N,N'*-1,4-fenilenobis(oxâmico) (H_4ppba), foram obtidos a partir dos respectivos ésteres, *N,N'*-1,2-fenilenobis(oxamato) de etila (opba), *N,N'*-1,3-fenilenobis(oxamato) de etila (mpba) e *N,N'*-1,4-fenilenobis(oxamato) de etila (ppba), conforme descrito na literatura. Os magnetos moleculares trinucleares inéditos, $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2]\cdot 3\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, foram obtidos a partir da reação entre os precursores $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{bpca} = \text{bis}(2\text{-piridilcarbonil})\text{amidato}$. As propriedades magnéticas foram investigadas na forma das curvas de χT versus T e M versus H . Os resultados indicaram que ambos os compostos possuem interações antiferromagnéticas a baixas temperaturas, e ainda sugerem que o íon Pd^{2+} em $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$ apresente geometria octaédrica. Todos os compostos obtidos neste trabalho foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do IV. Os ligantes e os precursores também foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- ^{13}C) e hidrogênio (RMN- ^1H). Para a determinação do número de moléculas de solvente, foi utilizada a análise térmica.

Palavras-chave: Ligantes Oxamato. Compostos de Coordenação. Platina. Paládio. Cobre.

ABSTRACT

In this work the synthesis and characterization of eight new precursors are described, two containing Pt^{2+} and six containing Pd^{2+} , in addition to the synthesis of oxamato-type ligands. The precursors are: $[\text{Pt}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pd}\{\text{Pd}(\text{opba})\}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{mpba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{mpba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. They were obtained by reaction of the oxamato ligands, in their acid or ester form, with the correspondent divalent metallic ion salt, in aqueous solution. The acid ligands, namely *N,N'*-1,2-phenylenebis(oxamic) acid (H_4opba), *N,N'*-1,3-phenylenebis(oxamic) (H_4mpba) and *N,N'*-1,4-phenylenebis(oxamic) acid (H_4ppba) were obtained from their respective esters, *N,N'*-1,2-phenylenebis(oxamato) ethyl ester (opba), *N,N'*-1,3-phenylenebis(oxamato) ethyl ester (mpba) and *N,N'*-1,4-phenylenebis(oxamato) ethyl ester (ppba), according to procedures described in the literature. Trinuclear molecule-based magnets, $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2]\cdot 3\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}(\text{bpca})\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were obtained by reaction of the $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ precursors with $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, where bpca= bis(2-pyridylcarbonyl)amine. The magnetic properties were investigated by the χT versus T and M versus H plots. The results indicate that both compounds show antiferromagnetic interactions at low temperatures, and also suggest that the Pd^{2+} ion in the $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ compound presents an unexpected octahedral geometry. All compounds obtained in this work were characterized by elemental analysis and vibrational spectroscopy (IR). Ligands and precursors were also characterized by carbon and hydrogen nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR and ^1H NMR). Thermal analysis was used to determine the number of solvent molecules.

Keywords: Oxamato Ligands. Coordination Compounds. Platinum, Palladium, Copper.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Duas estratégias utilizando nanopartículas no tratamento contra o câncer e outros tipos de doenças. Ao lado direito da figura, observa-se o uso de fármacos carregados a partículas magnéticas. Ao lado esquerdo, observa-se o emprego da técnica de <i>magnetohipertermia</i>	27
Figura 2 - Sistemas de ordenamento de spins, onde cada seta representa um estado de spin. a) Composto ferromagnético obtido a partir do emparelhamento de spins de mesmo valor; b) Composto ferrimagnético obtido a partir do emparelhamento de spins com diferentes valores na mesma molécula, gerando um spin resultante.....	22
Figura 3 - Representação da estrutura da Cisplatina.....	29
Figura 4 - Medicamentos comercializados contendo platina (II).....	30
Figura 5 - Escala de tamanho das partículas.....	33
Figura 6 - Exemplos de unidades constituintes utilizadas na obtenção de magnetos moleculares.....	34
Figura 7 – Estrutura do precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35
Figura 8 - Placa de Petri utilizada em um experimento de evaporação lenta.....	37
Figura 9 - Esquema de uma difusão lenta utilizando um tubo em H.....	38
Figura 10 - Comportamentos possíveis da curva de $\chi_M T$ versus T.....	47
Figura 11 - Esquema de um sistema: a) multi-domínio; antes do deslocamento da barreira de Bloch (desmagnetizado); b) mono-domínio; após deslocamento da barreira de Bloch (magnetizado); onde m e M representam as magnitudes do vetor momento magnético.....	49

Figura 12 - Curva de primeira magnetização (ou curva virgem) de um material ferromagnético onde M_s é a magnetização de saturação, a é a região referente à rotação de domínios, b é a região referente aos deslocamento irreversíveis e c a região referente aos deslocamentos reversíveis das paredes do domínio.....	50
Figura 13 - Ciclo de histerese para um ferromagneto ou ferrimagneto.....	51
Figura 14 - Comparação entre materiais magnéticos macios (a) e duros (b).....	52
Figura 15 - Esquema de uma ponte oxamato. As linhas pontilhadas representam a deslocalização da nuvem eletrônica π	54
Figura 16 - Reação do obtenção do ligante opba.....	55
Figura 17 - a) Reação de obtenção do ligante mpba. b) Reação de obtenção do ligante ppba.....	56
Figura 18 - Esquema de obtenção do ligante ácido H_4opba	57
Figura 19 - Esquema de obtenção do ligante ácido H_4mpba	58
Figura 20 - Esquema de obtenção do ligante ácido H_4ppba	59
Figura 21 - Espectro qualitativo de absorção na região do IV para os ligantes H_4opba , H_4mpba e H_4ppba	61
Figura 22 - Espectro de ressonância magnética de próton para o ligante H_4opba ...	63
Figura 23 - Espectro de ressonância magnética de carbono para o ligante H_4opba	65
Figura 24 - Espectro de ressonância magnética de próton para o ligante H_4mpba	66
Figura 25 - Espectro de ressonância magnética de carbono para o ligante H_4mpba	68

Figura 26 - Espectro de ressonância magnética de próton para o ligante H ₄ ppba.....	69
Figura 27 - Espectro de ressonância magnética de carbono para o ligante H ₄ ppba.....	70
Figura 28 - Esquema geral para a síntese da unidade construtora [M(opba)] ²⁻ onde M = Cu ⁺² , Ni ⁺² , Pd ⁺² , etc.....	72
Figura 29 - Esquema de obtenção do precursor K ₂ [Pd(opba)].H ₂ O.....	73
Figura 30 - Esquema de obtenção do precursor K ₂ [Pd{Pd(opba)}(OH) ₂].H ₂ O.....	74
Figura 31 - Esquema de obtenção do precursor [Pd(mpba)].2H ₂ O.....	75
Figura 32 - Esquema de obtenção do precursor K ₂ [Pd(mpba)].2H ₂ O.....	76
Figura 33 - Rampa de aquecimento para a síntese do composto K ₂ [Pd(mpba)].2H ₂ O.....	77
Figura 34 - Esquema de obtenção do precursor [Pd ₂ (ppba) ₂].4H ₂ O.....	78
Figura 35 - Esquema de obtenção do precursor K ₄ [Pd ₂ (ppba) ₂].4H ₂ O.....	79
Figura 36 - Espectro de IV para K ₂ [Pd(opba)].H ₂ O.....	80
Figura 37 - Espectro de ressonância magnética de próton para K ₂ [Pd(opba)].H ₂ O.....	82
Figura 38 - Espectro de ressonância magnética de carbono para K ₂ [Pd(opba)].H ₂ O.....	83
Figura 39 - Curvas TG e DTA para o precursor K ₂ [Pd(opba)].H ₂ O.....	84
Figura 40 - Espectro de IV para K ₂ [Pd{Pd(opba)}(OH) ₂].H ₂ O.....	85
Figura 41 - Espectro de ressonância magnética de próton para K ₂ [Pd{Pd(opba)}(OH) ₂].H ₂ O.....	87

Figura 42 - Espectro de ressonância magnética de carbono para $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$	88
Figura 43 - Curvas TG e DTA para o precursor $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$	90
Figura 44 - Espectro de IV para $[Pd(mpba)].2H_2O$	91
Figura 45 - Espectro de ressonância magnética de próton para $[Pd(mpba)].2H_2O$	93
Figura 46 - Espectro de ressonância magnética de carbono para $[Pd(mpba)].2H_2O$	94
Figura 47 - Curvas TG e DTA para o precursor $[Pd(mpba)].2H_2O$	96
Figura 48 - Espectro de IV para $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$	97
Figura 49 - Espectro de ressonância magnética de próton para $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$	99
Figura 50 - Espectro de ressonância magnética de carbono para $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$	100
Figura 51 - Curvas TG e DTA para o precursor $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$	102
Figura 52 - Espectro de IV para $[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	103
Figura 53 - Espectro de ressonância magnética de próton para $[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	104
Figura 54 - Espectro de ressonância magnética de carbono para $[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	105
Figura 55 - Curvas TG e DTA para o precursor $[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	107
Figura 56 - Espectro de IV para $K_4[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	108
Figura 57 - Espectro de ressonância magnética de próton para	

$K_4[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	110
Figura 58 - Espectro de ressonância magnética de carbono para $K_4[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	111
Figura 59 - Curvas TG e DTA para o precursor $K_4[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	112
Figura 60 - Esquema de obtenção de sistemas heteronucleares partindo de a) um precursor e um sal de um íon metálico divalente. b) dois precursores distintos.....	116
Figura 61 - Estrutura do precursor $[Cu(bpca)(H_2O)_2]NO_3.2H_2O$	117
Figura 62 - Esquema de obtenção do composto $[Pd(opba)\{Cu_2(bpca)_2\}].3DMSO.H_2O$	118
Figura 63 - Esquema de obtenção do composto $[Pd(ppba)_2\{Cu_2(bpca)_2\}].5DMSO.5H_2O$	119
Figura 64 - Espectro de IV para $[Pd(opba)\{Cu_2(bpca)_2\}].3DMSO.H_2O$	120
Figura 65 - Curvas TG e DTA para o composto $[Pd(opba)\{Cu_2(bpca)_2\}].3DMSO.H_2O$	122
Figura 66 - Espectro de IV para $[Pd(ppba)_2\{Cu_2(bpca)_2\}].5DMSO.5H_2O$	123
Figura 67 - Curvas TG e DTA para o composto $[Pd(ppba)_2\{Cu_2(bpca)_2\}].5DMSO.5H_2O$	125
Figura 68 - Dependência da suscetibilidade magnética molar com a temperatura para o composto $[Pd(opba)\{Cu_2(bpca)_2\}].3DMSO.H_2O$; $H = 4$ KOe.....	127
Figura 69 - Dependência da suscetibilidade magnética molar com a temperatura para o composto $[Pd(ppba)_2\{Cu_2(bpca)_2\}].5DMSO.5H_2O$; $H = 4$ KOe.....	129
Figura 70 - Proposta para a estrutura do $[Pd(ppba)_2\{Cu_2(bpca)_2(Solv)_2\}].8$ Solv com Pd(II) octaédrico. Onde Solv = DMSO ou H_2O	130

Figura 71 - Representação esquemática das prováveis estruturas dos spins dos compostos:	a)	$[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].3\text{DMSO}. \text{H}_2\text{O};$	b)
		$[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].5\text{DMSO}.5\text{H}_2\text{O}.....$	131
Figura 72 - Esquema geral para a síntese da unidade construtora $[\text{Pt}(\text{opba})]^{2-}$			134
Figura 73 - Esquema de obtenção do precursor $[\text{Pt}(\text{opba})].\text{H}_2\text{O}.....$			135
Figura 74 - Esquema de obtenção do precursor $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2].\text{H}_2\text{O}.....$			136
Figura 75 - Espectro de IV para $[\text{Pt}(\text{opba})].\text{H}_2\text{O}.....$			137
Figura 76 - Espectro de ressonância magnética de próton para $[\text{Pt}(\text{opba})].\text{H}_2\text{O}....$			139
Figura 77 - Espectro de ressonância magnética de carbono para $[\text{Pt}(\text{opba})].\text{H}_2\text{O}.....$			140
Figura 78 - Curvas TG e DTA para o precursor $[\text{Pt}(\text{opba})].\text{H}_2\text{O}.....$			141
Figura 79 - Espectro de IV para $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2].\text{H}_2\text{O}.....$			143
Figura 80 - Espectro de ressonância magnética de próton para $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2].\text{H}_2\text{O}.....$			144
Figura 81 - Espectro de ressonância magnética de carbono para $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2].\text{H}_2\text{O}.....$			145
Figura 82 - Curvas TG e DTA para o precursor $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2].\text{H}_2\text{O}.....$			147
Figura A.1 - Curva de primeira magnetização para o composto heterometálico $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].3\text{DMSO}. \text{H}_2\text{O}.....$			159
Figura A.2 - Curva de primeira magnetização para o composto heterometálico $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].5\text{DMSO}.5\text{H}_2\text{O}.....$			159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Unidades utilizadas segundo o sistema cgs-emu.....	52
Tabela 2 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) dos ligantes H ₄ opba, H ₄ mpba e H ₄ ppba.....	62
Tabela 3 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- ¹ H para o ligante H ₄ opba.....	64
Tabela 4 - Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹³ C para o ligante H ₄ opba.....	66
Tabela 5 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- ¹ H para o ligante H ₄ mpba.....	67
Tabela 6 - Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹³ C para o ligante H ₄ mpba.....	69
Tabela 7 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- ¹ H para o ligante H ₄ ppba.....	70
Tabela 8 - Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹³ C para o ligante H ₄ ppba.....	71
Tabela 9 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de K ₂ [Pd(opba)].H ₂ O.....	81
Tabela 10 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- ¹ H para K ₂ [Pd(opba)].H ₂ O.....	82
Tabela 11 - Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹³ C para o K ₂ [Pd(opba)].H ₂ O.....	84
Tabela 12 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de K ₂ [Pd{Pd(opba)}(OH) ₂].H ₂ O.....	86
Tabela 13 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- ¹ H para K ₂ [Pd{Pd(opba)}(OH) ₂].H ₂ O.....	88
Tabela 14 - Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹³ C para o	

$K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$	89
Tabela 15 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de $[Pd(mpba)].2H_2O$	92
Tabela 16 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- 1H para $[Pd(mpba)].2H_2O$	94
Tabela 17 - Atribuição dos picos do espectro de RMN- ^{13}C para o $[Pd(mpba)].2H_2O$	95
Tabela 18 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$	97
Tabela 19 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- 1H para $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$	100
Tabela 20 - Atribuição dos picos do espectro de RMN- ^{13}C para o $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$	101
Tabela 21 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de $[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	104
Tabela 22 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- 1H para $[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	105
Tabela 23 - Atribuição dos picos do espectro de RMN- ^{13}C para o $[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	107
Tabela 24 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de $K_4[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	109
Tabela 25 - Atribuição do pico observado no espectro de RMN- 1H para $K_4[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	110
Tabela 26 - Atribuição dos picos do espectro de RMN- ^{13}C para o $K_4[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$	112

Tabela 27 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de [Pd(opba){Cu ₂ (bpca) ₂ }.3DMSO.H ₂ O.....	121
Tabela 28 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de [Pd(ppba) ₂ {Cu ₂ (bpca) ₂ }.5DMSO.5H ₂ O.....	124
Tabela 29 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de [Pt(opba)].H ₂ O.....	138
Tabela 30 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- ¹ H para [Pt(opba)].H ₂ O.....	139
Tabela 31 - Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹³ C para o [Pt(opba)].H ₂ O.....	141
Tabela 32 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de [Pt ₂ (ppba) ₂].H ₂ O.....	143
Tabela 33 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- ¹ H para [Pt ₂ (ppba) ₂].H ₂ O...	145
Tabela 34 - Atribuição dos picos do espectro de RMN- ¹³ C para o [Pt ₂ (ppba) ₂].4H ₂ O.....	146

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

δ	Deslocamento químico
δ	Deformação angular
ν	Estiramento
χ	Susceptibilidade magnética
χ_M	Susceptibilidade magnética molar
bpcA	bis(2-piridilcarbonil)amidato
Bu ₄ N ⁺	Cátion tetrabutilamônio
CD ₃ OD	Metanol deuterado
Cf	Conforme
CHN	Análise elementar em C, H e N
°C	Temperatura na Escala Celsius
d	duplete
Dc	Corrente direta
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DNA	Ácido Desoxiribonucléico
DTA	Análise Térmica Diferencial
D ₂ O	Água deuterada
Et ₄ N ⁺	Cátion tetraetilamônio
g	grama
h	hora
H	Campo magnético
H ₄ mpba	ácido <i>N,N'</i> -1,3-fenilenobis(oxâmico)
H ₄ opba	ácido <i>N,N'</i> -1,2-fenilenobis(oxâmico)
H ₄ ppba	ácido <i>N,N'</i> -1,4-fenilenobis(oxâmico)
Hz	Hertz
Cl ₅₀	Concentração inibitória de 50% da viabilidade celular
IV	Infravermelho
<i>J</i>	Constante de acoplamento
K	Temperatura na Escala Kelvin

kOe	(quilo-)Oersted
m	massa
M	Magnetização
Met ₄ N ⁺	Cátion tetrametilamônio
MHz	Mega Hertz
min	Minutos
mL	Mililitros
MM	Massa Molecular
mmol	milimol
mpba	<i>N,N'</i> -1,3-fenilenobis(oxamato)
Oe	Oersted
opba	<i>N,N'</i> -1,2-fenilenobis(oxamato)
ppba	<i>N,N'</i> -1,4-fenilenobis(oxamato)
ppm	parte por milhão
p/V	percentual peso por volume
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN- ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN- ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
s	simpleto
sl	simpleto largo
S.QUI.D	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
t	triplete
T	Temperatura
T _c	Temperatura de Curie
TG	Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UNICAMP	Universidade Estadual da Campinas
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	MAGNETOS MOLECULARES.....	33
1.2	OBJETIVOS.....	35
2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	36
2.1	TÉCNICAS DE CRISTALIZAÇÃO.....	36
2.1.1	Evaporação lenta.....	37
2.1.2	Difusão lenta.....	38
2.2	TÉCNICAS UTILIZADAS A OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS.....	39
2.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	39
2.3.1	Análise elementar.....	39
2.3.2	Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho.....	40
2.3.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	40
2.3.4	Análise Térmica.....	41
2.3.5	Faixa de fusão e/ou decomposição e testes de solubilidade.....	41
2.4	MEDIDAS MAGNÉTICAS.....	41
2.4.1	Medidas da magnetização em função da temperatura.....	42
2.4.2	Medidas da magnetização em função do campo magnético.....	47
2.5	SISTEMAS DE UNIDADES UTILIZADAS.....	52
3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES	54

3.1	PARTE EXPERIMENTAL.....	57
3.1.1	Síntese do ligante H ₄ opba.....	57
3.1.2	Síntese do ligante H ₄ mpba.....	58
3.1.3	Síntese do ligante H ₄ ppba.....	59
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
3.2.1	Caracterização dos ligantes H ₄ opba, H ₄ mpba e H ₄ ppba.....	60
3.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	71
4	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES DE PALÁDIO (II).	72
4.1	PARTE EXPERIMENTAL.....	73
4.1.1	Síntese do precursor K ₂ [Pd(opba)].H ₂ O.....	73
4.1.2	Síntese do precursor K ₂ [Pd{Pd(opba)}(OH) ₂].H ₂ O.....	74
4.1.3	Síntese do precursor [Pd(mpba)].2H ₂ O.....	75
4.1.4	Síntese do precursor K ₂ [Pd(mpba)].2H ₂ O.....	76
4.1.5	Síntese do precursor [Pd ₂ (ppba) ₂].4H ₂ O.....	77
4.1.6	Síntese do precursor K ₄ [Pd ₂ (ppba) ₂].4H ₂ O.....	78
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	80
4.2.1	Caracterização do precursor K ₂ [Pd(opba)].H ₂ O.....	80
4.2.2	Caracterização do precursor K ₂ [Pd{Pd(opba)}(OH) ₂].H ₂ O.....	85
4.2.3	Caracterização do precursor [Pd(mpba)].2H ₂ O.....	91
4.2.4	Caracterização do precursor K ₂ [Pd(mpba)].2H ₂ O.....	96
4.2.5	Caracterização do precursor [Pd ₂ (ppba) ₂].4H ₂ O.....	103

4.2.6	Caracterização do precursor $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$	108
4.3	- CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	113
5	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS HETEROMETÁLICOS Pd(II)-Cu(II)	116
5.1	PARTE EXPERIMENTAL.....	117
5.1.1	Síntese do $[Pd(opba)\{Cu_2(bpca)_2\}] \cdot 3DMSO \cdot H_2O$	117
5.1.2	Síntese do $[Pd(ppba)_2\{Cu_2(bpca)_2\}] \cdot 5DMSO \cdot 5H_2O$	118
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	120
5.2.1	Caracterização do $[Pd(opba)\{Cu_2(bpca)_2\}] \cdot 3DMSO \cdot H_2O$	120
5.2.2	Caracterização do $[Pd(ppba)_2\{Cu_2(bpca)_2\}] \cdot 5DMSO \cdot 5H_2O$	123
5.3	ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	126
5.3.1	Propriedades magnéticas do composto $[Pd(opba)\{Cu_2(bpca)_2\}] \cdot 3DMSO \cdot H_2O$	126
5.3.2	Propriedades magnéticas do composto $[Pd(ppba)_2\{Cu_2(bpca)_2\}] \cdot 5DMSO \cdot 5H_2O$	128
5.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	132
6	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES DE PLATINA (II)	134
6.1	PARTE EXPERIMENTAL.....	135
6.1.1	Síntese do precursor $[Pt(opba)] \cdot H_2O$	135
6.1.2	Síntese do precursor $[Pt_2(ppba)_2] \cdot H_2O$	136
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	137

6.2.1	Caracterização do precursor [Pt(opba)]·H ₂ O.....	137
6.2.2	Caracterização do precursor [Pt ₂ (ppba) ₂]·H ₂ O.....	142
6.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	148
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	150
7.1	PERSPECTIVAS.....	151
	REFERÊNCIAS.....	152
	APÊNDICE.....	159
	Resumos referentes a este trabalho publicados em anais de congressos.....	160

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a nanotecnologia biomédica baseia-se na construção de partículas minúsculas combinando materiais inorgânicos e orgânicos. Esta tecnologia está assumindo a fronteira deste campo científico que progride rapidamente^[1]. Se por um lado ainda está longe a viabilidade de construção de grande parte dos nanodispositivos imaginados, hoje é bastante plausível o uso de nanossistemas para a veiculação de drogas e tratamento de inúmeras doenças. Estes sistemas ficam especialmente interessantes se forem construídos a partir de nanopartículas magnéticas^[1].

Estas partículas magnéticas têm um potencial enorme para aplicações em diversas vertentes tecnológicas. Para o emprego na área biomédica, estas nanopartículas magnéticas devem ser capazes de atravessar a barreira endotelial e se acumular especificamente em células-alvo, sem dano às células normais^[1].

Os sistemas magnéticos têm sido utilizados em conjunto com outras modalidades de tratamento ao câncer, sobretudo para melhorar a eficácia dos fármacos antineoplásicos, sem aumentar o seu potencial citotóxico, sendo também favorável a aumentar a resposta clínica na radioterapia, imunoterapias^[2] e terapia gênica^[3,4].

A Figura 1 apresenta duas estratégias diferentes, atualmente muito estudadas, que utilizam nanopartículas magnéticas no tratamento contra o câncer e outros tipos de doenças. Em uma das estratégias, observada no lado direito da Figura 1, as nanopartículas magnéticas, carregadas ao fármaco quimioterápico, são atraídas e retidas na região do tumor por um campo magnético externo aplicado ao paciente^[5,6]. O medicamento se acumula especificamente nas células-alvos sem danos às células normais. O carregamento de drogas por estes sistemas nanoparticulados é considerado uma técnica valiosa para otimizar a liberação controlada do fármaco^[7]. A miniaturização de um sistema carreador de drogas até a escala nanométrica permite boa estabilidade, absorção e transferência quantitativa excelente, e assim, a esperada atividade farmacodinâmica. Além disto, os efeitos colaterais e reações por corpo estranho podem ser evitados, simultaneamente à obtenção de tolerância local e sistêmica. Tais propósitos podem ser atingidos ao se liberar a dose correta da droga especificamente nos tecidos ou células- alvo, sem

sobrecarregar o organismo com doses massivas, o que é verdadeiro, sobretudo para drogas com efeitos colaterais severos, como os quimioterápicos para câncer. Esta localização em um sítio preferencial por gradientes de campos magnéticos sugeriu que sistemas magnéticos se tornassem efetivos carreadores de drogas com especificidade para a liberação controlada de agentes quimioterápicos^[8,9].

A outra estratégia, apresentada no lado esquerdo da Figura 1, menos explorada por este trabalho, mas não menos interessante, é a técnica conhecida como *magnetohipertermia*, onde o procedimento terapêutico empregado consiste em proporcionar um aumento de temperatura na região do corpo que esteja afetada por uma neoplasia, com o objetivo de causar a destruição das células cancerosas. O aumento da temperatura é atingido pelo uso de nanopartículas magnéticas ou nanoímãs, que são submetidos à ação de um campo magnético externo de frequência alternada. A variação deste campo e conseqüentemente, a variação de direção dos nanoímãs, causam o aquecimento local. Em aproximadamente 42°C, as células tumorais são destruídas, uma vez que estas são menos resistentes aos aumentos bruscos de temperatura do que as células normais circunvizinhas^[6,8].

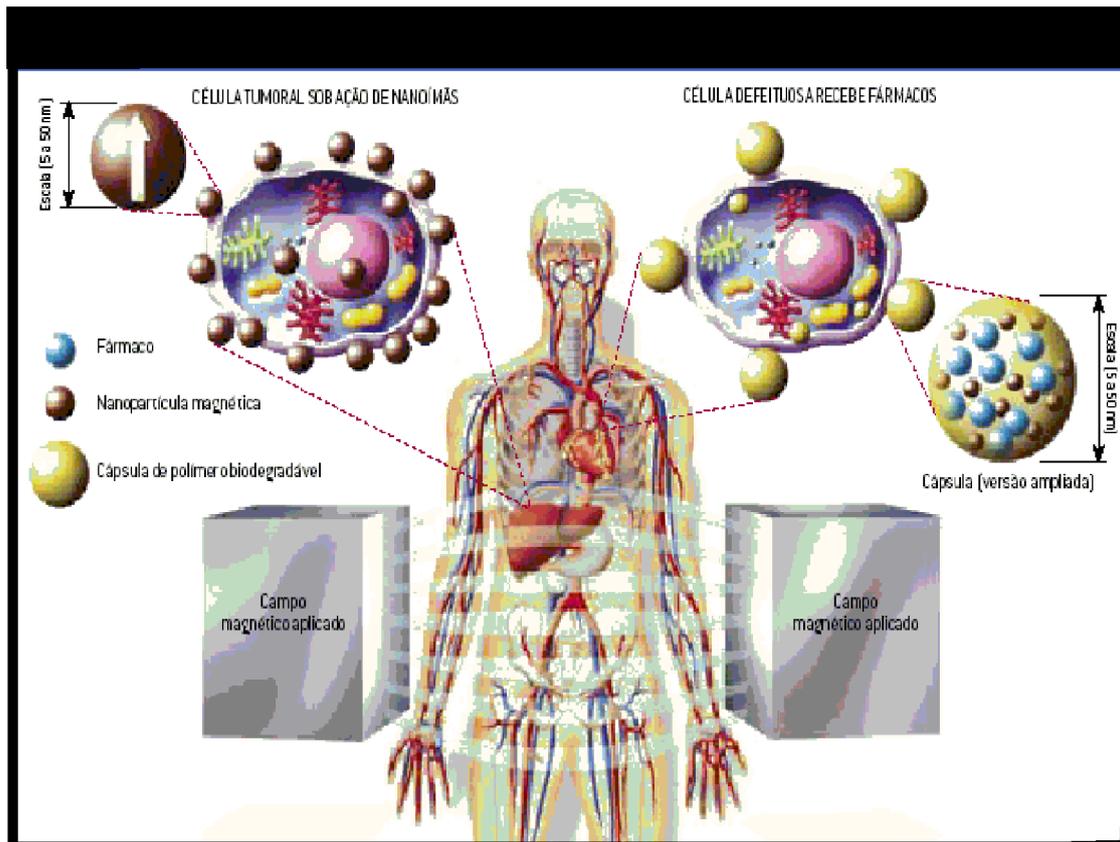


Figura 1 - Duas estratégias utilizando nanopartículas no tratamento contra o câncer e outros tipos de doenças. Ao lado direito da figura, observa-se o uso de fármacos carreados a partículas magnéticas. Ao lado esquerdo, observa-se o emprego da técnica de *magnetohipertermia*.

Nosso interesse nesse tipo de estudo reside no fato de que sistemas nanoparticulados estão sendo usados atualmente^[10,11] na área biomédica e, entre eles, os baseados nas nanopartículas magnéticas assumem papel importante devido à já mencionada propriedade de serem conduzidas e retidas em uma região específica do corpo por meio de gradiente de campo magnético externo^[12,13].

Neste trabalho, a estratégia utilizada para se construir um sistema molecular que poderá futuramente ser empregado como potencial carreador magnético para fármaco quimioterápico emprega um ligante do tipo oxamato que serve de ponte entre dois metais de transição. Se estes metais possuírem ainda valores de estados de spin diferentes, o resultado será um composto ferrimagnético (Figura 2) que poderá exibir magnetização espontânea.



Figura 2 - Sistemas de ordenamento de spins, onde cada seta representa um estado de spin. a) Composto ferromagnético obtido a partir do emparelhamento de spins de mesmo valor; b) Composto ferrimagnético obtido a partir do emparelhamento de spins com diferentes valores na mesma molécula, gerando um spin resultante.

É importante salientar que ligantes orgânicos contendo estas pontes oxamato apresentam atividade biológica, conforme vários trabalhos já publicados na área^[14]. Talvez ainda se possa aumentar a eficiência desses compostos, se estes apresentarem em sua constituição substâncias que já possuam considerável ação citostática, como é o caso de alguns complexos de platina e paládio^[15].

Os compostos de platina possuem uma importante participação no desenvolvimento da química inorgânica medicinal. Até meados da década de 60, no século XX, o envolvimento de compostos inorgânicos na medicina foi muito limitado, sendo que compostos contendo metais eram estudados principalmente a fim de conhecer o potencial carcinogênico dos mesmos e não seu potencial anticancerígeno^[16].

Em 1965, Rosenberg e colaboradores^[17] investigaram a inibição do crescimento de filamentos em células bacterianas por complexos de platina. A presença destes complexos inibia a divisão celular e, como consequência, as bactérias somente cresciam, produzindo enormes filamentos. Com os resultados das observações, Rosenberg imaginou que tais complexos poderiam agir de maneira semelhante para inibir a divisão celular em células tumorais.

Após vários testes clínicos e ensaios de atividade citotóxica, verificou-se que o composto *cis*-diaminodicloroplatina(II) (conforme Figura 3), mais conhecido como cisplatina, possuía grande potencial de atividade antitumoral sendo este o primeiro composto inorgânico com notável sucesso como agente antineoplásico.

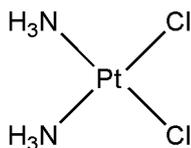


Figura 3 - Representação da estrutura da Cisplatina.

Inicialmente a cisplatina foi empregada no tratamento de tumores nos testículos e no ovário, atualmente, é amplamente utilizada no tratamento de diversos tipos de câncer como o de pulmão, cabeça, esôfago, estômago, próstata, bexiga, mama, cérvix, linfomas, melanomas e osteossarcomas^[18].

Apesar de seu grande sucesso no uso clínico, a cisplatina apresenta alguns inconvenientes como o surgimento de resistência celular, baixa solubilidade em água e graves efeitos colaterais como nefrotoxicidade, ototoxicidade, neurotoxicidade, toxicidade gastrointestinal, elevação da pressão sanguínea, dentre outros^[19,20]. Estes efeitos adversos surgem principalmente devido à complexação da cisplatina com proteínas e peptídeos, como a glutatona, levando ao seu acúmulo no organismo gerando toxicidade^[21,22].

As pesquisas nesta área foram sendo direcionadas para o desenvolvimento de complexos mais eficazes, menos tóxicos ao organismo proporcionando menos efeitos colaterais e com maior espectro de atividade, principalmente no que diz respeito às células resistentes à cisplatina.

Os principais tipos de tratamento do câncer atualmente empregados são: a radioterapia (tratamento por meio de aplicação de radiação diretamente sobre o tumor), a cirurgia (remoção do tumor ou parte do órgão afetado) e a quimioterapia (tratamento por meio de agentes químicos).

Atualmente, a quimioterapia do câncer baseia-se tanto no uso de compostos orgânicos quanto de compostos inorgânicos que podem ser administrados sozinhos ou em associação com outras drogas^[23].

A síntese de moléculas análogas à cisplatina tornou-se tema de inúmeros trabalhos devido principalmente à toxicidade da droga e ao desenvolvimento de mecanismos de resistência ao medicamento, apresentados em algumas células cancerígenas. Assim, as chamadas drogas de segunda e terceira gerações foram sintetizadas e submetidas a testes biológicos, porém somente alguns poucos

medicamentos têm chegado até os testes clínicos. Além da cisplatina, apenas alguns compostos têm sua comercialização autorizada como a carboplatina, a oxaloplatina, a nedaplatina e a lobaplatina (conforme Figura 4).

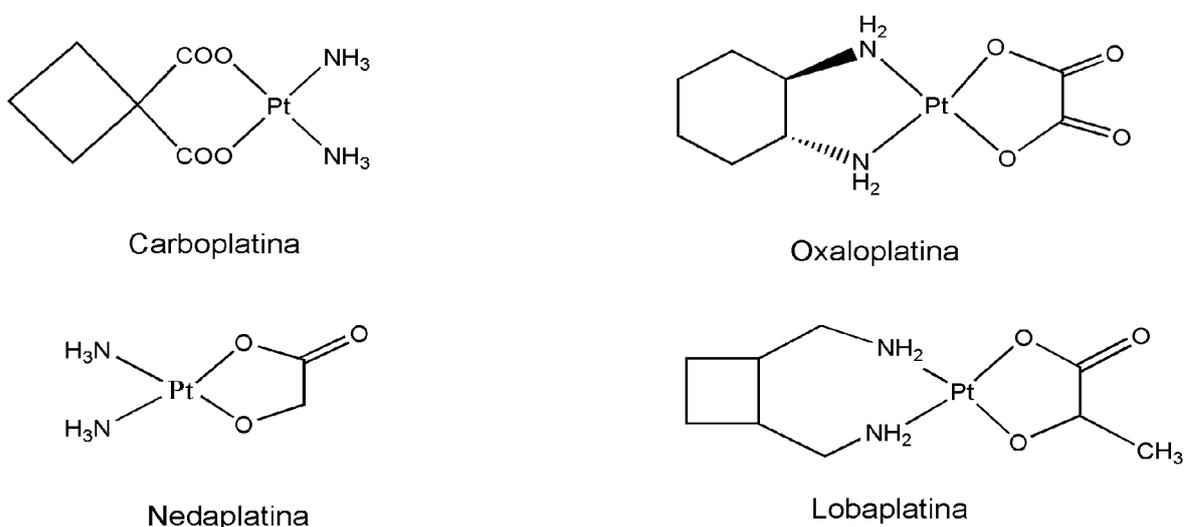


Figura 4 - Medicamentos comercializados contendo platina(II).

A carboplatina, [diamin(1,1-ciclobutanodicarboxilato)platina(II)], é a droga mais utilizada da segunda geração de compostos anticancerígenos de platina apresentando menor nefrotoxicidade quando comparada à cisplatina^[24]. Em testes clínicos esta droga mostrou citotoxicidade comparável ou mesmo superior à cisplatina^[25]. Em combinação com outras drogas, resultados são ainda mais promissores.

Assim como os compostos de platina, alguns complexos de paládio com ligantes orgânicos têm se mostrado ativos em células tumorais resistentes à cisplatina. Investigações a respeito do mecanismo de ação de complexos de paládio e tiossemicarbazonas sugerem que esses compostos se ligam ao DNA através de coordenação interfitas (envolvem ambas as fitas do DNA), ao contrário da cisplatina, que se liga predominantemente a duas guaninas na mesma fita, ou seja, através de coordenação intrafita. Acredita-se que seria a razão pela qual estes complexos se mostram ativos nas células resistentes^[16].

Matesanz e colaboradores^[26] apresentam estudos sobre um complexo de paládio(II) derivado da benzil bis(tiossemicarbazona) que poderia ter propriedades antitumorais importantes, já que apresenta valores de dose inibitória Cl₅₀ similares

ao da cisplatina e mostra citotoxicidade significativa contra células resistentes à cisplatina. O complexo provoca mudanças conformacionais na estrutura do DNA diferentes daquelas induzidas pela cisplatina.

Outro estudo^[27] relata que complexos de paládio(II) e platina(II) derivados de tiossemicarbazonas se mostraram ativos em células tumorais resistentes à cisplatina, como os complexos de fenilacetaldéido tiossemicarbazona do tipo $[M(HL)Cl_2]$, $M = Pd(II), Pt(II)$, os quais são citotóxicos frente a uma variedade de linhagens tumorais, com um bom índice terapêutico e valores de concentrações inibitórias (CI_{50}) muito menores para as células resistentes à cisplatina do que para células normais. O complexo de Pd(II) exibe maior atividade citotóxica sobre as células resistentes e forma mais ligações interfitas do que o análogo de Pt(II), provavelmente em razão da maior reatividade do primeiro. Os mesmos autores mostraram que complexos binucleares de Pd(II) e Pt(II) de *p*-isopropilbenzaldeído tiossemicarbazona apresentam igualmente atividade citotóxica contra diferentes linhagens de células tumorais e são ativos em células resistentes à cisplatina, com bom índice terapêutico^[28]. Novamente os complexos fazem ligações interfitas.

Um complexo de paládio derivado da fenanterenoquinona tiossemicarbazona exibiu notável atividade antitumoral em células mamárias cancerosas sendo relativamente não tóxico para estas mesmas células normais^[29]. O complexo de paládio foi mais ativo do que complexos análogos de outros metais estudados anteriormente (Cu, Ni e Co) especialmente contra células mamárias cancerosas que exibem um alto nível de resistência contra agentes quimioterápicos convencionais^[30].

Sendo assim, é importante a elaboração de novos ligantes e novos compostos de coordenação que possam funcionar como agentes quimioterápicos que exibam atividade antitumoral sendo relativamente não tóxicos. Para atingir o objetivo deste trabalho, é necessário ainda que estes compostos se coordenem a outros que exibam certas propriedades magnéticas para assim funcionarem como carreadores magnéticos moleculares para fármacos. Estes complexos ou precursores poderão se comportar como magnetos duros de forma individual, como as nanomoléculas^[31] ou nanofios^[32] que têm como principal aplicação potencial à construção de dispositivos em escala nanoscópica.

A estratégia adotada pelo nosso grupo neste trabalho consiste na obtenção de um composto, que neste caso consiste em se utilizar uma molécula orgânica

(ligante) que pode servir como “ponte” entre metais de transição, para a construção do “edifício molecular”^[33]. Esta ponte deve ser capaz de transmitir as interações magnéticas de forma eficiente, e sua geometria deve possibilitar a obtenção das estruturas pretendidas.

Durante a década de 40, começava-se o estudo das primeiras partículas magnéticas, constituídas basicamente de metais de elementos de transição, suas ligas e óxidos finamente distribuídos em uma matriz diamagnética. O magnetismo resultante destas espécies deve-se aos íons ou átomos metálicos presentes.

Estas primeiras partículas empregadas comercialmente são os chamados *magnetos clássicos*, caracterizados por serem opacos, densos, condutores e preparados segundo métodos empregados em metalurgia, à alta temperatura.

O primeiro experimentalista no estudo do magnetismo, o francês Petrus Peregrinus de Maricourt^[34], além de identificar que os magnetos possuem dois pólos, chamados por ele de norte e sul, observou também que quebrando-se um magneto ele não se destrói, e sim origina outros^[35]. Baseada nos relatos de Petrus, a primeira técnica utilizada para construção das nanopartículas, consiste em se diminuir mecanicamente o tamanho dos magnetos clássicos, conhecida como estratégia *top-down*^[36].

Porém, com o crescente avanço tecnológico, os tamanhos dos dispositivos eletrônicos vêm diminuindo e a utilização destes magnetos ficando cada vez mais inviável. Atualmente existe a necessidade de substituir estes materiais por compostos que não apresentem certos inconvenientes como, por exemplo, condutividade elétrica, forte absorção de luz e densidade elevada. Estas características limitam, em parte, o desenvolvimento de novos dispositivos baseados nesta tecnologia.

Uma das alternativas para a substituição dos magnetos clássicos é a utilização de sistemas moleculares capazes de apresentar propriedades magnéticas similares. Atualmente, os químicos podem “montar” as moléculas maiores a partir de moléculas menores utilizando a estratégia conhecida como *bottom-up*^[37] (Figura 5), que se constitui uma das soluções possíveis para se sobrepujar o ponto crítico tecnológico no domínio das memórias magnéticas de tamanho nanoscópico. Surge assim o magnetismo molecular, que é um campo de pesquisa relativamente recente e multidisciplinar^[38].

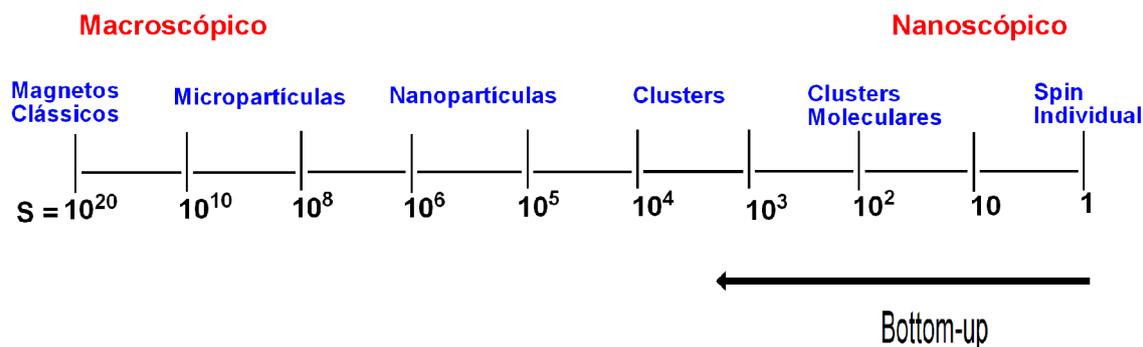


Figura 5 - Escala de tamanho das partículas.

As aplicações potenciais para nanomagnetos moleculares são, dentre outras, na área da informática, leitura, gravação e registro de dados; discos magnéticos ópticos^[39], computadores quânticos^[40,41,42], dispersões coloidais de materiais magnéticos (ferro-fluidos), materiais fotocromicos^[43], supercondutores^[44], catalisadores^[45] e até mesmo em medicina, como por exemplo em agentes de contraste para ressonância magnética(MRI)^[46,47] e em carreadores moleculares para fármacos^[48].

1.1 - Magnetos Moleculares

Os magnetos moleculares são preparados com não-metals e podem ou não possuir íons ou átomos metálicos. Seu magnetismo é devido tanto a um metal quanto a um não-metal e são estruturalmente moleculares, ou seja, formados por moléculas isoladas ou por “polímeros” uni-, bi- ou tri-dimensionais. Podem ser transparentes, isolantes e leves.

O interessante neste tipo de composto é a possibilidade de controlar as interações existentes entre as espécies portadoras de spin presentes no material. Isto inclui até mesmo a utilização da química supramolecular para a montagem destas estruturas moleculares contendo a diversidade das propriedades das substâncias inorgânicas e orgânicas. De fato, a preparação de sistemas que envolvem este tipo de magneto ainda continua sendo um desafio formidável. É necessário desenvolver estratégias adequadas, que possibilitem a utilização do conhecimento químico sistematizado para a elaboração e controle dos processos de

preparação.

Várias estratégias foram desenvolvidas para se obter magnetos moleculares segundo os grupos que possuem momento magnético sejam inorgânicos (metais)^[38,49], puramente orgânicos (radicais livres)^[38,50] ou mistos^[38,51].

No caso de sistemas estendidos contendo íons metálicos, os elétrons desemparelhados pertencem aos complexos de coordenação contendo íons de metais de transição ou terras raras. Os ligantes utilizados são moléculas orgânicas diamagnéticas que apresentam vários sítios de coordenação, podendo facilmente se coordenar aos íons metálicos. Estes ligantes operam como pontes entre os centros metálicos. Como a reatividade destes sítios de coordenação pode ser diferente, é possível isolar espécies contendo um número de centros metálicos previamente planejados. O ligante deverá ser capaz de transmitir de maneira eficiente as propriedades magnéticas através da rede. A escolha destes ligantes constitui a tarefa que mais demanda conhecimento e criatividade na obtenção destes sistemas moleculares.

Diferentes unidades portadoras de spin denominadas “blocos construtores” têm sido utilizadas. Na Figura 6 estão representados alguns exemplos, como $[M^{x+}(CN)_6]^{(x-6)}$, $[M^{x+}(C_2O_4)_3]^{(x-6)}$, $[Cu(opba)]^{2-}$, onde M representa o íon metálico, CN^- = cianeto, $C_2O_4^{2-}$ = oxalato, e opba = *orto*-fenilenobis(oxamato)^[33].

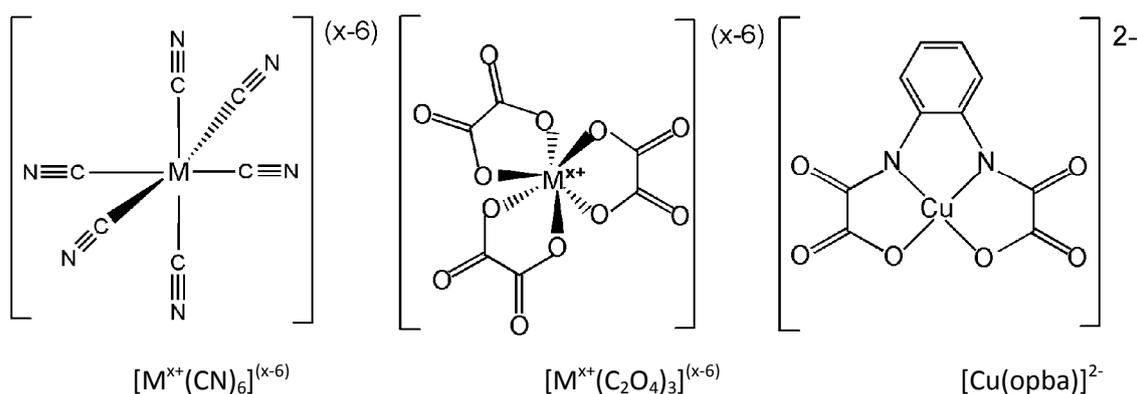


Figura 6 - Exemplos de unidades constituintes utilizadas na obtenção de magnetos moleculares.

A partir destas unidades portadoras de spin associadas a outros íons metálicos são obtidas as redes magnéticas moleculares estendidas, podendo estas serem unidimensionais (cadeias), bidimensionais (planos) e tridimensionais (planos entrelaçados, planos empilhados, redes contendo cianetos, etc).

No presente trabalho, serão apresentados estudos sobre compostos heterometálicos obtidos através da associação de precursores inéditos de paládio(II) e do precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[52] (cf. Figura 7), onde bpca = bis(2-piridilcarbonil)amidato. Complexos contendo o ligante bpca e seus derivados^[53,54] vêm sendo muito estudados devido ao grande interesse nas propriedades magnéticas apresentadas por complexos deste tipo. Compostos bi e tri - metálicos do tipo $[\text{M}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, onde M = Fe(II) ou Cu(II), associados a íons como Fe(II), Mn(II) ou Cu(II) têm apresentado interações ferro ou antiferromagnéticas segundo a literatura^[52,53,54,55]. Sendo assim, espera-se que os compostos heterometálicos de Cu(II)-Pd(II) funcionem como carreadores magnéticos moleculares.

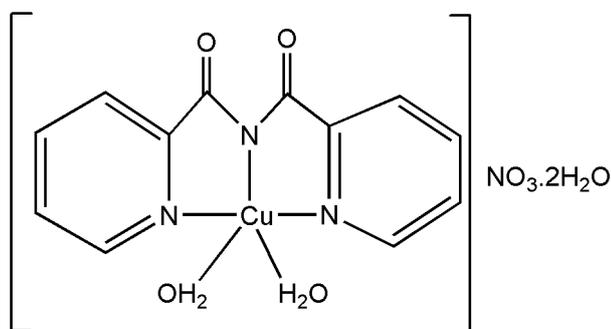


Figura 7 - Estrutura do precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1.2 - Objetivos

O objetivo deste trabalho consistiu na síntese, caracterização e estudo das propriedades físico-químicas de novos precursores utilizando ligantes contendo pontes do tipo oxamato e os íons metálicos Pd(II) e Pt(II). Utilizando-se os precursores sintetizados, visa-se obter sistemas magnéticos moleculares a partir da reação entre os precursores e o nitrato de bis-[(2-piridilcarbonil)amidato]cuprato(II) $(\text{Cu}(\text{bpca})^+)$, podendo estes agir como potenciais carreadores para fármacos quimioterápicos.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais utilizadas na obtenção, caracterização e estudo das propriedades magnéticas dos compostos sintetizados.

2.1 - Técnicas de cristalização

A natureza do processo de cristalização é governada por fatores termodinâmicos e cinéticos, que podem torná-lo altamente variável e de difícil controle. Fatores como o nível de impurezas, natureza e concentração dos reagentes, forma do recipiente, temperatura e a taxa de adição de solvente desempenham impacto importante no tamanho, número e forma dos cristais produzidos. Se estas variáveis, dentre outras, forem corretamente combinadas poderá ocorrer à formação do tão almejado monocristal.

A obtenção de monocristais é uma tarefa bastante árdua, pois não basta somente obtê-los; eles devem possuir o tamanho adequado para a realização dos experimentos posteriores, como por exemplo, difração de raios X e medidas de magnetização com a amostra orientada segundo os eixos cristalográficos. Além disto, deverão apresentar boa formação e não possuir defeitos, como bolhas, incrustações, rachamentos ou serem geminados. Os cristais perfeitos devem apresentar superfícies planas que se encontram em ângulos definidos e cujas arestas são linhas retas.

O tamanho dos cristais obtidos em laboratório pode variar muito e é profundamente influenciado pelas condições sob as quais eles se formam. Geralmente, um crescimento lento em soluções saturadas favorece a formação de cristais grandes, ao passo que os cristais que se formam rapidamente acabam tendo dimensões bem pequenas. Sendo assim é necessário conhecer a temperatura, a pressão e a concentração na qual o composto em questão se cristaliza, bem como o tipo de recipiente e suas dimensões.

A obtenção de monocristais de magnetos moleculares é almejada por todos os cientistas que trabalham na área.

Para a obtenção do monocristal descrito neste trabalho foi utilizada a técnica de evaporação lenta.

2.1.1 - Evaporação Lenta

Esta técnica consiste na dissolução dos reagentes em um solvente ou em uma mistura de solventes suficientemente voláteis, de modo que a evaporação ocorra lentamente e apareçam os primeiros germes de cristalização (Figura 8).

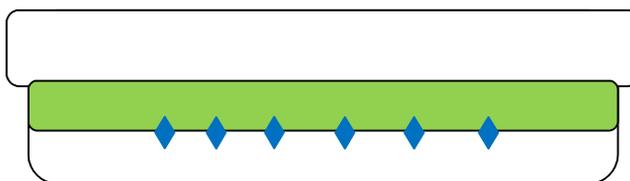


Figura 8 - Placa de Petri utilizada em um experimento de evaporação lenta.

Como já foi dito anteriormente, é fundamental a escolha correta de algumas variáveis para que os cristais obtidos possam ter tamanhos adequados para caracterizações posteriores.

A escolha do solvente é complexa, pois é necessário que ele seja capaz de solubilizar os reagentes, mas não o produto final. Se este solvente for muito volátil, os cristais podem se formar tão rapidamente que se quebram, ou cristalizam a partir de um mesmo germe em direções cristalográficas diferentes, ou formam um grande número de germes^[1]. Além da escolha do solvente propriamente dito, determinar a altura deste dentro do recipiente e a forma como este será vedado é de suma importância para a formação de um bom cristal. É importante salientar que não se deve permitir que todo o solvente evapore, para que não ocorra a contaminação do cristal por subprodutos da reação.

A escolha do recipiente que armazenará a solução condiciona a rapidez com que o solvente evapora e, por conseqüência, a maneira na qual a amostra cristaliza. Uma das maneiras de se controlar a velocidade de formação dos cristais é utilizando

ou um filme de polietileno (Parafilm[®]) ou outra Placa de Petri, como tampa, para cobrir o recipiente. O sistema pode ser semi-aberto e, no caso do filme de polietileno, podem ser feitos alguns furos.

Para favorecer a cristalização de produtos com tamanhos maiores quando estes não forem obtidos, pode-se adicionar um germe à solução, com a finalidade de que a cristalização prossiga a partir deste.

2.1.2 - Difusão Lenta

Embora não tenha sido possível a obtenção de monocristais utilizando-se de difusão lenta, esta técnica será exposta a fim de conhecimento já que este método foi bastante utilizado durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

O princípio da difusão lenta é semelhante ao da evaporação, também consiste em se encontrar o solvente adequado. Os reagentes sólidos são colocados cada qual em uma parte de um tubo com o formato de um H (Figura 9) e o solvente deve ser adicionado lentamente. Pode-se também utilizar soluções previamente preparadas, porém quando estas soluções entram em contato pode ocorrer à precipitação imediata do produto final. O tubo deve ser fechado com Parafilm[®] visando inibir a presença de impurezas.

Os reagentes se dissolvem e se difundem lentamente, um em direção ao outro, e a cristalização se realiza no ponto de encontro destes (Figura 9).

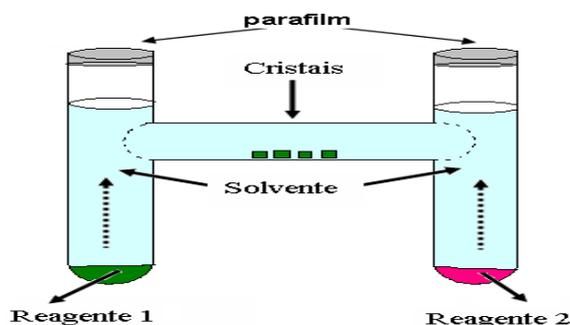


Figura 9 - Esquema de uma difusão lenta utilizando um tubo em H.

Os parâmetros a serem variados são: a concentração dos reagentes, as

dimensões dos tubos, a temperatura e o solvente. As dimensões das partes verticais e horizontais do tubo (altura e diâmetro), assim como a altura do solvente dentro do tubo são importantes, pois influenciam diretamente na velocidade da difusão. Normalmente, quanto mais lenta é a difusão, melhor é a qualidade dos cristais.

2.2 - Técnicas utilizadas na obtenção dos compostos

O solvente tetrahidrofurano (THF), utilizado para obtenção dos ligantes descritos neste trabalho, deve passar por um tratamento prévio, onde deve ser submetido a uma coluna de destilação a fim de se eliminar a água presente neste solvente. Esta destilação deve ocorrer após a eliminação de peróxido de hidrogênio que deve ser feita utilizando-se cloreto de cobre(I)^[2].

As medidas de pH feitas durante as sínteses dos compostos apresentados neste trabalho foram obtidas através de papel de pH Macherey-Nagal, com escala variando de 0-14 unidades de pH.

Para a realização das sínteses de alguns precursores, utilizou-se agitador magnético com aquecimento C-MAG HS-7 acoplado ao termômetro ETS-D4 fuzzy, ambos da marca IKA[®] e pertencentes ao Laboratório 02 do Departamento de Química da UFJF.

2.3 - Técnicas de caracterização

2.3.1 - Análise Elementar

As medidas de análise elementar de CHN foram feitas em um aparelho Perkin-Elmer 2400, da Central Analítica do Instituto de Química da USP. Os teores

de cobre e paládio, de alguns complexos, foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) em um equipamento Spectro Ciros CDD, também pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da USP.

2.3.2 - Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 280 cm^{-1} , utilizando-se um espectrômetro Bomem FTIR MB-102 com 64 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução. As amostras foram preparadas pela dispersão dos sólidos em KBr.

2.3.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Todos os espectros de ressonância magnética nuclear apresentados neste trabalho foram obtidos utilizando-se o espectrômetro Bruker Avance DRX300, operando com frequências de medida igual a 300,13 MHz para detecção de prótons ^1H e 75,43 MHz para detecção de carbono ^{13}C . O equipamento pertence ao Laboratório de Ressonância Magnética do Departamento de Química da UFJF.

Todos os espectros de ressonância magnética nuclear de próton ^1H e de carbono ^{13}C apresentados neste trabalho foram medidos utilizando-se DMSO- d_6 como solvente, porém, devido à solubilidade de algumas amostras, utilizou-se também D_2O e CD_3OD para testes. Todos os espectros de ressonância magnética nuclear foram realizados a temperatura do ambiente.

2.3.4 - Análise Térmica

As curvas TG foram feitas no aparelho Shimadzu TGA-50H pertencente ao Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química da UFMG e também um equipamento Shimadzu TG/DTA 60, pertencente ao Laboratório de Catálise Ambiental do Departamento de Química da UFMG. As condições utilizadas foram: atmosfera de nitrogênio ou ar, com razão de fluxo de 200 mL/min, taxa de aquecimento 10°C/min e cela de alumina.

As medidas foram realizadas pelo Prof. Emerson Fernandes Pedroso, do CEFET/MG, com o apoio da equipe do Prof. Rochel Monteiro Lago, e também pela Profa. Maria Irene Yoshida, ambos da UFMG.

2.3.5 - Faixa de fusão e/ou decomposição e testes de solubilidade

As faixas de fusão e/ou decomposição foram obtidas em aparelho digital MQAPF-301 *Microquímica*, pertencente ao Departamento de Química da UFJF.

A solubilidade dos compostos em diversos solventes com grau de pureza PA foi acompanhada em microscópio OPTON NTD3A pertencente ao Laboratório 02 do Departamento de Química da UFJF. Em alguns casos, a solubilização foi estimulada por um ultrassom e aquecimento à 60°C.

2.4 - Medidas Magnéticas

Através de várias medidas é possível saber o número de espécies portadoras de spin presentes na amostra, o tipo e a intensidade das interações existentes entre eles, dados sobre estados de oxidação de metais e sua esfera de coordenação, entre outras^[3]. Assim sendo, medidas de magnetização e suscetibilidade realizadas de forma correta, com as devidas correções, podem apresentar importantes informações a cerca de compostos apresentando unidades portadoras de spin.

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro equipado com um sensor S. QU. I. D (*Superconducting Quantum Interference Device*). Foram utilizados dois magnetômetros da *Quantum Design* modelo MPMS-XL7, do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), São Paulo, pelo Prof. Emerson Fernandes Pedroso, no Laboratório do Prof. Marcelo Knobel.

As medidas foram realizadas em amostras com a massa variando entre 05 e 70 mg. A amostra é colocada dentro de uma cápsula farmacêutica, que por sua vez é colocada dentro de um pequeno tubo plástico. O sinal magnético desta cápsula é desprezível se comparado ao da amostra em estudo. Isso foi verificado realizando-se medidas de magnetização e suscetibilidade em função da temperatura e campo. Os dados foram interpretados usando-se as massas molares obtidas a partir das análises químicas. Para a análise dos resultados, o diamagnetismo da cápsula e da amostra foi descontado utilizando-se as Tabelas de Pascal.

2.4.1 - Medidas de Magnetização em Função da Temperatura

Esta primeira medida, obtida em campo estático (dc), é realizada resfriando-se a amostra de 300 a 2 K a uma taxa de 2 K/min, sob um campo (H) que pode ser igual a 5000 Oe. Como o aparelho lê um valor bruto, o primeiro tratamento a ser aplicado é o cálculo da magnetização por unidade molar (Equação 2.1):

$$M \text{ cm}^3 \cdot \text{Oe} \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{M \text{ cm}^3 \cdot MM \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{m \text{ g}} \quad \text{Equação 2.1}$$

onde $M \text{ cm}^3 \cdot \text{Oe} \cdot \text{mol}^{-1}$ é a *magnetização molar*, $M \text{ cm}^3$ é a magnetização absoluta medida pelo aparelho, $MM \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ é a massa molar e $m \text{ g}$ é a massa da amostra medida, em gramas.

A grandeza designada *suscetibilidade magnética* (χ) é um dos tipos de resposta do material frente ao campo H aplicado, nesta faixa de temperatura. Esta grandeza consiste na razão entre magnetização molar e o campo aplicado, ou seja,

$\chi = M/H$. Podemos assim, calcular o valor da *suscetibilidade molar* (χ_M) utilizando-se esta relação. Na realidade a expressão correta para a suscetibilidade seria $\chi = dM/dH$. Porém, normalmente a temperaturas acima de 50 K, pode-se utilizar a expressão simplificada $\chi = M/H$, que é válida a temperaturas onde a curva de magnetização em função do campo é uma reta. É importante salientar também que quando H é pequeno, M varia linearmente em função de H.

Calculada a suscetibilidade é preciso fazer uma importante correção. Sabe-se que a suscetibilidade calculada é devida a uma soma da suscetibilidade paramagnética e diamagnética (Equação 2.2). Para a obtenção de um valor real para a suscetibilidade paramagnética, precisa-se calcular a contribuição diamagnética, que é independente da temperatura e do campo e assim subtraí-la do valor total.

$$\chi_{molar} = \chi_{para} + \chi_{dia} \quad \text{Equação 2.2}$$

onde χ_{molar} é o *valor medido*, χ_{para} é a contribuição paramagnética e χ_{dia} é a contribuição diamagnética.

O cálculo da contribuição diamagnética molar é realizado a partir da utilização de tabelas denominadas "Tabelas de Pascal"^[4]. Estas tabelas são obtidas presumindo-se que cada átomo apresente um determinado valor. Correções adicionais são acrescentadas quando existem ligações duplas ou triplas entre átomos.

Todas as substâncias possuem diamagnetismo, ou seja, esta é uma propriedade intrínseca de qualquer material. Como a contribuição diamagnética sempre tende a excluir as linhas do campo magnético do interior da amostra, seus valores são sempre negativos independentes da temperatura. Desta forma, a partir de uma análise da Equação 2.2 pode-se perceber que a suscetibilidade paramagnética é o valor medido acrescido do módulo da contribuição diamagnética.

A partir da suscetibilidade paramagnética molar pode-se traçar uma curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura como descrita pela Equação 2.3. Esta equação demonstra o comportamento da suscetibilidade paramagnética molar em razão com o campo externo em função da temperatura. Estes dados são muito

importantes, pois através deles podemos saber o número de unidades portadoras de spin presentes, o valor do spin de cada unidade, o tipo e a intensidade das interações entre os mesmos.

$$\chi_M \cdot T = \left[\left(\frac{M \cdot MM}{H \cdot m} \right) - \chi_{dia} \right] \cdot T$$

Equação 2.3

onde M é o *valor da magnetização medida*, MM é a massa molar do composto, H é o campo magnético utilizado na medida, m é a massa da amostra, χ_{dia} é a contribuição diamagnética e T é a temperatura.

Basicamente, o produto $\chi_M T$ mede o número efetivo de spins que estão na direção do campo no momento da medida. Porém, é possível calcular a contribuição de cada espécie, através de uma equação simples, sendo o valor do produto $\chi_M T$ referente a uma única espécie isolada portadora de spin (Equação 2.4)^[5]. Como as espécies devem ser isoladas é possível somar a contribuição devida a cada uma e assim obter o valor total para um mol de um composto. A primeira etapa consiste em propor o número de espécies portadoras de spin e o valor de S para cada uma. O cálculo obtido é comparado com o valor experimental.

$$\chi_M \cdot T = \frac{g^2 S(S+1)}{8} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$$

Equação 2.4

onde g é o fator de Landé e S é o valor de spin.

Para os íons livres o momento magnético é devido basicamente a duas contribuições, a primeira é proveniente do spin eletrônico, e a segunda, do momento angular orbital. Entretanto, quando o íon se encontra em um campo eletrostático causado pela presença de um ligante, esta contribuição do momento angular é perdida. Porém, em alguns íons de metais de transição, como Co(II) e Fe(II), esta contribuição não é completamente perdida e efeitos como o acoplamento dos spins

com o momento orbital podem ser observados nestes casos. Sendo assim, é necessário utilizar uma equação que leve em consideração o valor L do íon metálico (Equação 2.5).

$$\chi_M \cdot T = \left[\frac{L(L+1) + g^2 S(S+1)}{8} \right] \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1} \quad \text{Equação 2.5}$$

onde L é o número quântico magnético para os spins isolados, g é o fator de Landé e S é o valor do spin.

Para átomos em que não exista contribuição orbital, como por exemplo, átomos de Cu(II), pode-se utilizar diretamente a Equação 2.4, também conhecida como “spin only”^[5].

Na ausência de interações intermoleculares, a suscetibilidade magnética molar (χ_M) pode ser escrita em primeira aproximação pela lei de Curie (Equação 2.6)^[4,5].

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N \beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT} \quad \text{Equação 2.6}$$

onde C é a constante de Curie, N é a constante de Avogadro, g é o fator de Landé, S é o spin da espécie considerada, β é um magnéton de Bohr e k é a constante de Boltzman.

Uma maneira utilizada para se visualizar esta lei é traçando-se a curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura, onde $\chi_M T = C$. Se o composto obedecer à lei de Curie, a curva $\chi_M T$ versus T mostrará uma reta horizontal (Figura 2.3). Esta expressão só é válida se os spins forem isolados e se não existir acoplamento spin-órbita (*spin only*). Em altas temperaturas, os dados de suscetibilidade podem ser ajustados segundo a lei de Curie-Weiss (Equação 2.7).

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Equação 2.7

onde θ é a constante de Curie-Weiss e $\theta = \frac{zJ(S + 1)}{3kT}$, J é o parâmetro de

interação magnética (constante de acoplamento) e z é o número de portadores de spin.

Quando dois centros (moléculas, fragmentos de moléculas, íons) paramagnéticos interagem, duas situações podem acontecer. Ou os spins se alinham paralelamente e seus momentos se adicionam, ou se alinham antiparalelamente e seus momentos magnéticos se subtraem. Uma descrição fenomenológica desta interação pode ser obtida a partir do hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (Equação 2.8)^[4].

$$\hat{H} = J \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$$

Equação 2.8

onde S_A e S_B se referem aos spins respectivos de cada centro.

Segundo o valor de J , podem-se ter três situações:

$J = 0$, lei de Curie, ausência de interação magnética;

$J > 0$, acoplamento ferromagnético (alinhamento paralelo entre spins);

$J < 0$, acoplamento antiferromagnético ou ferrimagnético (alinhamento antiparalelo entre os spins).

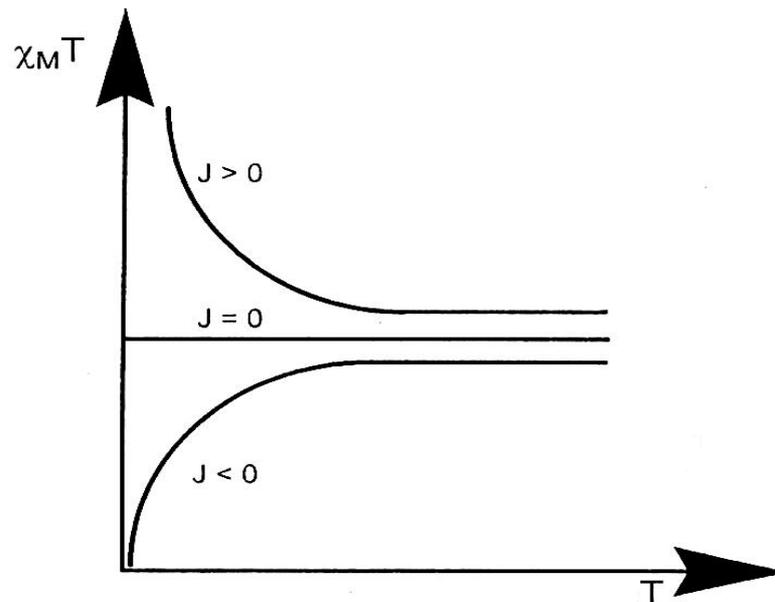


Figura 10 - Comportamentos possíveis da curva de $\chi_M T$ versus T .

2.4.2 - Medidas de Magnetização em Função do Campo Magnético

As medidas de magnetização em função do campo magnético são feitas em dependência da temperatura crítica (T_c) do material, também conhecida como temperatura de transição ou ainda temperatura de Curie. Esta temperatura marca o ponto exato onde os materiais, ao serem aquecidos, perdem suas propriedades ferromagnéticas.

A curva de primeira magnetização ou curva virgem é obtida a partir da dependência da magnetização com o campo aplicado a uma temperatura fixa inferior a T_c . A amostra deve estar inicialmente desmagnetizada, ou seja, ter sido resfriada sem aplicação de campo magnético^[6].

A medida é realizada adquirindo-se os valores de magnetização quando o campo é variado de 0 até quando a magnetização satura, se possível. Através da utilização de uma equação simples é possível calcular o valor de saturação esperado para várias espécies portadoras de spin (Equação 2.9).

$$M_s = g S N \beta$$

Equação 2.9

onde M_s é o *valor da magnetização saturada*, N é o número de Avogadro, β é um magnéton de Bohr e S é o valor do spin da espécie. Como exemplo, para um composto com $S = \frac{1}{2}$ e $g = 2$ (isotrópico) o valor da magnetização de saturação será $1 N\beta$.

A curva de primeira magnetização para alguns compostos, pode não apresentar uma saturação de magnetização. Este efeito é característico de compostos contendo íons anisotrópicos como Co(II) .

Para corrigir esta curva é necessário calcular a magnetização molar, e a partir desta calcular o equivalente em magnétons de Bohr ($N\beta$) (Equação 2.10).

$$M_{N\beta} = \left(\frac{M \cdot MM}{5585 \cdot m} \right)$$

Equação 2.10

onde $M_{N\beta}$ é a *magnetização em unidades de magnéton de Bohr*, M é a magnetização bruta, MM é a massa molar e m é a massa da amostra medida.

É importante mencionar que sólidos compostos de um grande número de momentos magnéticos, tendem a agrupá-los em conjuntos denominados “domínios de Weiss”, com direção aleatória de spins. A Figura 11 esquematiza um material composto por inúmeros domínios antes e depois de magnetizado. Quando um material é magnetizado por um campo externo, acontece o alinhamento perfeito entre os domínios, que se dá a partir do deslocamento das “paredes de Bloch” que os separam.

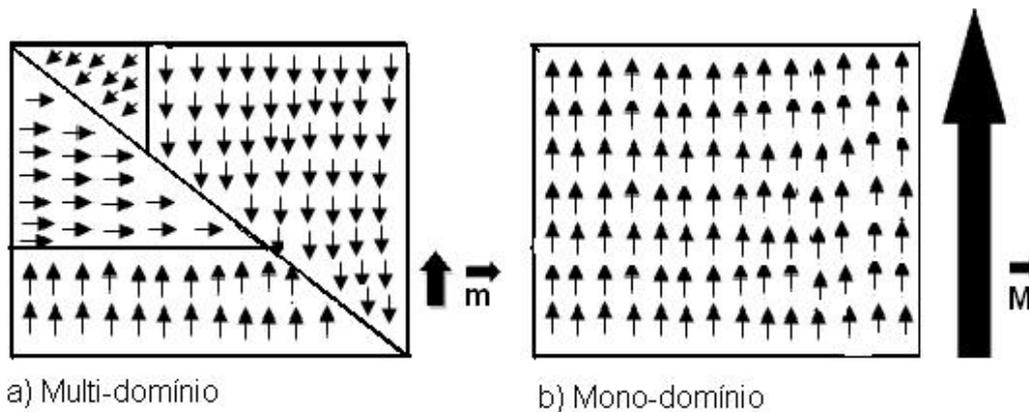


Figura 11 - Esquema de um sistema: a) multi-domínio; antes do deslocamento da barreira de Bloch (desmagnetizado); b) mono-domínio; após deslocamento da barreira de Bloch (magnetizado); onde m e M representam as magnitudes do vetor momento magnético.

Normalmente para um ferro ou ferrimagneto ideal, esta curva apresenta três regiões distintas, a , b e c , como mostrado na Figura 12. Quando o campo aplicado é pequeno, o aumento inicial da magnetização é devido ao deslocamento reversível das paredes dos domínios, como observado na região c da curva da Figura 12. Se o campo for retirado, os domínios retornarão à configuração inicial. Com um maior aumento do campo, a magnetização cresce devido ao deslocamento das paredes do domínio, porém estes deslocamentos tornam-se irreversíveis devido às imperfeições do material, sendo esta região, representada por b na curva. Quando o campo aplicado é mais intenso, ocorre a rotação dos domínios até a completa saturação da magnetização em todo o material, conforme observado na região a ^[6].

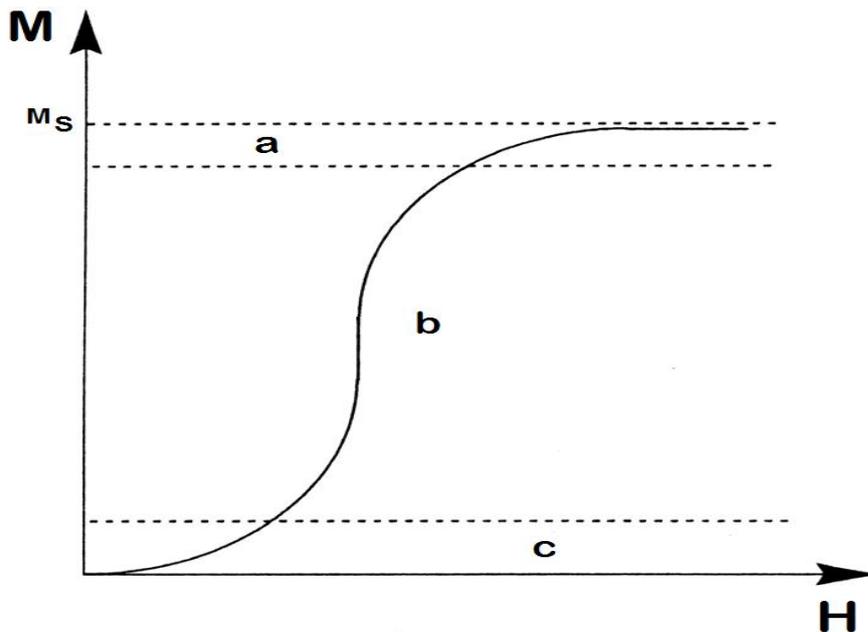


Figura 12 - Curva de primeira magnetização (ou curva virgem) de um material ferromagnético onde M_s é a magnetização de saturação, a é a região referente à rotação de domínios, b é a região referente aos deslocamento irreversíveis e c a região referente aos deslocamentos reversíveis das paredes do domínio.

Outro tipo de medida de magnetização em função do campo, denominada curva ou ciclo de histerese, pode ser realizado com o intuito de se estudar efeitos de memória. Esta medida é muito importante, pois através da mesma é possível verificar as possíveis aplicações dos materiais estudados. Compostos que apresentem efeitos de memória elevados podem ser utilizados como dispositivos de estocagem de dados enquanto que outros podem ser integrantes de núcleos de transformadores elétricos.

A execução deste tipo de medida é muito similar a anterior, porém não é necessário partir-se da amostra desmagnetizada. A principal diferença reside no fato de se realizar uma varredura do campo até valores máximos positivos e negativos do campo magnético. Este tipo de varredura completa do campo é denominado ciclo de histerese. Através dessa medida, é possível de se obter os valores da magnetização remanente (M_r) e do campo coercitivo (H_c). A magnetização remanente é o valor de magnetização obtido quando se retira por completo o campo magnético. O campo coercitivo é o valor de campo necessário para se anular a magnetização de uma amostra.

A curva de histerese é obtida após a completa saturação do material, sendo realizada normalmente após a curva de primeira magnetização. Quando o campo tem sua intensidade diminuída, a magnetização pode ou não retornar pela mesma curva de primeira magnetização, devido às rotações e deslocamentos irreversíveis das paredes dos domínios. Isto significa que, quando o campo aplicado for nulo, haverá um valor finito de magnetização, denominado magnetização remanente. Se o campo aumenta no sentido oposto, a magnetização diminui até certo valor de campo “negativo”, denominado campo coercitivo, onde a magnetização se anula. Normalmente o retorno do ciclo é simétrico como na primeira parte. Um exemplo ciclo de histerese completo é mostrado na Figura 13.

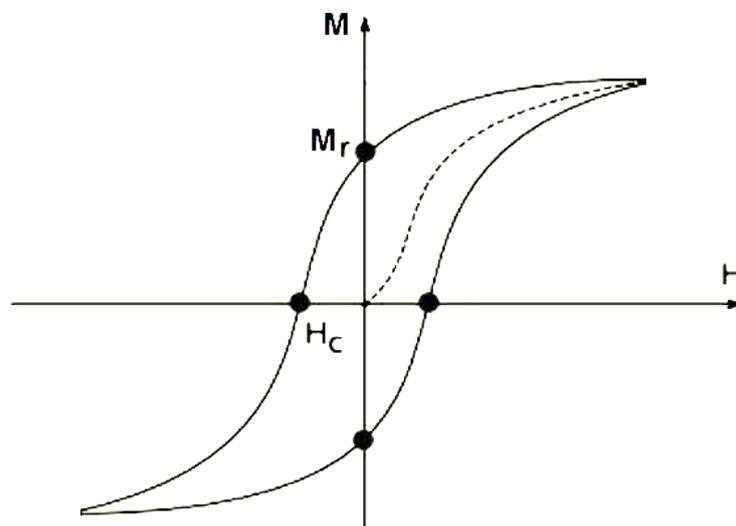


Figura 13 - Ciclo de histerese para um ferromagneto ou ferrimagneto.

Se o composto possui um ciclo de histerese largo, significa que é necessário um campo muito forte para anular a magnetização, diz-se então que o material é um magneto duro. Se o ciclo é estreito, significa que o campo fraco poderá fazer com que os spins mudem de sentido; o magneto é considerável macio^[6] (Figura 14).

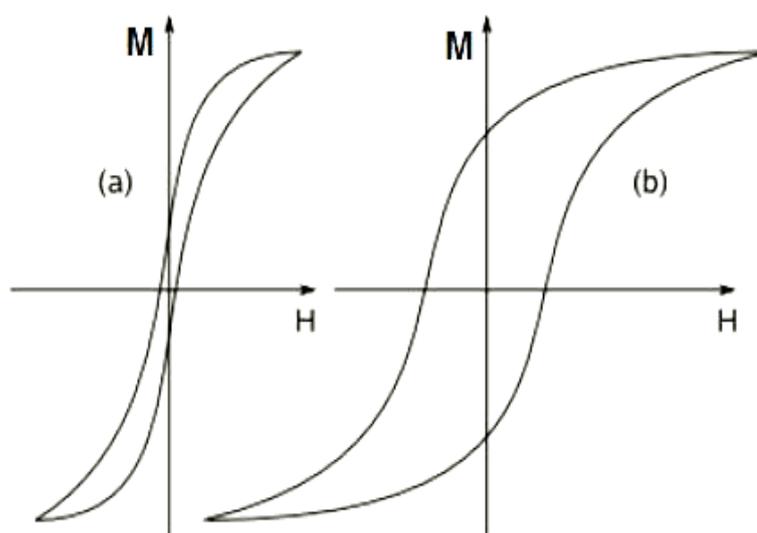


Figura 14 - Comparação entre materiais magnéticos macios (a) e duros (b).

2.5 - Sistema de unidades utilizado

Os trabalhos publicados na área de magnetismo molecular em geral adotam o sistema cgs-emu^[4]. Para fins de comparação, optou-se por adotar o mesmo sistema de unidades neste trabalho (Tabela 1)

Tabela 1 - Unidades utilizadas segundo o sistema cgs-emu.

Grandeza	Unidade cgs-emu
Campo magnético (H)	Oe
Constante de acoplamento (J)	cm ⁻¹
Magnetização molar (M)	Oe cm ³ mol ⁻¹
Suscetibilidade magnética molar (χ_M)	cm ³ mol ⁻¹
$\chi_M T$	cm ³ K mol ⁻¹

A suscetibilidade magnética por volume é a quantidade adimensional e pode ser expressa em emu/cm³, onde a dimensão formal de emu é cm³. A suscetibilidade magnética molar é então expressa em cm³ mol⁻¹.

A magnetização molar também pode ser expressa em unidade de $N\beta$, onde N é o número de Avogadro e β , é um magnéton de Bohr. A conversão entre estas unidades pode se feita utilizando-se a relação: $1 N\beta = 5585 \text{ cm}^3 \text{ Oe mol}^{-1}$.

3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

O desenvolvimento do composto orgânico é a etapa mais importante para obtenção do composto molecular de interesse. Para o caso de um composto molecular que exiba propriedades magnéticas, este ligante deve funcionar como uma “ponte” capaz de transmitir estas interações de forma eficiente. Sua geometria deve possibilitar o controle sobre as interações existentes entre as unidades portadoras de spin presentes no material.

Alguns ligantes orgânicos que contêm pontes como a representada na Figura 15, são muito utilizados na obtenção de compostos de coordenação do tipo bis(oxamato). Estes ligantes podem propagar de maneira eficiente as propriedades magnéticas entre dois íons metálicos relativamente distantes um do outro. Quando estes íons são paramagnéticos podem apresentar propriedades magnéticas dando origem a um magneto molecular. Os orbitais moleculares das espécies da ponte interagem com os orbitais das espécies paramagnéticas. Alguns fatores governam esta interação: a diferença de energia entre os orbitais moleculares da ponte e os orbitais d do metal, e a superposição entre eles^[1].

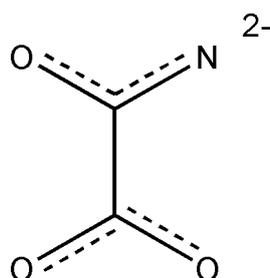


Figura 15 - Esquema de uma ponte oxamato. As linhas pontilhadas representam a deslocalização da nuvem eletrônica π .

Estes ligantes geralmente são obtidos a partir de uma reação de substituição^[2] entre uma diamina aromática correspondente e um cloreto de ácido, sendo isolados na forma de um dietiléster.

Os ligantes, descritos no presente capítulo, *N,N'*-1,2-fenileno-bis(oxamato) de etila^[3], *N,N'*-1,3-fenileno-bis(oxamato) de etila^[4] e *N,N'*-1,4-fenileno-bis(oxamato) de etila^[5], conhecidos respectivamente como opba, mpba e ppba, vêm sendo exaustivamente estudados por apresentarem em sua estrutura estas pontes do tipo

oxamato, podendo assim originar compostos de coordenação que podem ser utilizados na obtenção de magnetos moleculares. Sendo assim, suas sínteses não serão apresentadas no presente trabalho, pois estão descritas em vários outros trabalhos do gênero^[3,4,5].

Neste trabalho, os ligantes opba, mpba e ppba, além de terem sido utilizados na síntese de alguns compostos de coordenação, foram também utilizados para obtenção de novos ligantes em forma ácida. Ambos os processos foram feitos com objetivo de se produzir sistemas que possam agir como potenciais carreadores moleculares magnéticos para fármacos quimioterápicos. Sendo assim, estes sistemas devem conter além de um íon metálico paramagnético, íons metálicos que formem compostos que possam apresentar propriedades antitumorais como Pt^{+2} ou Pd^{+2} .

O opba é um ligante bisbidentado obtido a partir da reação entre a *orto*-fenilenodiamina e cloreto de etiloxalila em THF, sendo isolado na forma do dietiléster $Et_2H_2(opba)^{[6]}$ (Figura 16).

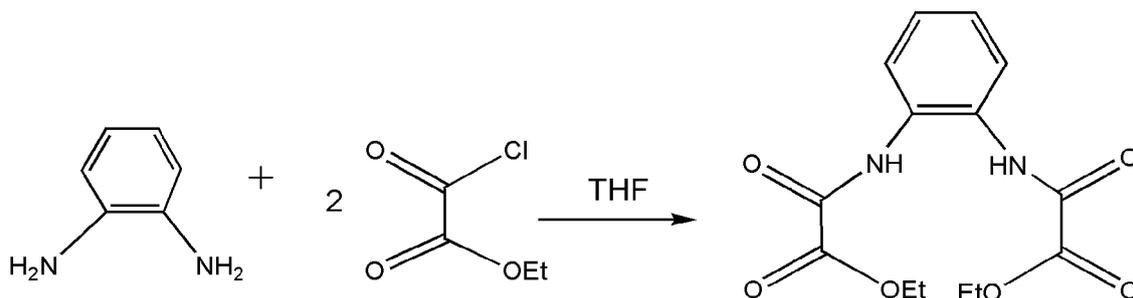


Figura 16 - Reação de obtenção do ligante opba.

Da mesma forma, são obtidos os ligantes mpba e ppba partindo da reação entre as respectivas aminas (*meta*-fenilenodiamina, *para*-fenilenodiamina) e cloreto de etiloxalila em THF, sendo isolados na forma dos dietilésteres $Et_2H_2(mpba)^{[4]}$ e $Et_2H_2(ppba)^{[5]}$ (cf. Fig. 17)

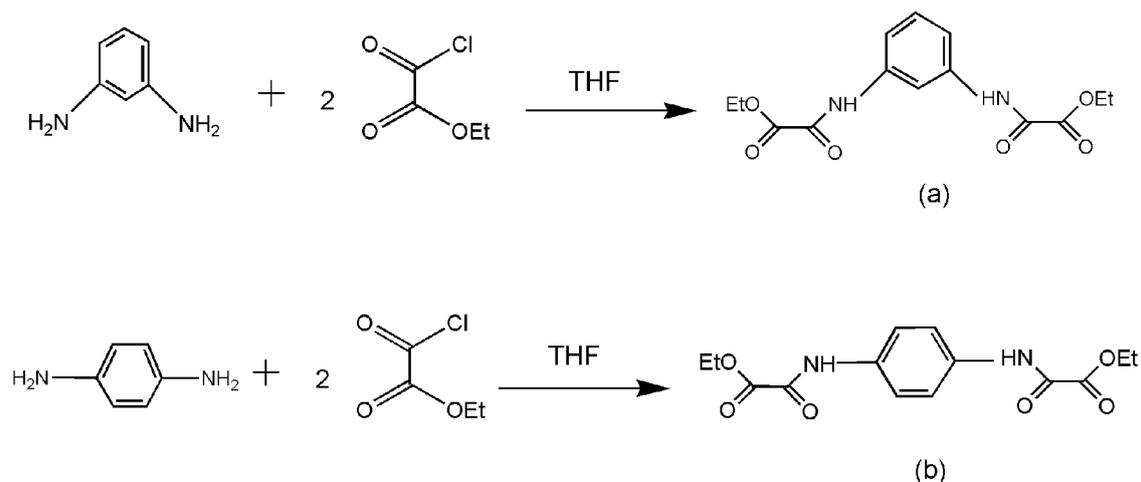


Figura 17 - a) Reação de obtenção do ligante mpba. b) Reação de obtenção do ligante ppba.

Para o *design* dos compostos de coordenação apresentados neste trabalho, foram sintetizados, além dos três ligantes já citados, outros três ligantes ácidos contendo pontes oxamato.

Neste capítulo serão descritas as sínteses e caracterizações dos três ligantes ácidos derivados dos ligantes já mencionados. São eles: ácido *N,N'*-1,2-fenilenobis(oxâmico)^[7], ácido *N,N'*-1,3-fenilenobis(oxâmico)^[8,9], ácido *N,N'*-1,4-fenilenobis(oxâmico)^[8,9] conhecidos respectivamente como H₄opba, H₄mpba, H₄ppba. Estes foram caracterizados por faixa de fusão (PF), espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C.

3.1 - Parte Experimental

3.1.1 - Síntese do Ligante H₄opba

O ácido *N,N'*-1,2-fenilenobis(oxâmico)^[7] (**H₄opba**), derivado do ligante opba, é obtido segundo o esquema representado na Figura 18.

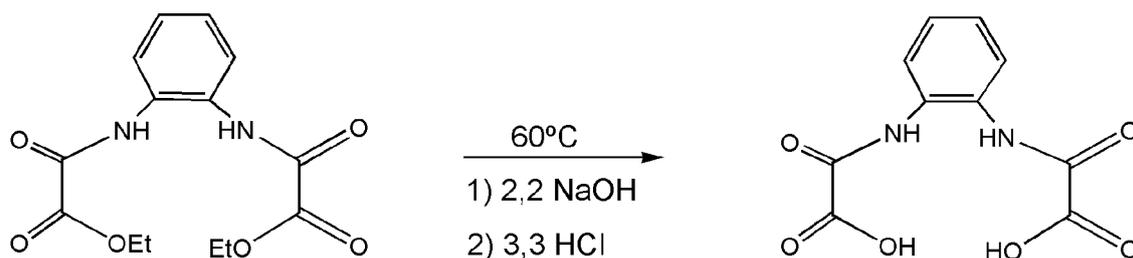


Figura 18 - Esquema de obtenção do ligante ácido H₄opba.

Uma suspensão foi preparada com 0,400 g (1,30 mmol) de ligante opba e 28,6 mL (2,86 mmol) de uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. A suspensão obtida é mantida sob vigorosa agitação a 60°C por 35 min. Em seguida, resfria-se à temperatura ambiente. Logo após adicionam-se 50 mL de água destilada e, gota a gota, 3,6 mL (4,32 mmol) de uma solução de ácido clorídrico 1,2 mol/L. A solução translúcida resultante foi mantida resfriada (geladeira) por 24 horas. Obtêm-se, em pH 1, um sólido de cor branca que é lavado em água fria e seco a vácuo. Rendimento: 37% (0,120 g; 0,476 mmol).

Faixa de decomposição: 229 - 231°C

Solúvel em: H₂O, DMSO e metanol.

IV (KBr, cm⁻¹): 3459_m (ν_{OH}), 3301_F, 3246_F (ν_{NH}), 1779_F (ν_{C=O}ácido), 1678_F (ν_{C=O}amida).

RMN de ¹H (300,13 MHz, DMSO-*d*₆) δ / ppm: 7,26 (2H, t, φ-H₁); 7,58 (2H, t, φ-H₂); 10,35 (2H, s, NH).

RMN de ¹³C (75,43 MHz, DMSO-*d*₆) δ / ppm: 125,60 (C₁), 126,25 (C₂), 129,78 (N-C₃), 156,91 (C=O_{amida}), 161,81 (C=O_{ácido}).

3.1.2 - Síntese do Ligante H₄mpba

O ácido *N,N'*-1,3-fenilenobis(oxâmico)^[8,9] (**H₄mpba**), derivado do ligante mpba, é obtido segundo o esquema representado na Figura 19.

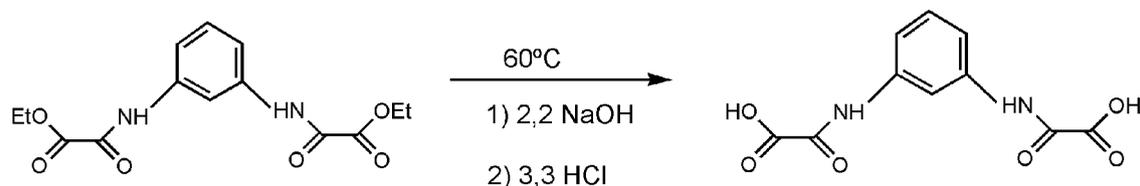


Figura 19 - Esquema de obtenção do ligante ácido H₄mpba.

Uma suspensão foi preparada com 0,400 g (1,30 mmol) de ligante mpba e 28,6 mL (2,86 mmol) de uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. A suspensão obtida é mantida sob vigorosa agitação a 60°C por 35 min. Em seguida, resfria-se à temperatura ambiente. Logo após adicionam-se 50 mL de água destilada e, gota a gota, 3,6 mL (4,32 mmol) de uma solução de ácido clorídrico 1,2 mol/L. Obtêm-se, em pH 1, um sólido de cor branca que é lavado em água fria e seco a vácuo. Rendimento: 98% (0,320 g; 1,27 mmol).

Faixa de decomposição: 240 - 243°C.

Solúvel em: DMSO e metanol.

IV (KBr, cm⁻¹): 3459_m (ν_{OH}), 3301_F, 3246_m (ν_{NH}), 1779_F (ν_{C=O}ácido), 1678_F (ν_{C=O}amida).

RMN de ¹H (300,13 MHz, DMSO-*d*₆) δ / ppm: 7,30 (1H, d, φ-H₁); 7,45 (2H, d, φ-H₂); 8,24 (1H, s, φ-H₃); 10,75 (2H, s, NH).

RMN de ¹³C (75,43 MHz, DMSO-*d*₆) δ / ppm: 126,25 (C₁); 127,81 (C₂); 131,78 (C₄); 139,24 (N-C₃); 158,91 (C=O_{amida}); 162,06 (C=O_{ácido}).

3.1.3 - Síntese do Ligante H₄ppba

O ácido *N,N'*-1,4-fenilenobis(oxâmico)^[8,9] (**H₄ppba**), derivado do ligante ppba, é obtido segundo o esquema representado na Figura 20.

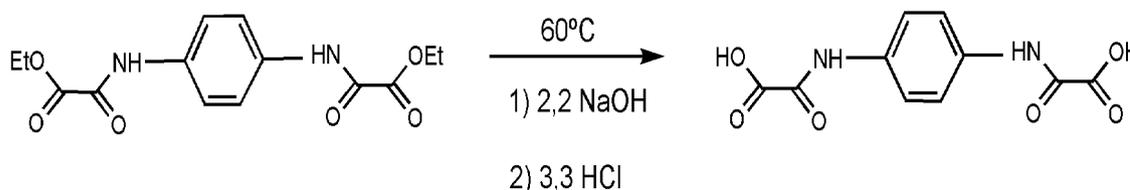


Figura 20 - Esquema de obtenção do ligante ácido H₄ppba.

Uma suspensão foi preparada com 0,400 g (1,30 mmol) de ligante ppba e 28,6 mL (2,86 mmol) de uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. A suspensão obtida é mantida sob vigorosa agitação a 60°C por 35 min. Em seguida, resfria-se à temperatura ambiente. Logo após adicionam-se 50 mL de água destilada e, gota a gota, 3,6 mL (4,32 mmol) de uma solução de ácido clorídrico 1,2 mol/L. Obtêm-se, em pH 1, um sólido de cor branca/acinzentada que é lavado em água fria e seco a vácuo. Rendimento: 99% (0,326 g; 1,29 mmol).

Faixa de decomposição: 219 - 221 °C.

Solúvel em: DMSO.

IV (KBr, cm⁻¹): 3459_m (ν_{OH}), 3301_F, 3246_m (ν_{NH}), 1779_F (ν_{C=O}ácido), 1678_F (ν_{C=O}amida).

RMN de ¹H (300,13 MHz, DMSO-*d*₆) δ / ppm: 7,72 (4H, s, φ-H); 10,73 (2H, s, NH).

RMN de ¹³C (75,43 MHz, DMSO-*d*₆) δ / ppm: 120,68 (C₁); 134,21 (N-C₂); 156,76 (C=O_{amida}); 162,19 (C=O_{ácido}).

3.2 - Resultados e Discussão

3.2.1 - Caracterização dos ligantes H₄opba, H₄mpba e H₄ppba

Os ligantes H₄opba, H₄mpba e H₄ppba foram sintetizados, conforme apresentado respectivamente nas seções 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3, de maneira análoga a descrita na literatura^[7,8,9]. Os referidos ligantes são espécies ácidas derivadas de ésteres equivalentes, cujas sínteses foram mencionadas no início deste capítulo.

Como dito anteriormente, tanto a obtenção dos ligantes ácidos como a obtenção dos ligantes na forma dos ésteres baseia-se em reações de substituição. Porém, para obtenção dos ácidos, primeiramente ocorre uma adição de base forte (nucleófilo) e posteriormente uma adição de ácido para ajustar o pH para que ocorra a precipitação do produto almejado.

A etapa de hidrólise pode ser vista como etapa predominante na determinação do rendimento da reação para as espécies ácidas, visto que onde esta é mais efetiva, obtém-se um maior rendimento do produto final. O ligante opba, cuja desprotonação é menos eficiente frente à adição de base, é o ligante responsável pela obtenção do ácido com menor rendimento. Os rendimentos foram de 37, 98 e 99% para os compostos H₄opba, H₄mpba e H₄ppba, respectivamente. Uma hipótese para explicar o rendimento mais elevado do ligante H₄ppba se comparado aos demais, consiste no fato de que seu ligante original, o ppba, é o menos impedido estericamente, pois as pontes oxamato estão mais afastadas, nas posições 1,4 do anel, o que lhe facilita a substituição do grupamento etila de cada ponte com maior rapidez, favorecendo a formação do sal orgânico de sódio. Sendo assim, observou-se que, dentre estes compostos, quanto mais próximas às pontes oxamato no éster, menor é o rendimento da reação de obtenção do ligante na forma ácida.

Além da caracterização por faixa de fusão e solubilidade descrita no item 3.1 deste capítulo, os ligantes H₄opba, H₄mpba e H₄ppba, foram caracterizados por espectrometria de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C.

Os espectros de absorção na região do IV (Figura 21), bem como as principais tentativas de atribuição^[10] de bandas (Tabela 2) para os ligantes H₄opba,

H₄mpba e H₄ppba são apresentados a seguir.

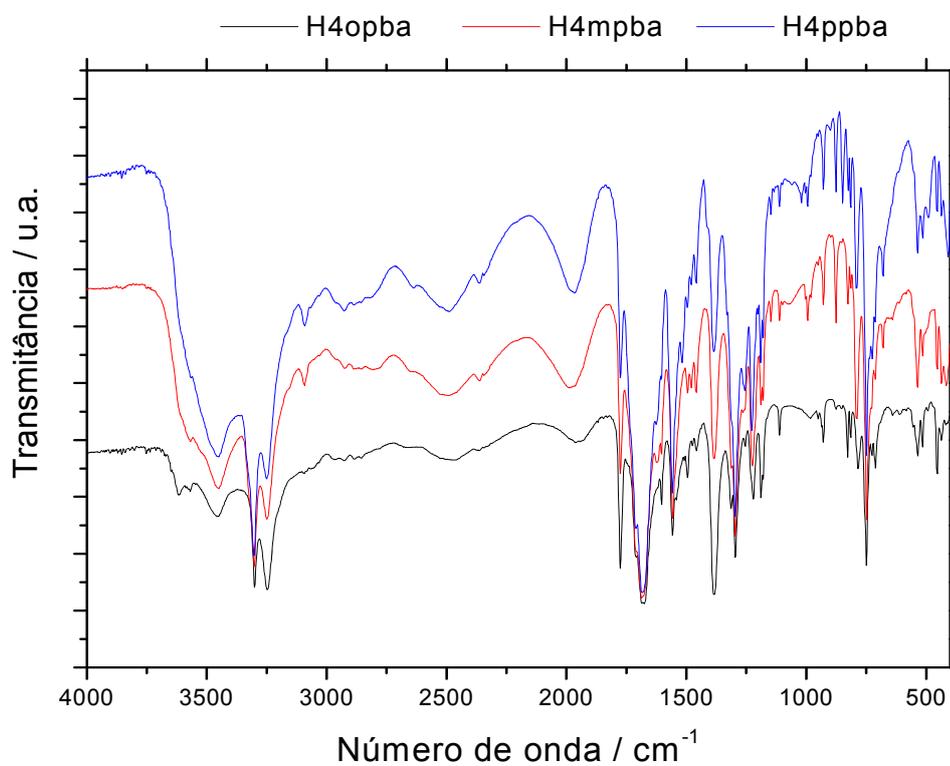


Figura 21 - Espectro qualitativo de absorção na região do IV para os ligantes H₄opba, H₄mpba e H₄ppba.

Tabela 2 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) dos ligantes H₄opba, H₄mpba e H₄ppba.

Bandas / cm ⁻¹			Tentativas de atribuição
H ₄ opba	H ₄ mpba	H ₄ ppba	
3459 _m	3459 _m	3459 _m	v O –H
3301 _F -3246 _F	3301 _F -3246 _m	3301 _F -3246 _m	v N –H de amida
3089 _{fr}	3089 _{fr}	3089 _{fr}	v C-H de aromático
1779 _F	1779 _F	1779 _F	v C=O de ácido carboxílico
1678 _F	1678 _F	1678 _F	v C=O de amida
1553 _m	1553 _m	1553 _m	v C=C do anel aromático
1499 _{fr}	1499 _{fr}	1499 _{fr}	v _{sim} (C=O) ₂
1385 _F	1385 _F	1385 _F	v C-N
752 _F	752 _F	752 _F	δ C-H fora do plano
457 _m	434 _m	400 _m	δ C=C fora do plano

onde F = forte, m = média, fr = fraca

As estruturas dos referidos ligantes podem, em parte, serem confirmadas, pela presença das principais bandas^[11] de estiramentos, como a de OH de ácido, a de NH de amida e as de C=O, que para ácidos surgem em região de mais alta frequência (1710 a 1760 cm⁻¹) se comparadas com as de amidas (1630 a 1700 cm⁻¹).

Assim sendo, os espectros de absorção na região do infravermelho para os ligantes H₄opba, H₄mpba e H₄ppba apresentam uma banda de média intensidade em 3459 cm⁻¹, referente ao estiramento O-H; uma banda de forte intensidade em 3302 cm⁻¹ e outra média em 3246 cm⁻¹ referentes ao estiramento N-H. Apresentaram também bandas em 1779 cm⁻¹, o que comprova a presença de carbonila de ácido. Já a banda em 1678 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento C=O de amida. Observa-se também, em 1499 cm⁻¹, uma banda de fraca intensidade que pode estar associada ao estiramento simétrico do grupo carboxilato.

A presença do anel aromático é comprovada pela banda em 3089 cm⁻¹ referente ao estiramento das ligações C-H. Outras bandas que provavelmente se referem ao anel aromático aparecem em 1553, 752 cm⁻¹ para os três ácidos.

Para a realização dos espectros RMN de ¹H e ¹³C dos ligantes H₄opba,

H₄mpba e H₄ppba, foi utilizado DMSO-*d*₆ como solvente.

O espectro de RMN de ¹H do ligante H₄opba está apresentado na Figura 22.

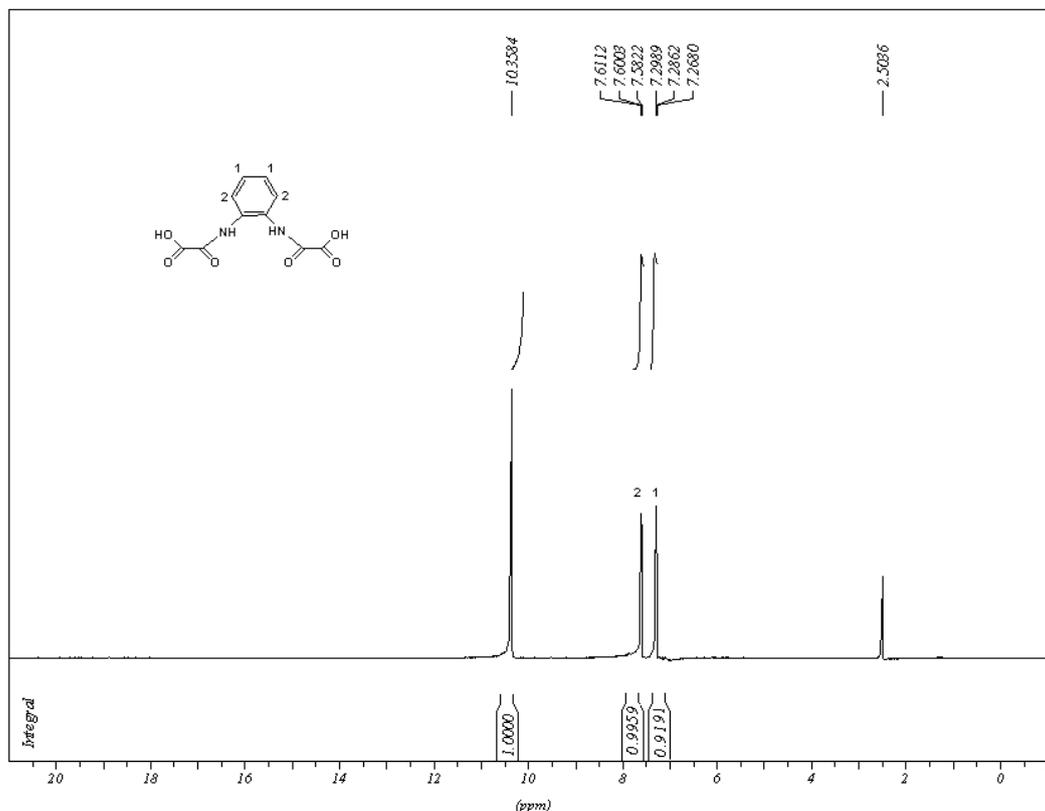


Figura 22 - Espectro de ressonância magnética de próton para o ligante H₄opba.

Com exceção do sinal observado em 2,50 ppm que pode ser atribuído ao solvente^[11], os demais sinais se referem ao ligante H₄opba. Os dois hidrogênios aromáticos aparecem em 7,26 e 7,58 ppm, com integrações próximas a uma unidade, onde cada unidade de integração corresponde a dois hidrogênios. É observado também, um simpleto em 10,35 ppm referente aos hidrogênios do NH da amida, com integração igual a um.

A Tabela 3 resume as correlações entre os picos, multiplicidades e prováveis atribuições de espectro de RMN de ¹H do ligante H₄opba.

Tabela 3 - Atribuição dos picos de espectro de RMN-¹H para o ligante H₄opba.

δ / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Grupamento
7,26	triplete	$J_{H_1H_2} = 5,46$	H ₁ - ϕ
7,58	triplete	$J_{H_2H_1} = 5,43$	H ₂ - ϕ
10,35	simpleto		NH

O próton H₁ é o mais blindado dos aromáticos (7,26 ppm) devido ao afastamento das funções retiradoras de elétrons que desprotegem menos a posição deste núcleo. Cada um dos prótons H₁ acoplam com os prótons H₂ vizinhos ($J_{H_1H_2} = 5,46$ Hz) e se apresentam como um triplete devido as constantes muito próximas. Da mesma forma, os prótons H₂ se acoplam aos núcleos H₁ vizinhos ($J_{H_2H_1} = 5,43$ Hz) e também se apresentam como um triplete devido às constantes próximas. Esperava-se, para ambos os casos, duplos dupletos, devido aos acoplamentos possíveis entre os dois prótons H₁ e os dois prótons H₂. Esperava-se também um sinal referente aos hidrogênios das hidroxilas que não foi observado até 20ppm.

O espectro de RMN de ¹³C do ligante H₄opba está apresentado na Figura 23.

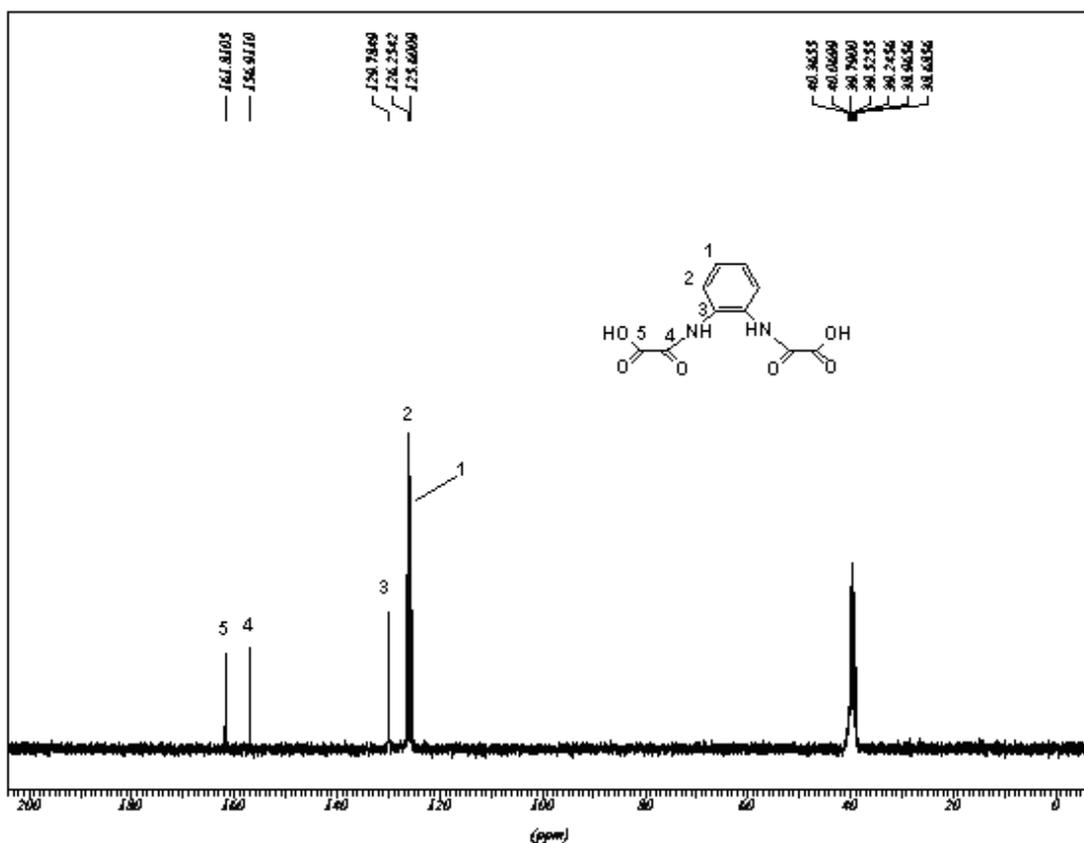


Figura 23 - Espectro de ressonância magnética de carbono para o ligante H_4opba .

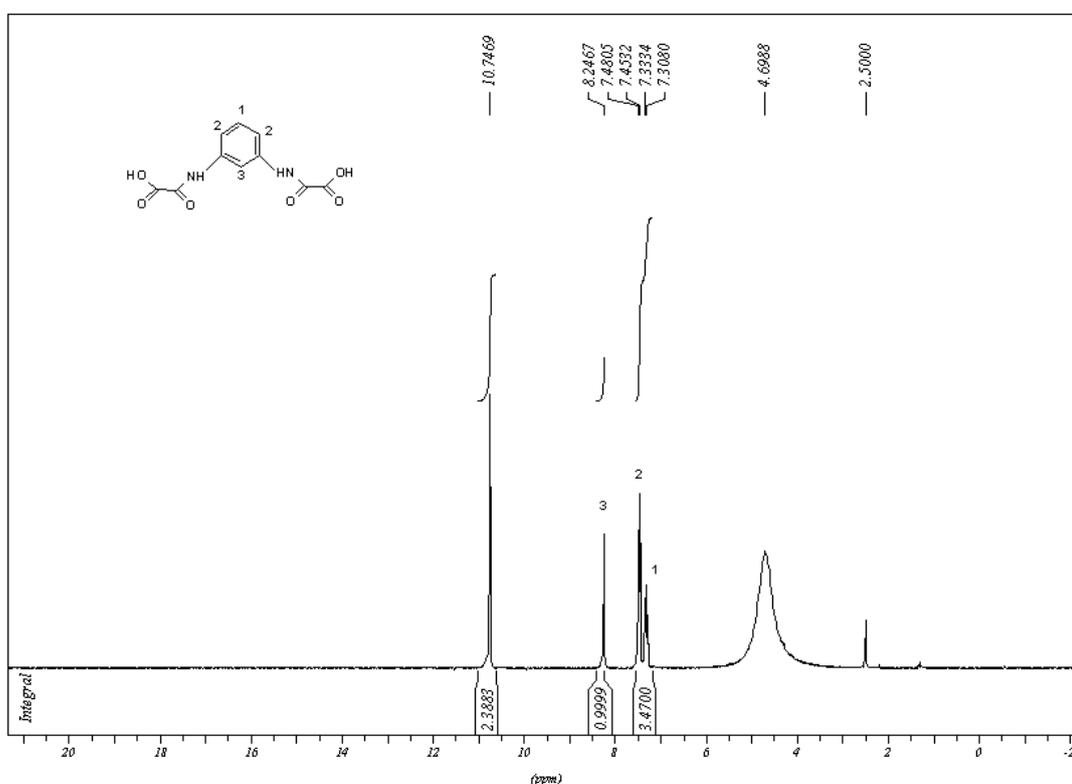
O espectro de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ do ligante H_4opba mostra um septeto em 39,51 ppm que pode ser atribuído ao sinal do solvente^[11]. É observada a presença de um pico em 129,7 ppm que pode ser atribuído aos carbonos C_3 , sendo estes os mais desprotegidos dos aromáticos, por estarem ligados diretamente à ponte oxamato.

O deslocamento químico do carbono de $\text{C}=\text{O}$ de ácido aparece em região mais desblindada do espectro em relação ao carbono de $\text{C}=\text{O}$ de amida devido ao efeito retirador de elétrons pelos dois oxigênios vizinhos, segundo a literatura^[11]. O restante das atribuições podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o ligante H₄opba.

δ / ppm	Grupamento
125,6	C ₁
126,2	C ₂
129,7	C ₃
156,9	C ₄ (C=O _{amida})
161,8	C ₅ (C=O _{ácido})

O espectro de RMN de ¹H do ligante H₄mpba está apresentado na Figura 24.

**Figura 24** - Espectro de ressonância magnética de próton para o ligante H₄mpba.

Com exceção do sinal largo observado em 4,69 ppm e do sinal em 2,5 ppm, que podem ser atribuídos ao sinal da água do solvente e ao solvente^[11], respectivamente, os demais sinais se referem ao ligante H₄mpba. Os hidrogênios aromáticos aparecem em 7,30, 7,45 e 8,24 ppm, com integração igual a três, que corresponde aos hidrogênios H₂ e H₁ e integração igual a um, que corresponde ao hidrogênio H₃, respectivamente. É observado também, um sinal largo em 10,74 ppm referente aos hidrogênios NH da amida, com integração igual a dois,

correspondendo a dois hidrogênios.

O próton H_1 acopla com os prótons H_2 ($J_{H_1H_2} = 7,62$ Hz) e se apresenta como um duplete devido às constantes muito próximas. Esperava-se neste caso um tripleto, devido aos acoplamentos possíveis entre o próton H_1 e os dois prótons H_2 . Da mesma forma, os prótons H_2 se acoplam ao núcleo H_1 ($J_{H_2H_1} = 8,19$ Hz) e se apresentam como um duplete devido as constantes muito próximas. Esperava-se, neste caso, um duplo duplete, devido aos acoplamentos possíveis entre os dois prótons H_2 e o próton H_1 . Esperava-se também um sinal referente aos hidrogênios das hidroxilas que não foi observado até 20ppm.

A Tabela 5 resume as correlações entre os picos, multiplicidades, valores de constantes de acoplamento (J) e prováveis atribuições de espectro de RMN de 1H do ligante H_4mpba .

Tabela 5 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- 1H para o ligante H_4mpba .

δ / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Grupamento
7,30	duplete	$J_{H_1H_2} = 7,62$	$H_1-\phi$
7,45	duplete	$J_{H_2H_1} = 8,19$	$H_2-\phi$
8,24	simpleto		$H_3-\phi$
10,74	simpleto		NH

O espectro de RMN de ^{13}C do ligante H_4mpba está apresentado na Figura 25.

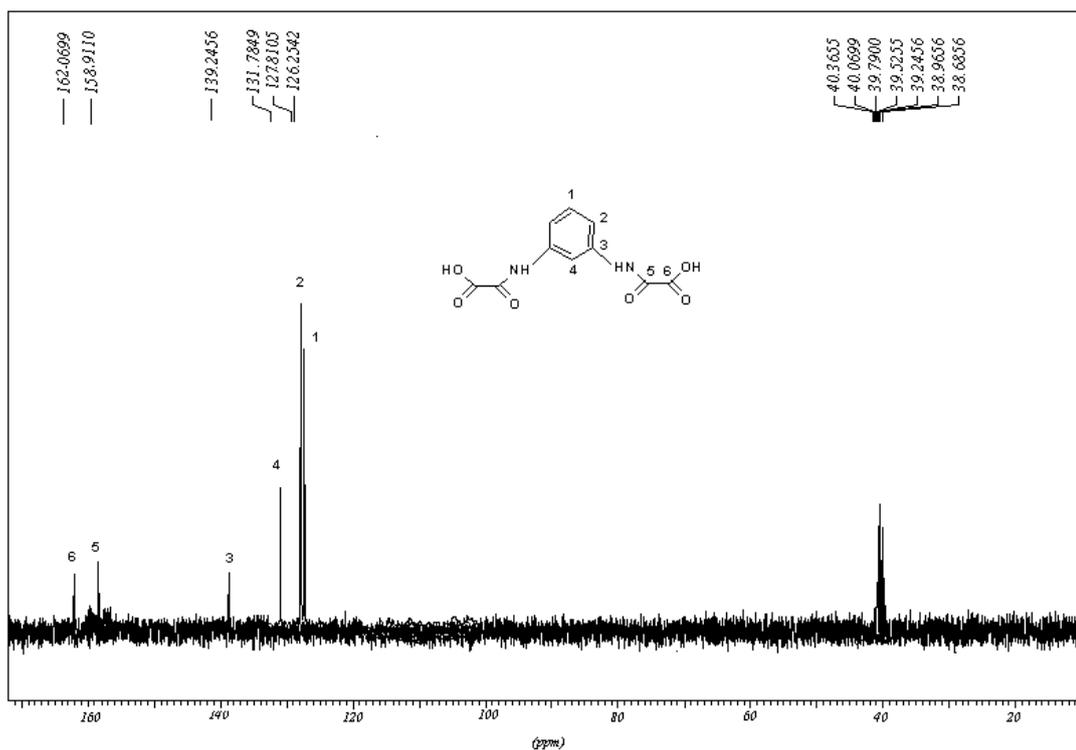


Figura 25 – Espectro de ressonância magnética de carbono para o ligante H₄mpba.

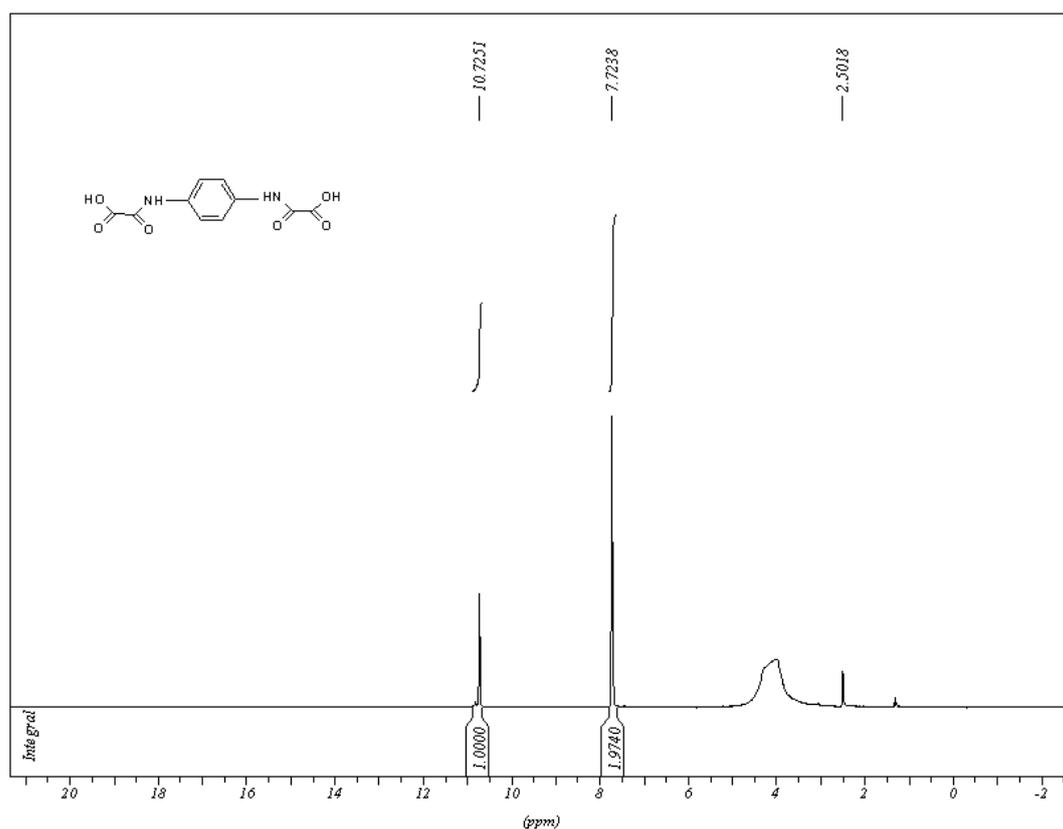
O espectro de RMN-¹³C do ligante H₄mpba mostra um septeto em 39,51 ppm que pode ser atribuído ao sinal do solvente^[11]. É observada a presença um pico em 139,24 ppm que pode ser atribuído aos carbonos C₃, sendo este o mais desprotegido dos aromáticos, por estar ligado diretamente à ponte oxamato.

O deslocamento químico do carbono de C=O de ácido aparece em região mais desblindada do espectro em relação ao carbono de C=O de amida devido ao efeito retirador de elétrons pelos dois oxigênios vizinhos, segundo a literatura^[11]. O restante das atribuições podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o ligante H₄mpba.

δ / ppm	Grupamento
126,25	C ₁
127,81	C ₂
131,78	C ₄
139,24	C ₃
158,91	C ₅ (C=O _{amida})
162,06	C ₆ (C=O _{ácido})

O espectro de RMN de ¹H do ligante H₄ppba está apresentado na Figura 26.

**Figura 26** - Espectro de ressonância magnética de próton para o ligante H₄ppba.

Com exceção do sinal largo observado em 4,20 ppm e do sinal em 2,5 ppm, que podem ser atribuídos respectivamente ao sinal da água do solvente e ao sinal do solvente^[11], os demais sinais se referem ao ligante H₄ppba. Os hidrogênios aromáticos aparecem em 7,72 ppm, com integração igual a 2, correspondendo a 4 hidrogênios. É observado também, um simpleto em 10,72 ppm referente aos

hidrogênios NH da amida, com integração igual a um, correspondendo a dois hidrogênios. Esperava-se um sinal referente aos hidrogênios das hidroxilas que não foi observado até 20ppm.

A Tabela 7 resume as correlações entre os picos, multiplicidades e prováveis atribuições de espectro de RMN de ^1H do ligante H_4ppba .

Tabela 7 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- ^1H para o ligante H_4ppba .

δ / ppm	Multiplicidade	Grupamento
7,72	simpleto	H- ϕ
10,72	simpleto*	NH

Obs: * o sinal aparece alargado no espectro.

O espectro de RMN de ^{13}C do ligante H_4ppba está apresentado na Figura 27.

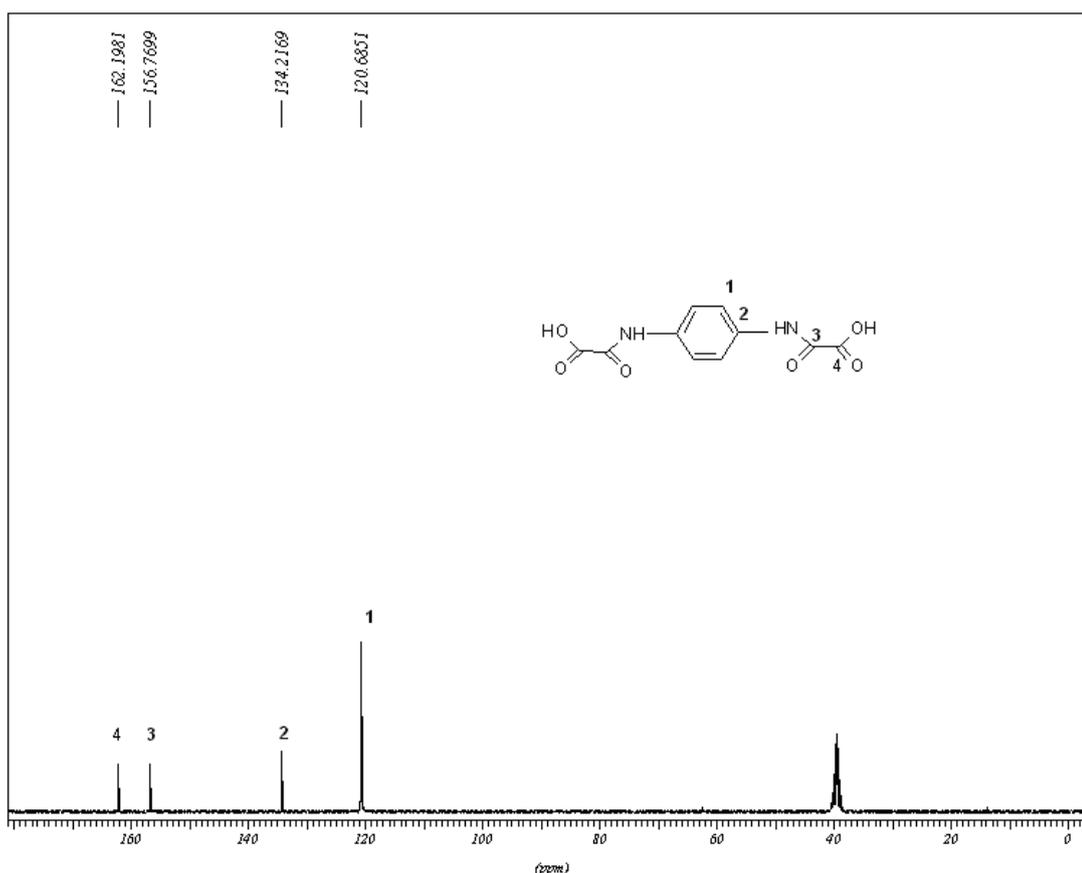


Figura 27 - Espectro de ressonância magnética de carbono para o ligante H_4ppba .

O espectro de RMN- ^{13}C do ligante H_4ppba mostra um septeto em 39,51 ppm que pode ser atribuído ao sinal do solvente^[11]. É observado a presença de um pico

em 134,21 ppm que pode ser atribuído ao carbono C_2 , sendo este mais desprotegido por estar ligado diretamente à ponte oxamato.

O deslocamento químico do carbono de C=O de ácido aparece em região mais desblindada do espectro em relação ao carbono de C=O de amida devido ao efeito retirador de elétrons pelos dois oxigênios vizinhos, segundo a literatura^[11]. O restante das atribuições podem ser observadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o ligante H₄ppba.

δ / ppm	Grupamento
120,68	C ₁
134,21	C ₂
156,76	C ₃ (C=O _{amida})
162,19	C ₄ (C=O _{ácido})

3.3 – Considerações Finais

Neste capítulo foram descritas as sínteses dos ligantes ácidos (H₄opba, H₄mpba e H₄ppba) derivados dos ligantes opba, mpba e ppba^[3,4,5,6]. Estes foram caracterizados por faixa de fusão (PF), espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C. Os resultados obtidos pelos métodos caracterização indicam que os ligantes foram obtidos.

As espécies ácidas de ligantes descritas neste trabalho foram sintetizadas, assim como os ligantes que os deram origem, com o objetivo principal de elaborar sistemas que possam agir como potenciais carreadores magnéticos para fármacos. O uso dos ácidos surgiu como estratégia de tentativa de controlar a cinética de reação para a obtenção dos complexos de platina e paládio. O pH do meio reacional é um importante fator no controle deste tipo de reação para a obtenção dos precursores, portanto a utilização do ligante na forma ácida evitaria que grandes quantidades de base fossem adicionadas para promover a desprotonação dos ésteres (opba, mpba e ppba) durante a síntese dos compostos de coordenação.

4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES DE Pd (II)

A partir do ligante, sintetizam-se os precursores. Estes são conhecidos como monômeros ou ainda como “blocos construtores”^[1] pois permitem obter os chamados “edifícios moleculares”^[2]. Estes monômeros são caracterizados por apresentarem estruturas planares e possuírem dois pares de elétrons livres de cada lado dos oxigênios terminais. São obtidos pela reação de desprotonação e hidrólise do ligante em meio básico, e em seguida, pela formação do quelato tetradentado, bastante estável, após adição do sal do íon metálico desejado. A Figura 28 representa um esquema da síntese de um precursor genérico, partindo do ligante opba, onde M representa um íon metálico, onde geralmente é um elemento do primeiro período de transição da tabela periódica,^[3] ou também terra rara^[4]. Neste trabalho foram obtidos compostos onde $M = Pd^{2+}$ e Pt^{2+} .

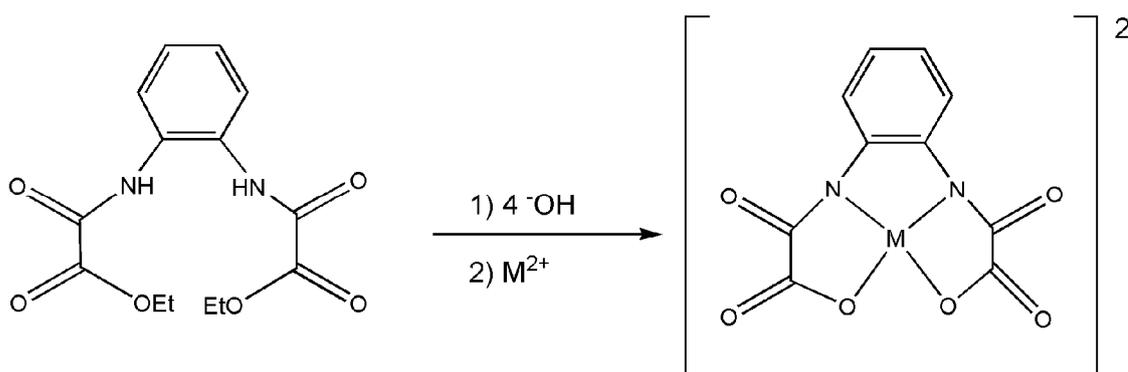


Figura 28 - Esquema geral para a síntese da unidade construtora $[M(opba)]^{2-}$ onde $M = Cu^{+2}$, Ni^{+2} , Pd^{+2} , etc.

O presente capítulo envolve estudos de síntese e caracterização de complexos inéditos de Pd(II) com ligantes orgânicos que contêm pontes do tipo oxamato estudados no capítulo 3, assim como as dificuldades relacionadas na obtenção destes compostos. Estes compostos de coordenação foram sintetizados com o objetivo principal de se obter sistemas que possam agir como potenciais carreadores moleculares para fármacos quimioterápicos.

Inicialmente a parte experimental que será apresentada na seção 4.1, relaciona-se a um amplo trabalho de síntese e descreve a preparação de seis precursores inéditos de Pd(II): $K_2[Pd(opba)].H_2O$, $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$, $[Pd(mpba)].2H_2O$, $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$, $[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$ e $K_4[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$.

Estes foram caracterizados por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e análise térmica TG/DTA, cujos resultados serão apresentados na seção 4.2.

4.1 - Parte Experimental

4.1.1 - Síntese do Precursor $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

O composto $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ é obtido segundo o esquema representado na Figura 29.

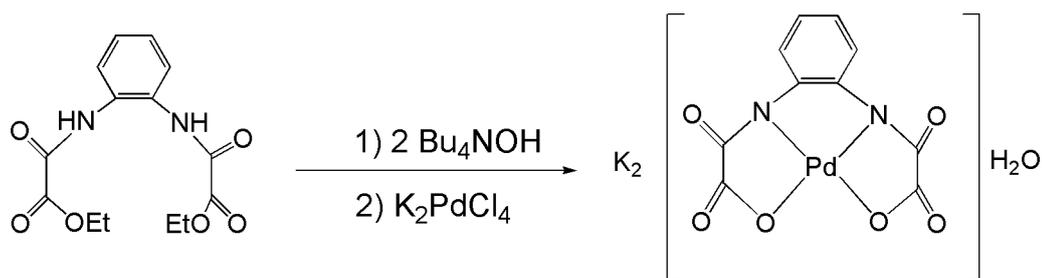


Figura 29 - Esquema de obtenção do precursor $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A uma solução contendo 0,154 g (0,5 mmol) do ligante opba em 10 mL de água, adicionam-se 0,65 mL (1 mmol) de solução de hidróxido de tetrabutilamônio (solução aquosa 40% p/v) sob agitação constante a 30°C. Em seguida, adicionam-se, gota a gota e sob vigorosa agitação, uma solução contendo 0,164g (0,5 mmol) de K_2PdCl_4 previamente dissolvidos em 2 mL de água. Observa-se uma solução de coloração amarela. Deixa-se agitar por 24h a 30°C para a formação do complexo. Filtra-se em papel pregueado, e em seguida, o volume é reduzido a 1/3. Adiciona-se metanol para que haja a precipitação de um produto amarelo. Este produto é filtrado e seco a vácuo. Rendimento = 39% (0,088 g; 0,20 mmol).

Temperatura de decomposição: 322°C.

Solúvel em: H_2O , DMSO e DMF.

IV (KBr, cm^{-1}): 3471_m (ν_{OH}); 2924_{fr} ($\nu_{\text{CHaromático}}$); 1629_F ($\nu_{\text{C=Oamida}}$).

RMN de ^1H (300,13 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 7,28 (2H, s, $\phi\text{-H}_1$); 7,58 (2H, s, $\phi\text{-H}_2$).

RMN de ^{13}C (75,43 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 125,16 (C_1), 125,86 (C_2), 129,36 ($\text{N}-\text{C}_3$), 156,50 ($\text{C}=\text{O}_{\text{amida}}$), 161,37 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$).

Análise Elementar: Experimental (%): C(26,53), H(1,41), N(6,01). Calculado (%): C(26,64), H(1,34), N(6,21) para $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{K}_2\text{O}_7\text{N}_2\text{Pd}$ (MM = 450,78 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

4.1.2 - Síntese do Precursor $\text{K}_2[\text{Pd}\{\text{Pd}(\text{opba})\}(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

O composto $\text{K}_2[\text{Pd}\{\text{Pd}(\text{opba})\}(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ é obtido segundo o esquema representado na Figura 30.

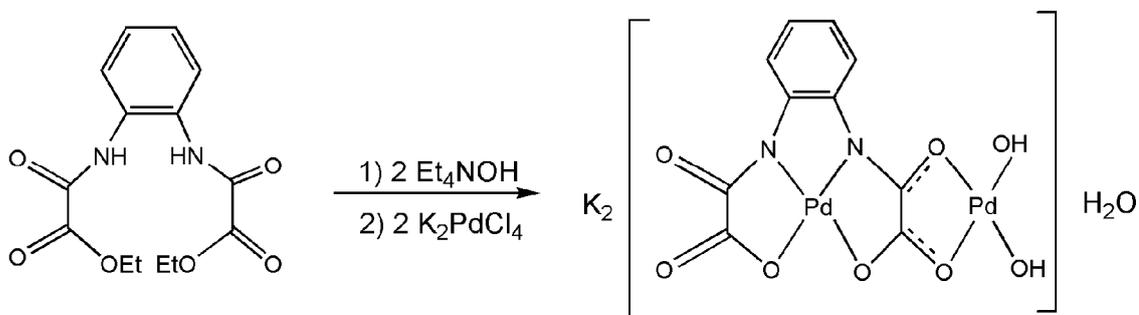


Figura 30 - Esquema de obtenção do precursor $\text{K}_2[\text{Pd}\{\text{Pd}(\text{opba})\}(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A uma solução contendo 0,154 g (0,5 mmol) do ligante opba em cerca de 2 mL de água, adicionam-se 0,72 mL (1 mmol) de solução de hidróxido de tetraetilamônio (solução aquosa 20% p/v) sob agitação constante a 30 °C. Em seguida adicionam-se, gota a gota e sob vigorosa agitação, uma solução contendo 0,327 g (1 mmol) de K_2PdCl_4 previamente dissolvidos em 2 mL de água. Observa-se uma solução de coloração amarela. Deixa-se agitar por 190h a 30 °C, para a formação do complexo. Filtra-se em papel pregueado, sendo seu volume reduzido a 1/3. Adiciona-se metanol e éter para que haja a precipitação de um produto marrom esverdeado. Este produto é filtrado e seco a vácuo. Rendimento = 91% (0,269 g; 0,45 mmol).

Faixa de decomposição: 315 - 326 °C.

Solúvel em: H_2O e DMF.

IV (KBr, cm^{-1}): 3340_F (ν_{OH}); 2916_{fr} ($\nu_{\text{CHaromático}}$); 1626_F ($\nu_{\text{C}=\text{Oamida}}$).

RMN de ^1H (300,13 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 6,83 (1H, d, $\text{H}_2-\phi$); 7,25 (1H, d, $\text{H}_3-\phi$);

7,70 (1H, s, H_{1-φ}); 8,26 (1H, s, H_{4-φ}); 10,56 (2H, sl, OH).

RMN de ¹³C (75,43 MHz, DMSO-d₆) δ / ppm: 67,73 (C₁); 79,63 (C₂); 120,32 (C₆); 122,20 (C₅); 125,33 (C₇); 126,03 (C₄); 129,82 (C₈); 134,10 (C₃); 160,83 (C=O_{amida}); 161,83 (O-C=O).

Análise Elementar: Experimental (%): C(19,65), H(1,73), N(4,71). Calculado (%): C(20,03), H(1,04), N(4,73) para C₁₀H₈K₂N₂O₉Pd₂ (MM = 591,21 g.mol⁻¹).

4.1.3 - Síntese do Precursor [Pd(mpba)].2H₂O

O composto [Pd(mpba)].2H₂O é obtido segundo o esquema representado na Figura 31.

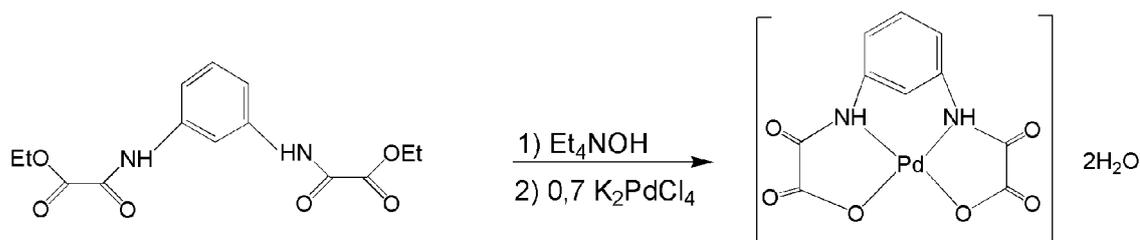


Figura 31 - Esquema de obtenção do precursor [Pd(mpba)].2H₂O.

A uma solução contendo 0,308 g (1 mmol) do ligante mpba em cerca de 4 mL de água, adicionam-se 0,72 mL (1 mmol) de solução de hidróxido de tetraetilamônio (solução aquosa 20% p/v). Deixa-se agitar por 25 min a 50 °C. A solução apresentou pH igual a 6. Decorrido este tempo, resfria-se a temperatura ambiente e acrescenta-se, gota a gota e sob vigorosa agitação, 3 mL de uma solução aquosa contendo 0,229 g (0,7 mmol) de K₂PdCl₄. Observa-se uma solução de coloração amarela. Deixa-se agitar por 120h a temperatura ambiente, para a formação do complexo. Filtra-se em papel pregueado, sendo seu volume reduzido a 1/3 do original. Adiciona-se metanol para que haja a precipitação de um produto alaranjado. Este produto é filtrado e seco a vácuo. Rendimento = 37% (0,144 g; 0,37 mmol).

Faixa de decomposição: 252 - 255 °C.

Solúvel em: H₂O.

IV (KBr, cm⁻¹) : 3449_m (ν_{OH}); 3255_m (ν_{NH}); 3125_{fr} (ν_{CHaromático}); 1666_F (ν_{C=Oamida}).

RMN de ¹H (300,13 MHz, DMSO-d₆) δ / ppm: 6,83 (1H, d, H_{1-φ}); 7,26 (2H, d, H_{2-φ});

8,27 (1H, s, H_{3-φ}); 10,58 (2H, sl, NH).

RMN de ¹³C (75,43 MHz, DMSO-d₆) δ / ppm: 112,47 (C₁); 116,65 (C₂); 128,71 (C₃); 137,67 (C₄); 156,93 (C=O_{amida}); 161,99 (O-C=O).

Análise Elementar: Experimental (%): C(30,54), H(2,65), N(7,16). Calculado (%): C(30,59), H(2,57), N(7,14) para C₁₀H₁₀O₈N₂Pd (MM = 392,62 g.mol⁻¹).

4.1.4 - Síntese do precursor K₂[Pd(mpba)].2H₂O

O composto K₂[Pd(mpba)].2H₂O é obtido segundo o esquema representado na Figura 32.

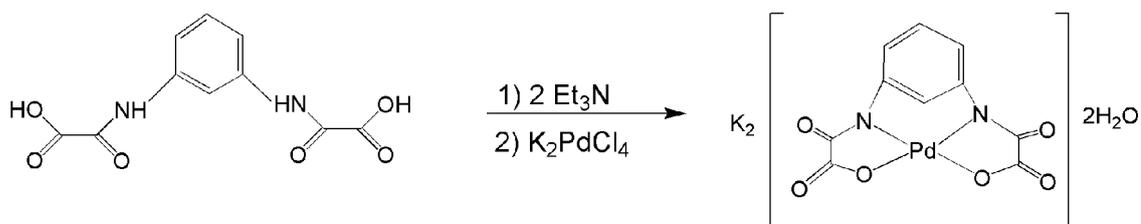


Figura 32 - Esquema de obtenção do precursor K₂[Pd(mpba)].2H₂O.

A uma solução contendo 0,040 g (0,16 mmol) do ligante H₄mpba em 5 mL de água e 5 mL de metanol, adicionam-se 0,05 mL (0,32 mmol) de solução de trietilamina 99% sob agitação constante. Em seguida, acrescenta-se, gota a gota e sob vigorosa agitação, 2 mL de uma solução aquosa contendo 0,052 g (0,16 mmol) de K₂PdCl₄ previamente dissolvidos. O pH medido é igual a 2, então adiciona-se um excesso de base, gota a gota até que o pH 9 seja alcançado. O balão é vedado com tampa de vidro e parafilm[®], e protegido da luz com papel alumínio. O sistema é submetido a um aquecimento conforme a rampa de temperatura representada na Figura 33, sendo mantido sem agitação magnética. Decorrido o tempo descrito pela rampa, observa-se a formação de uma solução amarela. Filtra-se a solução obtida em papel pregueado, sendo seu volume reduzido totalmente. Adiciona-se metanol para que haja a precipitação de um produto marrom. Este produto é filtrado e seco sob vácuo. Rendimento = 80% (0,055 g; 0,11 mmol).

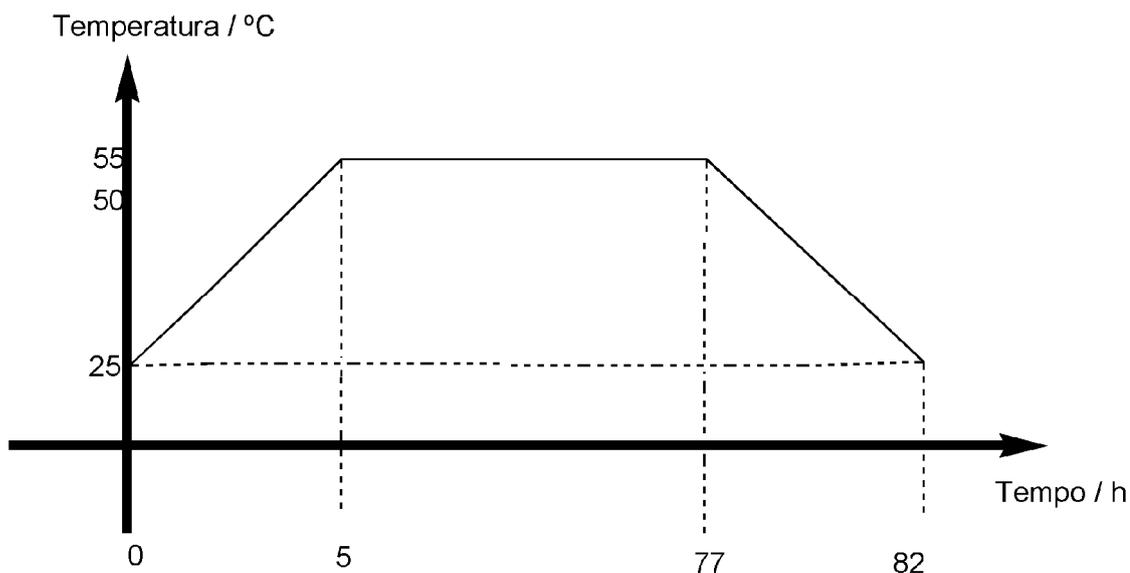


Figura 33 – Rampa de aquecimento para a síntese do composto $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$.

Faixa de decomposição: 250 - 255°C.

Solúvel em: H_2O .

IV (KBr, cm^{-1}): 3432_F (ν_{OH}); 2925_{fr} ($\nu_{CHaromático}$); 1642_F ($\nu_{C=Oamida}$).

RMN de 1H (300,13 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 7,72 (1H, d, $H_{1-\phi}$); 7,87 (2H, d, $H_{2-\phi}$); 8,65 (1H, s, $H_{3-\phi}$).

RMN de ^{13}C (75,43 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 112,47 (C_1); 116,65 (C_2); 123,65 (C_3); 134,78 (C_4); 156,93 ($C=O_{amida}$); 162,99 ($O-C=O$).

Análise Elementar: Experimental (%): C(23,85), H(2,01), N(5,51). Calculado (%): C(25,62), H(1,72), N(5,98) para $C_{10}H_8O_8N_2K_2Pd$ (MM = 468,80 $g\ mol^{-1}$).

4.1.5 - Síntese do Precursor $[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$

O composto $[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$ foi obtido segundo o esquema representado na Figura 34.

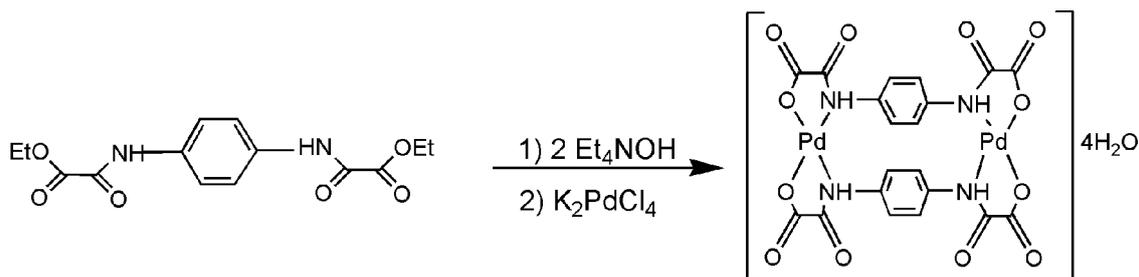


Figura 34 - Esquema de obtenção do precursor $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

A uma solução contendo 0,308 g (1 mmol) do ligante ppba em 4 mL de água, adicionam-se 1,44 mL (2 mmol) de solução de hidróxido de tetraetilamônio (solução aquosa 20% p/v). Deixa-se reagir por 1h a 50 °C, sob agitação constante. A solução apresentou pH igual a 8. Decorrido o tempo de reação, resfria-se à temperatura ambiente e acrescentam-se, gota a gota e sob vigorosa agitação, 6 mL de uma solução aquosa contendo 0,327 g (1 mmol) de K_2PdCl_4 . Observa-se uma solução de coloração amarela com formação de um precipitado alaranjado. Deixa-se agitar 18h a temperatura ambiente, para a formação do complexo de cor alaranjada. Este produto é lavado com metanol, filtrado e seco sob vácuo. Rendimento = 98% (0,387 g; 0,49 mmol).

Temperatura de decomposição: 298°C.

Solúvel em: DMSO.

IV (KBr, cm^{-1}): 3466_m (ν_{OH}); 3334_{fr} (ν_{NH}); 2925_{fr} ($\nu_{\text{CHaromático}}$); 1675_F ($\nu_{\text{C=Oamida}}$).

RMN de ^1H (300,13 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 7,70 (8H, s, H- ϕ); 10,58 (4H, sl, NH).

RMN de ^{13}C (75,43 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 125,16 (C_1); 129,36 (C_2); 156,50 ($\text{C=O}_{\text{amida}}$); 161,37 (O-C=O).

Análise Elementar: Experimental (%): C(29,74), H(2,41), N(6,81). Calculado (%): C(30,59), H(2,57), N(7,14) para $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{16}\text{N}_4\text{Pd}_2$ (MM = 785,23 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

4.1.6 - Síntese do Precursor $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

O composto $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é obtido segundo o esquema representado na Figura 35.

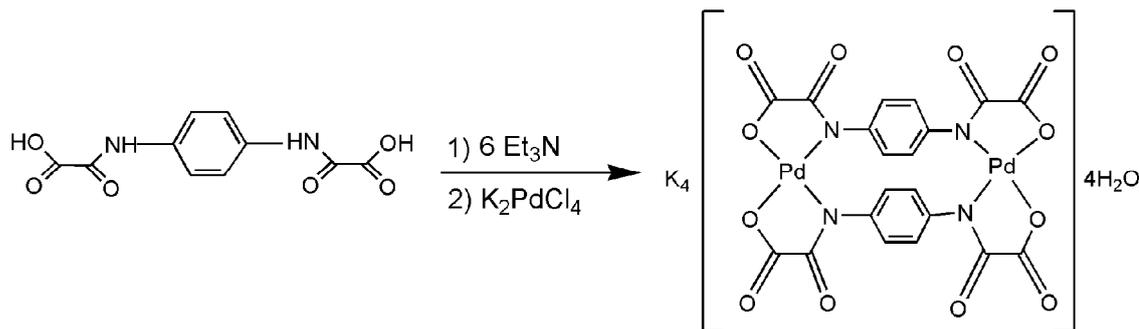


Figura 35 - Esquema de obtenção do precursor $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$.

A uma solução contendo 0,0226 g (0,08 mmol) do ligante H_4ppba em 8 mL de água e 2 mL de metanol, são adicionados 0,07 mL (0,48 mmol) de trietilamina 99%. Deixa-se sob agitação até completa solubilização do ligante. A solução obtida é adicionada, gota a gota, sobre 2 mL de uma solução aquosa contendo 0,0248g (0,07 mmol) de K_2PdCl_4 previamente solubilizado, em agitação constante a temperatura ambiente. O pH deve estar entre 7 e 8. Deixa-se reagir por 120 horas com agitação constante. Decorrido este tempo observa-se um clareamento significativo na solução. Nas duas últimas horas de agitação, o sistema é submetido a uma temperatura de $75^\circ C$. A solução tem seu volume reduzido a 1/3. Forma-se um produto amarelo. Lava-se com metanol e filtra-se o precipitado. O produto é seco sob vácuo. Rendimento = 66% (0,0226 g; 0,02 mmol).

Faixa de decomposição: $285 - 297^\circ C$.

Insolúvel em: H_2O , DMSO, DMF, acetona, éter, metanol, etanol, diclorometano.

IV (KBr, cm^{-1}): 3462_m (ν_{OH}); 2919_{fr} ($\nu_{CHaromático}$); 1638_F ($\nu_{C=Oamida}$).

RMN de 1H (300,13 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 7,52 (8H, d, H- ϕ).

RMN de ^{13}C (75,43 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 121,50 (C_1); 129,26 (C_2); 159,00 ($C=O_{amida}$); 163,06 ($O-C=O$).

Análise Elementar: Experimental (%): C(24,99), H(2,21), N(5,72). Calculado (%): C(25,62), H(1,72), N(5,98) para $C_{20}H_{16}O_{16}N_4K_4Pd_2$ (MM = 937,59 g. mol^{-1}).

4.2 - Resultados e Discussão

4.2.1 - Caracterização do Precursor $K_2[Pd(opba)].H_2O$

O complexo inédito $K_2[Pd(opba)].H_2O$ foi sintetizado, conforme apresentado na seção 4.1.1 do presente capítulo, e caracterizado por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de 1H e ^{13}C , e análise térmica TG/DTA.

Observando os resultados de análise elementar apresentados na seção 4.1.1, verificamos que a estrutura analisada condiz com a formulação proposta.

O espectro de absorção na região do IV (Figura 36) bem como as principais tentativas de atribuição^[5] de bandas (Tabela 9) para o precursor $K_2[Pd(opba)].H_2O$ são apresentados a seguir.

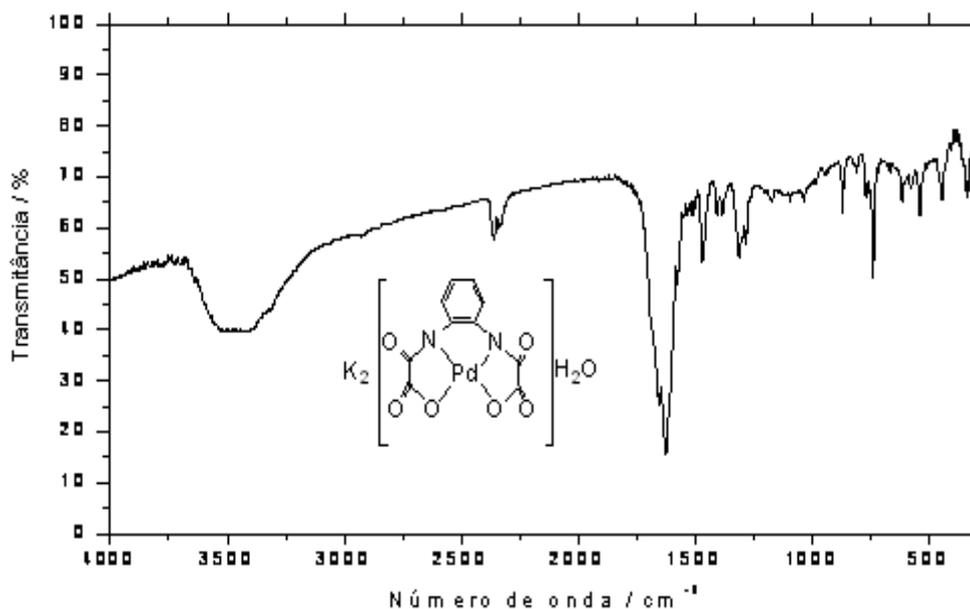


Figura 36 - Espectro de IV para $K_2[Pd(opba)].H_2O$.

Tabela 9 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de $K_2[Pd(opba)].H_2O$.

Bandas/ cm^{-1}	Tentativas de atribuição
3471 _m	v O-H de água
2924 _{fr}	v C-H de aromático
1629 _F	v C=O de amida
1529 _{fr}	v C=C de anel aromático
1456 _m	$\nu_{sim} (C=O)_2$
1322 _m	v C-N
735 _m	δ C-H fora do plano

onde F = forte, m = média, fr = fraca, sim= simétrico.

A estrutura do referido composto pode, em parte, ser confirmada, tanto pela ausência quanto pela presença de algumas bandas^[5] de estiramentos. O espectro de absorção na região do infravermelho apresenta uma banda de média intensidade em 3471 cm^{-1} , referente ao estiramento O-H de água de hidratação do composto e uma banda intensa em 1629 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento C=O de amida. Em 1456 cm^{-1} nota-se uma banda de média intensidade que pode estar associada ao estiramento simétrico do grupamento carboxilato. Observa-se a ausência da banda referente ao estiramento NH e o deslocamento da banda referente ao estiramento C=O de éster, sugerindo assim, a coordenação do composto e a desprotonação do nitrogênio da amida.

A presença do anel aromático é comprovada pela banda em 2924 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações C-H. Outras bandas que provavelmente se referem ao anel aromático aparecem em 1529 e 735 cm^{-1} .

Para a realização dos espectros RMN de 1H e ^{13}C do composto $K_2[Pd(opba)].H_2O$, foi utilizado DMSO- d_6 como solvente.

O espectro de RMN de 1H de $K_2[Pd(opba)].H_2O$ está apresentado na Figura 37.

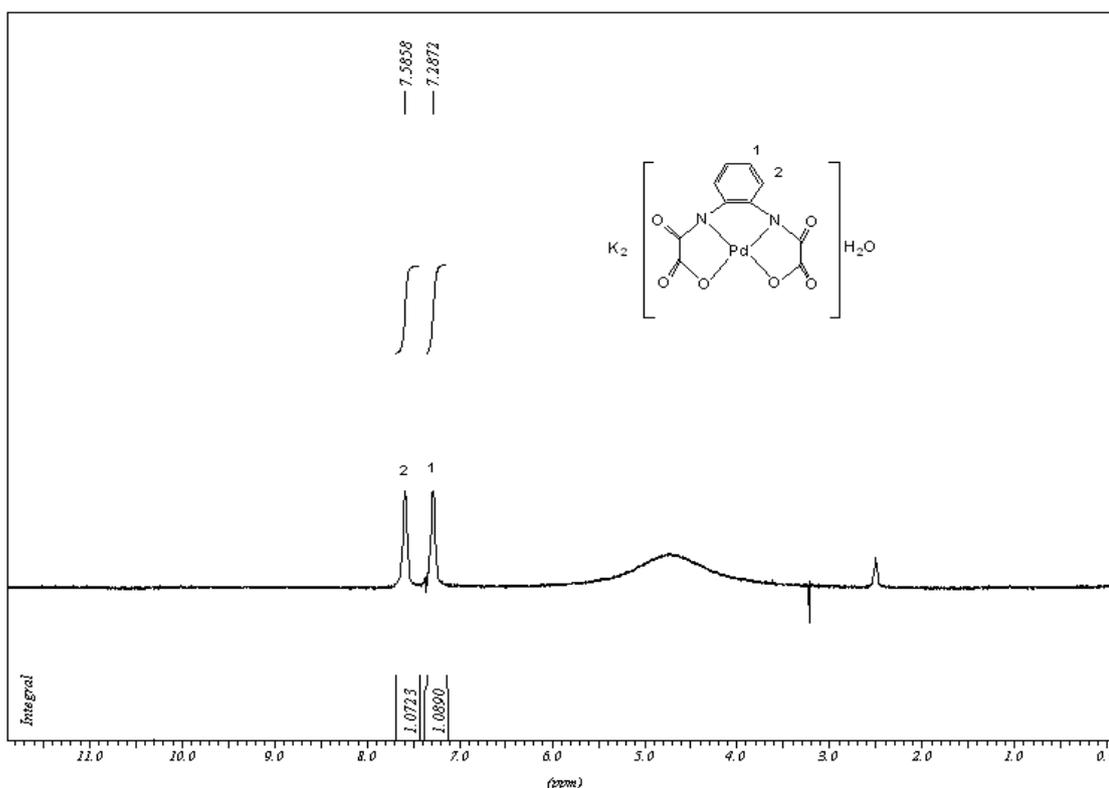


Figura 37 - Espectro de ressonância magnética de próton para $K_2[Pd(opba)].H_2O$.

Com exceção do sinal largo observado em 2,5 ppm que pode ser atribuído ao sinal do solvente^[7], os demais sinais se referem ao composto $K_2[Pd(opba)].H_2O$.

Os hidrogênios aromáticos aparecem em 7,28 e 7,58 ppm, com integrações iguais a um, onde cada unidade de integração corresponde a 2 hidrogênios.

A Tabela 10 resume as correlações entre os picos, multiplicidades, e prováveis atribuições de espectro de RMN de 1H do composto $K_2[Pd(opba)].H_2O$.

Tabela 10 – Atribuição dos picos de espectro de RMN- 1H para $K_2[Pd(opba)].H_2O$.

δ ,/ppm	Multiplicidade	Grupamento
7,28	simpleto	$H_1-\phi$
7,58	simpleto	$H_2-\phi$

O próton H_2 (7,58 ppm) é o mais desprotegido por estar mais próximo à ponte oxamato que exerce um efeito de desblindagem sobre a posição deste núcleo. O próton H_1 (7,12 ppm) é mais blindado devido ao afastamento da função retiradora de elétrons que desprotege menos a posição deste núcleo.

O espectro de RMN de ^{13}C de $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ está apresentado na Figura 38.

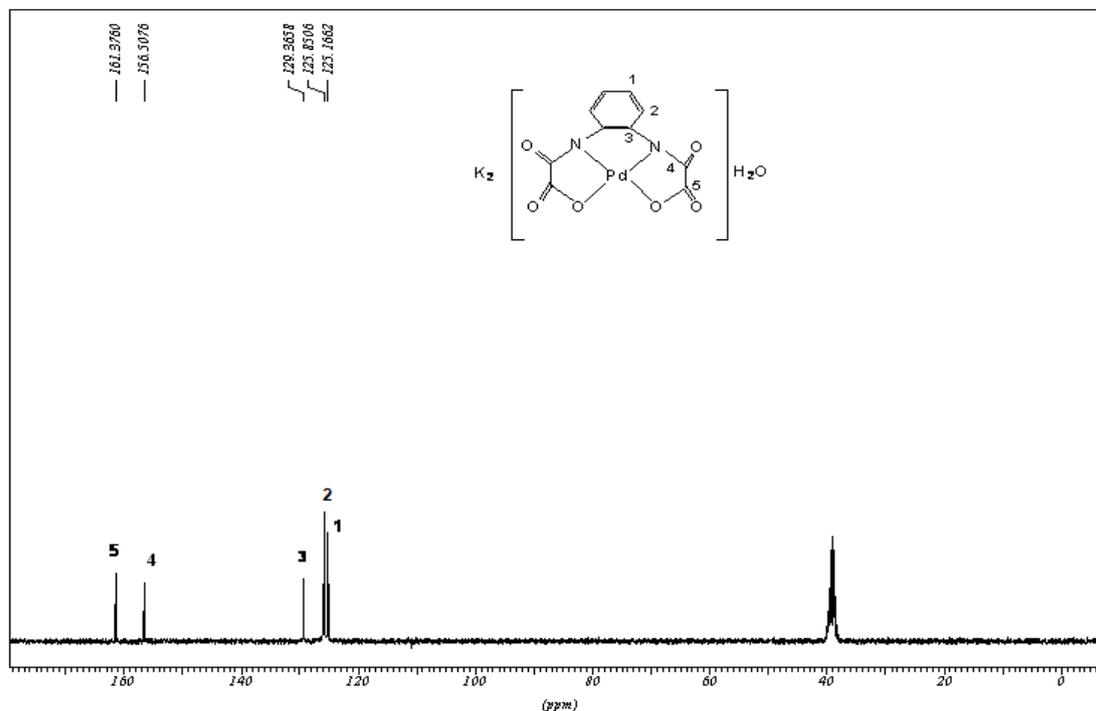


Figura 38 - Espectro de ressonância magnética de carbono para $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

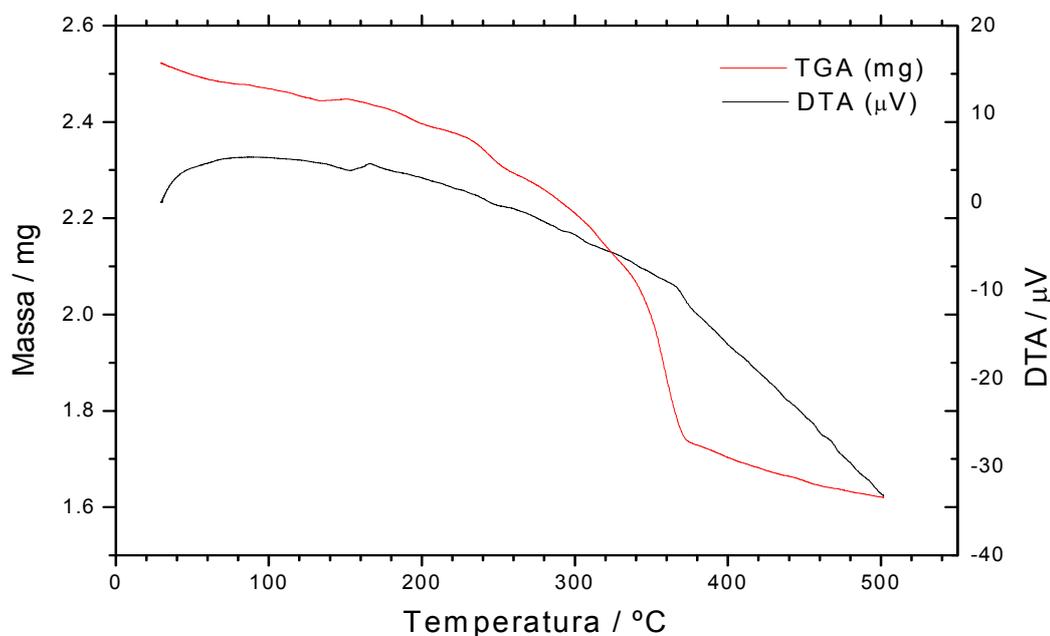
O espectro de RMN- ^{13}C do precursor mostra um septeto em 39,51 ppm que pode ser atribuído ao sinal do solvente^[7]. É observada a presença de um pico em 129,36 ppm que pode ser atribuído ao carbono C_3 , sendo este o mais desprotegido dos aromáticos por estar ligado diretamente à ponte oxamato.

O deslocamento químico do carbono de $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ aparece em região mais desblindada do espectro em relação ao do carbono de $\text{C}=\text{O}$ de amida devido ao efeito retirador de elétrons pelos dois oxigênios vizinhos, segundo a literatura^[7]. O restante das atribuições podem ser observadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o K₂[Pd(opba)].H₂O.

δ / ppm	Grupamento
125,16	C ₁
125,85	C ₂
129,36	C ₃
156,50	C ₄ (C=O _{amida})
161,37	C ₅ (C=O _{ácido})

As curvas TG e DTA (Figura 39) para o precursor K₂[Pd(opba)].H₂O foram obtidas sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo apresentadas a seguir.

**Figura 39** – Curvas TG e DTA para o precursor K₂[Pd(opba)].H₂O.

A curva TG do complexo evidencia cinco eventos principais correspondentes à perda de massa entre 30 – 372°C. O primeiro evento ocorre na faixa entre 30 – 136°C, que corresponde a uma perda de 3,2% da massa do complexo, e que pode ser atribuído a perda de aproximadamente uma molécula de água (calculado: 3,9%). Os demais eventos de perda de massa, que ocorrem a partir de 136 °C podem ser atribuídos à decomposição térmica do complexo. A medida foi realizada até 500°C, portanto observa-se uma porcentagem de resíduo correspondente a 64% da massa

do complexo, significando que até esta temperatura a termod decomposição não foi completa.

Pela análise da curva DTA não é possível se observar eventos isolados. Acredita-se que estes processos se sobrepõem formando uma curva contínua com pequenas inflexões.

4.2.2 - Caracterização do Precursor $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$

O complexo inédito $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$ foi sintetizado, conforme apresentado na seção 4.1.2 do presente capítulo e caracterizado por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de 1H e ^{13}C e análise térmica TG/DTA.

Observando os resultados de análise elementar apresentados na seção 4.1.2, verificamos que a estrutura analisada condiz com a formulação proposta.

O espectro de absorção na região do IV (Figura 40) bem como as principais tentativas de atribuição^[5] de bandas (Tabela 12) para o precursor $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$ são apresentados a seguir.

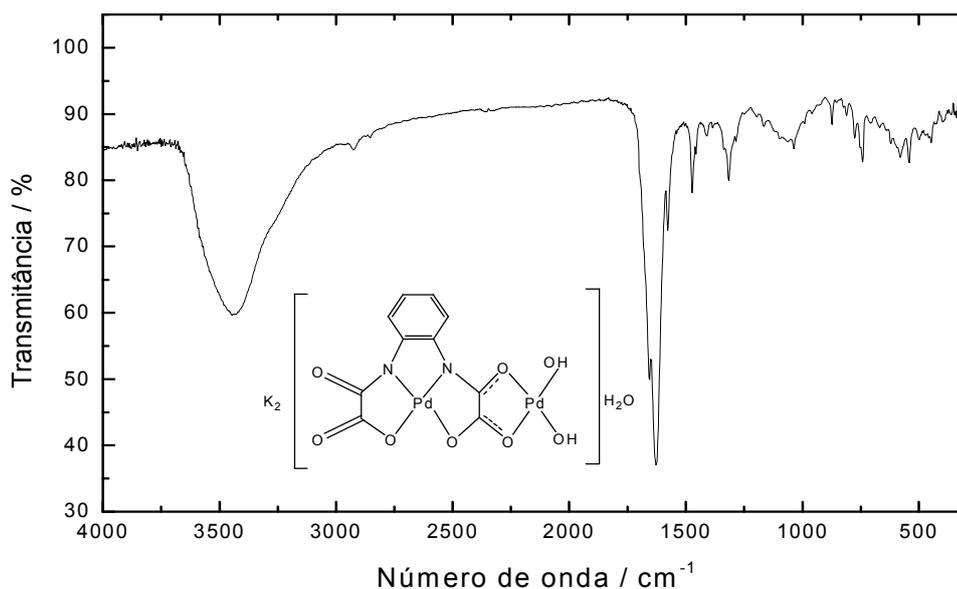


Figura 40 - Espectro de IV para $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$.

Tabela 12 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$.

Bandas/ cm^{-1}	Tentativas de atribuição
3440 _F	ν O–H
2916 _{fr}	ν C-H de aromático
1626 _F	ν C=O de amida
1567 _{fr}	ν C=C de anel aromático
1464 _{fr}	ν_{sim} (C=O) ₂
1309 _{fr}	ν C-N
749 _m	δ C-H fora do plano

onde F = forte, m = média, fr = fraca, sim= simétrico.

A estrutura do referido composto pode, em parte, ser confirmada, tanto pela ausência quanto pela presença de algumas bandas^[5] de estiramentos. O espectro de absorção na região do infravermelho apresenta uma banda de forte intensidade em 3441 cm^{-1} , referente ao estiramento O-H e uma banda intensa em 1626 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento C=O de amida. Observa-se a ausência da banda referente ao estiramento NH e o deslocamento referente ao estiramento C=O de éster, sugerindo assim, a coordenação do composto e a desprotonação do nitrogênio da amida. Em 1464 cm^{-1} nota-se uma banda de média intensidade que pode estar associada ao estiramento simétrico do grupamento carboxilato.

A presença do anel aromático é comprovada pela banda em 2916 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações C-H. Outras bandas que provavelmente se referem ao anel aromático aparecem em 1567 e 749 cm^{-1} .

Para a realização dos espectros RMN de 1H e ^{13}C do composto $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$, foi utilizado DMSO- d_6 como solvente.

O espectro de RMN de 1H de $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$ está apresentado na Figura 41.

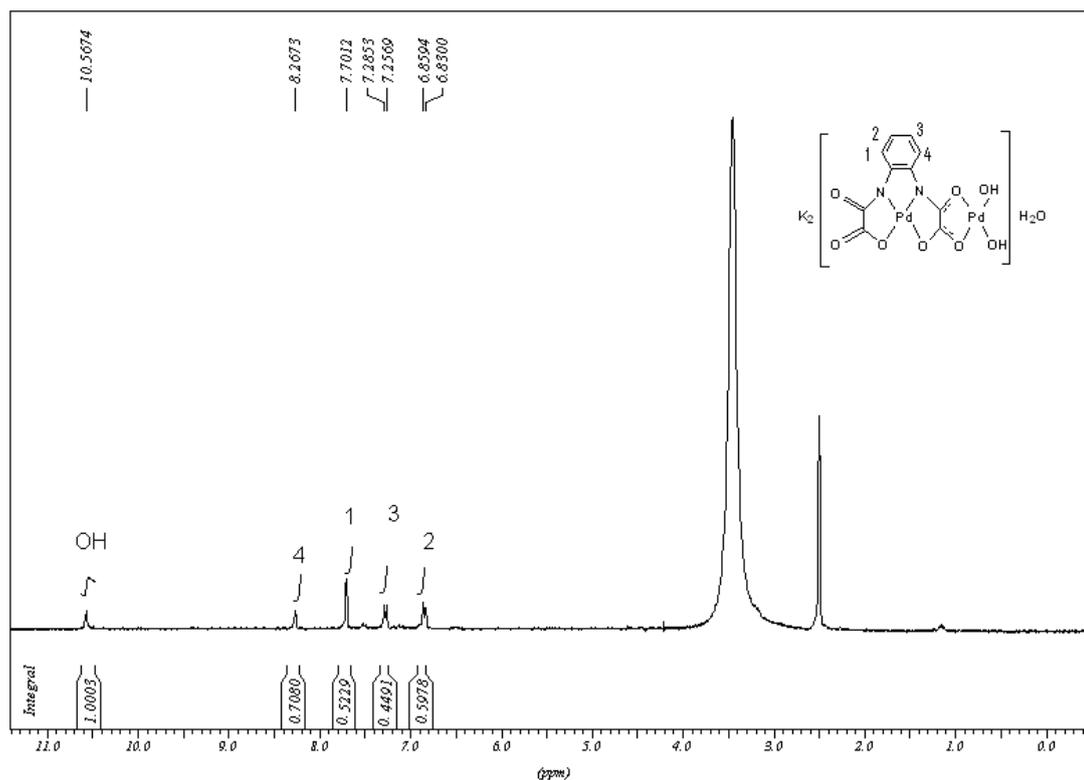


Figura 41 - Espectro de ressonância magnética de próton para $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$.

Com exceção do sinal largo observado em 2,5 ppm e do simpleto em 3,36 ppm, que podem ser atribuídos respectivamente ao sinal do solvente e à possível existência de água no dimetilsulfóxido- d_6 ^[7], os demais sinais se referem ao composto $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$.

Os hidrogênios aromáticos aparecem em 6,83, 7,25, 7,78 e 8,26 ppm, com integrações próximas a 0,5, onde cada meia unidade de integração corresponde a 1 hidrogênio. Observa-se também um sinal em 10,56 ppm que pode ser atribuído aos hidrogênios das hidroxilas com integração igual a uma unidade.

A Tabela IV.5 resume as correlações entre os picos, multiplicidades, valores de constantes de acoplamento (J) e prováveis atribuições de espectro de RMN de 1H do o composto $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$.

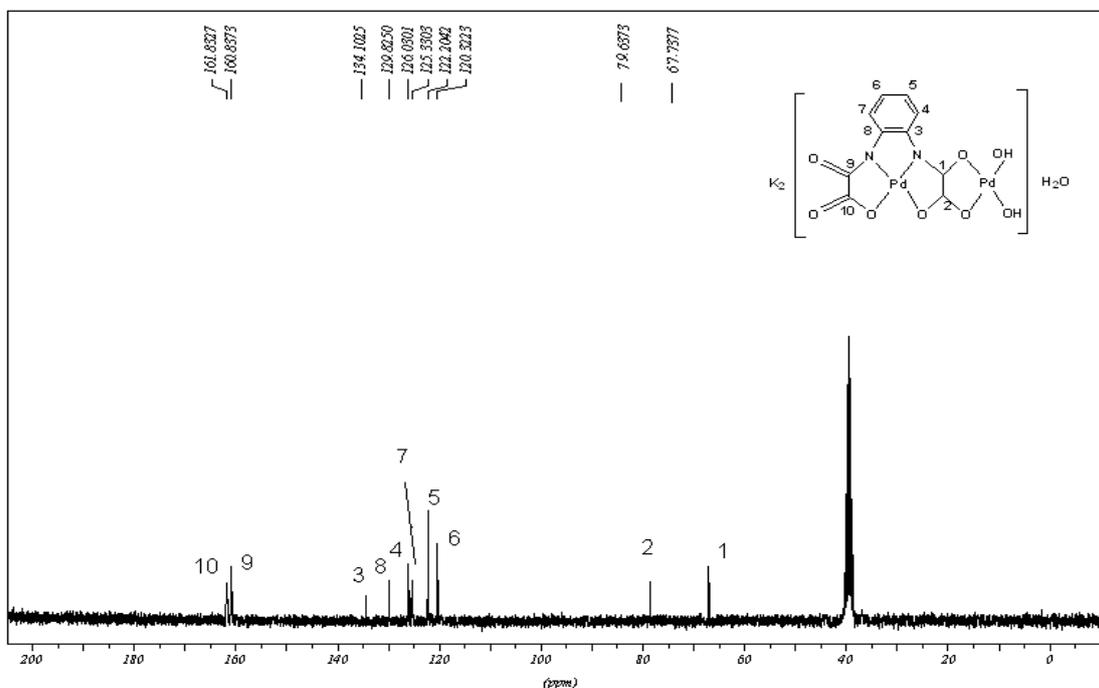
Tabela 13 - Atribuição dos picos de espectro de RMN-¹H para K₂[Pd{Pd(opba)}(OH)₂].H₂O.

δ / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Grupamento
6,83	duplete	8,82	H ₂ - ϕ
7,25	duplete	8,52	H ₃ - ϕ
7,70	simpleto		H ₁ - ϕ
8,26	simpleto		H ₄ - ϕ
10,56	simpleto*		OH

Obs: * o sinal aparece alargado no espectro.

O próton H₄ (8,26 ppm) é o mais desprotegido por estar mais próximo à ponte oxamato e aos oxigênios de coordenação ao paládio, que exercem um efeito de desblindagem sobre a posição deste núcleo. O próton H₁ (7,70 ppm) também é considerado desprotegido, pois também está próximo à ponte oxamato, porém do lado oposto aos oxigênios. O próton H₂ (6,83 ppm) é mais blindado devido ao afastamento das funções retiradoras de elétrons que desprotegem menos a posição deste núcleo.

O espectro de RMN de ¹³C de K₂[Pd{Pd(opba)}(OH)₂].H₂O está apresentado na Figura 42 .

**Figura 42** - Espectro de ressonância magnética de carbono para K₂[Pd{Pd(opba)}(OH)₂].H₂O.

O espectro de RMN-¹³C do precursor mostra um septeto em 39,51 ppm que pode ser atribuído ao sinal do solvente^[7]. É observada a presença de um pico em 134,10 ppm que pode ser atribuído ao carbono C₃, sendo este o mais desprotegido dos aromáticos por estar ligado diretamente à ponte oxamato e próximo aos oxigênios coordenados ao paládio. O carbono C₈ (129,82 ppm) é o segundo mais desprotegido dos aromáticos por também estar diretamente ligado à ponte oxamato, porém do lado oposto aos oxigênios.

O deslocamento químico do carbono de O-C=O aparece em região mais desblindada do espectro em relação ao do carbono de C=O de amida devido ao efeito retirador de elétrons pelos dois oxigênios vizinhos, segundo a literatura^[7]. O restante das atribuições podem ser observadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o K₂[Pd{Pd(opba)}(OH)₂].H₂O.

δ / ppm	Grupamento
67,73	C ₁
79,63	C ₂
120,32	C ₆
122,20	C ₅
125,33	C ₇
126,03	C ₄
129,82	C ₈
134,10	C ₃
160,83	C ₉ (C=O _{amida})
161,83	C ₁₀ (O-C=O)

As curvas TG e DTA (Figura 43) para o precursor K₂[Pd{Pd(opba)}(OH)₂].H₂O foram obtidas sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo apresentadas a seguir.

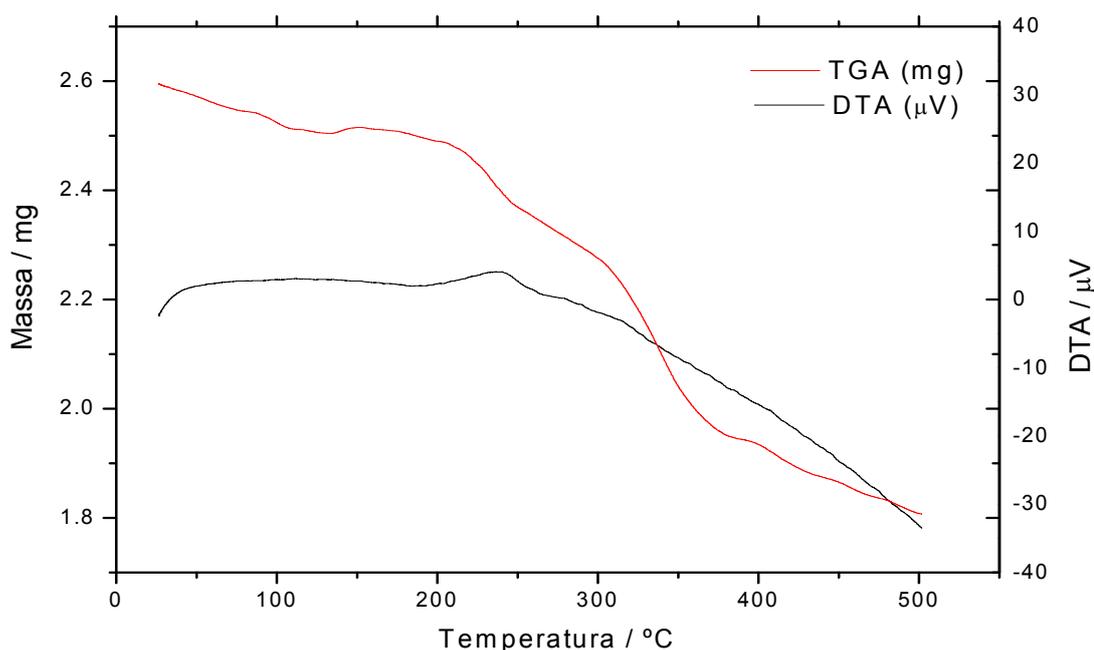


Figura 43 - Curvas TG e DTA para o precursor $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$.

A curva TG do complexo evidencia cinco eventos principais correspondentes à perda de massa entre 29 – 360 °C. O primeiro evento ocorre na faixa entre 29 – 130 °C, que corresponde a uma perda de 3,5% da massa do complexo, e que pode ser atribuído a perda de aproximadamente uma molécula de água (calculado: 3,0%). Os demais eventos de perda de massa que ocorrem a partir de 130 °C podem ser atribuídos à decomposição térmica do complexo. A medida foi realizada até 500°C, portanto observa-se uma porcentagem de resíduo correspondente a 70% da massa do complexo, significando que até esta temperatura a termodecomposição não foi completa.

Pela análise da curva DTA não é possível se observar eventos isolados. Acredita-se que estes processos se sobrepõem formando uma curva contínua com pequenas inflexões.

4.2.3 - Caracterização do Precursor [Pd(mpba)].2H₂O

O complexo inédito [Pd(mpba)].2H₂O foi sintetizado, conforme apresentado na seção 4.1.3 do presente capítulo e caracterizado por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C e análise térmica TG/DTA.

Observando os resultados de análise elementar apresentados na seção 4.1.3, verificamos que a estrutura analisada condiz com a formulação proposta.

O espectro de absorção na região do IV (Figura 44) bem como as principais tentativas de atribuição^[5] de bandas (Tabela 15) para o precursor [Pd(mpba)].2H₂O são apresentados a seguir.

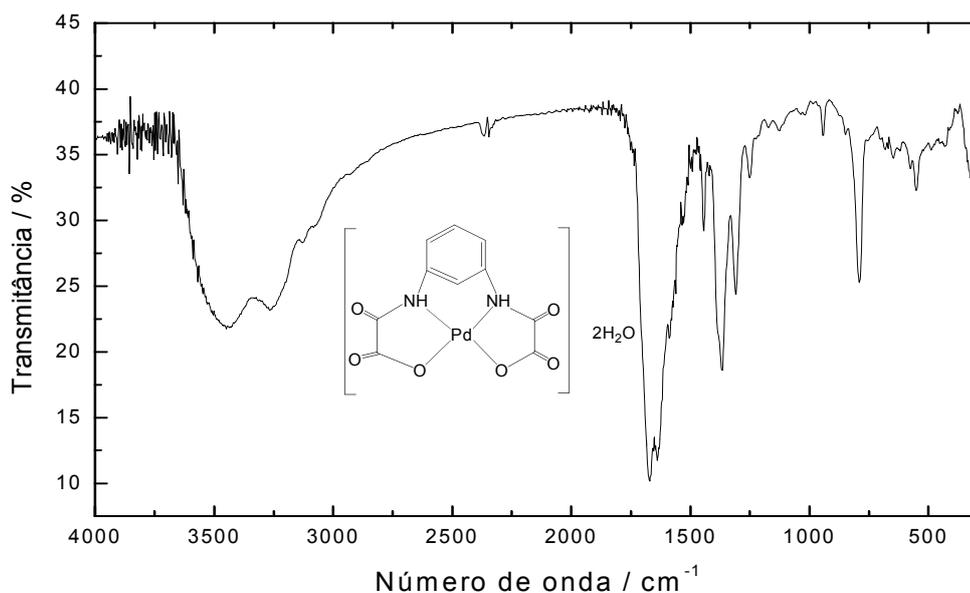


Figura 44 - Espectro de IV para [Pd(mpba)].2H₂O.

Tabela 15 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de [Pd(mpba)].2H₂O.

Bandas/ cm⁻¹	Tentativas de atribuição
3449 _m	v O-H
3255 _m	v N-H
3125 _{fr}	v C-H de aromático
1666 _F	v C=O de amida
1492 _{fr}	v C=C de anel aromático
1442 _m	v _{sim} (C=O) ₂
1305 _m	v C-N
792 _m	δ C-H fora do plano

onde F = forte, m = média, fr = fraca, sim= simétrico.

A estrutura do referido composto pode, em parte, ser confirmada, pela presença de algumas bandas^[5] de estiramentos. O espectro de absorção na região do infravermelho apresenta duas bandas de média intensidade, uma em 3449 cm⁻¹, referente ao estiramento O-H (água de hidratação) e outra em 3255 cm⁻¹ referente ao estiramento N-H. Apresenta também uma banda intensa em 1666 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao estiramento C=O de amida. Observa-se o deslocamento da banda referente ao estiramento C=O de éster, sugerindo assim, a coordenação do composto nesta região. Em 1442 cm⁻¹ nota-se uma banda de média intensidade que pode estar associada ao estiramento simétrico do grupamento carboxilato.

A presença do anel aromático é comprovada pela banda em 3125 cm⁻¹ referente ao estiramento das ligações C-H. Outras bandas que provavelmente se referem ao anel aromático aparecem em 1492 e 792 cm⁻¹.

Para a realização dos espectros RMN de ¹H e ¹³C do composto [Pd(mpba)].2H₂O, foi utilizado DMSO-*d*₆ como solvente.

O espectro de RMN de ¹H de [Pd(mpba)].2H₂O está apresentado na Figura 45.

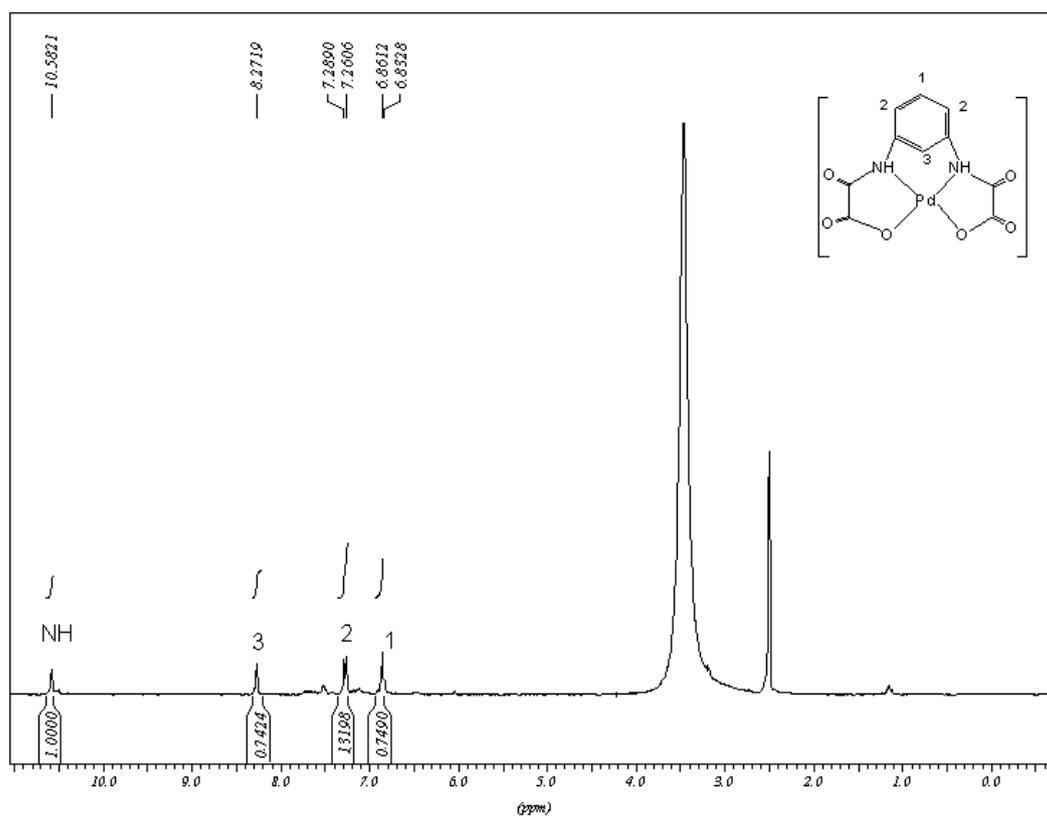


Figura 45 - Espectro de ressonância magnética de próton para $[\text{Pd}(\text{mpba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Com exceção do sinal largo observado em 2,5 ppm e do simpleto em 3,36 ppm, que podem ser atribuídos respectivamente ao sinal do solvente e à possível existência de água no dimetilsulfóxido- d_6 ^[7], os demais sinais se referem ao composto $[\text{Pd}(\text{mpba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os hidrogênios aromáticos aparecem em 6,83, 7,26 e 8,27 ppm, com integrações próximas a 0,7, 1,14 e 0,7 respectivamente, onde cada 0,7 de unidade de integração corresponde a 1 hidrogênio.

A Tabela 16 resume as correlações entre os picos, multiplicidades, valores de constantes de acoplamento (J) e prováveis atribuições de espectro de RMN de ^1H do o composto $[\text{Pd}(\text{mpba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

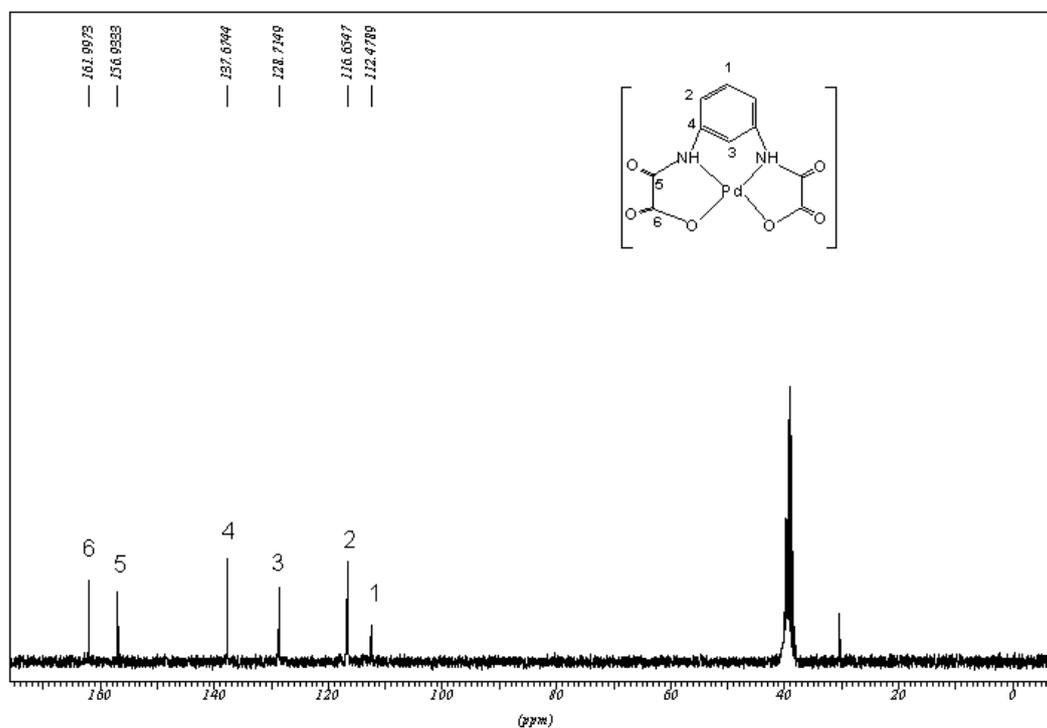
Tabela 16 – Atribuição dos picos de espectro de RMN-¹H para [Pd(mpba)].2H₂O.

δ / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Grupamento
6,83	duplete	8,52	H ₁ - ϕ
7,26	duplete	8,52	H ₂ - ϕ
8,27	simpleto		H ₃ - ϕ
10,58	simpleto*		NH

Obs: * o sinal aparece alargado no espectro.

O próton H₃ (8,27 ppm) é o mais desprotegido por estar entre as pontes oxamato que exercem um efeito de desblindagem sobre a posição deste núcleo. O próton H₂ (7,26 ppm) também pode ser considerado desprotegido, pois também está próximo à ponte oxamato. Já o próton H₁ (6,83 ppm) é mais blindado devido ao afastamento das funções retiradoras de elétrons que desprotegem menos a posição deste núcleo.

O espectro de RMN de ¹³C de [Pd(mpba)].2H₂O está apresentado na Figura46.

**Figura 46** – Espectro de ressonância magnética de carbono para [Pd(mpba)].2H₂O.

O espectro de RMN-¹³C do precursor mostra um septeto em 39,51 ppm que

pode ser atribuído ao sinal do solvente^[7]. É observada a presença de um pico em 137,67 ppm que pode ser atribuído ao carbono C₄, sendo este o mais desprotegido dos aromáticos por estar ligado diretamente à ponte oxamato. O carbono C₃ (128,73 ppm) é o segundo mais desprotegido dos aromáticos por estar entre as pontes oxamato.

O deslocamento químico do carbono de O-C=O aparece em uma região mais desblindada do espectro em relação ao do carbono de C=O de amida devido ao efeito retirador de elétrons pelos dois oxigênios vizinhos, segundo a literatura^[7]. O restante das atribuições podem ser observadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o [Pd(mpba)].2H₂O.

δ / ppm	Grupamento
112,47	C ₁
116,65	C ₂
128,71	C ₃
137,67	C ₄
156,93	C ₅ (C=O _{amida})
161,99	C ₆ (O-C=O)

As curvas TG e DTA (Figura 47) para o precursor [Pd(mpba)].2H₂O foram obtidas sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo apresentadas a seguir.

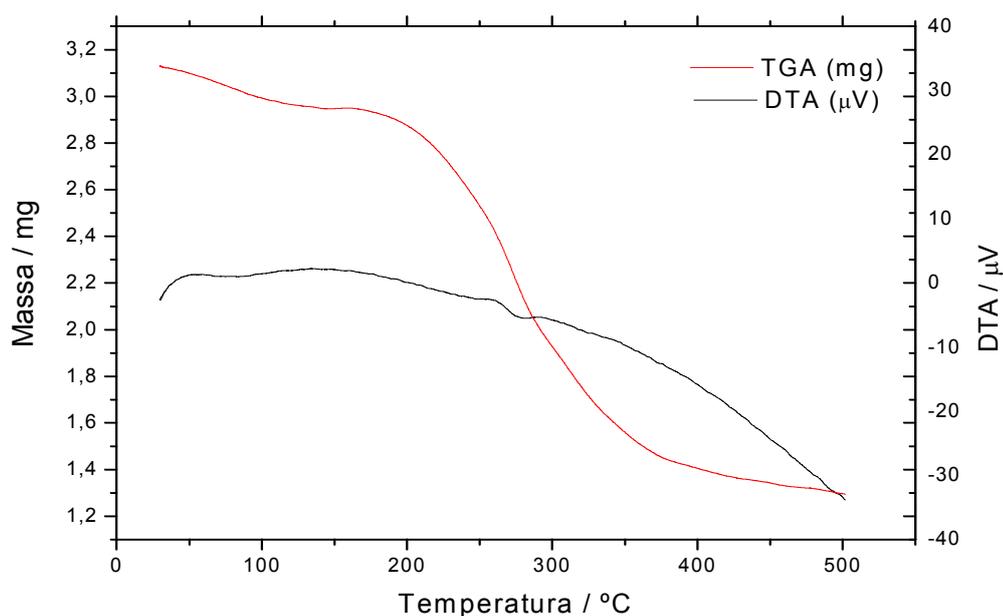


Figura 47- Curvas TG e DTA para o precursor $[\text{Pd}(\text{mpba})].2\text{H}_2\text{O}$.

A curva TG do complexo evidencia dois eventos principais correspondentes à perda de massa entre 31 – 363 °C. O primeiro evento ocorre na faixa entre 31 – 150 °C, que corresponde a uma perda de 5,9% da massa do complexo, e que pode ser atribuído a perda de aproximadamente uma molécula de água (calculado: 4,6%). O outro evento de perda de massa, que ocorre a partir de 150 °C pode ser atribuído à decomposição térmica do complexo. A medida foi realizada até 500°C, portanto observa-se uma porcentagem de resíduo correspondente a 42% da massa do complexo, significando que até esta temperatura a termodecomposição não foi completa.

Pela análise da curva DTA não é possível se observar eventos isolados. Acredita-se que estes processos se sobrepõem formando uma curva contínua com pequenas inflexões.

4.2.4 - Caracterização do Precursor $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{mpba})].2\text{H}_2\text{O}$

O complexo inédito $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{mpba})].2\text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado, conforme apresentado

na seção 4.1.4 do presente capítulo e caracterizado por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e análise térmica TG/DTA.

Observando os resultados de análise elementar apresentados na seção 4.1.4, verificamos uma pequena discrepância entre os valores observados e calculados, que pode ser atribuída a presença de impurezas no complexo.

O espectro de absorção na região do IV (Figura 48) bem como as principais tentativas de atribuição^[5] de bandas (Tabela 18) para o precursor $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{mpba})].2\text{H}_2\text{O}$ são apresentados a seguir.

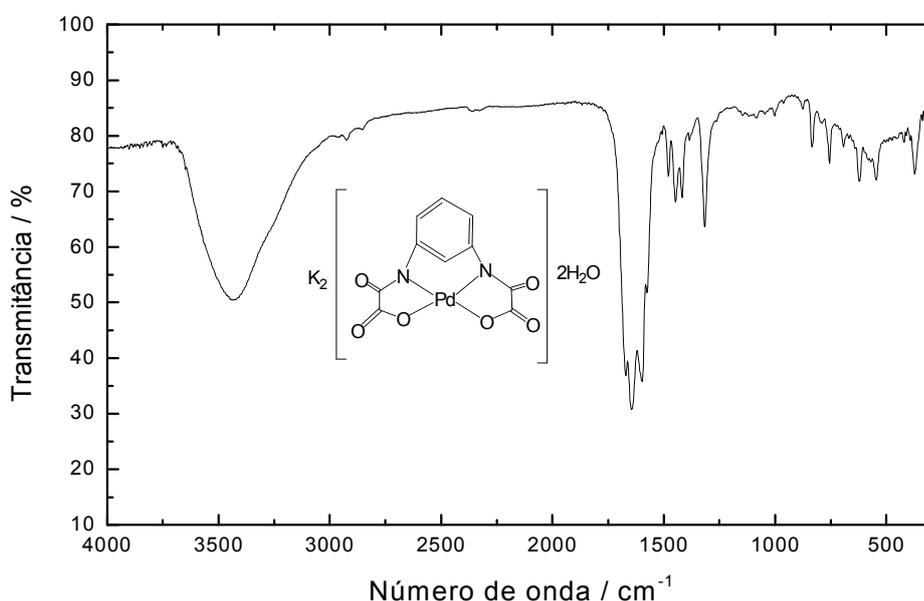


Figura 48– Espectro de IV para $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{mpba})].2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 18 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{mpba})].2\text{H}_2\text{O}$.

Bandas/ cm^{-1}	Tentativas de atribuição
3432 _F	ν O–H
2925 _{fr}	ν C–H de aromático
1642 _F - 1592 _F	ν C=O de amida
1487 _{fr}	ν C=C de anel aromático
1451 _m	ν_{sim} (C=O) ₂
1309 _m	ν C–N δ C–H fora do plano
760 _{fr}	

onde F = forte, m = média, fr = fraca, sim= simétrico.

A estrutura do referido composto pode, em parte, ser confirmada, tanto pela ausência quanto pela presença de algumas bandas^[6] de estiramentos. O espectro de absorção na região do infravermelho apresenta uma banda de forte intensidade em 3432 cm^{-1} , referente ao estiramento O-H (água de hidratação). Apresenta também duas bandas intensas em 1642 e 1592 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento C=O de amida. Observa-se a ausência da banda referente ao estiramento NH de amida e o deslocamento da banda referente ao estiramento C=O de éster, sugerindo assim, a coordenação do composto nesta região e também a desprotonação da amida. Em 1451 cm^{-1} nota-se uma banda de média intensidade que pode estar associada ao estiramento simétrico do grupamento carboxilato.

A presença do anel aromático é comprovada pela banda em 2925 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações C-H. Outras bandas que provavelmente se referem ao anel aromático aparecem em 1487 e 760 cm^{-1} .

Para a realização dos espectros RMN de ^1H e ^{13}C do composto $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{mpba})].2\text{H}_2\text{O}$, foi utilizado $\text{DMSO-}d_6$ como solvente.

O espectro de RMN de ^1H de $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{mpba})].2\text{H}_2\text{O}$ está apresentado na Figura 49.

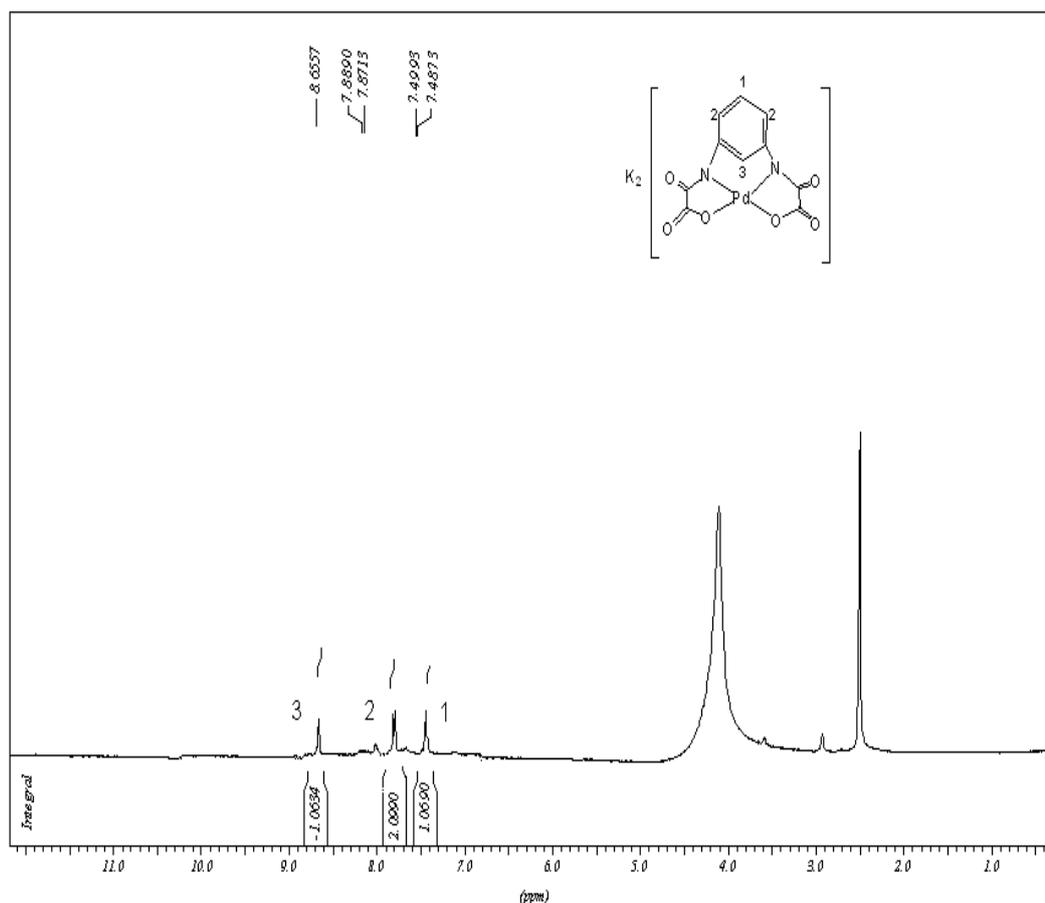


Figura 49 - Espectro de ressonância magnética de próton para $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$.

Com exceção do sinal largo observado em 2,5 ppm e do sinal largo em 4 ppm, que podem ser atribuídos respectivamente ao sinal do solvente e à possível existência de água no dimetilsulfóxido- d_6 ^[7], os demais sinais se referem ao composto $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$.

Os hidrogênios aromáticos aparecem em 7,46, 7,87 e 8,65 ppm, com integrações próximas a 1,0, 2,0 e 1,0 respectivamente, onde cada unidade de integração corresponde a 1 hidrogênio.

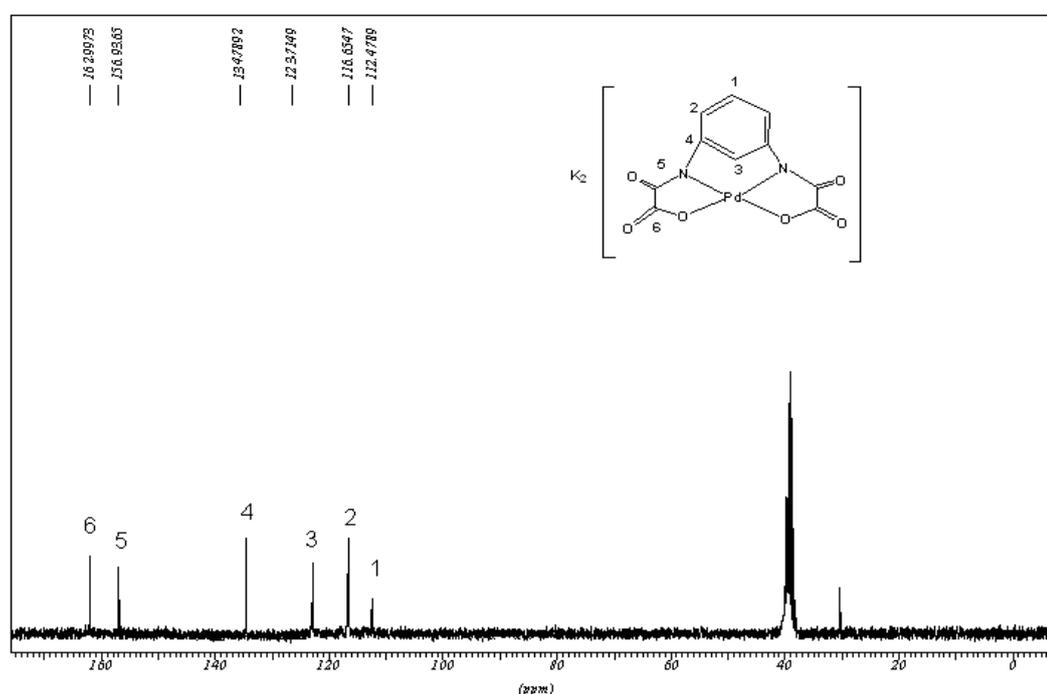
A Tabela 19 resume as correlações entre os picos, multiplicidades, valores de constantes de acoplamento (J) e prováveis atribuições de espectro de RMN de 1H do o composto $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$.

Tabela 19 – Atribuição dos picos de espectro de RMN-¹H para K₂[Pd(mpba)].2H₂O.

δ / ppm	Multiplicidade	J / Hz	Grupamento
7,46	duplete	3,60	H ₁ - ϕ
7,87	duplete	5,35	H ₂ - ϕ
8,65	simpleto		H ₃ - ϕ

O próton H₃ (8,65 ppm) é o mais desprotegido por estar entre as pontes oxamato que exercem um efeito de desblindagem sobre a posição deste núcleo. O próton H₂ (7,87 ppm) também pode ser considerado desprotegido, pois também está próximo às pontes oxamato. Já o próton H₁ (7,46 ppm) é mais blindado devido ao afastamento das funções retiradoras de elétrons que desprotegem menos a posição deste núcleo.

O espectro de RMN de ¹³C de K₂[Pd(mpba)].2H₂O está apresentado na Figura 50.

**Figura 50** - Espectro de ressonância magnética de carbono para K₂[Pd(mpba)].2H₂O.

O espectro de RMN-¹³C do precursor mostra um septeto em 39,51 ppm que pode ser atribuído ao sinal do solvente^[7]. É observada a presença de um pico em

134,78 ppm que pode ser atribuído ao carbono C₄, sendo este o mais desprotegido dos aromáticos por estar ligado diretamente à ponte oxamato. O carbono C₃ (123,71 ppm) é o segundo mais desprotegido dos aromáticos por estar entre as pontes oxamato.

O deslocamento químico do carbono de O-C=O aparece em uma região mais desblindada do espectro em relação ao do carbono de C=O de amida devido ao efeito retirador de elétrons pelos dois oxigênios vizinhos, segundo a literatura^[7]. O restante das atribuições podem ser observadas na Tabela 20.

Tabela 20 - Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o K₂[Pd(mpba)].2H₂O.

δ / ppm	Grupamento
112,47	C ₁
116,65	C ₂
123,71	C ₃
134,78	C ₄
156,93	C ₅ (C=O _{amida})
162,99	C ₆ (O-C=O)

As curvas TG e DTA (Figura 51) para o precursor K₂[Pd(mpba)].2H₂O foram obtidas sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo apresentadas a seguir.

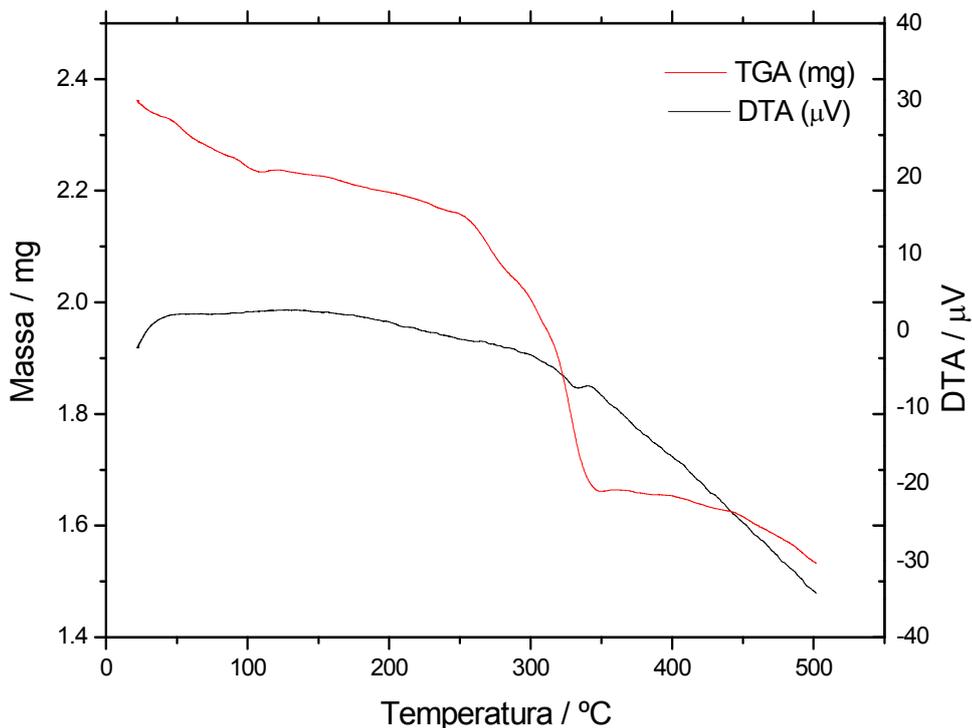


Figura 51– Curvas TG e DTA para o precursor $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$.

A curva TG do complexo evidencia quatro eventos principais correspondentes à perda de massa entre 23 – 347°C. O primeiro evento ocorre na faixa entre 23 – 114°C, que corresponde a uma perda de 5,3% da massa do complexo, e que pode ser atribuído a perda de aproximadamente duas moléculas de água (calculado: 7,7%). Os demais eventos de perda de massa, que ocorrem a partir de 114 °C podem ser atribuídos à decomposição térmica do complexo. A medida foi realizada até 500°C, portanto observa-se uma porcentagem de resíduo correspondente a 65% da massa do complexo, significando que até esta temperatura a termodecomposição não foi completa.

Pela análise da curva DTA não é possível se observar eventos isolados. Acredita-se que estes processos se sobrepõem formando uma curva contínua com pequenas inflexões.

4.2.5 - Caracterização do Precursor $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

O complexo inédito $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado, conforme apresentado na seção 4.1.5 do presente capítulo e caracterizado por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e análise térmica TG/DTA.

Observando os resultados de análise elementar apresentados na seção 4.1.5, verificamos uma pequena discrepância nos resultados que pode ser atribuída a presença de impurezas no complexo.

O espectro de absorção na região do IV (Figura 52) bem como as principais tentativas de atribuição^[5] de bandas (Tabela 21) para o precursor $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ são apresentados a seguir.

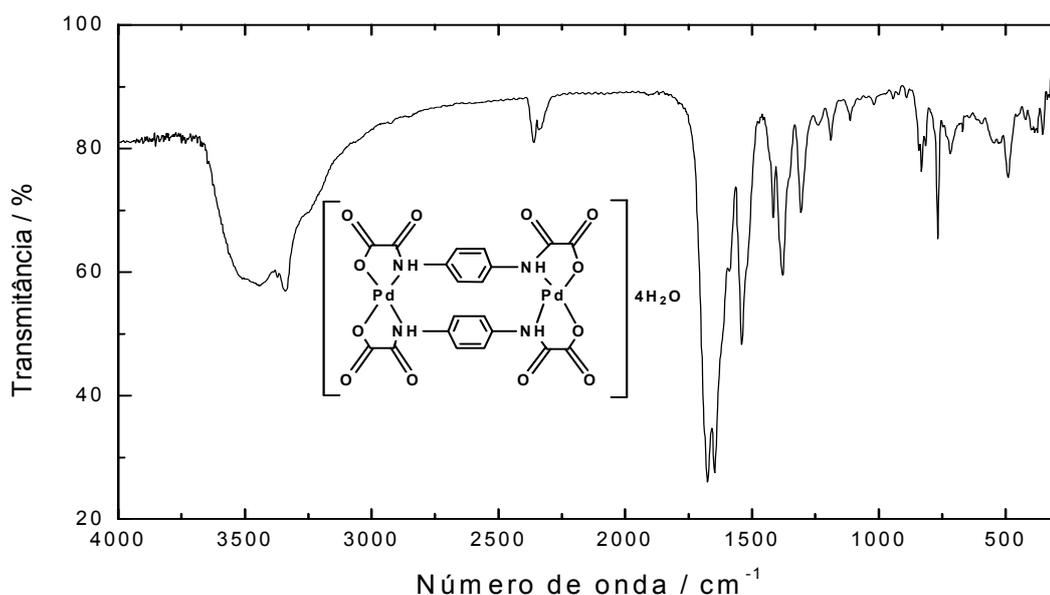


Figura 52– Espectro de IV para $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 21 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Bandas/ cm^{-1}	Tentativas de atribuição
3466 _m	ν O-H
3334 _{fr}	ν N-H
2925 _{fr}	ν C-H de aromático
1675 _F - 1642 _F	ν C=O de amida
1543 _m	ν C=C de anel aromático
1417 _m	ν_{sim} (C=O) ₂
1305 _m	ν C-N
758 _m	δ C-H fora do plano

onde F = forte, m = média, fr = fraca, sim= simétrico.

A estrutura do referido composto pode, em parte, ser confirmada, pela presença de algumas bandas^[6] de estiramentos. O espectro de absorção na região do infravermelho apresenta uma banda de média intensidade em 3466 cm^{-1} , referente ao estiramento O-H (água de hidratação) e outra pouco intensa, que pode estar encoberta pela banda de OH em 3334 cm^{-1} sendo referente ao estiramento N-H. Apresenta também duas bandas intensas em 1675 e 1642 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento C=O de amida. Observa-se o deslocamento da banda referente ao estiramento e C=O de éster, sugerindo assim, a coordenação do composto nesta região. Em 1417 cm^{-1} nota-se uma banda de média intensidade que pode estar associada ao estiramento simétrico do grupamento carboxilato.

A presença do anel aromático é comprovada pela banda em 2925 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações C-H. Outras bandas que provavelmente se referem ao anel aromático aparecem em 1543 e 758 cm^{-1} .

Para a realização dos espectros RMN de ^1H e ^{13}C do composto $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, foi utilizado DMSO- d_6 como solvente.

O espectro de RMN de ^1H de $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ está apresentado na Figura 53.

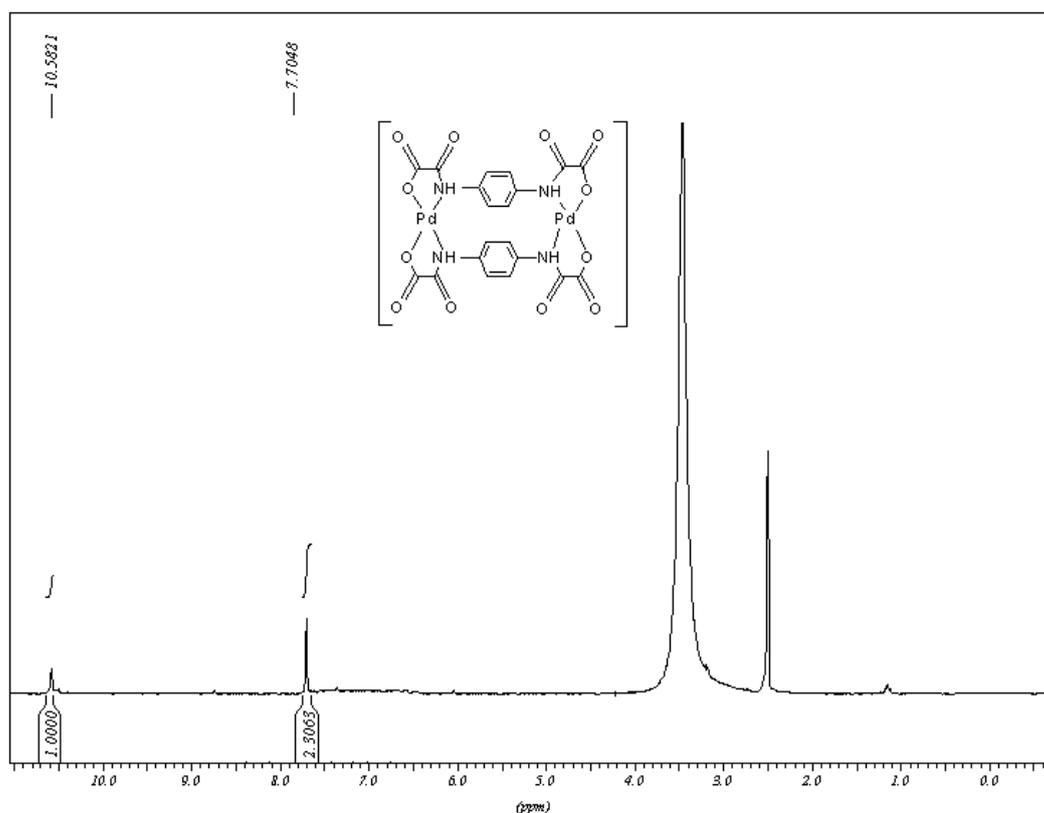


Figura 53 - Espectro de ressonância magnética de próton para $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Com exceção do sinal largo observado em 2,5 ppm e do simpleto em 3,5 ppm, que podem ser atribuídos respectivamente ao sinal do solvente e à existência de água no dimetilsulfóxido- d_6 ^[7], os demais sinais se referem ao composto $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Os hidrogênios aromáticos aparecem em 7,70 ppm, com integração aproximadamente igual a 2, onde cada 0,25 unidades de integração corresponde a 1 hidrogênio.

A Tabela 22 resume as correlações entre os picos, multiplicidades e prováveis atribuições de espectro de RMN de ^1H do o composto $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 22 – Atribuição dos picos de espectro de RMN- ^1H para $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

δ / ppm	Multiplicidade	Grupamento
7,70	simpleto	H- ϕ
10,58	simpleto*	N-H

Os hidrogênios aromáticos estão todos na mesma posição em relação às pontes oxamato, sendo assim o efeito de blindagem exercido pelas funções retiradoras de elétron é o mesmo em todos eles, não existindo um próton mais ou menos blindado que o outro.

O espectro de RMN de ^{13}C de $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ está representado na Figura 54.

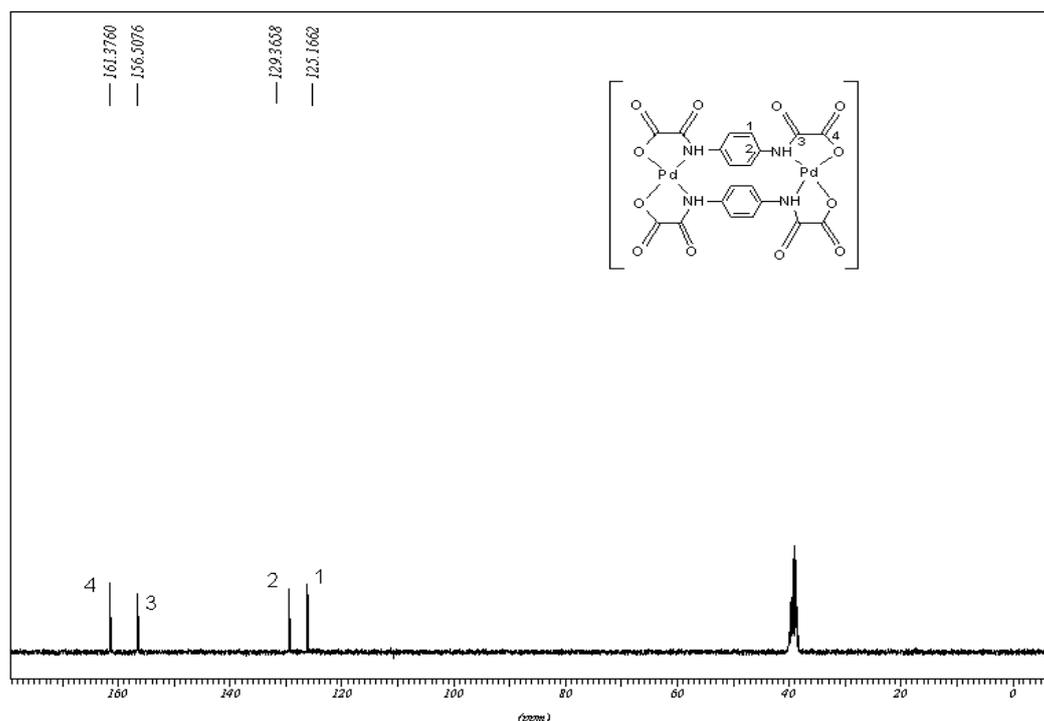


Figura 54 - Espectro de ressonância magnética de carbono para $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

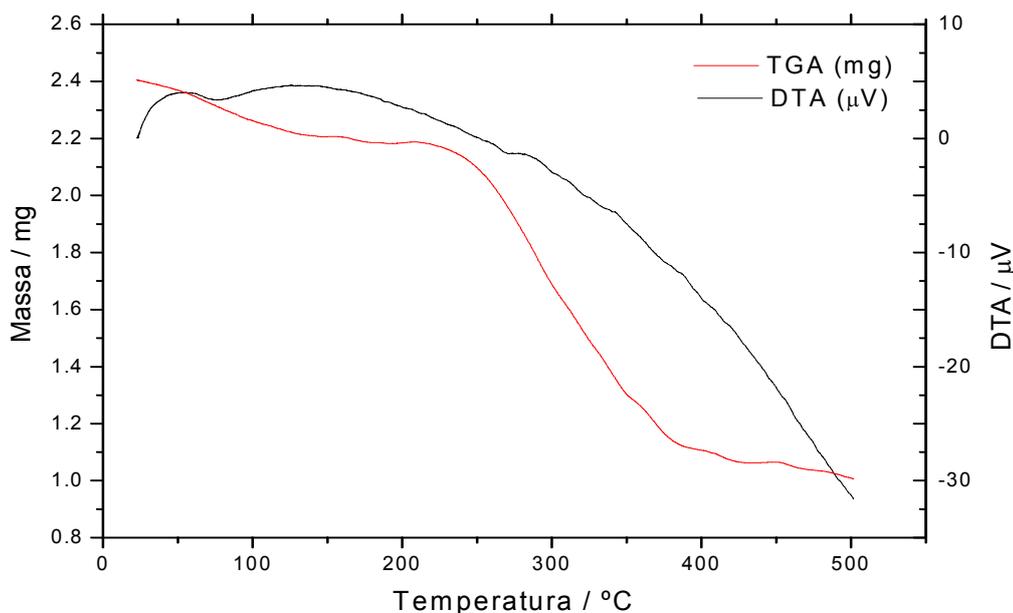
O espectro de RMN- ^{13}C do precursor mostra um septeto em 39,51 ppm que pode ser atribuído ao sinal do solvente^[7]. É observada a presença de um pico em 129,36 ppm que pode ser atribuído ao carbono C₂, sendo este o mais desprotegido dos aromáticos por estar ligado diretamente à ponte oxamato. Os demais carbonos aromáticos estão todos na mesma posição em relação às pontes oxamato, não existindo um carbono mais ou protegido que o outro.

O deslocamento químico do carbono de O-C=O aparece em uma região mais desblindada do espectro em relação ao do carbono de C=O de amida devido ao efeito retirador de elétrons pelos dois oxigênios vizinhos, segundo a literatura^[7]. O restante das atribuições podem ser observadas na Tabela 23.

Tabela 23 – Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o [Pd₂(ppba)₂].4H₂O.

δ / ppm	Grupamento
125,16	C ₁
129,36	C ₂
156,50	C ₃ (C=O _{amida})
161,37	C ₄ (O-C=O)

As curvas TG e DTA (Figura 55) para o precursor [Pd₂(ppba)₂].4H₂O foram obtidas sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo apresentadas a seguir.

**Figura 55** – Curvas TG e DTA para o precursor [Pd₂(ppba)₂].4H₂O.

A curva TG do complexo evidencia três eventos principais correspondentes à perda de massa entre 25 – 354°C. O primeiro evento ocorre na faixa entre 25 – 159°C, que corresponde a uma perda de 8,3% da massa do complexo, e que pode ser atribuído à perda de aproximadamente quatro moléculas de água (calculado: 9,2%). Os demais eventos de perda de massa, que ocorrem a partir de 159 °C podem ser atribuídos à decomposição térmica do complexo. A medida foi realizada até 500°C, portanto observa-se uma porcentagem de resíduo correspondente a 42% da massa do complexo, significando que até esta temperatura a termodecomposição

não foi completa.

Pela análise da curva DTA não é possível se observar eventos isolados. Acredita-se que estes processos se sobrepõem formando uma curva contínua com pequenas inflexões.

4.2.6 - Caracterização do Precursor $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$

O complexo inédito $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$ foi sintetizado, conforme apresentado na seção 4.1.6 do presente capítulo e caracterizado por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de 1H e ^{13}C e análise térmica TG/DTA.

Observando os resultados de análise elementar apresentados na seção 4.1.6, verificamos que a estrutura analisada condiz com a formulação proposta.

O espectro de absorção na região do IV (Figura 56) bem como as principais tentativas de atribuição^[5] de bandas (Tabela 24) para o precursor $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$ são apresentados a seguir.

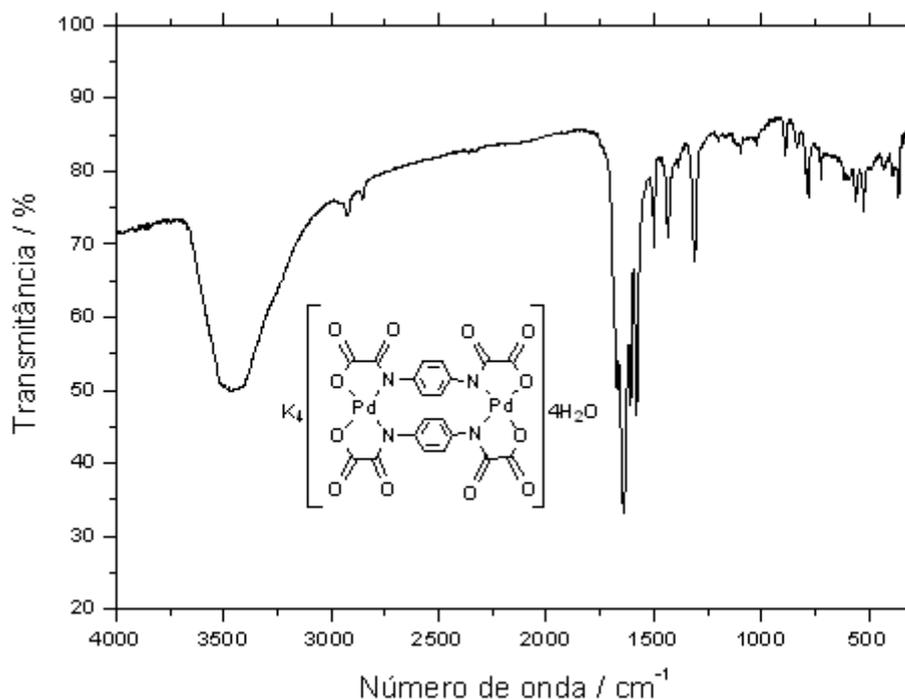


Figura 56– Espectro de IV para $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$.

Tabela 24 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$.

Bandas/ cm^{-1}	Tentativas de atribuição
3462 _m	ν O-H
2919 _{fr}	ν C-H de aromático
1638 _F	ν C=O de amida
1574 _m	ν C=C de anel aromático
1492 _m	ν_{sim} (C=O) ₂
1301 _m	ν C-N
772 _{fr}	δ C-H fora do plano

onde F = forte, m = média, fr = fraca, sim= simétrico

A estrutura do referido composto pode, em parte, ser confirmada, tanto pela ausência quanto pela presença de algumas bandas^[6] de estiramentos. O espectro de absorção na região do infravermelho apresenta uma banda de média intensidade em 3462 cm^{-1} , referente ao estiramento O-H (água de hidratação). Apresenta também uma banda intensa em 1638 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento C=O de amida. Observa-se a ausência da banda referente ao estiramento NH de amida e o deslocamento da banda referente C=O de éster, sugerindo assim, a coordenação do composto nesta região e também a desprotonação da amida. Em 1492 cm^{-1} nota-se uma banda de média intensidade que pode estar associada ao estiramento simétrico do grupamento carboxilato.

A presença do anel aromático é comprovada pela banda em 2919 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações C-H. Outras bandas que provavelmente se referem ao anel aromático aparecem em 1574 e 772 cm^{-1} .

Para a realização dos espectros RMN de 1H e ^{13}C do composto $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$, foi utilizado DMSO- d_6 como solvente.

O espectro de RMN de 1H de $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$ está apresentado na Figura 57.

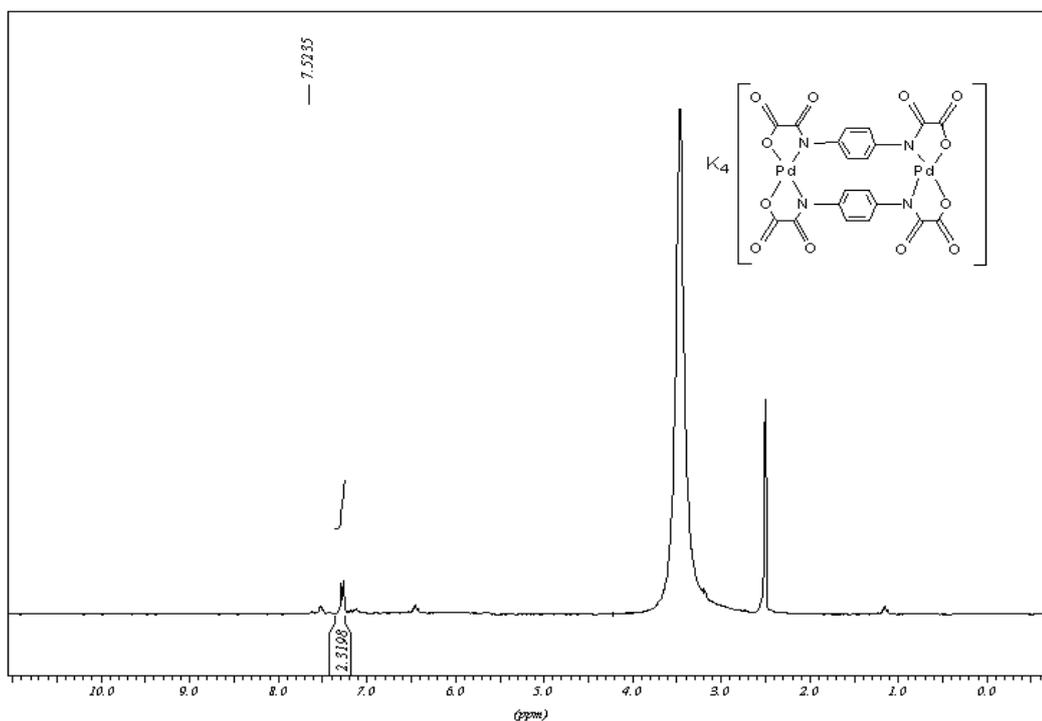


Figura 57 - Espectro de ressonância magnética de próton para $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$

Com exceção do sinal largo observado em 2,5 ppm e do simpleto em 3,36 ppm, que podem ser atribuídos respectivamente ao sinal do solvente e à possível existência de água no dimetilsulfóxido- d_6 ^[7], o outro sinal se refere ao composto $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$

Os hidrogênios aromáticos aparecem em 7,52 ppm, com integração aproximadamente igual a 2,0, onde cada 0,25 de unidade de integração corresponde a 1 hidrogênio.

A Tabela 25 resume as correlações entre os picos, multiplicidades e prováveis atribuições de espectro de RMN de 1H do composto $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$.

Tabela 25 - Atribuição do pico observado no espectro de RMN- 1H para $K_4[Pd_2(ppba)_2] \cdot 4H_2O$.

δ / ppm	Multiplicidade	Grupamento
7,52	duplete	H- ϕ

Os hidrogênios aromáticos estão todos na mesma posição em relação às

pontes oxamato, sendo assim o efeito de blindagem exercido pelas funções retiradoras de elétron é o mesmo em todos eles, não existindo um próton mais ou menos blindado que o outro.

O espectro de RMN de ^{13}C de $[\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ está apresentado na Figura 58.

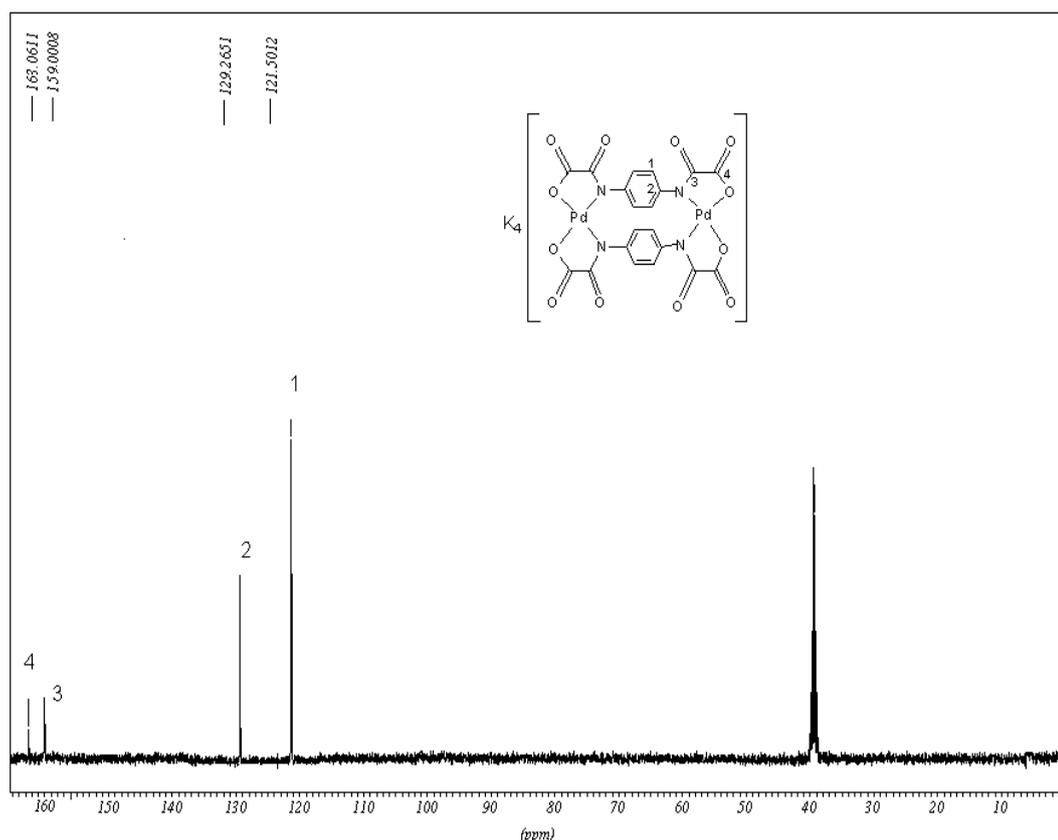


Figura 58 - Espectro de ressonância magnética de carbono para $[\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$.

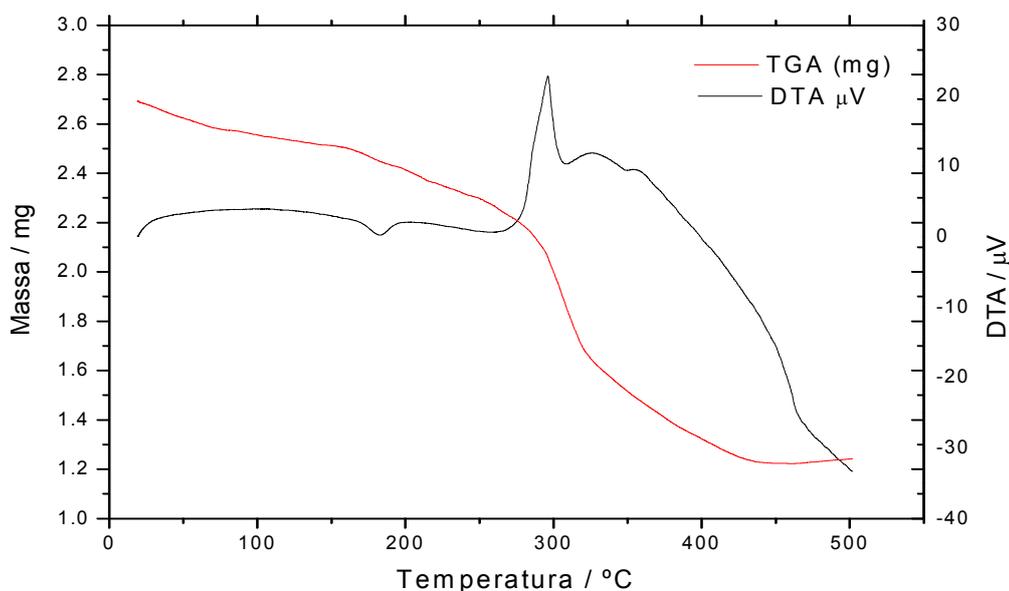
O espectro de RMN- ^{13}C do precursor mostra um septeto em 39,51 ppm que pode ser atribuído ao sinal do solvente^[7]. É observada a presença de um pico em 129,26 ppm que pode ser atribuído as carbono C_2 , sendo este o mais desprotegido dos aromáticos por estar ligado diretamente à ponte oxamato. Os demais carbonos aromáticos estão todos na mesma posição em relação às pontes oxamato, não existindo assim, um carbono mais ou protegido que o outro.

O deslocamento químico do carbono de $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ aparece em uma região mais desblindada do espectro em relação ao do carbono de $\text{C}=\text{O}$ de amida devido ao efeito retirador de elétrons pelos dois oxigênios vizinhos, segundo a literatura^[7]. O restante das atribuições podem ser observadas na Tabela 26.

Tabela 26 - Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o K₄[Pd₂(ppba)₂].4H₂O.

δ / ppm	Grupamento
121,50	C ₁
129,26	C ₂
159,00	C ₃ (C=O _{amida})
163,06	C ₄ (O-C=O)

As curvas TG e DTA (Figura 59) para o precursor K₄[Pd₂(ppba)₂].4H₂O foram obtidas sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo apresentadas a seguir.

**Figura 59** - Curvas TG e DTA para o precursor K₄[Pd₂(ppba)₂].4H₂O.

A curva TG do complexo evidencia quatro eventos principais correspondentes à perda de massa entre 20 – 322°C. O primeiro evento ocorre na faixa entre 20 – 150°C, que corresponde a uma perda de 6,7% da massa do complexo, e que pode ser atribuído a perda de aproximadamente quatro moléculas de água (calculado: 7,7%). Os demais eventos de perda de massa, que ocorrem a partir de 150 °C podem ser atribuídos à decomposição térmica do complexo. A medida foi realizada até 500°C, portanto observa-se uma porcentagem de resíduo correspondente a 46% da massa do complexo, significando que até esta temperatura a termodecomposição

não foi completa.

Pela análise da curva DTA observa-se eventos endotérmicos e exotérmicos. Em temperaturas de maior perda de massa, entre 270 e 323°C, verifica-se a presença de um evento exotérmico, que está associado com uma grande perda de massa verificada na curva TG, que pode estar relacionado com a decomposição do composto.

4.3 – Considerações Finais

Neste capítulo foram descritas as sínteses inéditas de seis precursores de Pd(II): $K_2[Pd(opba)].H_2O$, $K_2[Pd\{Pd(opba)\}(OH)_2].H_2O$, $[Pd(mpba)].2H_2O$, $K_2[Pd(mpba)].2H_2O$, $[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$ e $K_4[Pd_2(ppba)_2].4H_2O$. A cinética das reações para a obtenção dos precursores mencionados é de difícil controle. Alterações mínimas na rota sintética alteram os resultados das reações, que se tornam de difícil reprodução. Variáveis como pH, temperatura, tempo, presença de luz, agitação magnética, quantidade de reagentes e solventes afetam diretamente os resultados esperados. Todas as variáveis envolvidas no procedimento devem ser extremamente monitoradas. Uma mudança mínima em uma única variável, pode comprometer o andamento da reação e não resultar no produto esperado. Talvez seja por este difícil controle destas reações que não se encontra descrito na literatura compostos contendo ligantes do tipo oxamato com íons Pt^{+2} ou Pd^{+2} , com exceção de um composto que foi descrito, contendo Pd^{2+} e o ligante 1,3-propilenobis(oxamato)^[8].

Utilizando-se de procedimentos experimentais para obtenção de precursores, comuns a esse tipo de ligante contendo pontes oxamato, descritos na literatura não foi possível a obtenção dos compostos pretendidos como, por exemplo, $Et_4N[Pd(opba)]$. Vários testes foram realizados na tentativa de obtenção destes complexos de Pd(II), porém sem êxito.

A maior dificuldade, consistiu-se na otimização das inúmeras variáveis de reação. Após várias tentativas obteve-se o primeiro composto de Pd(II), onde constatou-se, inicialmente que, este não apresentava o contra-íon orgânico Et_4N^+ , comum a estes sistemas contendo pontes oxamatos obtidos através de hidrólise

com a base Et_4NOH . Posteriormente a mesma constatação foi feita em relação aos demais complexos de paládio.

É importante ressaltar a necessidade da utilização dos ligantes na forma ácida, durante a etapa de tentativas de obtenção destes complexos. Uma das variáveis cruciais no processo de obtenção destas espécies é o pH. Como já mencionado, na síntese de obtenção de um precursor, deve ocorrer inicialmente à hidrólise do ligante, porém nesta fase, o pH é alterado, devido adição de base. Geralmente, os complexos de paládio se decompõem em faixas altas de pH. Portanto a utilização dos ligantes ácidos surgiu como uma estratégia na tentativa de controlar o pH do meio, acreditando-se que partindo dos ácidos como ligantes, poderia se usar uma menor quantidade de base no processo de hidrólise, afetando menos o pH do meio. Porém, durante as tentativas de síntese, observou-se que a proporção de base a ser adicionada ao ligante na forma ácida era igual ou até mesmo maior que a adicionada ao ligante na forma de éster. Sendo assim esta estratégia não se consistiu em uma tentativa muito interessante. Mesmo assim, dos seis precursores aqui relatados, dois foram obtidos através de ligantes ácidos.

Utilizando-se procedimentos experimentais comuns a ligantes que contêm pontes oxamato descritos na literatura não foi possível a obtenção dos compostos pretendidos inicialmente, tão comuns neste tipo de trabalho, onde o contra-íon é um cátion orgânico como Me_4N^+ , Et_4N^+ e Bu_4N^+ .

Observou-se também que, as reações não seguem um padrão de síntese em relação à seqüência de ligantes envolvidos no trabalho, ou seja, o processo bem sucedido usado para obtenção de um precursor com opba, por exemplo, pode não levar a formação do precursor quando ligante for o mpba ou o ppba. O mesmo é válido para a seqüência dos ligantes ácidos. Este fato é responsável pela variedade das reações apresentas neste capítulo.

Todos os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e análise térmica TG/DTA.

As fórmulas moleculares dos precursores, assim como o provável número de suas águas de hidratação, foram propostas a partir dos dados de análise elementar e também através das curvas TG.

Através dos espectros de absorção na região do infravermelho, foi possível observar as principais tentativas de atribuição^[5] de bandas para estes complexos. É

possível observar a ausência de bandas na região de mais alta frequência (1710 a 1760 cm^{-1}) referentes aos estiramentos C=O de éster e de ácido, visto que é nesta região que acontece a coordenação do íon metálico. Em alguns casos, quando ocorre a desprotonação da amida, é possível observar também a ausência de bandas na região (3400 a 3100 cm^{-1}) referentes ao estiramento N-H de amida.

Apesar dos espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C para todos os seis complexos terem sido apresentados, a obtenção destes não foram fáceis. Várias medidas foram realizadas onde se variou o tipo de solvente, a concentração da amostra e o tempo de aquisição do espectro. Apesar da solubilidade em $\text{DMSO-}d_6$ variar entre os compostos, somente neste solvente foi possível a observação de sinais interpretáveis. Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H apresentam aspectos característicos e similares para estes complexos se levarmos em consideração a existência de hidrogênios magneticamente equivalentes nos anéis aromáticos em relação às posições de substituição orto, meta e para.

5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS TRINUCLEARES Cu(II)-Pd(II)-Cu(II)

Para a obtenção dos compostos do tipo Cu-Pd-Cu descritos neste capítulo, utilizou-se a estratégia conhecida como “*bottom-up*”^[1], através da qual se promove uma reação entre um precursor e um sal de íon metálico divalente, ou entre dois precursores (cf. Figura 60), originando assim um novo composto de coordenação. Se este possui, além das pontes oxamato, íons metálicos paramagnéticos, é designado magneto molecular^[2]. Neste trabalho, cujo objetivo consiste na elaboração de compostos que exibissem propriedades magnéticas e que também apresentem certa atividade antitumoral, usou-se íons de Pt(II) e Pd(II), ambos diamagnéticos. Porém, somente foram obtidos compostos heteronucleares com íons de Pd(II).

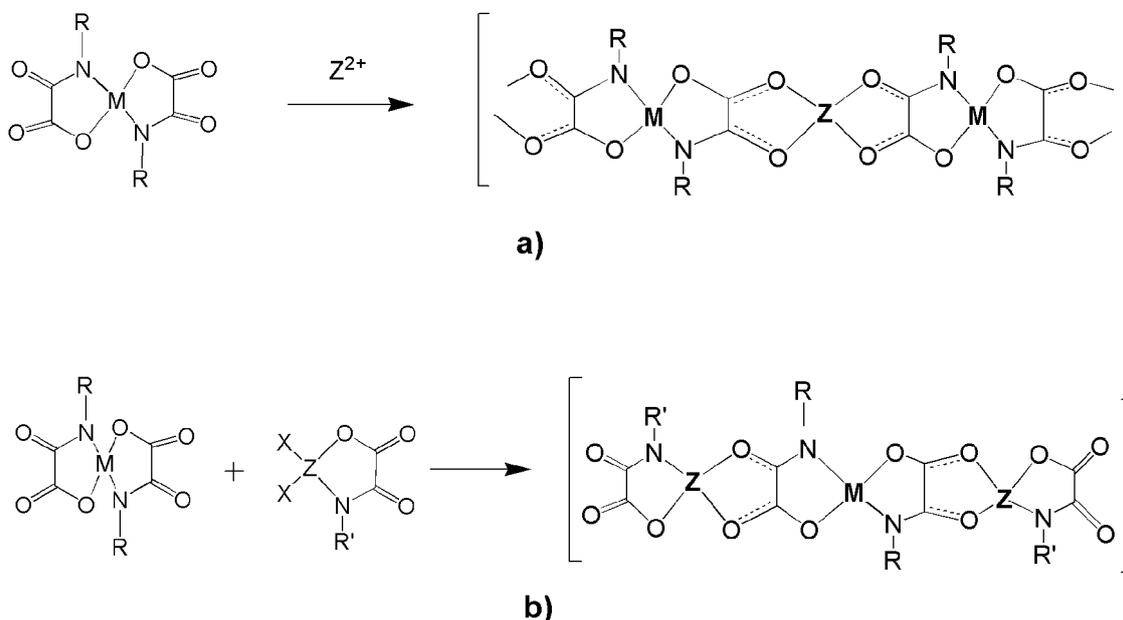


Figura 60 – Esquema de obtenção de sistemas heteronucleares partindo de a) um precursor e um sal de um íon metálico divalente. b) dois precursores distintos.

Para obtenção dos sistemas heteronucleares, os precursores mencionados podem ser considerados como ligantes bis-bidentados, que se comportam como ponte, promovendo a ligação entre os íons metálicos diferentes. Estes podem se

coordenar covalentemente através de dois oxigênios periféricos^[3] pertencentes às pontes oxamato.

Neste capítulo serão apresentadas as sínteses, caracterizações e estudo das propriedades magnéticas de $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 3\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes foram obtidos a partir da reação entre os respectivos precursores de Pd(II), descritos no capítulo IV, e o composto $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[4] (Figura 61), onde bpca = bis(2-piridilcarbonil)amidato.

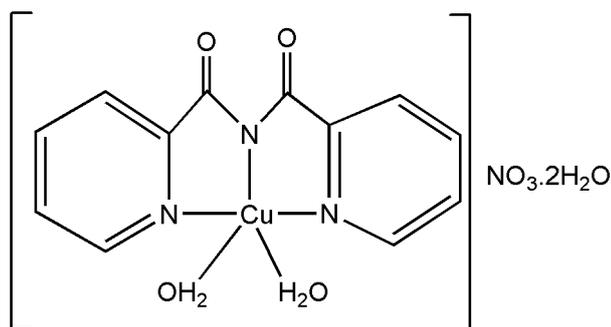


Figura 61 – Estrutura do precursor $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Complexos contendo o ligante bpca e seus derivados^[5,6] vêm sendo muito estudados devido ao grande interesse nas propriedades magnéticas apresentadas por complexos deste tipo. Compostos bi- e trimetálicos de $[\text{M}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, onde M = Fe(II) ou Cu(II), associados a íons como Fe(II), Mn(II), Ni(II) e Cu(II) têm apresentado interações ferro ou antiferromagnéticas segundo a literatura^[4,5,6,7]. Sendo assim, espera-se que os compostos do tipo Cu(II)-Pd(II)-Cu(II) funcionem como modelos de carreadores magnéticos moleculares.

5.1 - Parte Experimental

5.1.1 - Síntese do Composto $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 3\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$

O composto $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 3\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$ é obtido segundo o esquema representado na Figura 62.

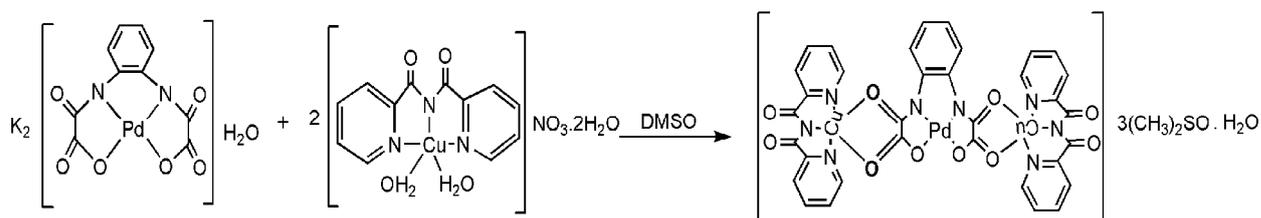


Figura 62 - Esquema de obtenção do composto $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].3\text{DMSO}.\text{H}_2\text{O}$.

A uma solução contendo 0,059 g (0,13 mmol) do composto $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})].\text{H}_2\text{O}$ (descrito no capítulo IV, seção IV.2.1) em 10 mL de DMSO acrescenta-se 0,109 g (0,26 mmol) de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3.2\text{H}_2\text{O}$ (precursor cedido pela Profa. Dra. Danielle Cangussu de Castro Gomes / UFG e preparado cf. trabalho citado)^[4] previamente dissolvidos em 6 mL do mesmo solvente. O meio reacional é agitado por 30 minutos, filtrado e acondicionado em cristalizadores de vidro fechado. Após uma semana observa-se a formação de cristais azuis, que são separados por filtração, lavados com DMSO e secos ao ar. Rendimento = 68 % (0,1056 g; 0,009 mmol).

Temperatura de decomposição: 292°C.

Solúvel em: H_2O .

IV (KBr, cm^{-1}) : 3442_F (ν_{OH}); 3088_{fr} ($\nu_{\text{C-Halifático}}$); 2925_{fr} ($\nu_{\text{CHaromático}}$); 1709_F ($\nu_{\text{C=Oamida}}$); 1617_F ($\nu_{\text{C=O-Cu}}$); 1016_F ($\nu_{\text{S=O}}$).

Análise Elementar: Experimental (%): C(40,70), H(2,92), N(9,71), Cu(10,96). Calculado (%): C(40,49), H(3,40), N(9,44), Cu(10,71) para $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{14}\text{PdS}_3$ (MM = 1186,50 $\text{g}.\text{mol}^{-1}$).

5.1.2 - Síntese do Composto $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].5\text{DMSO}.5\text{H}_2\text{O}$

O composto $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].5\text{DMSO}.5\text{H}_2\text{O}$ é obtido segundo o esquema representado na Figura 63.

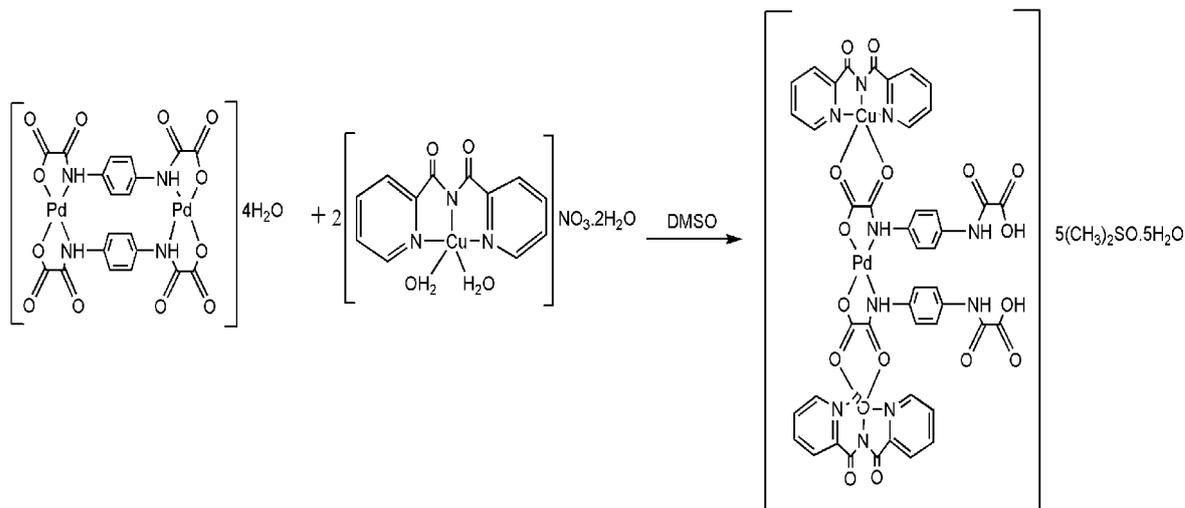


Figura 63 - Esquema de obtenção do composto $[\text{Pd}(\text{ppba})_2][\text{Cu}_2(\text{bpca})_2] \cdot 5\text{DMSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

A uma solução contendo 0,050 g (0,06 mmol) do composto $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (descrito no capítulo IV, seção IV.2.5) em 10 mL de DMSO acrescenta-se 0,103 g (0,24 mmol) de $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2] \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (precursor cedido pela Profa. Dra. Danielle Cangussu de Castro Gomes / UFG e preparado cf. trabalho citado)^[4] previamente dissolvidos em 1 mL do mesmo solvente. O meio reacional é agitado por 30 minutos, filtrado e acondicionado em cristalizadores de vidro fechado. Após duas semanas observa-se a formação de um produto verde, que é separado por filtração, lavado com DMSO e seco ao ar. Rendimento = 75% (0,0793 g; 0,005 mmol).

Faixa de decomposição: 312 - 329°C.

Solúvel em: H₂O.

IV (KBr, cm⁻¹): 3442_F (ν_{OH}); 3349_{fr} (ν_{NH}); 2934_{fr} (ν_{CHaromático}); 1717_F (ν_{C=Oamida}).

Análise Elementar: Experimental (%): C(37,61), H(4,18), N(8,43), Cu(7,68), Pd(7,43). Calculado (%): C(38,86), H(4,23), N(8,39), Cu(7,61), Pd(6,38) para C₅₄H₇₀Cu₂N₁₀O₂₆PdS₅ (MM = 1669,02 g.mol⁻¹).

5.2 - Resultados e Discussão

5.2.1 - Caracterização do $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 3\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$

O composto trinuclear $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 3\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado e caracterizado por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, análise térmica TG/DTA e medidas magnéticas.

Observando os resultados de análise elementar apresentados na seção 5.1.1, verificamos que a estrutura analisada condiz com a formulação proposta.

O espectro de absorção na região do IV (Figura 64) bem como as principais tentativas de atribuição^[8] de bandas (Tabela 27) para o composto heterometálico $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 3\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$ são apresentados a seguir.

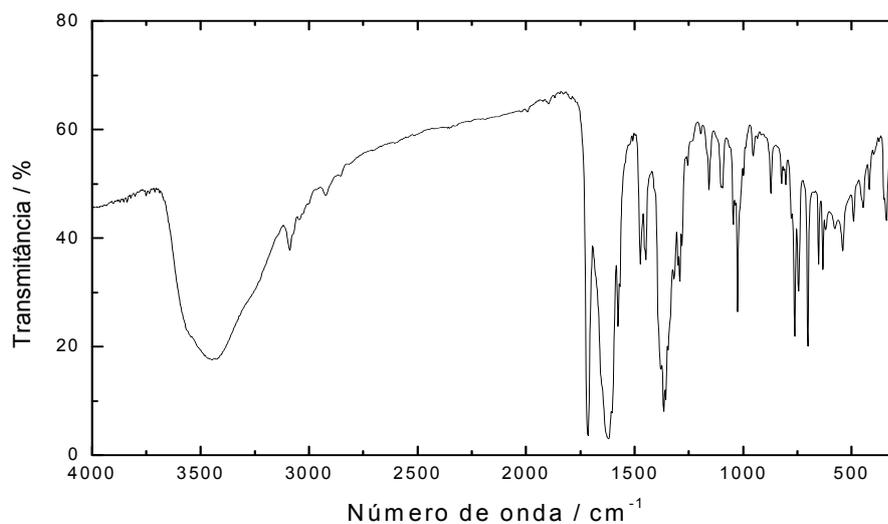


Figura 64 - Espectro de IV para $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 3\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabela 27 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de [Pd(opba){Cu₂(bpca)₂}.3DMSO.H₂O.

Bandas/ cm⁻¹	Tentativas de atribuição
3442 _F	v O-H de água
3088 _{fr}	v C-H de aromático
2925 _{fr}	v C-H de alifático
1709 _F	v C=O de amida
1617 _F	v C=O (C=O-Cu)
1567 _m -1467 _m	v C=C de anel aromático
1351 _F	v C-N
1016 _F	v S=O
767 _F	δ C-H fora do plano

onde F = forte, m = média, fr = fraca

A estrutura do referido composto pode, em parte, ser confirmada, pela presença de algumas bandas^[8] de estiramentos. O espectro de absorção na região do infravermelho apresenta quatro bandas de forte intensidade, sendo em 3442 cm⁻¹, referente ao estiramento O-H de água de hidratação do composto, em 1709 cm⁻¹ referente ao estiramento C=O da amida terminal, em 1617 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao estiramento C=O da amida coordenada ao cobre e em 1016 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao estiramento S=O do solvente. É interessante ressaltar que para o precursor K₂[Pd(opba)].H₂O, que deu origem a este composto trinuclear, observa-se, como descrito no capítulo IV, uma banda de forte intensidade em 1629 cm⁻¹ referente ao estiramento de C=O de amida terminal, que após à coordenação com Cu(II) neste novo complexo deslocou-se para a região de menor frequência (1617 cm⁻¹).

Observa-se também, uma banda de fraca intensidade em 2925 cm⁻¹, que pode ser atribuída ao estiramento de C-H alifáticos das moléculas do solvente dimetilsulfóxido.

A presença do anel aromático é comprovada pela banda em 3088 cm⁻¹ referente ao estiramento das ligações C-H. Outras bandas que provavelmente se referem ao anel aromático aparecem em 1567, 1467 e 767 cm⁻¹.

As curvas TG e DTA (Figura 65) para o composto

[Pd(opba){Cu₂(bpca)₂}.3DMSO.H₂O] foram obtidas sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo apresentadas a seguir.

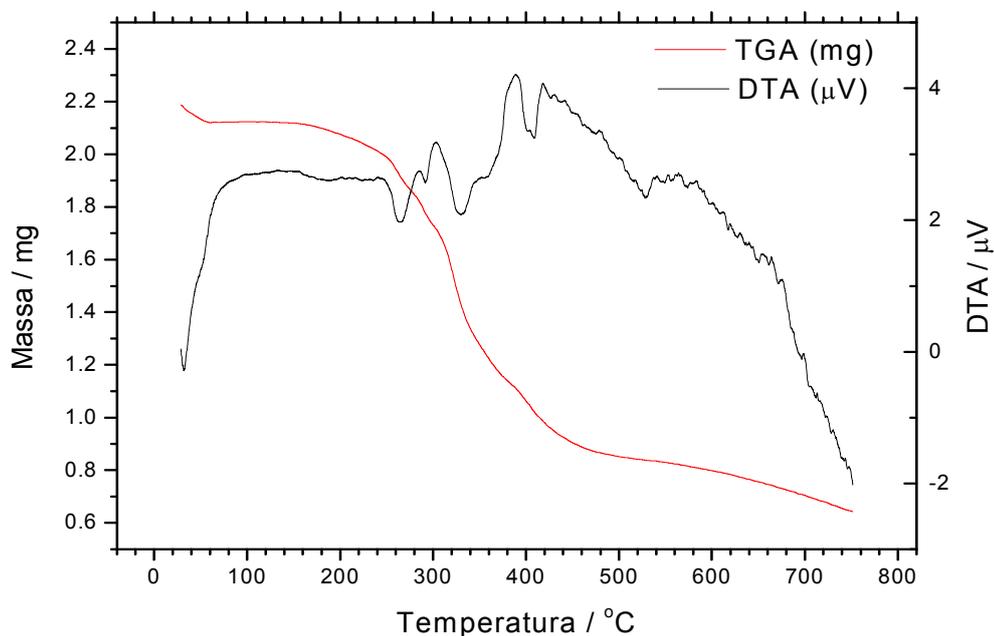


Figura 65 - Curvas TG e DTA para o composto [Pd(opba){Cu₂(bpca)₂}.3DMSO.H₂O].

A curva TG do complexo evidencia dois eventos principais correspondentes à perda de massa entre 29 – 481 °C. O primeiro evento ocorre na faixa entre 29 – 63 °C, que corresponde a uma perda de 3 % da massa do complexo, e que pode ser atribuído à perda de 1 molécula de água e aproximadamente 0,3 de molécula de DMSO (calculado: 1,5% para 1 molécula de água e 1,5% para 0,3 molécula de DMSO). Os demais eventos de perda de massa, que ocorrem a partir de 63 °C podem ser atribuídos à decomposição térmica do complexo. À temperatura de 750 °C foi obtido um resíduo final que corresponde a 29% da massa do composto, valor este um pouco superior ao calculado para um resíduo constituído de 2 moles de CuO e 1 mol de PdO (24%). Isto pode estar relacionado com a formação de material carbonizado durante o aquecimento da amostra, o que explicaria o maior valor observado.

Pela análise da curva DTA observa-se eventos endotérmicos e exotérmicos. Em temperaturas de maior perda de massa, entre 377 e 463°C, verifica-se a presença de eventos exotérmicos, que estão associados com uma grande perda de

massa verificada na curva TG, que pode estar relacionado com a termodecomposição do composto.

5.2.2 - Caracterização do $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

O composto trinuclear $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado, conforme apresentado na seção 5.1.2, do presente capítulo e caracterizado por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, análise térmica TG/DTA e medidas magnéticas.

Observando os resultados de análise elementar apresentados na seção 5.1.2, verificamos que a estrutura analisada condiz com a formulação proposta.

O espectro de absorção na região do IV (Figura 66) bem como as principais tentativas de atribuição^[8] de bandas (Tabela 28) para o composto heterometálico $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ são apresentados a seguir.

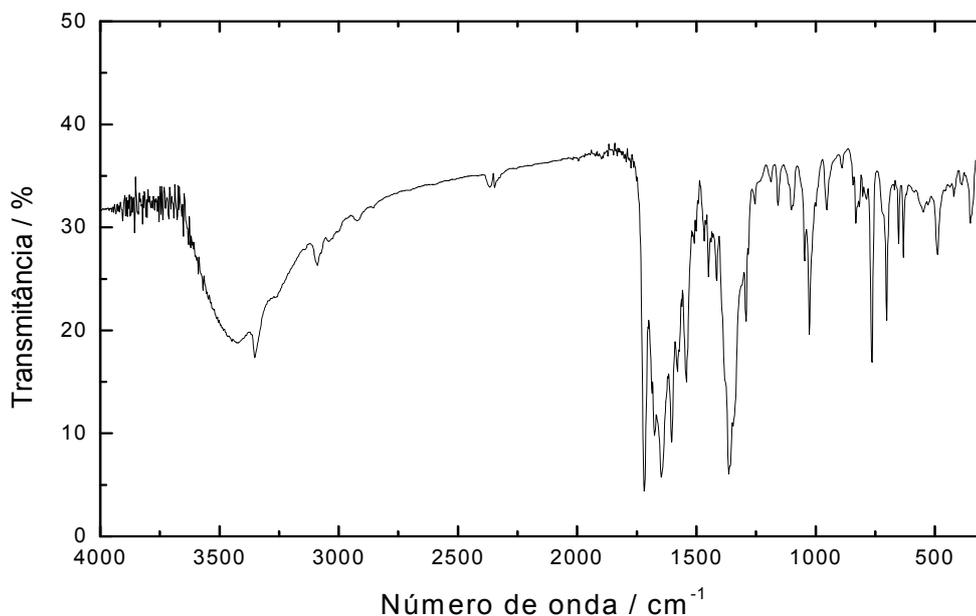


Figura 66 - Espectro de IV para $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 28 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Bandas/ cm^{-1}	Tentativas de atribuição
3442 _F	v O–H de água
3349 _{fr}	v N–H
3088 _{fr}	v C-H de aromático
2934 _{fr}	v C-H de alifático
1717 _F	v C=O de ácido
1683 _F	v C=O de amida terminal
1658 _F	v C=O (C=O-Cu)
1533 _m -1442 _{fr}	v C=C de anel aromático
1359 _F	v C-N
1025 _F	v S=O
767 _F	δ C-H fora do plano

onde F = forte, m = média, fr = fraca

A estrutura do referido composto pode, em parte, ser confirmada, pela presença de algumas bandas^[8] de estiramentos. O espectro de absorção na região do infravermelho apresenta quatro bandas de fortes intensidades, sendo em 3442 cm^{-1} referente ao estiramento O-H de água de hidratação do composto, em 1717 cm^{-1} referente ao estiramento C=O de ácido, em 1683 cm^{-1} referente ao estiramento C=O de amida terminal, em 1658 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento C=O da amida coordenada ao cobre. É interessante ressaltar que para o precursor $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que deu origem a este complexo trinuclear, observa-se, como descrito no capítulo IV, um uma banda de forte intensidade em 1675 cm^{-1} referente ao estiramento de C=O de amida terminal, que após à coordenação com Cu(II), neste novo composto, deslocou-se para região de menor frequência (1658 cm^{-1}).

Observa-se também outras bandas referentes ao solvente dimetilsulfóxido, como a banda de fraca intensidade em 2934 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento de C-H de alifático e a banda de forte intensidade em 1025 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento S=O^[9].

A presença do anel aromático é comprovada pela banda em 3088 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações C-H. Outras bandas que provavelmente se

referem ao anel aromático aparecem em 1533, 1442 e 767 cm^{-1} .

As curvas TG e DTA (Figura 67) para o composto $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram obtidas sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, sendo apresentadas a seguir.

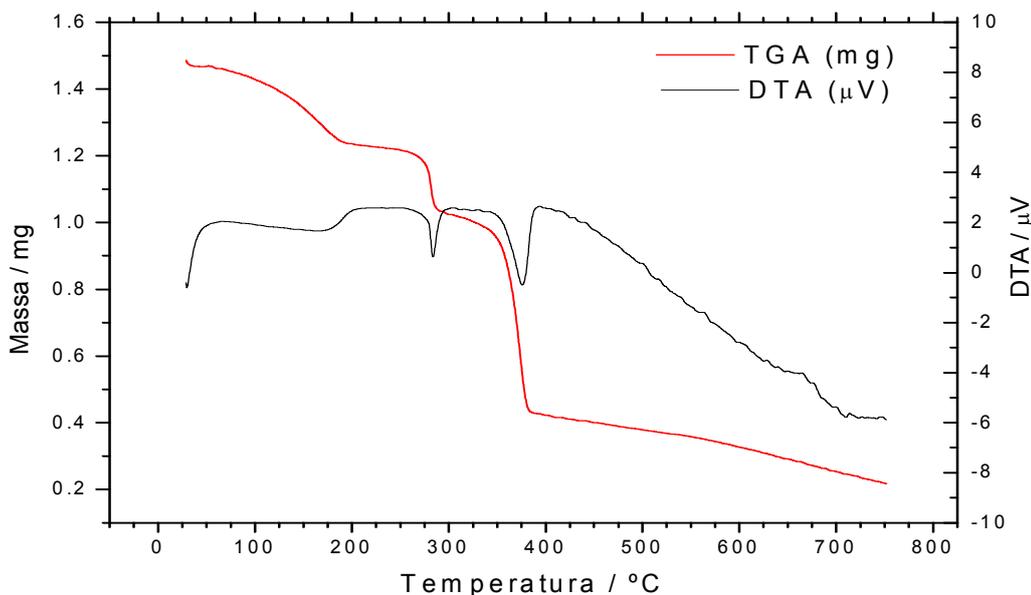


Figura 67 - Curvas TG e DTA para o composto $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

A curva TG do complexo evidencia três eventos principais correspondentes à perda de massa entre 28 – 386 $^\circ\text{C}$. O primeiro evento ocorre na faixa entre 28 – 183 $^\circ\text{C}$, que corresponde a uma perda de 16 % da massa do complexo, e que pode ser atribuído à perda de aproximadamente 5 moléculas de água e 2 moléculas de DMSO (calculado: 5% para 5 moléculas de água e 10% para 2 moléculas de DMSO). Os demais eventos de perda de massa, que ocorrem a partir de 183 $^\circ\text{C}$ podem ser atribuídos à decomposição térmica do complexo. À temperatura de 748 $^\circ\text{C}$ foi obtido um resíduo final equivalente a aproximadamente 1 mol de PdO e 1 mol de CuO (observado: 14%; calculado: 12%).

Pela análise da curva DTA observa-se uma série de eventos endotérmicos coincidentes com as perdas de massas observadas na curva TG. Em temperaturas de maior perda de massa, entre 287 e 386 $^\circ\text{C}$ verifica-se a presença de dois eventos endotérmicos, que estão associados com uma grande perda de massa verificada na curva TG, estando associados com a termodecomposição do complexo.

5.3 - Estudo das Propriedades Magnéticas

Nesta seção será descrito o comportamento magnético exibido pelos compostos heterometálicos apresentados neste capítulo. Serão apresentadas as medidas realizadas sob campo estático (dc).

As medidas magnéticas também auxiliam na caracterização dos compostos. A curva do produto $\chi_M T$ versus T é muito sensível e serve para determinar com precisão o número de espécies portadoras de spin, bastando comparar o valor obtido com o previsto teoricamente.

5.3.1 - Propriedades Magnéticas do Composto [Pd(opba){Cu₂(bpca)₂}.3DMSO.H₂O

A Figura 68 apresenta a curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura para o composto [Pd(opba){Cu₂(bpca)₂}.3DMSO.H₂O. A análise desta curva mostra que com a diminuição da temperatura o produto $\chi_M T$ diminui, o que demonstra que ocorre um acoplamento antiferromagnético dos spins S=1/2 do Cu(II), já que o Pd(II) possui S=0, sendo diamagnético.

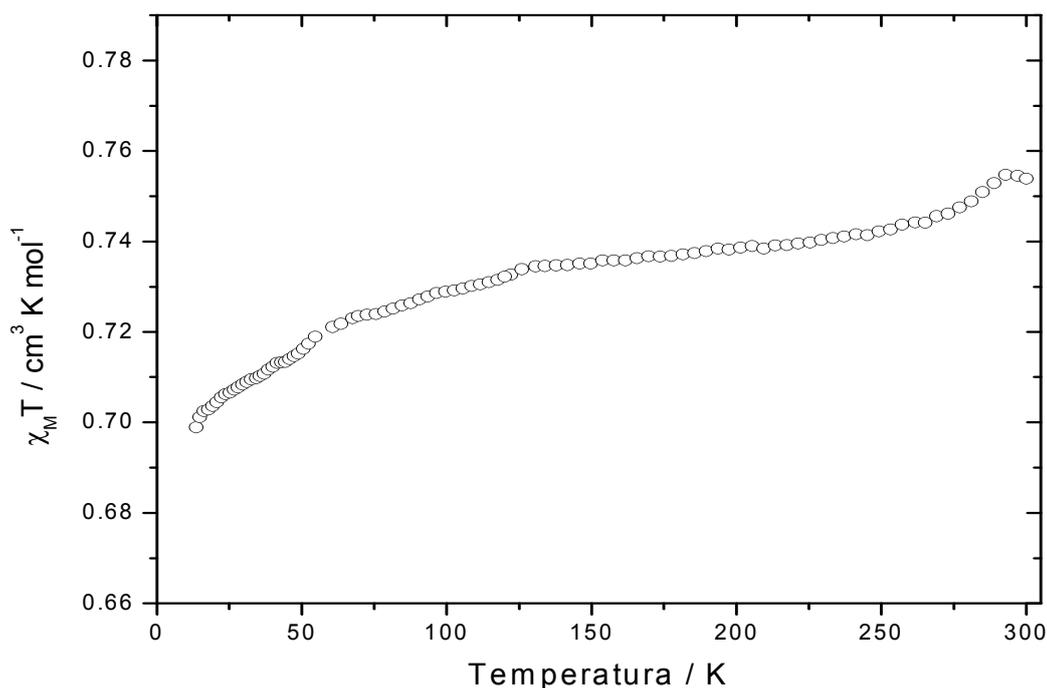


Figura 68 - Dependência da suscetibilidade magnética molar com a temperatura para o composto $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].3\text{DMSO}.\text{H}_2\text{O}$; $H = 4 \text{ KOe}$.

Na ausência de interação magnética, o valor teórico do produto $\chi_M T$ à temperatura do ambiente pode ser calculado como $(\chi_M T)_{\text{Pd}} + 2 (\chi_M T)_{\text{Cu}}$, isto é, a soma entre o valor esperado para o Pd(II) em sítio quadrático plano além de dois íons Cu(II). O valor do produto $\chi_M T$, tanto para o Cu(II) quanto para o Pd(II) pode ser calculado utilizando a fórmula de *spin only*^[10] (Equação 5.1):

$$\chi_M \cdot T = \frac{g^2 S(S+1)}{8} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

onde g é o fator de Landé e S é o valor de spin.

Realizando o cálculo de $\chi_M T$ para o Cu(II), considerando $g = 2$ e $S = 1/2$, o valor encontrado é aproximadamente $0,38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Se a Equação 5.1 for utilizada para calcular o valor do produto $\chi_M T$ do íon Pd(II) com coordenação quadrática plana, considerando $g = 2$ e $S = 0$, o valor encontrado é $0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Podemos estimar o valor do produto $\chi_M T_{\text{CuPdCu}}$ como $2 \times 0,38 + 0 = 0,76 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

O valor experimental do produto $\chi_M T$ obtido para o composto trinuclear $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].3\text{DMSO}. \text{H}_2\text{O}$ na temperatura do ambiente é igual a $0,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, que está de acordo com o valor calculado segundo a aproximação *spin only*.

A curva decrescente sugere comportamento antiferromagnético^[11]: à medida que a temperatura diminui, o produto $\chi_M T$ também diminui, correspondendo à situação onde existe interação antiferromagnética entre os spins S_{Cu} ao longo do composto heterometálico, que estão antiparalelos e sem correlação com as unidades vizinhas. O acoplamento antiferromagnético é causado pela interação entre íons Cu-Cu transmitido através da ponte oxamato.

Observamos um declínio maior da curva em temperaturas mais baixas devido ao fato de um possível interação antiferromagnética entre compostos adjacentes, promovendo a queda da magnetização e conseqüentemente do produto $(\chi_M T)_{\text{CuPdCu}}$. À medida que a temperatura diminui, $\chi_M T$ atinge um valor mínimo em 13 K de $\chi_M T = 0,70 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

Além do trinuclear $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].3\text{DMSO}. \text{H}_2\text{O}$, existem outros exemplos de compostos contendo um íon metálico diamagnético mediando íons metálicos paramagnéticos e que apresentam interações magnéticas consideráveis^[12, 13]. Por exemplo, um outro sistema do tipo Cu-Pd-Cu, cujo íon central é o Pd(II), quadrático plano diamagnético, apresenta uma interação antiferromagnética moderadamente forte embora a separação Cu....Cu seja cerca de $7,6 \text{ \AA}$ ^[13].

5.3.2 - Propriedades Magnéticas do Composto $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].5\text{DMSO}.5\text{H}_2\text{O}$

A Figura 69 apresenta a curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura para o composto $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].5\text{DMSO}.5\text{H}_2\text{O}$. A análise desta curva mostra que com a diminuição da temperatura o produto $\chi_M T$ diminui, o que, a princípio, demonstraria, como no caso anteriormente apresentado na seção 5.4.1, um acoplamento antiferromagnético dos spins $S=1/2$ do Cu(II), considerando $S=0$ para o Pd(II) quadrático plano.

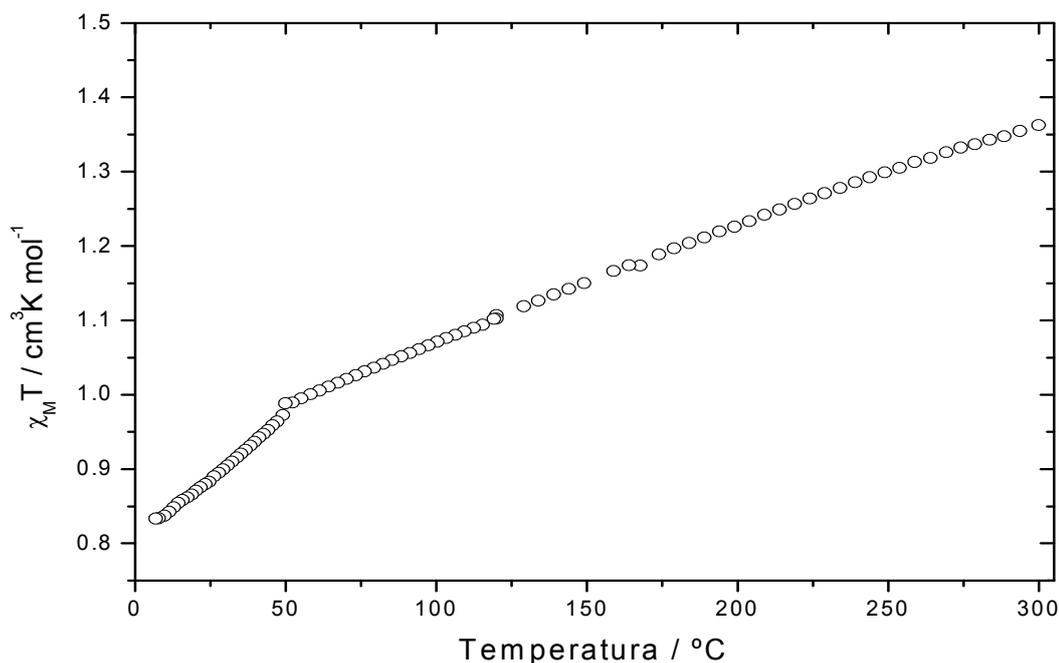


Figura 69 - Dependência da suscetibilidade magnética molar com a temperatura para o composto $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $H = 4 \text{ KOe}$.

Porém, o valor experimental de $\chi_M T$ obtido a 300 K é $1,36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ e se encontra muito acima do valor teórico esperado para dois íons $\text{Cu}(\text{II})$ isolados ($= 0,76 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), considerando o $\text{Pd}(\text{II})$ quadrático plano ($S=0$). Uma provável explicação para esta discrepância nos resultados, está associada ao possível modo de coordenação do $\text{Pd}(\text{II})$. Este íon metálico central não seria mais quadrático plano e sim octaédrico, coordenado a duas moléculas de solvente (DMSO ou H_2O) além da coordenação com a ponte oxamato (cf. Figura 70). Existem poucos exemplos de $\text{Pd}(\text{II})$ com geometria octaédrica descritos na literatura^[14,15], mas este tipo de coordenação pode ocorrer principalmente quando átomos de enxofre estão presentes^[16,17]. É importante salientar que, analisando apenas os dados atuais, não é possível saber, ao certo, quem é o solvente que está coordenado ao $\text{Pd}(\text{II})$. O que se espera, de acordo com os exemplos já descritos, é que seja DMSO^[17,18,19]. Para determinar a estrutura correta é necessária a obtenção de monocristais com qualidade apropriada para a realização de experimentos de difração de raios X.

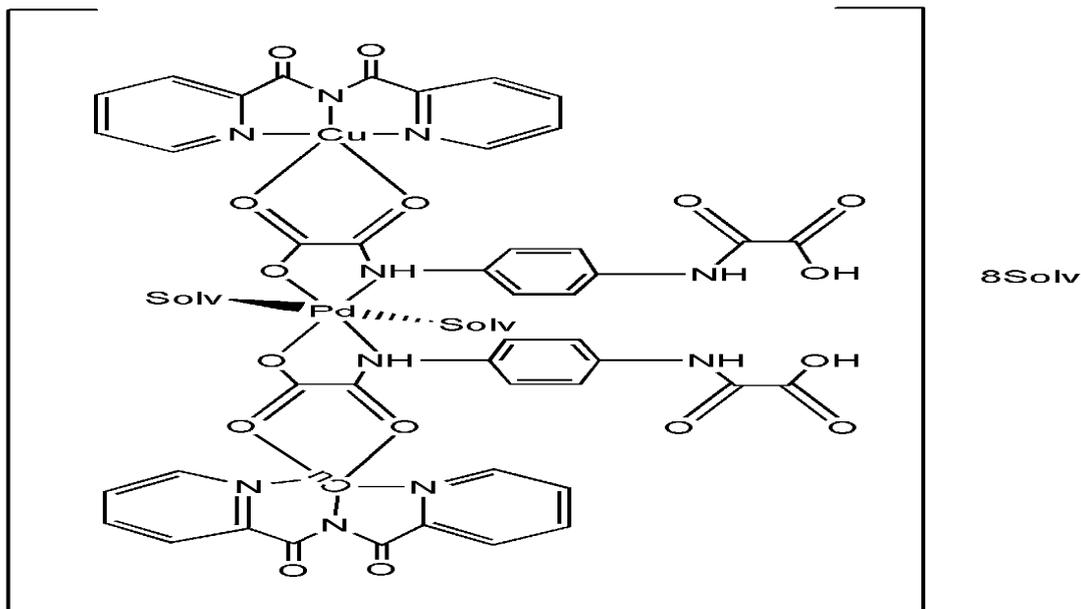


Figura 70 - Proposta para a estrutura do $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{Solv})_2\}].8 \text{ Solv}$ com Pd(II) octaédrico. Onde Solv = DMSO ou H_2O .

Como visto na seção 5.3.1, na ausência de interação magnética, o valor teórico do produto $\chi_{\text{M}}T$ à temperatura do ambiente pode ser calculado como $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{Pd}} + 2 (\chi_{\text{M}}T)_{\text{Cu}}$, isto é, a soma entre o valor esperado para o Pd(II) em sítio octaédrico e Cu(II) em sítio quadrático plano. O valor de $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{Cu}}$ pode ser calculado utilizando a fórmula de *spin only*^[10] (Equação 5.1).

Se a equação 5.1 (seção 5.3.1) for utilizada para calcular o valor do produto $\chi_{\text{M}}T$ do íon Pd(II) com coordenação octaédrica, onde $g = 2$ e $S = 1$, o valor encontrado é $1,00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Podemos estimar o valor do produto $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{CuPdCu}}$ como $2 \times 0,38 + 1,00 = 1,76 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

O composto trinuclear $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].5\text{DMSO}.5\text{H}_2\text{O}$ apresentou o valor experimental do produto $\chi_{\text{M}}T$ a 300 K igual a $1,36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, concordante com o valor esperado. Assim, de acordo com os resultados de magnetismo, podemos propor que a fórmula química do composto seria $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}(\text{Solv})_2].8 \text{ Solv}$, onde duas moléculas de solvente estão coordenadas ao Pd(II), além das pontes oxamato, consistindo num sítio octaédrico. Assim o íon Pd(II) não seria mais diamagnético e sim paramagnético com $S = 1$, passando a contribuir para o $\chi_{\text{M}}T$ ambiente segundo a aproximação de *spin only*. À medida que a temperatura diminui, $\chi_{\text{M}}T$ atinge um valor mínimo em 7 K igual a $0,83 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

Como a curva apresenta uma diminuição do produto $\chi_M T$ em função da temperatura, a interpretação é análoga a anteriormente apresentada. A Figura 71 apresenta, de maneira esquemática, uma sugestão da estrutura de spin dos dois compostos.

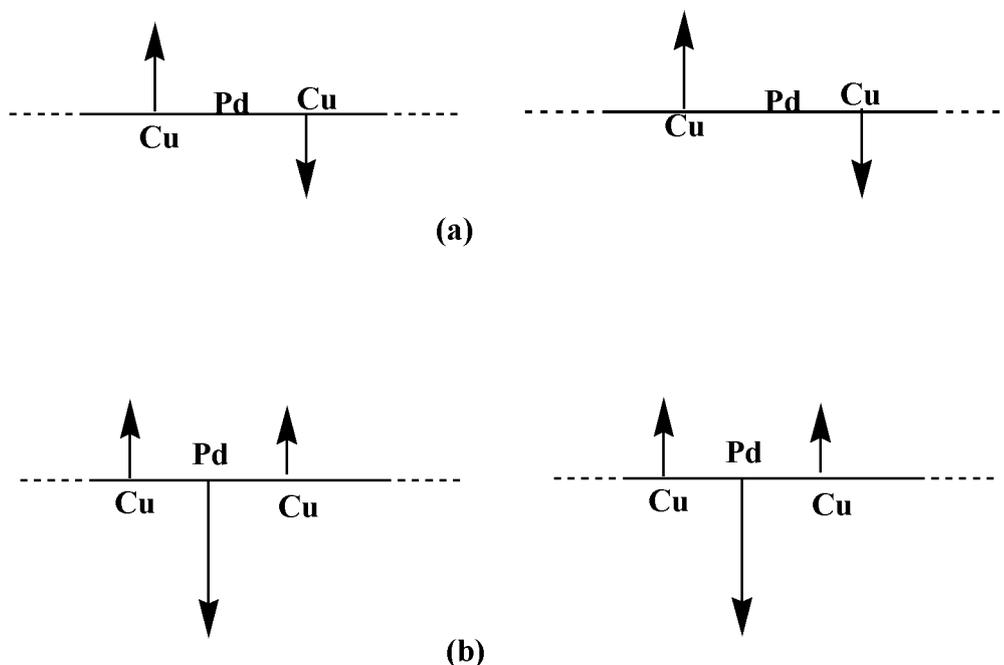


Figura 71 - Representação esquemática das prováveis estruturas dos spins dos compostos: a) $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].3\text{DMSO}.\text{H}_2\text{O}$; b) $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].5\text{DMSO}.5\text{H}_2\text{O}$.

Analisando detalhadamente as curvas $\chi_M T$ versus T dos dois compostos, nota-se que em ambos ocorre uma diminuição da suscetibilidade à medida que se diminui a temperatura. Para $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].3\text{DMSO}.\text{H}_2\text{O}$, a explicação para este fato consiste na interação entre os spins de $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{II})$ que, inicialmente isolados, começam a interagir antiferromagneticamente à baixas temperaturas, ocasionando uma diminuição da suscetibilidade. O mesmo pode ser aplicado para $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}].5\text{DMSO}.5\text{H}_2\text{O}$, porém neste caso têm-se os spins $\text{Cu}(\text{II})$ - $\text{Pd}(\text{II})$ - $\text{Cu}(\text{II})$ interagindo antiferromagneticamente.

Em baixas temperaturas, as unidades trinucleares começam a interagir umas com as outras, e o decréscimo da suscetibilidade é mais pronunciado. Isto pode ser compreendido mais facilmente ao se observar como pode estar o arranjo dos spins entre duas unidades, conforme mostrado na Figura 71.

Através das curvas de magnetização em função do campo aplicado (cf

Anexos 1 e 2), podemos observar que os compostos não apresentam magnetização de saturação até o valor de campo medido.

5.4 – Considerações Finais

Neste capítulo foram descritas as sínteses inéditas de dois compostos heterometálicos com três núcleos metálicos, um de Pd(II) e dois de Cu(II): $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 3\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho e análise térmica TG/DTA.

As fórmulas moleculares dos compostos, assim como o provável número de moléculas de hidratação, foram propostas a partir dos dados de análise elementar e análise térmica TG/DTA.

Através dos espectros de absorção na região do infravermelho foi possível observar as principais tentativas de atribuição de bandas para estes compostos, o que está de acordo com as formulações propostas.

Foi possível observar o comportamento magnético para os compostos e sugerir prováveis estruturas para cada um dos trinucleares. Porém, para se conhecer corretamente as estruturas destes compostos devem ser realizadas medidas de difração de raios X de seus monocristais.

É interessante ressaltar que para o composto $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 3\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$ foram obtidos monocristais azuis, e várias tentativas para obtenção de medidas de difração de raio X foram realizadas, porém, o tamanho e a qualidade do cristal não eram satisfatórios, não sendo possível realizar esta caracterização estrutural.

Pelas observações feitas, o composto $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 3\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$ apresenta comportamento antiferromagnético entre os íons Cu(II) da estrutura, sendo Pd(II) diamagnético e apresentando geometria quadrática plana.

Foi possível observar também que, o composto $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ apresenta comportamento antiferromagnético entre os íons Cu(II) e Pd(II) da estrutura, sendo o Pd(II) paramagnético e

possivelmente apresentando geometria octaédrica. A obtenção de monocristais com qualidade apropriada para a realização de experimentos de difração de raios X é necessária para confirmar esta proposta, e consiste numa perspectiva de continuação deste trabalho.

6 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES DE Pt(II)

Assim como os monômeros de Pd(II) descritos no capítulo 4, os monômeros de Pt(II) apresentam estruturas planares com dois pares de elétrons livres de cada lado dos oxigênios terminais. São obtidos pelo mesmo tipo de reação dos análogos de paládio, ou seja, por uma reação de desprotonação e hidrólise do ligante contendo pontes oxamato em meio básico, e em seguida, pela formação do quelato tetradentado, após adição do sal do íon metálico de Pt(II). A Figura 72 representa um esquema da síntese de um precursor partindo do ligante opba.

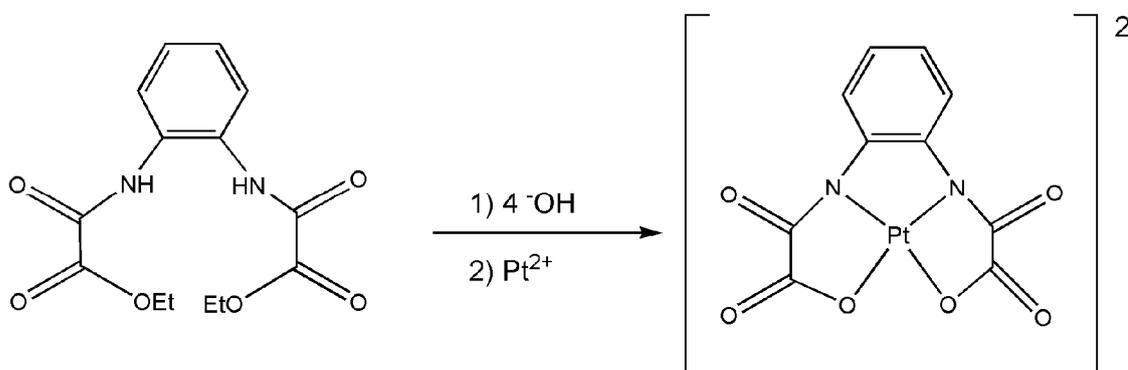


Figura 72 - Esquema geral para a síntese da unidade construtora $[Pt(opba)]^{2-}$.

O presente capítulo envolve estudos de síntese e caracterização de complexos inéditos de Pt(II) com ligantes orgânicos que contêm pontes do tipo oxamato estudados no capítulo III. Estes compostos de coordenação foram sintetizados com o objetivo principal de se obter sistemas que possam agir como potenciais carreadores moleculares para fármacos quimioterápicos.

A parte experimental que será apresentada na seção 6.1, relaciona-se a um amplo trabalho de síntese e descreve a preparação de dois precursores de Pt(II): $[Pt(opba)] \cdot H_2O$ e $[Pt_2(ppba)_2] \cdot H_2O$. Estes foram caracterizados por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de 1H e ^{13}C e análise térmica TG/DTA, cujos resultados serão apresentados na seção 6.2.

6.1- Parte Experimental

6.1.1 - Síntese do Precursor [Pt(opba)]·H₂O

O composto [Pt(opba)]·H₂O é obtido segundo o esquema representado na Figura 73.

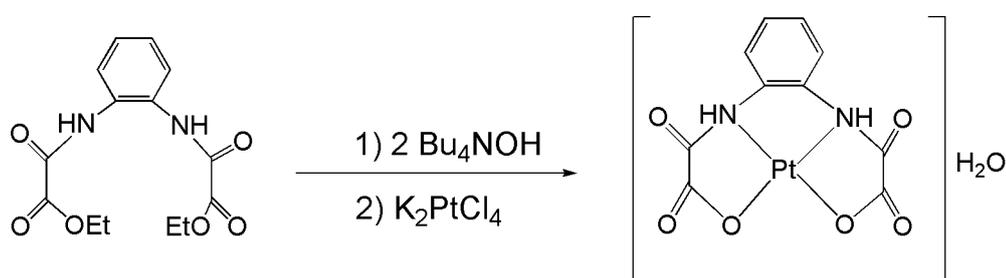


Figura 73 - Esquema de obtenção do precursor [Pt(opba)]·H₂O.

A uma solução contendo 0,154 g (0,50 mmol) do ligante opba em 5 mL de água, adicionam-se 0,648 mL (1,00 mmol) de solução de hidróxido de tetrabutilamônio 40% sob agitação constante. Em seguida, adicionam-se gota a gota uma solução contendo 0,208 g (0,5 mmol) de K₂PtCl₄ em 2 mL de água. O sistema apresentou pH igual a 10. Deixa-se agitar por 24h para a formação do complexo. Decorrido este tempo, reduz-se o volume a 1/3. Adiciona-se acetona para que haja a precipitação de um produto marrom escuro. Filtra-se o precipitado. O produto é seco sob vácuo. Rendimento = 68 % (0,157 g; 0,34 mmol).

Temperatura de decomposição: 288°C.

Solúvel em: DMSO e H₂O.

IV (KBr, cm⁻¹): 3381_F (ν_{OH}); 3351_{fr} (ν_{NH}); 2853_{fr} (ν_{CHaromático}); 1682_F (ν_{C=Oamida}).

RMN de ¹H (300,13 MHz, DMSO-d₆) δ / ppm: 7,08 (2H, s, φ-H₁); 7,55 (2H, s, φ-H₂); 10,08 (2H, sl, NH).

RMN de ¹³C (75,43 MHz, DMSO-d₆) δ / ppm: 123,61 (C₁), 124,17 (C₂), 130,29 (N-C₃), 161,95 (C=O_{amida}), 164,07 (O-C=O).

Análise Elementar: Experimental (%): C(26,75) H(1,94) N(6,83). Calculado (%): C(25,93) H(1,74) N(6,05) para C₁₀H₈O₇N₂Pt (MM = 463,26 g·mol⁻¹).

6.1.2 - Síntese do Precursor $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

O composto $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ é obtido segundo o esquema representado na Figura 74.

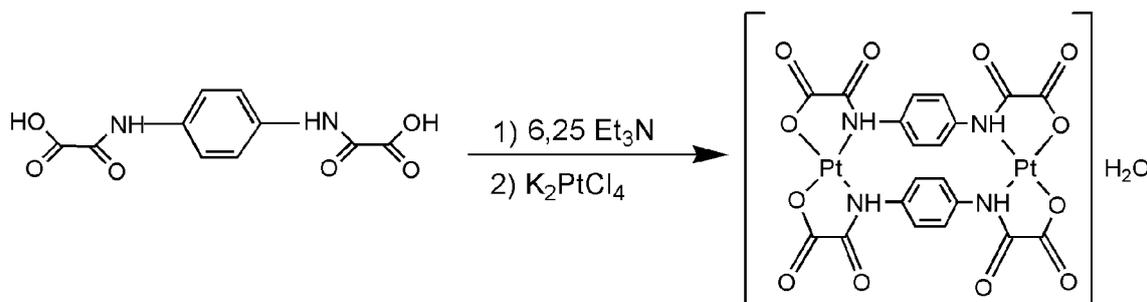


Figura 74 - Esquema de obtenção do precursor $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A uma solução contendo 0,040 g (0,16 mmol) do ligante H_4ppba em 5 mL de água e 5 mL de metanol, adicionam-se 1 mL (1,00 mmol) de solução de trietilamina 99% sob agitação constante. Em seguida, adicionam-se gota a gota uma solução contendo 0,052 g (0,13 mmol) de K_2PtCl_4 em 2 mL de água. O sistema apresentou pH igual a 10. Aumenta-se em 1°C a temperatura da mistura a cada dez minutos até atingir 40°C . Deixa-se a solução resultante sob agitação por 18h para a formação do complexo. Decorrido este tempo, reduz-se o volume a 1/3. Adiciona-se acetona para que haja a precipitação de um produto marrom escuro. Filtra-se o precipitado. O produto é seco sob vácuo. Rendimento = 34% (0,050 g; 0,055 mmol).

Temperatura de decomposição: 297°C .

Solúvel em: DMSO.

IV (KBr, cm^{-1}): 3449_m (ν_{OH}); 3358_F (ν_{NH}); 2916_{fr} ($\nu_{\text{CHaromático}}$); 1676_F ($\nu_{\text{C=Oamida}}$).

RMN de ^1H (300,13 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 7,69 (8H, s, ϕ -H); 10,58 (4H, sl, NH).

RMN de ^{13}C (75,43 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 120,71 (C_1), 134,47 (N-C_2), 158,45 ($\text{C=O}_{\text{amida}}$), 162,70 (O-C=O).

Análise Elementar: Experimental (%): C(28,65) H(2,04) N(6,53). Calculado (%): C(26,46) H(1,55) N(6,17) para $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_{13}\text{N}_4\text{Pt}_2$ (MM = $908,50\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

6.2 - Resultados e Discussão

6.2.1 - Caracterização do Precursor [Pt(opba)]·H₂O

O complexo inédito [Pt(opba)]·H₂O foi sintetizado, conforme apresentado na seção 6.1.1 do presente capítulo e caracterizado por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C e análise térmica TG/DTA.

Observando os resultados de análise elementar apresentados na seção 6.1.1, verificamos que a estrutura analisada condiz com a formulação proposta.

O espectro de absorção na região do IV (Figura 75) bem como as principais tentativas de atribuição^[1] de bandas (Tabela 29) para o precursor [Pt(opba)]·H₂O são apresentados a seguir.

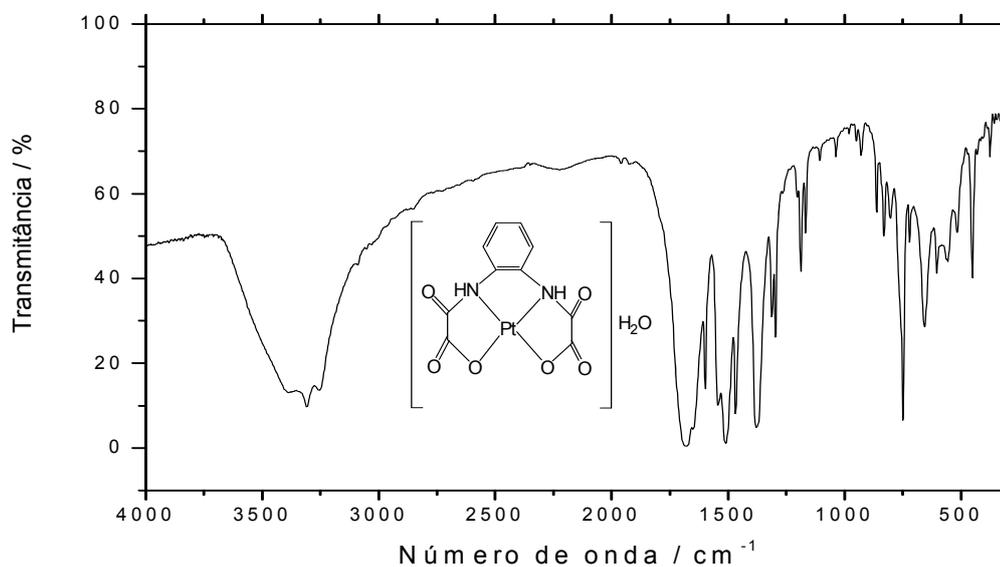


Figura 75 - Espectro de IV para [Pt(opba)]·H₂O.

Tabela 29 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de [Pt(opba)]·H₂O.

Bandas/ cm⁻¹	Tentativas de atribuição
3381 _F	ν O–H de água
3315 _{fr}	ν N–H
2853 _{fr}	ν C-H de aromático
1682 _F	ν C=O de amida
1541 _F	ν C=C de anel aromático
1475 _F	ν _{sim} (C=O) ₂
1305 _m	ν C-N
738 _F	δ C-H fora do plano

onde F = forte, m = média, fr = fraca

A estrutura do referido composto pode, em parte, ser confirmada, pela presença de algumas bandas^[1] de estiramentos. O espectro de absorção na região do infravermelho apresenta uma banda intensa em 3381 cm⁻¹, referente ao estiramento O-H de água de hidratação do composto e uma banda de fraca intensidade em 3315 cm⁻¹, referente ao estiramento N-H de amida. Em 1682 cm⁻¹ observa-se outra banda intensa que pode ser atribuída ao estiramento C=O de amida. Em 1475 cm⁻¹ nota-se uma banda de forte intensidade que pode estar associada ao estiramento simétrico do grupamento carboxilato. Observa-se também da banda referente ao estiramento C=O de éster, sugerindo assim, a coordenação do composto nesta região.

A presença do anel aromático é comprovada pela banda em 2853 cm⁻¹ referente ao estiramento das ligações C-H. Outras bandas que provavelmente se referem ao anel aromático aparecem em 1541 e 738 cm⁻¹.

Para a realização dos espectros RMN de ¹H e ¹³C do composto [Pt(opba)]·H₂O foi utilizado DMSO-*d*₆ como solvente.

O espectro de RMN de ¹H de [Pt(opba)]·H₂O está apresentado na Figura 76.

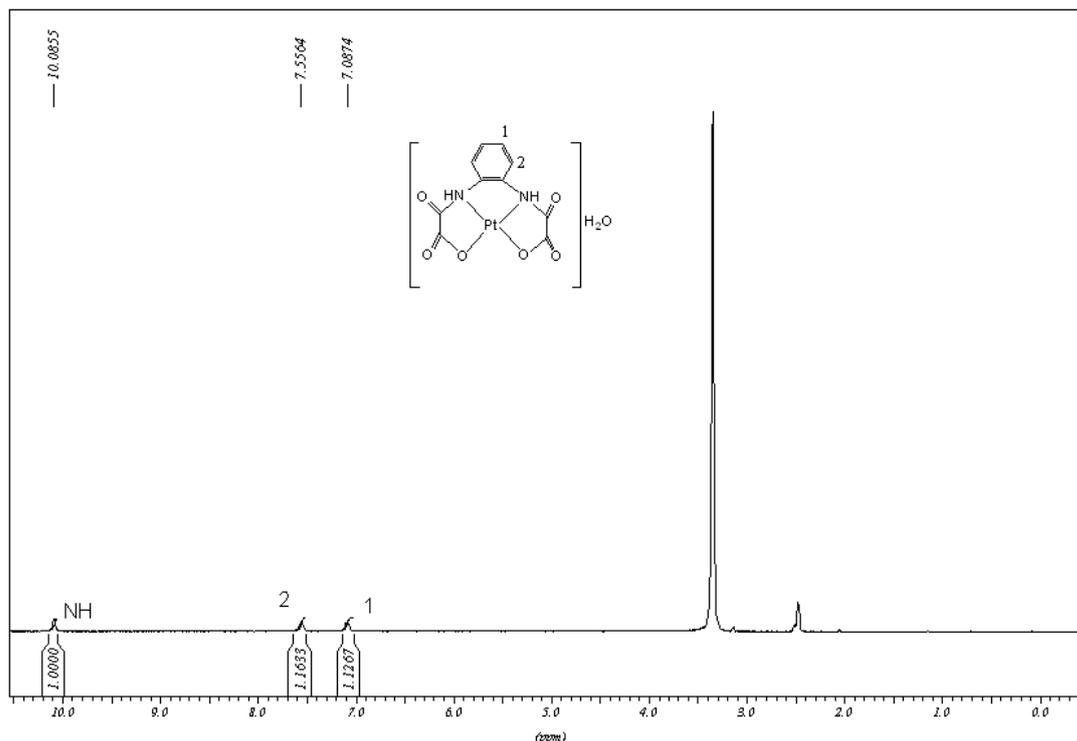


Figura 76 - Espectro de ressonância magnética de próton para $[\text{Pt}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Com exceção do sinal largo observado em 2,5 ppm e do simpleto em 3,36 ppm, que podem ser atribuídos respectivamente ao sinal do solvente e à possível existência de água no dimetilsulfóxido- d_6 ^[7], os demais sinais se referem ao composto $[\text{Pt}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Os hidrogênios aromáticos aparecem em 7,08 e 7,55 ppm, com integrações próximas a um, onde cada unidade de integração corresponde a 2 hidrogênios. Em 10,08 ppm aparece um sinal largo referente ao hidrogênio de NH, com integração igual a um, onde cada unidade corresponde a 2 hidrogênios.

A Tabela 30 resume as correlações entre os picos, multiplicidades, e prováveis atribuições de espectro de RMN de ^1H do o composto $[\text{Pt}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 30 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- ^1H para $[\text{Pt}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

δ / ppm	Multiplicidade	Grupamento
7,08	simpleto	$\text{H}_1\text{-}\phi$
7,55	simpleto	$\text{H}_2\text{-}\phi$
10,08	simpleto*	N-H

Obs: * o sinal aparece alargado no espectro.

O próton H₂ (7,55 ppm) é o mais desprotegido por estar mais próximo à ponte oxamato que exerce um efeito de desblindagem sobre a posição deste núcleo. O próton H₁ (7,08 ppm) é mais blindado devido ao afastamento da função retiradora de elétrons que desprotege menos a posição deste núcleo.

O espectro de RMN de ¹³C de [Pt(opba)]·H₂O está apresentado na Figura 77.

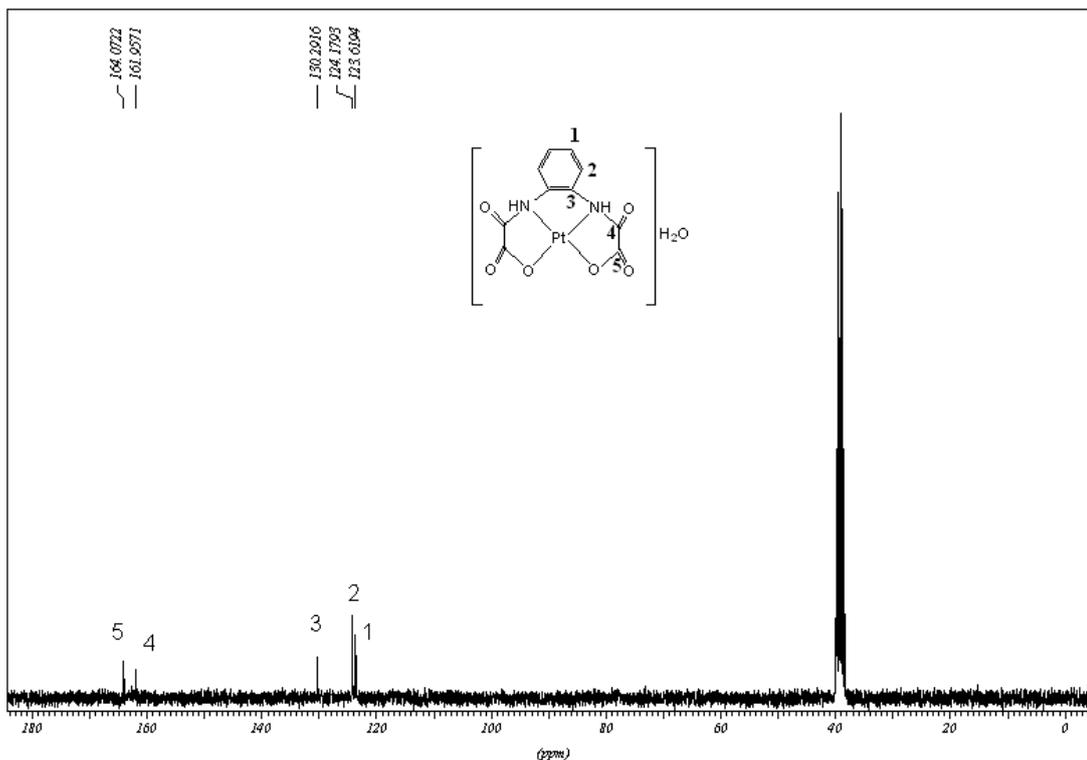


Figura 77 - Espectro de ressonância magnética de carbono para [Pt(opba)]·H₂O.

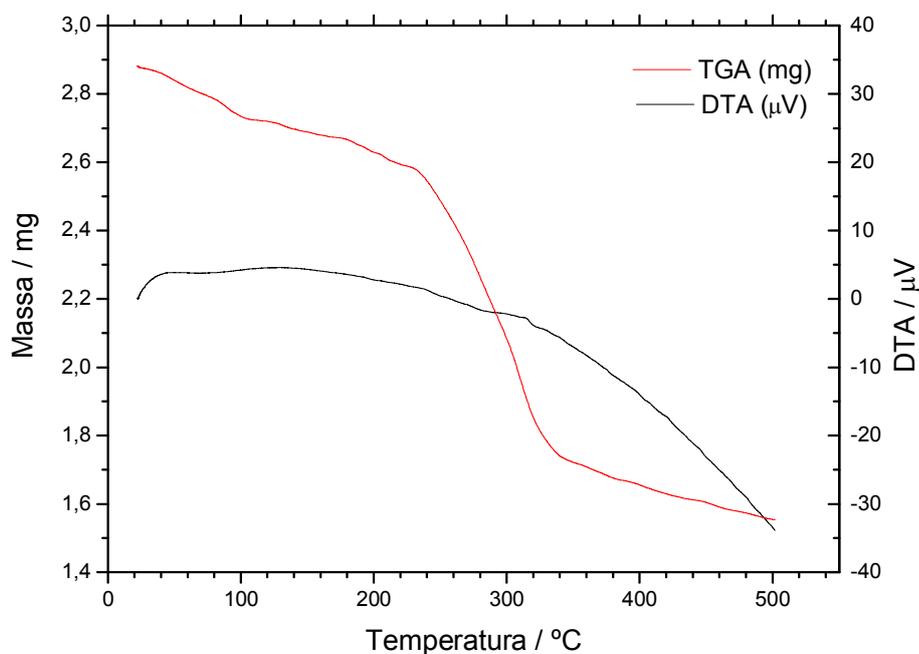
O espectro de RMN-¹³C do precursor mostra um septeto em 39,51 ppm que pode ser atribuído ao sinal do solvente^[2]. É observada a presença de um pico em 130,29 ppm que pode ser atribuído ao carbono C₃, sendo este o mais desprotegido dos aromáticos por estar ligado diretamente à ponte oxamato.

O deslocamento químico do carbono de O-C=O aparece em região mais desblindada do espectro em relação ao do carbono de C=O de amida devido ao efeito retirador de elétrons pelos dois oxigênios vizinhos, segundo a literatura^[2]. O restante das atribuições podem ser observadas na Tabela 31.

Tabela 31 - Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o [Pt(opba)].H₂O.

δ / ppm	Grupamento
123,61	C ₁
124,17	C ₂
130,29	C ₃
161,95	C ₄ (C=O _{amida})
164,07	C ₅ (O-C=O)

As curvas TG e DTA (Figura 78) para o precursor [Pt(opba)].H₂O foram obtidas sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo apresentadas a seguir.

**Figura 78** - Curvas TG e DTA para o precursor [Pt(opba)].H₂O.

A curva TG do complexo evidencia quatro eventos principais correspondentes à perda de massa entre 22 – 332 °C. O primeiro evento ocorre na faixa entre 22 – 116 °C, que corresponde a uma perda de 5,5% da massa do complexo, e que pode ser atribuído a perda de aproximadamente uma molécula de água (calculado 3,9%). Os demais eventos de perda de massa, que ocorrem a partir de 147°C podem ser atribuídos à decomposição térmica do complexo. A medida foi realizada até 500°C, portanto observa-se uma porcentagem de resíduo correspondente a 54% da massa

do complexo, significando que até esta temperatura a termodecomposição não foi completa.

Pela análise da curva DTA não é possível se observar eventos isolados. Acredita-se que estes processos se sobrepõem formando uma curva contínua com pequenas inflexões.

6.2.2 - Caracterização do Precursor $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

O complexo inédito $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado, conforme apresentado na seção 6.1.2 do presente capítulo e caracterizado por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e análise térmica TG/DTA.

Observando os resultados de análise elementar apresentados na seção 6.1.2, verificamos que a estrutura analisada condiz com a formulação proposta.

O espectro de absorção na região do IV (Figura 79) bem como as principais tentativas de atribuição^[1] de bandas (Tabela 32) para o precursor $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ são apresentados a seguir.

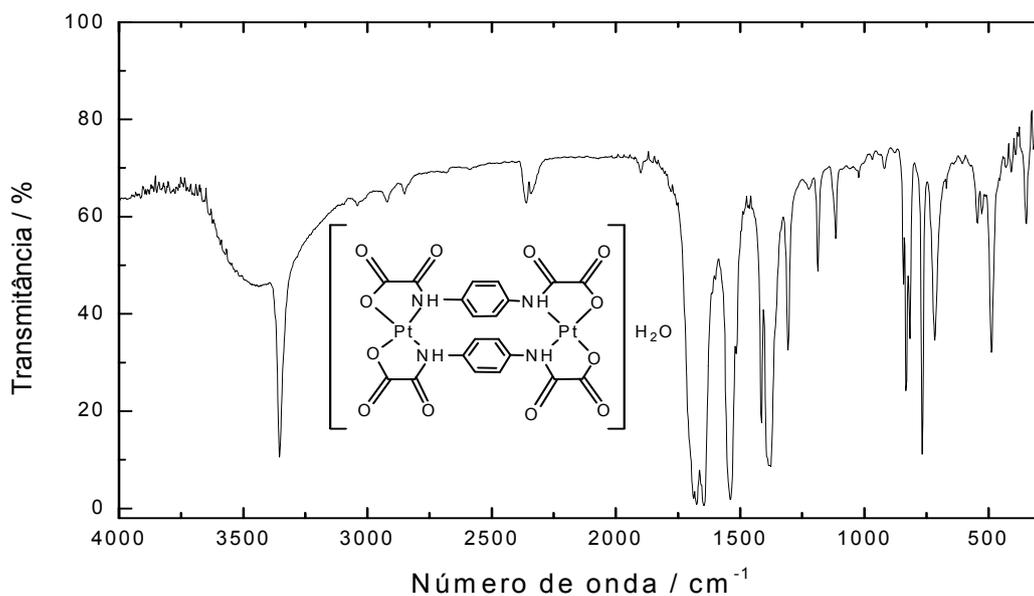


Figura 79 - Espectro de IV para $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 32 - Tentativas de atribuição das principais bandas (IV) de $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Bandas/ cm^{-1}	Tentativas de atribuição
3449 _m	ν O-H
3358 _F	ν N-H
2916 _{fr}	ν C-H de aromático
1676 _F	ν C=O de amida
1533 _F	ν C=C de anel aromático
1401 _F	ν_{sim} (C=O) ₂
1309 _m	ν C-N
760 _F	δ C-H fora do plano

onde F = forte, m = média, fr = fraca

A estrutura do referido composto pode, em parte, ser confirmada, pela presença de algumas bandas^[1] de estiramentos. O espectro de absorção na região do infravermelho apresenta uma banda de intensidade média em 3449 cm^{-1} , referente ao estiramento O-H (água de hidratação) e uma intensa em 3358 cm^{-1}

referente ao estiramento N-H. Apresenta também uma banda de intensidade forte em 1676 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento C=O de amida. Observa-se também o deslocamento da banda referente ao estiramento C=O de ácido, sugerindo assim, a coordenação do composto nesta região. Em 1401 cm^{-1} nota-se uma banda de forte intensidade que pode estar associada ao estiramento simétrico do grupamento carboxilato.

A presença do anel aromático é comprovada pela banda em 2916 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações C-H. Outras bandas que provavelmente se referem ao anel aromático aparecem em 1533 e 760 cm^{-1} .

Para a realização dos espectros RMN de ^1H e ^{13}C do composto $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ foi utilizado $\text{DMSO-}d_6$ como solvente.

O espectro de RMN de ^1H de $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ está apresentado na Figura 80.

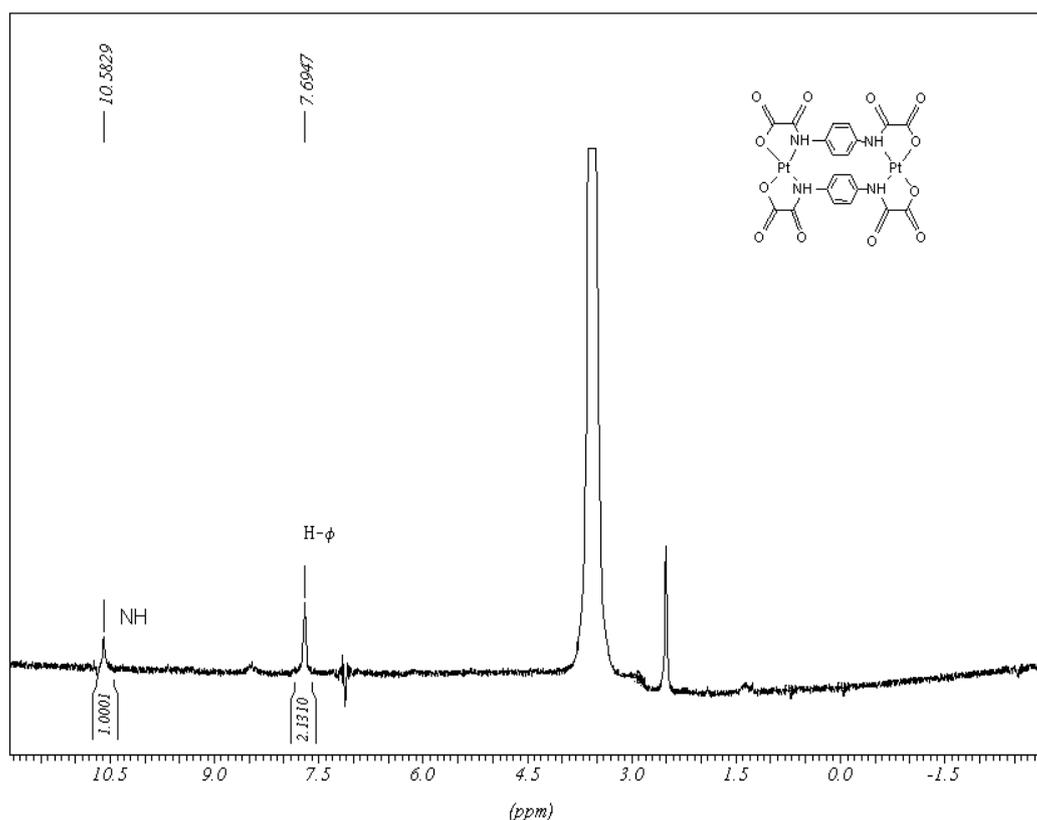


Figura 80 - Espectro de ressonância magnética de próton para $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Com exceção do sinal largo observado em 2,5 ppm e do simpleto em 3,36 ppm, que podem ser atribuídos respectivamente ao sinal do solvente e à possível existência de água no dimetilsulfóxido- d_6 ^[2], os demais sinais se referem ao

composto $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Os hidrogênios aromáticos aparecem em 7,69 ppm, com integração aproximadamente igual a 2, onde cada 0,25 unidades de integração corresponde a 1 hidrogênio. Em 10,58 ppm aparece um pico referente ao hidrogênio de NH, com integração igual a um.

A Tabela 33 resume as correlações entre os picos, multiplicidades e prováveis atribuições de espectro de RMN de ^1H do o composto $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 33 - Atribuição dos picos de espectro de RMN- ^1H para $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

δ / ppm	Multiplicidade	Grupamento
7,69	simpleto	H- ϕ
10,58	simpleto*	N-H

Obs: * o sinal aparece alargado no espectro.

Os hidrogênios aromáticos estão todos na mesma posição em relação às pontes oxamato, sendo assim o efeito de blindagem exercido pelas funções retiradoras de elétron é o mesmo em todos eles, não existindo um próton mais ou menos blindado que o outro.

O espectro de RMN de ^{13}C de $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ está apresentado na Figura 81.

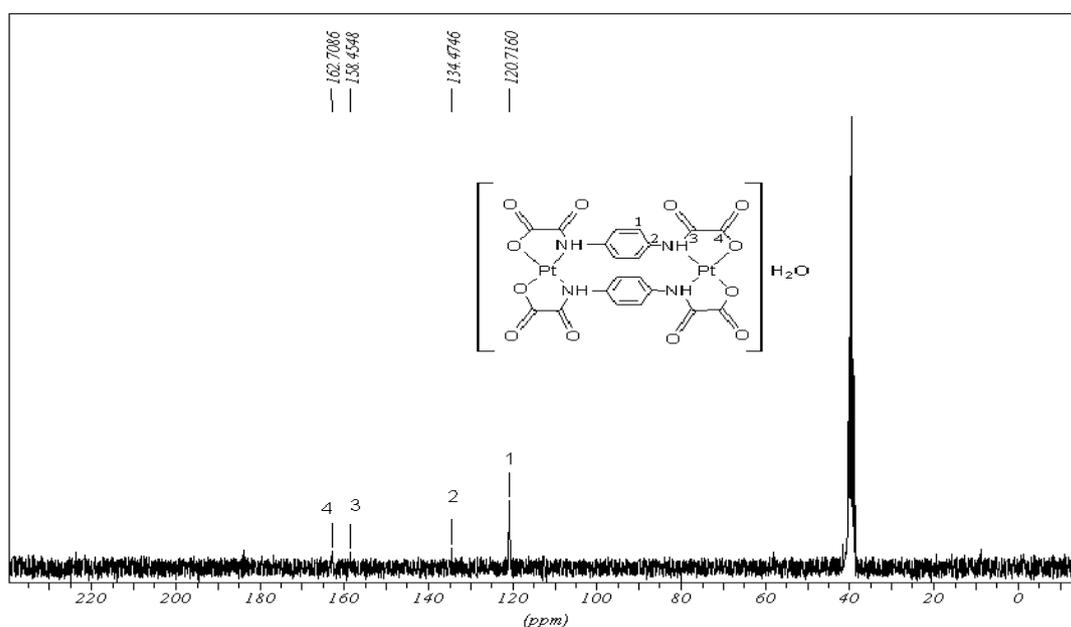


Figura 81 - Espectro de ressonância magnética de carbono para $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

O espectro de RMN-¹³C do precursor mostra um septeto em 39,51 ppm que pode ser atribuído ao sinal do solvente^[7]. É observada a presença de um pico em 134,47 ppm que pode ser atribuído aos carbonos C₂, sendo estes os mais desprotegidos dos aromáticos por estarem ligados diretamente as pontes oxamato. Os demais carbonos aromáticos estão todos na mesma posição em relação às pontes oxamato, não existindo assim, um carbono mais ou menos protegido que o outro.

O deslocamento químico do carbono de O-C=O aparece em região mais desblindada do espectro em relação ao do carbono de C=O de amida devido ao efeito retirador de elétrons pelos dois oxigênios vizinhos, segundo a literatura^[2]. O restante das atribuições podem ser observadas na Tabela 34.

Tabela 34 - Atribuição dos picos do espectro de RMN-¹³C para o [Pt₂(ppba)₂].H₂O.

δ / ppm	Grupamento
120,71	C ₁
134,47	C ₂
158,45	C ₃ (C=O _{amida})
162,70	C ₄ (O-C=O)

As curvas TG e DTA (Figura 82) para o precursor [Pt₂(ppba)₂].H₂O foram obtidas sob atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo apresentadas a seguir.

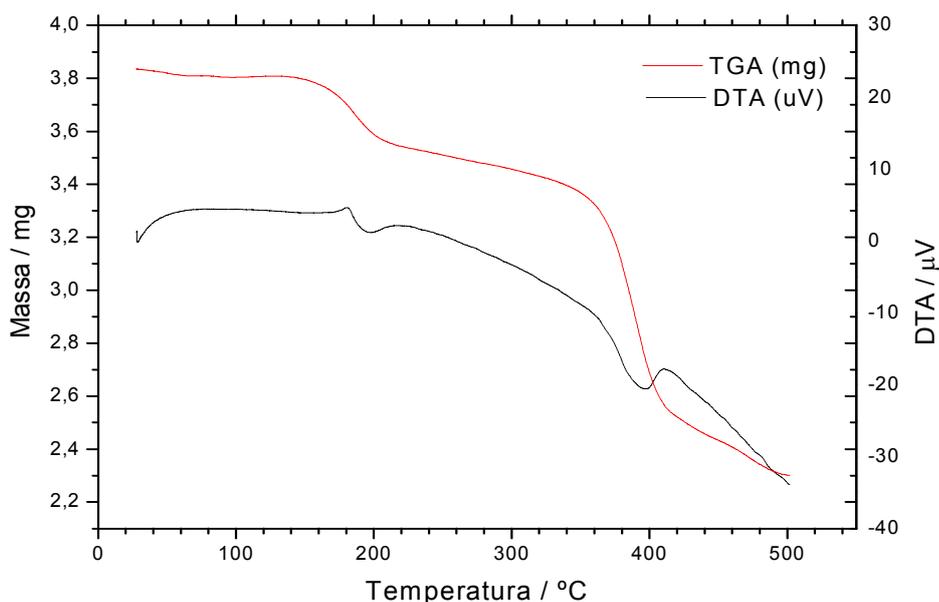


Figura 82 - Curvas TG e DTA para o precursor $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A curva TG do complexo evidencia três eventos principais correspondentes à perda de massa entre 30 – 423 °C. O primeiro evento ocorre na faixa entre 30 – 142 °C, que corresponde a uma perda de 0,83% da massa do complexo, e que pode ser atribuído a perda de aproximadamente 0,4 moléculas de água (calculado: 2% para 1 molécula de água). Os demais eventos de perda de massa, que ocorrem a partir de 142 °C podem ser atribuídos à decomposição térmica do complexo. A medida foi realizada até 500°C, portanto observa-se uma porcentagem de resíduo correspondente a 60% da massa do complexo, significando que até esta temperatura a termodecomposição não foi completa.

Pela análise da curva DTA observa-se eventos endotérmicos e exotérmicos. Na segunda perda de massa, entre 142 – 214°C observa-se um evento exotérmico seguido de outro evento endotérmico. Em temperaturas de maior perda de massa, entre 354 e 423°C, verifica-se a presença de um evento endotérmico seguido de um exotérmico, que está associado com uma grande perda de massa verificada na curva TG, que pode estar relacionado com a termodecomposição do composto.

6.4 – Considerações Finais

Neste capítulo foram descritas as sínteses inéditas de dois precursores de Pt(II): [Pt(opba)].H₂O e [Pt₂(ppba)₂].H₂O. As reações para obtenção destes complexos são sensíveis a uma série de variáveis que foram cuidadosamente ajustadas para cada síntese. A cinética das reações de obtenção destes compostos é de difícil controle. Como mencionado anteriormente, alterações mínimas na rota sintética alteram os resultados. Variáveis como pH, temperatura, tempo, presença ou ausência de luz agitação magnética, quantidade de reagentes e solventes foram cuidadosamente testadas e ajustadas para cada reação realizada, até que um bom rendimento de reação fosse alcançado.

Todas as considerações feitas para os complexos de paládio mencionadas no capítulo IV são válidas para os compostos de platina apresentados neste capítulo. Porém, observa-se que a cinética para obtenção dos monômeros de Pt(II) ainda é mais complexa do que para obtenção dos de Pd(II). Uma provável explicação para este fato seria a menor reatividade da platina(II), onde as reações de substituição dos ligantes do sal-complexo são mais lentas que para os análogos de Pd(II).

Vários testes foram realizados na tentativa de obtenção dos complexos de Pt(II), porém, apenas dois compostos sintetizados se mostraram estáveis e reprodutíveis. Uma provável hipótese para explicar a pequena quantidade de complexos de platina obtidos, se comparados aos de paládio, consiste na reatividade destes íons metálicos. Sendo a Pt(II) menos reativa que o Pd (II), a reação de substituição dos ligantes (cloretos) do sal K₂PtCl₄ é mais lenta, precisando de um tempo reacional maior. É necessário salientar que em grandes intervalos de tempo a platina se decompõe, especialmente em meio básico, não formando assim o produto desejado.

Utilizando-se procedimentos experimentais comuns a ligantes que contêm pontes oxamato, descritos na literatura não foi possível a obtenção dos compostos pretendidos inicialmente, tão comuns neste tipo de trabalho, onde o contra-íon é um cátion orgânico como Met₄N⁺, Et₄N⁺ e Bu₄N⁺.

Os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C e

análise térmica TG/DTA.

As fórmulas moleculares dos precursores, assim como o provável número de suas águas de hidratação, foram propostas a partir dos dados de análise elementar e também através das curvas TG.

Através dos espectros de absorção na região do infravermelho foi possível observar as principais tentativas de atribuição de bandas para estes complexos. É possível observar o deslocamento de bandas na região de mais alta frequência (1710 a 1760 cm^{-1}) referentes aos estiramentos C=O de éster e de ácido carboxílico, visto que é nesta região que acontece a coordenação do íon metálico.

Apesar dos espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C para os dois complexos, terem sido apresentados, a obtenção destes não foi fácil. Várias medidas foram realizadas onde se variou a concentração da amostra, o tipo do solvente deuterado, o tempo de aquisição dos dados, até a obtenção de um espectro com sinais interpretáveis. Considerando-se estas dificuldades, não foi possível a obtenção de espectros de ressonância magnética nuclear de ^{195}Pt para os complexos apresentados neste capítulo.

É importante ressaltar que também foi obtido um composto trinuclear de platina(II), o $\text{K}_2[\text{Pt}_2\{\text{Pt}(\text{opba})\}\text{Cl}_4].3\text{H}_2\text{O}$, cuja síntese e caracterização não serão apresentadas no presente trabalho. O composto foi obtido em pequena quantidade não sendo possível sua caracterização com todas as técnicas disponíveis. Apesar da caracterização inicial do composto trinuclear indicar que é possível sua obtenção, é importante salientar que a síntese deste composto é de difícil reprodução.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos vários compostos inéditos a partir de ligantes contendo pontes do tipo oxamato, tais como precursores monometálicos de platina e paládio, além de dois compostos trinucleares de paládio e cobre.

Foram utilizados seis ligantes, onde três tiveram suas sínteses e caracterizações apresentadas, sendo estas feitas por espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio, ponto de fusão e solubilidade em solventes orgânicos e inorgânicos. Estes ligantes foram utilizados na obtenção dos precursores. Estes foram posteriormente utilizados na síntese dos potenciais carreadores magnéticos para fármacos.

Utilizando-se estes ligantes, foram obtidos oito precursores inéditos, sendo seis de Pd(II) e dois de Pt(II). São eles: $[\text{Pt}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}_2(\text{ppba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pd}\{\text{Pd}(\text{opba})\}(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{mpba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{mpba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Estes compostos foram caracterizados por espectrometria de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio, análise elementar, análise termogravimétrica (TG e DTA), ponto de fusão/decomposição e solubilidade em solventes orgânicos e inorgânicos.

Utilizando-se dois dos precursores de Pd(II), com os ligantes contendo pontes oxamato nas posições *orto* e *para*, obteve-se dois sistemas com características magnéticas semelhantes, $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2]\cdot 3\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes compostos foram caracterizados por espectrometria de absorção na região do infravermelho, análise elementar, análise termogravimétrica (TG e DTA), ponto de fusão/decomposição e solubilidade em solventes orgânicos e inorgânicos. Para estes compostos também foram realizadas, caracterizações magnéticas em campo estático.

As curvas do produto $\chi_{\text{M}}T$ em função da temperatura para os compostos $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2]\cdot 3\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Pd}(\text{ppba})_2\{\text{Cu}(\text{bpca})\}_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$ apresentaram comportamento magnético típico de um antiferromagneto, com decréscimo do valor do produto $\chi_{\text{M}}T$ em função da diminuição da temperatura. Estes

resultados sugerem que o composto heteronuclear obtido com o ligante ppba apresenta Pd(II) em sítio octaédrico.

Foram obtidos monocristais azuis do composto $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}] \cdot 3\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, porém a resolução da estrutura cristalina por difração de raio X de monocristal não foi possível devido ao pequeno tamanho e também a qualidade dos cristais, embora várias tentativas tenham sido realizadas, tanto nas medidas de difração no que se refere às diferentes temperaturas de coleta de dados quanto na obtenção de melhores cristais.

Com relação à propriedade de carregamento magnético de fármacos, o comportamento magnético observado não permite que estes complexos sejam usados para este fim, já que foram observadas apenas interações antiferromagnéticas entre as espécies portadoras de spin. Porém verificou-se que, mesmo que a distância seja aumentada, as pontes oxamato propiciam um forte acoplamento magnético entre as unidades portadoras de spin. Estes resultados, porém, não impedem que os compostos sintetizados apresentem atividade biológica.

7.1 - Perspectivas

A obtenção de monocristais, principalmente dos compostos trinucleares, é almejada para uma melhor proposição das estruturas e entendimento das propriedades. A melhor caracterização das estruturas contribuiria para elucidar os comportamentos magnéticos observados.

Também se almeja a obtenção de outras estruturas, principalmente complexos de platina e compostos heterobimetálicos com o mesmo íon.

Espera-se que os dois compostos trinucleares descritos neste trabalho apresentem atividade antitumoral, que possam ser comparadas com atividades e efeitos *in vitro* de drogas e complexos de platina e paládio já existentes.

REFERÊNCIAS

SEÇÃO 1

- [1] A. R. Simioni, F. L. Primo, M. M. A. Rodrigues, Z. G. M. Laçava, P. C. Moraes, A. T. Tedesco, *IEEE Transactions on Magnetics* **2007**, *43*, 2459-2461.
- [2] M. Shinkai, S. Lijima, T. Kobayashi, *Biotechnol. Appl. Biochem.* **1994**, *21*, 125-137.
- [3] C. J. Diedrich, K. Hynynen, *Ultrasound technology department. Ultras. Med. Biol.* **1999**, *6*, 871-887.
- [4] I. A. Bouhon, M. Shinkai, H. Honda, M. Mizuno, T. Wakabayashi, J. Yoshida, T. Kobayashi, *Cancer Letters* **1999**, *139*, 153-158.
- [5] M. Cuyper, *J. Eur. Biophys* **1988**, *15*, 311-319.
- [6] Y. Morimoto, M. Okumura, Y. Kato, K. Sugibayashi, *J. Pharmacobio-Dynam.* **1981**, *4*, 624-631.
- [7] P. P. Speiser, *Exper. Clin. Pharmacol.* **1991**, *13*, 337-342.
- [8] M. Yanase, M. Shinkai, H. Honda, T. Wakabayashi, J. Yoshida, T. Kobayashi, *Jpn. J. Cancer Res.* **1998**, *89*, 463-469.
- [9] M. S. Shinkai, et al, *Jnp. J. Oncol.* **1998**, *14*, 14-21.
- [10] N. Kumar, M. N. V. Ravikumar, A. J. Domb, *Adv. Drug Del. Rev.* **2001**, *53*, 23-44.
- [11] S. M. Moghimi, A. C. Hunter, *Therap. Drug Carrier Syst.* **2001**, *18*, 527-550.
- [12] W. Shuts, C. Grüttner, V. Häfeli, M. Zborowski, J. Teller, H. Putzar, C. Shümichen, *Hybridoma* **1997**, *1*, 109-117.
- [13] C. Alexiou, C. Bergemann, W. Arnold, W. Klein, R. Parak, F. G. Hulin, *Jour. Surg. Research.* **2001**, *95*, 200-206.
- [14] B.V. Cheney, R.E. Christoffersen, *J. Med. Chem.* **1983**, *26*, 726-737; B. V. Cheney, D.J. Duchamp, R.E. Christoffersent, *J. Med. Chem.* **1983**, *26*, 719-725; J. S. Mahood, R. L. Willson, *Intern. Journal of Radiation Oncology, Biology, Physics* **1982**, *8*, (3-4), 733-6; K. Chakraborty, C. Devakumar, S. M. S. Tomar, R. Kumar, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 992-998.
- [15] A. A. Barbosa, A. Canuto, R. S. Gil, J. L. Miranda, *Journ. Biol. Inorg. Chemistry* **2007**, *1*, 233-240.

- [16] A. P. S. Fontes, E. T. César, H. Beraldo, *Química Nova na Escola (cadernos temáticos)*, **2005**, 6, 13.
- [17] B. Rosenberg, L. Van Camp, T. Kriga, *Nature*, **1965**, 205, 698.
- [18] Bristol Myers Squibb & Johnson Matthey, *Drugs of the Future*, **1990**, 15, 739.
- [19] C. F. J. Barnard, M. J. Cleare, P. C. Hydes, *Chem. In. Britain*, **1986**, 22, 1001.
- [20] A. Pasini, F. Zunino, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 615.
- [21] T. G. Appleton, J. W. Connor, J. R. Hall, P. D. Prenzler, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2030.
- [22] J. L. Van der Veer, J. Reedijk, *Chem. In Britain*, 1988, 24, 775.
- [23] E. T. César, *Síntese e Caracterização de Complexos de Platina(II) com Ligantes Diaminados, Potenciais Agentes Antineoplásicos*, Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, **2001**.
- [24] T. Bolelikas, M. Vougiouka, *Oncology Reports*, **2003**, 10, 1663.
- [25] B. Dezoise, C. Madoulet, *Crit. Rev. in Onc./Hemat.*, **2002**, 42, 317.
- [26] A. I. Matesanz, J. M. Pérea, P. Navarro, E. Colacio, P. Souza, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, 76, 29.
- [27] A. G. Quiroga, J. M. Perez, E. I. Montero, J. R. Masaguer, C. Alonso, C. Navarro-Ranninguer, *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, 70, 117.
- [28] A. G. Quiroga, J. M. Perez, I. López-Solera, E. I. Montero, J. R. Masaguer, C. Alonso, C. Navarro-Ranninguer, *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, 69, 275.
- [29] Z. Afrasiabi, E. Sinn, S. Padhye, S. Dutta, C. Newton, C. E. Anson, A. K. Powell, *J. Inorg. Biochem.*, **2003**, 95, 306.
- [30] S. Padhye, Z. Afrasiabi, E. Sinn, J. Fok, K. Mehta, N. Rath, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1154.
- [31] T. Lis, *Acta Crystallogr. B* **1980**, 36, 2042.
- [32] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Laloti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1860.
- [33] M. Verdaguer, *Polyhedron* **2001**, 20, 1115-1128.
- [34] J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4392.
- [35] E. W. Lee, *Magnetism: An Introduction Survey*, Dover Publications, Inc.: Nova York, 1970.
- [36] E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, J. Cano, X. Ottenwaelde, R. Lescouëzec, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.* **2008**, 21, 2781; D. Peterman, *Elec. Ins. Conf. and Elec. Manufac. & Coil Win. Conf. Proc.* **1997**, 431-435, 22-25.

- [37] D. Peterman, *Elec. Ins. Conf. and Elec. Manufac. & Coil Win. Conf. Proc.* **1997**, 431-435, 22-25; J. M. Lehn, *Angew Chem Int. Ed.* **1988**, 27, 89; B. Olenyuk, J. A. Whiteford, A. Fechtenkotter, P. J. Stang, *Nature* **1999**, 398, 796.
- [38] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Verlag Chemie: Nova York, 1993.
- [39] M. Knobel, *Ciência Hoje*, **2000**, 27, 32; M. Verdaguer, *Science* **1996**, 272, 696.
- [40] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145; J. R. Friedman, M. P. Sarachick, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3830.
- [41] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5302; W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **1999**, 284, 133.
- [42] J. Tejada, *Polyedron* **2001**, 20, 1751.
- [43] K. Nakatani, Y. Pei, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1411.
- [44] P. Phillips, *Nature* **2000**, 406, 687.
- [45] I. Fernández, J. R. Pedro, A. L. Roselló, R. Ruiz, I. Castro, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1235.
- [46] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Chemtech* **1991**, 168.
- [47] J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4392.
- [48] A. R. Simioni, F. L. Primo, M. M. A. Rodrigues, Z. G. M. Laçava, P. C. Moraes, A. T. Tedesco, *IEEE Transactions on Magnetics* **2007**, 43, 2459-2461; M. Shinkai, S. Lijima, T. Kobayashi, *Biotechnol. Appl. Biochem.* **1994**, 21, 125-137;; I. A. Bouhon, M. Shinkai, H. Honda, M. Mizuno, T. Wakabayashi, J. Yoshida, T. Kobayashi, *Cancer Letters* **1999**, 139, 153-158.
- [49] J. S. Miller, J.C. Calabrese, H. Rommelmann, S.R. Chittipeddi, J.H. Zhang, W.M. Reiff, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 769; J.S. Miller, A.J. Epstein, W.M. Reiff, *Science* **1988**, 240, 40; Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J.P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7428; O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J.P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 782.
- [50] R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholence, *Nature* **1993**, 363, 147; P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 180, 327.
- [51] A. Caneschi, D. Gatteschi; R. Sessoli; P. Rey. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 392; H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn; *Science* **1993**, 261, 447; C. L. M. Pereira, A. C. Doriguetto, C. Konzen, L.C. Meira-Belo, U. A. Leitão, N.G.

Fernandes, A. L. Brandl, M. Knobel, H. O. Stumpf, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 8, 5018-5025.

[52] L. M. Toma, R. Lescouëzec, D. Cangussu, R. Llusar, J. Mata, S. Spey, J. A. Thomas, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem. Comm.*, **2005**, 382-385.

[53] D. C. C. Gomes, H. O. Stumpf, F. Lloret, M. Julve, V. González, H. Adams, J. A. Thomas, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 1113-1124.

[54] C. Yuste, D. C. C. Gomes, H. Adams, J. A. Thomas, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron*, **2008**, 27, 2577-2584.

[55] A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara, T. Ito, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 507-512.

SEÇÃO 2

[1] I. Tarján, M. Mátrai, *Laboratory Manual on Crystal Growth*, Akadémiai Kiadó: Budapest, 1972.

[2] R. M. V. Assunção, T. Morita, *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes – Padronização, preparação e purificação*, Edgard Blücher LTDA: São Paulo, 1968.

[3] J. R. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 3^a. Ed., Harper & Row, New York, 1983.

[4] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Verlag Chemie: Nova York, 1993.

[5] A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press: Londres e Nova York, 1986, p.34.

[6] S. M. Rezende, *A Física dos Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Ed. Universitária da UFPE: Recife, 1996.

SEÇÃO 3

[1] O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 834.

[2] N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. Jongh, C. R. Jonhson, N. A. Lebel, C. L. Stevens, *Química Orgânica*, LCT: São Paulo, 1976.

[3] H. O. Stumpf, L. Ouahab, F. Le Berre, E. Codjovi, O Kahn, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5687.

- [4] I. Fernández, R. Ruiz, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, X. Ottenwaelde, Y. Journaux, M. Carmen Muñoz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *113*(16), 3129-3132.
- [5] E. Pardo, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, M. Carmen Muñoz, J. Cano, X. Ottenwaelde, Y. Journaux, R. Carrasco, G. Blay, I. Fernandez, R. Ruiz-Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10770-10771.
- [6] H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6738.
- [7] G. P. Souza, C. Konzen, J. D. Ardisson, H. O. Stumpf, et. Al. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1534-1539.
- [8] J. B. Wright, C. M. Hall, H. G. Johnson, *Journal of Medicinal Chemistry*, **1978**, *21* (9), 930-5.
- [9] V. B. Cheney, D. J. Duchamp, R. E. Christoffersen, *Journal of Medicinal Chemistry*, **1983**, *26*(5), 719-25.
- [10] N. B. Colthup, et. Al., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press International Edition: New York, 1964; D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Ed. Edward Arnold (Publishers) Ltd: Londres, 1967.
- [11] R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Jonh Wiley & Sons, Inc: EUA, 1998.

SEÇÃO 4

- [1] O. Kahn, *Acc. Chem. Res* **2000**, *33*, 647-656.
- [2] M. Verdaguer, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1115-1128.
- [3] R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193*, 1069.
- [4] M. L. Kahn, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3692.
- [5] N. B. Colthup, et. al., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press International Edition: New York, 1964; D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Ed. Edward Arnold (Publishers) Ltd: Londres, 1967.
- [6] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Jonh Wiley & Sons, Inc: EUA, 1970.
- [7] R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Jonh Wiley & Sons, Inc: EUA, 1998.

[8] R. Kivekkas, A. Pajunen, A. Navarrete, E. Colacio, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 292.

SEÇÃO 5

[1] D. Peterman, *Elec. Ins. Conf. and Elec. Manufac. & Coil Win. Conf. Proc.* **1997**, 431-435, 22-25; J. M. Lehn, *Angew Chem Int. Ed.* **1988**, *27*, 89; B. Olenyuk, J. A. Whiteford, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *Nature* **1999**, *398*, 796.

[2] M. Verdaguer, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1115-1128.

[3] C. L. M. Pereira, A. C. Doriguetto, C. Konzen, L. C. Meira-Belo, U. A. Leitão, N. G. Fernandes, Y. P. Mascarenhas, J. A. Ellena, A. L. Brandl, M. Knobel, H. O. Stumpf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *24*, 5018-5025.

[4] L. M. Toma, R. Lescouëzec, D. Cangussu, R. Llusar, J. Mata, S. Spey, J. A. Thomas, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, 382-385

[5] D. C. C. Gomes, H. O. Stumpf, F. Lloret, M. Julve, V. González, H. Adams, J. A. Thomas, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1113-1124.

[6] C. Yuste, D. C. C. Gomes, H. Adams, J. A. Thomas, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron* **2008**, *27*, 2577-2584.

[7] A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara, T. Ito, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 507-512.

[8] N. B. Colthup, et. Al., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press International Edition: New York, 1964; D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Ed. Edward Arnold (Publishers) Ltd: Londres, 1967.

[9] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc: EUA, 1970.

[10] A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press: Londres e Nova York, 1968, p. 34.

[11] O Kahn, *Molecular Magnetism*, VHC: Nova York, 1993.

[12] R. Ruiz, M. Julve, J. Faus, F. Lloret, M. C. Muñoz, Y. Journaux, C. Bois, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3434-3439.

[13] P. Chaudhuri, M. Winter, B. P. C. Della Védova, E. Bill, A. Trautwein, S. Gehring, P. Fleischhauer, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2148-2157.

[14] F. A. Cotton, C. A. Murilo, G. Wilkinson, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc: EUA, 1999.

- [15] K. R. Dunbar, J.S. Sun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2387-2388.
- [16] N. Takeda, T. Isobe, N. Tokitoh, *Heteroatom Chem.* **2007**, 5, 549-556.
- [17] T. J. Giordano, W. M. Butler, P. G. Rasmussen, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1917-1922.
- [18] T. Shinohara, T. Sato, T. Taniyama, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 1-4.
- [19] F. A. Granja, J. M. M. Carrizales, A. Vega, *Phys. Lett.*, **2004**, 332, 107-114.

SEÇÃO 6

- [1] N. B. Colthup, et. Al., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press International Edition: New York, 1964; D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Ed. Edward Arnold (Publishers) Ltd: Londres, 1967.
- [2] R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc: EUA, 1998.
- [3] R. Kivekkas, A. Pajunen, A. Navarrete, E. Colacio, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 284, 292.
- [4] B.V. Cheney, R.E. Christoffersen, *J. Med. Chem.* **1983**, 26, 726-737;
- [5] B. V. Cheney, D.J. Duchamp, R.E. Christoffersent, *J. Med. Chem.* **1983**, 26, 719-725;
- [6] J. S. Mahood, R. L. Willson, *Intern. Journal of Radiation Oncology, Biology, Physics* **1982**, 8, (3-4), 733-6; K. Chakraborty, C. Devakumar, S. M. S. Tomar, R. Kumar, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 992-998.

APÊNDICE

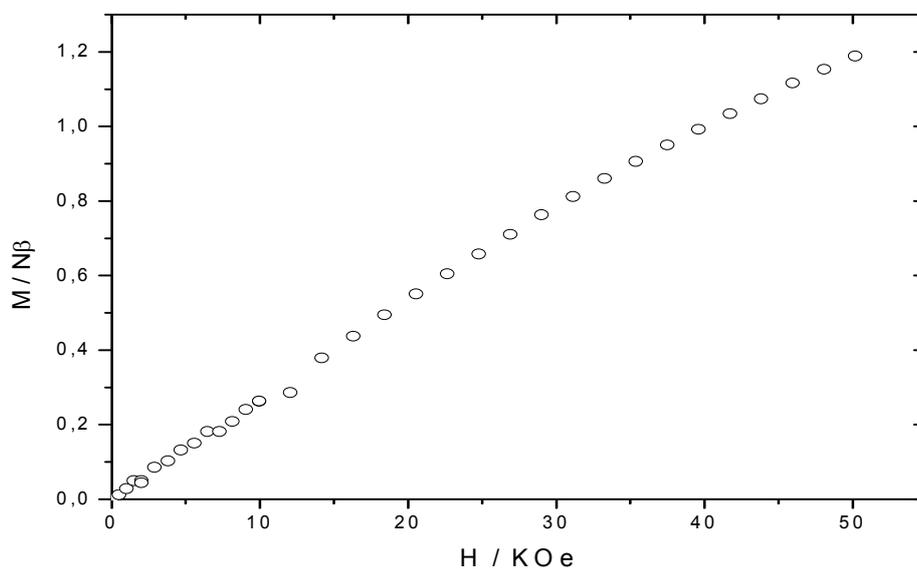


Figura A.1 - Curva de primeira magnetização para o composto heterometálico $[\text{Pd}(\text{opba})\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 3\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

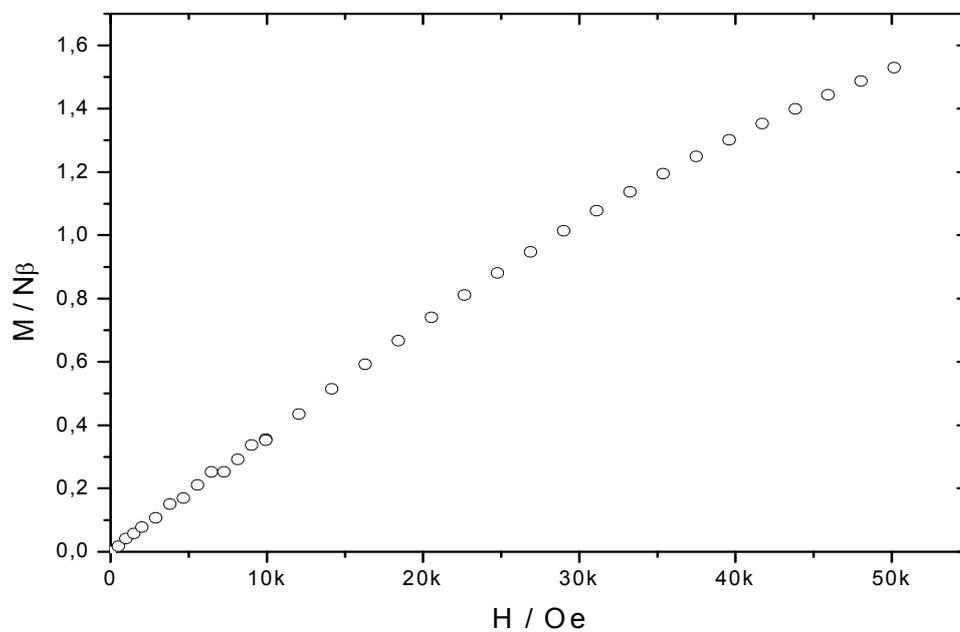


Figura A.2 - Curva de primeira magnetização para o composto heterometálico $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2\{\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\}]\cdot 5\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Resumos referentes a este trabalho publicados em anais de congressos

1 – “Synthesis And Characterization of Palladium Building Blocks Containing Oxamate Ligands”, Costa, M. M.; Geraldo, M. M.; Fontes, A. P. S.; Pereira, C. L. M.; 14th Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 31 August – 4 September, 2008, Foz do Iguaçu - PR

2 – “Síntese e Caracterização de Complexos de Platina e Paládio Contendo Pontes do Tipo Oxamato”, Costa, M. M.; Geraldo, M. M.; Teixeira, G. F.; Fontes, A. P. S.; Pereira, C. L. M.; 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, de 30 de maio a 02 de junho de 2009, Fortaleza – CE.

3 - “Síntese e Caracterização de Precursores Para a Obtenção de Nanomagnetos Moleculares”, Costa, M. M.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M.; 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, de 30 de maio a 02 de junho de 2009, Fortaleza – CE.