

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

Elgte Elmin Borges de Paula

**Síntese e Caracterização Espectroscópica de Complexos de Co(II), Ni(II) e Cu(II)  
Envolvendo Espécies Oxocarbônicas e Ligantes Nitrogenados Derivados Piridínicos**

Juiz de Fora  
2009

Elgte Elmin Borges de Paula

**Síntese e Caracterização Espectroscópica de Complexos de Co(II), Ni(II) e Cu(II)  
Envolvendo Espécies Oxocarbônicas e Ligantes Nitrogenados Derivados Piridínicos**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Flávia Cavalieri Machado

Juiz de Fora

2009

*Dedico este trabalho a todos que me acompanharam nessa jornada acadêmica. Aos meus sete irmãos, pelo apoio incondicional e pelos diversos ensinamentos, ao Cláudio pelo amor, compreensão e companheirismo e, em especial, aos meus pais, Emídio e Maria Eugênia, magníficos orientadores na tese: coragem, perseverança, confiança, dignidade e amor.*

## **Agradecimentos**

A Deus, Onipresente e Onipotente, pelo dom da vida.

À Professora Doutora Flávia Cavalieri Machado, agradeço pelo empenho, confiança, zelo, apoio, dedicação e pelo auxílio financeiro concedido nos oito meses iniciais do mestrado. Destaco sua ilustre e sincera amizade e manifesto o meu profundo reconhecimento pelas críticas, sugestões e incentivos. Ressalto minha satisfação pela orientação, fruto da qual, adquiri conhecimentos que levarei por toda vida.

Ao Doutor Lorenzo do Canto Visentin (IQ-UFRJ), agradeço pela recepção no LDRX-UFF, ocasião em que realizou as medidas de difração de raios X de monocristal, dividindo um pouco do seu vasto conhecimento em cristalografia, inclusive abdicando de horas de lazer em prol deste trabalho. Agradeço ainda, pela paciência, confiança e pela imensurável contribuição para os resultados obtidos.

À Professora Maria Irene Yoshida (DQ-UFMG) pelas medidas de análise térmica.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFJF, em especial ao Prof. Dr. Luiz Fernando C. de Oliveira e ao Prof. Dr. Hélio F. dos Santos: pelo exemplo, apoio, carinho e pelos diversos ensinamentos, durante o período em que fui monitora.

À grande amiga Maria Vanda pelo apoio profissional e pessoal. Ao amigo Victor Hugo pela importante contribuição nas sínteses envolvendo o ligante MBP, e aos demais colegas de grupo: Del, Felipe, Lippy e Lívia, pelos diversos momentos que dividimos no laboratório.

Aos colegas de outros laboratórios: Vanessa End, Cadu, Betinho, Harlem, Matheus, Maria Clara, Diego, Marinez, João Vítor, Luciano, Mariana, Roberta, Gustavo e Arturene pelos ensinamentos.

Enfatizo o meu agradecimento aos grandes amigos: Antônio, Bruna, Douglas, Leonardo, Raphael Alvim e Tatiane, por tudo!

À minha família, que tanto amo, e em especial aos meus amados pais, Emídio e Maria Eugênia, que mesmo com as mais diversas dificuldades tiveram coragem e sabedoria na construção de degraus firmes, que me possibilitaram esta conquista. Agradeço por serem minha casa erguida com tijolos de respeito, leveza, trabalho e fé e especialmente, pelo carinho e amor, dispensados durante toda minha vida.

Ao Cláudio, nobre companheiro, pelo apoio e compreensão nestes cinco anos. Agradeço pelo respeito, pelas palavras indispensáveis de otimismo e confiança, pela alteridade irreduzível, e, sobretudo, por seu amor.

Ao Edison Stecca, exemplo profissional e pessoal, pelos gestos grandiosos de bondade e competência, que culminaram na realização de um grande sonho, que jamais esquecerei.

Aos meus queridos irmãos, Magda, Dagma, Ilgma, Olgda, Uideu, Ilgze e Elgba, por serem amigos fiéis, protetores e por torcerem sempre pela minha felicidade. Agradeço pelo privilégio do convívio e pelos exemplos de companheirismo e lealdade. Ao amado Heitor, meu sobrinho e afilhado, simplesmente, por encher minha vida de alegria.

À Universidade Federal de Juiz de Fora.

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

*“Quanto mais nos elevamos, menores parecemos aos olhos daqueles que não sabem voar.”*

*Friedrich Nietzsche*

## Resumo

Este trabalho consiste na síntese e caracterização de complexos inéditos envolvendo as espécies oxocarbônicas ácido esvárico e croconato, o pseudo-oxocarbono croconato violeta, bem como os ligantes nitrogenados derivados piridínicos 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP), 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina (TPP) e os sítios metálicos de Co(II), Ni(II) e Cu(II). Adicionalmente realizou-se sínteses envolvendo o sítio metálico de Mn(II). Utilizou-se diversas técnicas analíticas e espectroscópicas para a caracterização dos compostos sintetizados, tais como, análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA) e espectroscopia vibracional (IV e Raman). Foram obtidos seis complexos envolvendo a espécie esvarato, dos quais três contêm o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP), denominados:  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$  (**1**),  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**) e  $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$  (**3**) e três o ligante 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina (TPP):  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**5**) e  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**). Os complexos (**2**), (**3**) e (**6**) tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal. O composto (**3**) apresentou-se como um polímero de coordenação que se estende em uma dimensão através do ligante esvarato, coordenado em ponte entre dois sítios de Cu(II) pelo modo  $\mu$ -1,2-bis(monodentado). O referido ligante oxocarbônico apresentou-se nos compostos (**2**) e (**6**) como contra-íon. As sínteses envolvendo a espécie oxocarbônica croconato de potássio levaram à obtenção de sete compostos inéditos denominados:  $\{[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+} \cdot [\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**7**),  $[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$  (**8**),  $[\text{Cu}(\text{MBP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]$  (**9**),  $\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**10**),  $\{[\text{Co}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**11**),  $\{[\text{Ni}_2(\text{BPP})_3(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**12**) e  $\{[\text{Cu}(\text{BPP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]\}_n$  (**13**), em que MBP consiste no ligante nitrogenado 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e BPP no 1,3-bis(4-piridil)propano. Os compostos (**7**), (**8**) e (**10**) tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal. O complexo (**7**) apresentou-se dinuclear, sendo constituído por uma porção catiônica e outra aniônica que apresenta dois íons croconato coordenados pelo modo monodentado, enquanto que (**8**) é mononuclear com o diânion croconato coordenado ao Ni(II) pelo modo 1,2-bidentado, tais complexos apresentaram arranjos supramoleculares, sendo que em (**7**) a presença de interações de hidrogênio estendem o arranjo em duas dimensões e em (**8**) interações do tipo empacotamento  $\pi$  estende o arranjo supramolecular em uma dimensão. O composto (**10**) apresentou-se como um polímero de coordenação bidimensional em que tanto o ligante

nitrogenado BPP, numa conformação TG (*trans-gauche*), quanto um dos diânions croconato, apresentaram-se coordenados em ponte entre dois sítios metálicos de Mn(II). Tal rede polimérica apresenta caminhos fechados cuja topologia estrutural é (6,3). O referido polímero apresenta dois íons croconato com modos de coordenação distintos, um deles se coordena ao sítio de Mn(II) pelo modo 1,2-bidentado e outro em ponte pelo inusitado modo  $\mu$ -1,2-bis(monodentado), o qual não apresenta relatos na literatura. Observou-se que a folha bidimensional apresentou-se entrelaçada paralelamente à outra folha equivalente, gerando uma estrutura interpenetrada. Através das sínteses envolvendo o pseudo-oxocarbono croconato violeta obteve-se dois compostos denominados: [Co(MBP)<sub>2</sub>(CV)] (**14**) que envolve o ligante nitrogenado 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e {[Mn(BPP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](CV)<sup>2-</sup>.2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**15**) que envolve o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP). O composto (**15**) teve sua estrutura determinada por difração de raios X de monocristal, a qual apresenta dois ligantes BPP, numa conformação TG (*trans-gauche*), coordenados em ponte entre dois sítios de Mn(II) gerando um arranjo polimérico unidimensional em que os diânions croconato violeta atuam como contra-íons. Observou-se a presença de interações de hidrogênio na estrutura, as quais foram responsáveis pelos arranjos supramoleculares bi e tridimensional.

**Palavras-chave:** Química Supramolecular. Polímeros de Coordenação. Estrutura Cristalina. Espectroscopia Vibracional. Oxocarbonos.



## Abstract

This work presents the synthesis and characterization of novel complexes of Co(II), Ni(II) and Cu(II) involving the oxocarbons species, squaric acid and croconate ion, the pseudo-oxocarbon croconate violet dianion as well as the nitrogen ligands derived from pyridine 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (MBP), 2,3,5,6-tetrakis( $\alpha$ -pyridyl)pyrazine (TPP) and 1,3-bis(4-pyridyl)propane (BPP). Additionally, some syntheses involving the Mn(II) metal ion were realized. We used various analytical and spectroscopic techniques for characterization of the compounds such as elemental analysis (CHN), thermal analysis (TG/DTA) and vibrational spectroscopy (IR and Raman). We obtained six complexes involving the species squarate. Three of them contain the ligand 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (MBP), named: [Co(MBP)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] (**1**), [Ni(MBP)<sub>3</sub>](C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).3H<sub>2</sub>O (**2**) and {[Cu<sub>2</sub>(MBP)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]}<sub>n</sub> (**3**) and the other three contain the ligand 2,3,5,6-tetrakis( $\alpha$ -pyridyl)pyrazine (TPP): [Co<sub>2</sub>(TPP)(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (**4**), [Ni<sub>2</sub>(TPP)(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)2Cl<sub>2</sub>].7H<sub>2</sub>O (**5**) and [Cu<sub>2</sub>(TPP)(H<sub>2</sub>O)2Cl<sub>2</sub>](C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).2H<sub>2</sub>O (**6**). The complexes (**2**), (**3**) and (**6**) had their structures determined by single crystal X-ray diffraction analysis. The compound (**3**) is an one-dimensional coordination polymer extended through squarate ion coordinated to the Cu(II) sites in the  $\mu$ -1,2-bis(monodentate) bridging mode. The oxocarbon ligand acts as counter-ion in compounds (**2**) and (**6**). The synthesis involving the croconate ion led to the taking of seven novel compounds named: {[Co(MBP)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>].[Co(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>}.6H<sub>2</sub>O (**7**), [Ni(MBP)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)] (**8**), [Cu(MBP)(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)] (**9**), {[Mn<sub>2</sub>(BPP)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].3H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**10**), {[Co<sub>2</sub>(BPP)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**11**), {[Ni<sub>2</sub>(BPP)<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**12**) and {[Cu(BPP)(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]}<sub>n</sub> (**13**). The compounds (**7**), (**8**) and (**10**) had their structures determined by single crystal X-ray diffraction analysis. The complex (**7**) is dinuclear, consisting of one cationic and one anionic portion that has two croconate ions coordinated to the metal center in a monodentate fashion, while compound (**8**) is mononuclear with croconate dianion coordinated to Ni(II) in the 1,2-bidentate mode. In compound (**7**) it can be noticed the presence of hydrogen interactions extending the arrangement into two dimensions, while in (**8**),  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions extend the supramolecular arrangement in one dimension. Compound (**10**) is a two-dimensional coordination polymer where both BPP nitrogen ligands adopt a TG (*trans-gauche*) conformation. The polymer has two croconate ions with different coordination modes, one adopts the 1,2-bidentate mode and the

other acts in an unusual  $\mu$ -1,2-bis(monodentate) bridging mode, which has no reports in the literature. This 2-D polymer network presents (6,3) structural topology. Two 2-D sheets interlocked each other in a parallel way generating an interpenetrated structure. Through the synthesis involving the croconate violet dianion was obtained two compounds, named:  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$  (**14**) and  $\{[\text{Mn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CV}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**15**). Compound (**15**) had its structure determined by single crystal X-ray diffraction analysis. It has two BPP ligands, in the TG (*trans-gauche*) conformation, bridging two sites of Mn(II) generating a one-dimensional polymeric array in which the croconato violet dianions act as counter-ions. There is the presence of hydrogen bonding interactions in the structure which are responsible for the extension of the supramolecular arrangements into two and three dimensions.

**Key words:** Supramolecular Chemistry. Coordination Polymers. Crystal Structure. Vibrational Spectroscopy. Oxocarbons.

## Lista de Ilustração

<b>Figura 1</b> Representação esquemática das estruturas dos íons oxocarbonos: deltato ( $C_3O_3^{2-}$ ), esquarato ( $C_4O_4^{2-}$ ), croconato ( $C_5O_5^{2-}$ ) e rodizonato ( $C_6O_6^{2-}$ ).....	27
<b>Figura 2</b> Diferentes modos de coordenação ao sítio metálico do ligante esquarato.....	28
<b>Figura 3</b> Diferentes modos de coordenação ao sítio metálico do ligante croconato.....	28
<b>Figura 4</b> Representação estrutural do íon croconato violeta ( $CV^{2-}$ ).....	30
<b>Figura 5</b> Diferentes modos de coordenação ao sítio metálico do ligante croconato violeta .....	31
<b>Figura 6</b> Estrutura molecular do complexo $K_2[Zn(CV)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ .....	31
<b>Figura 7</b> Representação esquemática dos ligantes nitrogenados utilizados neste trabalho.....	32
<b>Figura 8</b> Estrutura cristalina do composto obtido da síntese entre a MBP, sal de Cu(II) e o ligante oxalato.....	33
<b>Figura 9</b> Diferentes conformações do ligante nitrogenado BPP.....	33
<b>Figura 10</b> Projeção da unidade assimétrica do polímero $\{[Zn(\mu-BPP)(BPP)(CV)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ .....	34
<b>Figura 11</b> Modos de coordenação observados para o ligante TPP.....	35
<b>Figura 12</b> Estrutura molecular do bloco construtor $[Cu_3(TPP)(C_5O_5)_3(H_2O)_3]$ .....	35
<b>Figura 13</b> Representação esquemática da síntese do ligante TPP.....	38
<b>Figura 14</b> Esquema da metodologia de síntese do composto $[Co(MBP)_2(C_4O_4)]$ .....	39
<b>Figura 15</b> Esquema da metodologia de síntese do composto $[Ni(MBP)_3](C_4O_4)^{2-} \cdot 3H_2O$ (2).....	40
<b>Figura 16</b> Esquema da metodologia de síntese do composto $\{[Cu_2(MBP)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_4]\}_n$ (3).....	41
<b>Figura 17</b> Esquema da metodologia de síntese do composto $[Co_2(TPP)(C_4O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (4).....	42
<b>Figura 18</b> Esquema da metodologia de síntese do composto $[Ni_2(TPP)(C_4O_4)(H_2O)_2Cl_2] \cdot 7H_2O$ (5).....	43

<b>Figura 19</b> Esquema da metodologia de síntese do composto $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6).....	<b>44</b>
<b>Figura 20</b> Espectros IV e Raman obtidos para o ligante TPP.....	<b>45</b>
<b>Figura 21</b> Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$ (1), $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) e $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ (3).....	<b>46</b>
<b>Figura 22</b> Curvas DTA para os compostos $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$ (1), $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) e $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ (3).....	<b>47</b>
<b>Figura 23</b> Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$ (1), $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) e $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ (3), bem como para os ligantes MBP e $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ .....	<b>48</b>
<b>Figura 24</b> Espectros Raman dos compostos $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$ (1), $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) e $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ (3) bem como para os ligantes MBP e $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ .....	<b>51</b>
<b>Figura 25</b> Representação da proposta estrutural para o composto $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$ (1).....	<b>51</b>
<b>Figura 26</b> Representação da unidade assimétrica do composto $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2).....	<b>52</b>
<b>Figura 27</b> Arranjo bidimensional através de ligações de hidrogênios e dipolo-dipolo induzido do composto (2).....	<b>53</b>
<b>Figura 28</b> Estrutura molecular do complexo $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ (3).....	<b>54</b>
<b>Figura 29</b> Visualização da célula unitária do composto (3).....	<b>54</b>
<b>Figura 30</b> Estrutura cristalina do polímero de coordenação (3) estendido em 1-D pelo ligante esquarato ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> .....	<b>56</b>
<b>Figura 31</b> Visualização do polímero 2-D entre esquarato e o ligante espaçador 4,4'-bipiridina.....	<b>58</b>
<b>Figura 32</b> Extensão do arranjo supramolecular 2-D de (3) ao longo da diagonal entre os eixos <i>b</i> e <i>c</i> .....	<b>59</b>
<b>Figura 33</b> Curvas TG para os compostos $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5) e $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6).....	<b>60</b>
<b>Figura 34</b> Curva DTA para os compostos $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5) e $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6).....	<b>61</b>

<b>Figura 35</b> Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]7\text{H}_2\text{O}$ (5) e $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)^{2-}2\text{H}_2\text{O}$ (6).....	<b>62</b>
<b>Figura 36</b> Espectros Raman dos compostos $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]7\text{H}_2\text{O}$ (5) e $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)^{2-}2\text{H}_2\text{O}$ (6).....	<b>63</b>
<b>Figura 37</b> Representação esquemática das propostas estruturais para os compostos: (a) $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$ (4) e (b) $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]7\text{H}_2\text{O}$ (5).....	<b>64</b>
<b>Figura 38</b> Representação da unidade assimétrica do composto $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)^{2-}2\text{H}_2\text{O}$ (6).....	<b>67</b>
<b>Figura 39</b> Visualização do hexâmero formado através de ligações de hidrogênio em (6).....	<b>68</b>
<b>Figura 40</b> Representação esquemática da síntese do Croconato de Potássio.....	<b>71</b>
<b>Figura 41</b> Esquema da metodologia de síntese do composto $\{[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+} \cdot [\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7).....	<b>72</b>
<b>Figura 42</b> Esquema da metodologia de síntese do composto $[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$ (8).....	<b>73</b>
<b>Figura 43</b> Esquema da metodologia de síntese do composto $[\text{Cu}(\text{MBP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]$ (9).....	<b>74</b>
<b>Figura 44</b> Esquema da metodologia de síntese do composto $\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4].3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10).....	<b>75</b>
<b>Figura 45</b> Esquema da rota sintética de obtenção de $\{[\text{Co}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11).....	<b>76</b>
<b>Figura 46</b> Metodologia sintética do composto $\{[\text{Ni}_2(\text{BPP})_3(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4].5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (12).....	<b>77</b>
<b>Figura 47</b> Representação esquemática da síntese de $\{[\text{Cu}(\text{BPP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]\}_n$ (13).....	<b>78</b>
<b>Figura 48</b> Espectros IV e Raman obtidos para o sal croconato de potássio $(\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5)$ .....	<b>79</b>
<b>Figura 49</b> Curva termogravimétrica para os compostos (7), (8) e (9).....	<b>80</b>
<b>Figura 50</b> Curvas DTA para os compostos (7), (8) e (9).....	<b>81</b>

<b>Figura 51</b> Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos (7), (8) e (9) e de seus precursores MBP e K <sub>2</sub> C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> .....	<b>82</b>
<b>Figura 52</b> Espectros Raman dos obtidos para os compostos (7), (8) e (9) e de seus precursores MBP e K <sub>2</sub> C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> .....	<b>83</b>
<b>Figura 53</b> Proposta estrutural para o composto [Cu(MBP)(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> )(H <sub>2</sub> O)] (9).....	<b>85</b>
<b>Figura 54</b> Representação da estrutura cristalina e molecular do complexo {[Co(MBP) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sup>2+</sup> .Co(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> } .6H <sub>2</sub> O (7).....	<b>87</b>
<b>Figura 55</b> Representação da célula unitária do complexo (7).....	<b>88</b>
<b>Figura 56</b> Extensão através de ligações de hidrogênio no complexo (7).....	<b>88</b>
<b>Figura 57</b> Extensão do arranjo supramolecular unidimensional de (7) ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> , e bidimensional ao longo de <i>c</i> .....	<b>89</b>
<b>Figura 58</b> Representação da estrutura cristalina e molecular do complexo [Ni(MBP) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> )] (8).....	<b>92</b>
<b>Figura 59</b> Extensão do arranjo supramolecular em (8) por empacotamento π ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i> .....	<b>92</b>
<b>Figura 60</b> Estruturas propostas na literatura para os compostos: (a) [Ni (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> )] e (b) [Ni(terpy)(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> )(H <sub>2</sub> O)].H <sub>2</sub> O.....	<b>93</b>
<b>Figura 61</b> Curva termogravimétrica para os compostos de coordenação (10), (11), (12) e (13).....	<b>94</b>
<b>Figura 62</b> Curva DTA dos compostos (10), (11), (12) e (13).....	<b>95</b>
<b>Figura 63</b> Espectros IV dos compostos (10), (11), (12) e (13), bem como de seus precursores BPP e K <sub>2</sub> C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> .....	<b>96</b>
<b>Figura 64</b> Espectros Raman dos compostos (10), (11), (12) e (13), bem como de seus precursores BPP e K <sub>2</sub> C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> .....	<b>99</b>
<b>Figura 65</b> Representação das propostas estruturais para os compostos: (a) {[Mn <sub>2</sub> (BPP) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].3H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (10), (b) {[Co <sub>2</sub> (BPP) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (11) e (c) {[Cu(BPP)(C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]} <sub>n</sub> (13).....	<b>100</b>
<b>Figura 66</b> Estrutura cristalina do {[Mn <sub>2</sub> (BPP) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].3H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (10).....	<b>101</b>
<b>Figura 67</b> Extensão bidimensional do polímero {[Mn <sub>2</sub> (BPP) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].3H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (10).....	<b>102</b>

<b>Figura 68</b> Representação dos caminhos fechados de <b>(10)</b> semelhantes à colméia de abelha distorcida.....	<b>104</b>
<b>Figura 69</b> Representação de alguns dos modos de coordenação ao sítio metálico possíveis para carboxilatos.....	<b>104</b>
<b>Figura 70</b> Representação da unidade assimétrica em (a) , bem como da extensão unidimensional do polímero $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em (b), descrito na literatura.....	<b>106</b>
<b>Figura 71</b> Representação da estrutura cristalina dos compostos descritos na literatura: (a) $[\text{Co}(\text{BPE})(\text{C}_5\text{O}_5)]$ e (b) $\{[\text{Cd}_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ .....	<b>107</b>
<b>Figura 72</b> Representação revelando a interpenetração das unidades de construção presentes em diferentes redes poliméricas 2-D em <b>(10)</b> .....	<b>108</b>
<b>Figura 73</b> Representação evidenciando a interpenetração paralela de duas redes poliméricas 2-D do tipo (6,3) de <b>(10)</b> .....	<b>108</b>
<b>Figura 74</b> Visão lateral das camadas onduladas 2-D interpenetradas de <b>(10)</b> .....	<b>109</b>
<b>Figura 75</b> Representação esquemática da síntese do Croconato Violeta.....	<b>112</b>
<b>Figura 76</b> Esquema da metodologia de síntese do composto $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$ <b>(14)</b> .....	<b>113</b>
<b>Figura 77</b> Metodologia sintética de $\{[\text{Mn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CV})^{2-}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ <b>(15)</b> .....	<b>114</b>
<b>Figura 78</b> Espectros IV e Raman obtidos para o sal croconato violeta, $\text{K}_2\text{CV}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>116</b>
<b>Figura 79</b> Curvas TG e DTA do composto $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$ <b>(14)</b> .....	<b>117</b>
<b>Figura 80</b> Espectros de Infravermelho dos ligantes $\text{K}_2\text{CV}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e MBP e do complexo $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$ <b>(14)</b> .....	<b>118</b>
<b>Figura 81</b> Espectros Raman para os precursores $\text{K}_2\text{CV}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e MBP e para o complexo $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$ <b>(14)</b> .....	<b>120</b>
<b>Figura 82</b> Proposta estrutural para o composto $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$ <b>(14)</b> .....	<b>121</b>
<b>Figura 83</b> Curvas TG e DTA para o composto $\{[\text{Mn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CV})^{2-}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ <b>(15)</b> .....	<b>122</b>
<b>Figura 84</b> Espectros na região do infravermelho dos precursores $\text{K}_2\text{CV}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e BPP e do composto $\{[\text{Mn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CV})^{2-}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ <b>(15)</b> .....	<b>123</b>

<b>Figura 85</b> Espectros Raman dos precursores $K_2CV.2,5H_2O$ e BPP e do composto $\{[Mn(BPP)_2(H_2O)_2](CV)^{2-}.2H_2O\}_n$ ( <b>15</b> ).....	<b>124</b>
<b>Figura 86</b> Representação da unidade assimétrica do polímero de coordenação $\{[Mn(BPP)_2(H_2O)_2](CV)^{2-}.2H_2O\}_n$ ( <b>15</b> ).....	<b>126</b>
<b>Figura 87</b> Extensão unidimensional (1-D) do polímero de coordenação $\{[Mn(BPP)_2(H_2O)_2](CV)^{2-}.2H_2O\}_n$ ( <b>15</b> ).....	<b>127</b>
<b>Figura 88</b> Extensão bidimensional do polímero de coordenação ( <b>15</b> ) ao longo da diagonal entre os eixos cristalográficos <i>b</i> e <i>c</i> .....	<b>127</b>
<b>Figura 89</b> Polímero $[ \{ Mn(4,4'-bipy)(H_2O)_4 \} (C_5O_5)(H_2O)_2 ]_n$ , descrito na literatura.....	<b>128</b>
<b>Figura 90</b> Representação do arranjo supramolecular: (a) bidimensional e (b) tridimensional.....	<b>131</b>



## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> Tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais dos compostos $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$ ( <b>1</b> ), $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4)^{2-} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( <b>2</b> ) e $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ ( <b>3</b> ), (em $\text{cm}^{-1}$ ).....	<b>50</b>
<b>Tabela 2</b> Dados cristalográficos dos complexos $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( <b>2</b> ) e $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ ( <b>3</b> ).....	<b>55</b>
<b>Tabela 3</b> Seleção dos parâmetros geométricos de $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( <b>2</b> ) e $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ ( <b>3</b> ).....	<b>57</b>
<b>Tabela 4</b> Tentativa de atribuição das principais bandas dos compostos $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>4</b> ), $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ( <b>5</b> ) e $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>6</b> ).....	<b>65</b>
<b>Tabela 5</b> Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto ( <b>6</b> ).....	<b>66</b>
<b>Tabela 6</b> Distâncias (Å) e ângulos ( $^\circ$ ) selecionados para o composto ( <b>6</b> ).....	<b>67</b>
<b>Tabela 7</b> Tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais dos compostos $\{[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+} \cdot [\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( <b>7</b> ), $[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$ ( <b>8</b> ) e $[\text{Cu}(\text{MBP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]$ ( <b>9</b> ) (em $\text{cm}^{-1}$ ).....	<b>84</b>
<b>Tabela 8</b> Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento das estruturas dos compostos $\{[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+} \cdot [\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( <b>7</b> ), e $[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$ ( <b>8</b> ).....	<b>86</b>
<b>Tabela 9</b> Seleção dos parâmetros geométricos dos compostos ( <b>7</b> ) e ( <b>8</b> ).....	<b>91</b>
<b>Tabela 10</b> Tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em $\text{cm}^{-1}$ ) dos compostos $\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ( <b>10</b> ), $\{[\text{Co}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ( <b>11</b> ), $\{[\text{Ni}_2(\text{BPP})_3(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ( <b>12</b> ) e $\{[\text{Cu}(\text{BPP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]\}_n$ ( <b>13</b> ).....	<b>98</b>
<b>Tabela 11</b> Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto ( <b>10</b> ).....	<b>103</b>
<b>Tabela 12</b> Distâncias (Å) e ângulos ( $^\circ$ ) selecionados para o composto ( <b>10</b> ).....	<b>105</b>
<b>Tabela 13</b> Tentativa de atribuição das principais bandas do espectro vibracional do composto $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$ ( <b>14</b> ) (em $\text{cm}^{-1}$ ).....	<b>119</b>

<b>Tabela 14</b> Tentativa de atribuição das principais bandas do espectro vibracional do composto $\{[\text{Mn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CV})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ( <b>15</b> ) (em $\text{cm}^{-1}$ ).....	<b>125</b>
<b>Tabela 15</b> Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto ( <b>15</b> ).....	<b>129</b>
<b>Tabela 16</b> Distâncias ( $\text{Å}$ ) e ângulos ( $^\circ$ ) selecionados para o composto ( <b>15</b> ).....	<b>130</b>

## Lista de Siglas e Abreviaturas

**CH<sub>3</sub>OH:** metanol; d = 0,788-0,792 g/cm<sup>3</sup>

**CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH:** etanol; d = 0,799-0,819 g/cm<sup>3</sup>

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** diclorometano; d = 1,320-1,328 g/cm<sup>3</sup>

**CH<sub>3</sub>CN:** acetonitrila; d = 0,775-0,778 g/cm<sup>3</sup>

**MBP:** 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina

**BPP:** 1,3-bis(4-piridil)propano

**TPP:** 2,3,5,6-tetraquis(α-piridil)pirazina

**Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:** esquarato de sódio

**C<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>:** esquarato

**K<sub>2</sub>C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>:** croconato de potássio

**C<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>:** croconato

**K<sub>2</sub>CV:** croconato violeta de potássio

**CV<sup>2-</sup>:** croconato violeta.

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

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

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

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

**CHN:** análise percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio

**TG:** termogravimetria

**DTA:** análise térmica diferencial

**IV:** infravermelho

**v:** estiramento

**δ:** deformação angular

**1-D:** unidimensional

**2-D:** bidimensional

**3-D:** tridimensional

## **Materiais e Métodos**

### **VI.I- Reagentes e Solventes**

Os reagentes TPP,  $K_2C_5O_5$  e  $K_2CV$  foram sintetizados de acordo com procedimentos descritos na literatura. Os demais reagentes, bem como os solventes utilizados foram adquiridos de fontes comerciais de diversos fabricantes e fornecedores, sendo especificados como de alto grau de pureza (PA). A água utilizada nesse trabalho foi purificada por osmose reversa.

### **VI.II- Equipamentos e Métodos Utilizados:**

#### **Balança Analítica**

A balança analítica utilizada na realização deste trabalho foi uma SHIMADZU, modelo AY220, com carga máxima de 220 g e precisão de 0,01 mg, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

#### **Ponto de Fusão**

As medidas de ponto de fusão apresentadas foram realizadas em um aparelho digital MICROQUÍMICA, modelo MQAPF-301, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

#### **Análise Elementar (CHN)**

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

#### **Análises Termogravimétricas (TG/DTA)**

Todas as curvas termogravimétricas (TG) e as medidas de análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas no laboratório de Análise Térmica coordenado pela Professora Maria Irene Yoshida do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As medidas foram realizadas através de um equipamento Shimadzu TG-60 com termo balança. As amostras

foram aquecidas a partir da temperatura ambiente em um fluxo contínuo de 10 °C/min até a temperatura de 750°C, utilizando uma atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, com fluxo de 100 mL/min.

### **Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho**

Os espectros de infravermelho foram realizados em um espectrômetro Bomem FTIR MB 102, na região compreendida do espectro eletromagnético de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, com um número médio de 64 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>, utilizando com suporte pastilhas de KBr. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

### **Espectroscopia de Espalhamento Raman**

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Bruker RFS 100, com laser Nd<sup>3+</sup>/YAG operando com uma linha de excitação de 1064 nm na região do infravermelho próximo (com potência variável para cada amostra), utilizando um detector CCD refrigerado por N<sub>2</sub> líquido. Uma boa razão sinal/ruído para as medidas foi obtida a partir da realização de 1024 varreduras acumuladas por um período de 20 minutos, utilizando uma resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

### **Difração de raios X de Monocristal**

As estruturas determinadas foram difratadas e resolvidas pelo Dr. Lorenzo do Canto Visentin, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Tais medidas de difração de raios X de monocristal foram realizadas em um difratômetro Bruker Kappa CCD utilizando radiação K $\alpha$ Mo ( $\lambda = 0,71073\text{\AA}$ ) em temperatura ambiente (298 K). A coleta de dados, redução e refinamento das células unitárias foram realizadas utilizando os programas COLLECT, EVALCCD e DIRAX, respectivamente. As estruturas foram resolvidas e refinadas usando o programa SHELX-97. Os complexos sintetizados foram desenhados pelos programas ORTEP-3 para o Windows e Mercury. Todas as medidas de difração dos complexos sintetizados foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense em Niterói-RJ.

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR .....	25
1.2 OXOCARBONOS.....	27
1.3 LIGANTES NITROGENADOS.....	32
<b>2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVENDO ÁCIDO ESQUÁRICO .....</b>	<b>37</b>
2.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	38
2.1.1 Síntese do ligante 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina, (TPP).....	38
2.1.2 Síntese dos Complexos contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e os sítios metálicos Co(II), Ni(II) e Cu(II).....	39
<b>2.1.2.1 Síntese do [Co(MBP)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)](1).....</b>	<b>39</b>
<b>2.1.2.2 Síntese do [Ni(MBP)<sub>3</sub>](C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>·3H<sub>2</sub>O (2).....</b>	<b>40</b>
<b>2.1.2.3 Síntese do {[Cu<sub>2</sub>(MBP)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]} (3).....</b>	<b>41</b>
2.1.3 Síntese dos Complexos contendo o ligante 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina (TPP) e os sítios metálicos Co(II), Ni(II) e Cu(II).....	42
<b>2.1.3.1 Síntese do [Co<sub>2</sub>(TPP)(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](2H<sub>2</sub>O) (4).....</b>	<b>42</b>
<b>2.1.3.2 Síntese do [Ni<sub>2</sub>(TPP)(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>2</sub>](8H<sub>2</sub>O) (5).....</b>	<b>43</b>
<b>2.1.3.3 Síntese do [Cu<sub>2</sub>(TPP) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>](C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>·2H<sub>2</sub>O (6).....</b>	<b>44</b>
2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
2.2.1 Caracterização do ligante TPP .....	45
2.2.2 Caracterização dos Complexos contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e os sítios metálicos Co(II), Ni(II) e Cu(II).....	46
2.2.3 Caracterização dos Complexos contendo o ligante 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina (TPP) e os sítios metálicos Co(II), Ni(II) e Cu(II).....	60
<b>3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVENDO CROCONATO DE POTÁSSIO.....</b>	<b>70</b>
3.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	71
3.1.1 Síntese do Ligante Croconato de Potássio, K <sub>2</sub> C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> .....	71

3.1.2 Síntese dos Complexos contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e os sítios metálicos Co(II), Ni(II) e Cu(II).....	72
<b>3.1.2.1 Síntese do <math>\{[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+} \cdot [\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math> (7).....</b>	<b>72</b>
<b>3.1.2.2 Síntese do <math>[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]</math> (8).....</b>	<b>73</b>
<b>3.1.2.3 Síntese do <math>[\text{Cu}(\text{MBP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]</math> (9).....</b>	<b>74</b>
3.1.3 Síntese dos Complexos contendo o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e os sítios metálicos Mn(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II).....	75
<b>3.1.3.1 Síntese do <math>\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math> (10).....</b>	<b>75</b>
<b>3.1.3.2 Síntese do <math>\{[\text{Co}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> (11).....</b>	<b>76</b>
<b>3.1.3.3 Síntese do <math>\{[\text{Ni}_2(\text{BPP})_3(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math> (12).....</b>	<b>77</b>
<b>3.1.3.4 Síntese do <math>\{[\text{Cu}(\text{BPP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]\}_n</math> (13).....</b>	<b>78</b>
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
3.2.1 Caracterização do Ligante Croconato de Potássio, $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ .....	70
3.2.2 Caracterização dos Complexos contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e os sítios metálicos Co(II), Ni(II) e Cu(II).....	80
3.2.3 Caracterização dos Complexos contendo o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e os sítios metálicos Mn(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II).....	94
<b>4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVENDO CROCONATO VIOLETA.....</b>	<b>111</b>
4.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	112
4.1.1 Síntese do 3,5-bis(dicianometileno)ciclopentano-1,2,4-trianato.....	112
4.1.2 Síntese do Complexo contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e o sítio metálico Co(II).....	113
4.1.3 Síntese do Complexo contendo o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e o sítio metálico Mn(II).....	114
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	116
4.2.1 Caracterização do 3,5-bis(dicianometileno)ciclopentano-1,2,4-trianato, $\text{K}_2\text{CV}$ .....	116
4.2.2 Caracterização do Complexo contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e os sítio metálico Co(II).....	117

4.2.3 Caracterização do Complexo contendo o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e o sítio metálico Mn(II).....	122
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>133</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>134</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Estudos químicos são baseados em aspectos estruturais e moleculares, os quais envolvem o conhecimento dos elementos constituintes, da hibridização destes elementos e sua geometria, da presença de isomeria, bem como das características eletrônicas e da reatividade. Entretanto, alguns processos, principalmente os biológicos, não podem ser compreendidos apenas com a análise das estruturas das moléculas envolvidas. Muitos desses processos são constituídos a partir de agregados, mantidos unidos por interações “fracas” não-covalentes, sem a formação e/ou rompimento das ligações tipicamente covalentes. Hoje se sabe que muitas destas interações desempenham uma função primordial nos vários sistemas químicos e biológicos, principalmente por alterar as propriedades químicas e físicas das substâncias. Neste contexto, torna-se imprescindível conhecer e compreender qualquer tipo de interação que ocorra em um sistema de estudo, o que leva a um novo campo de pesquisa denominado Química Supramolecular (Toma, 2000; Desiraju, 2001).

### 1.1 Química Supramolecular

A Química Supramolecular tem-se revelado um campo fértil e bastante promissor, recebendo crescente atenção em vários países, em especial nas últimas décadas, face as grandes aplicações em catálise (Maruoka, Murase e Yamamoto, 1993), óptica não-linear (Chen e Suslick, 1993), condutividade elétrica (Hoskins e Robson, 1990), reconhecimento molecular (Kondo *et al.*, 1997; Ghosh, Jana *et al.*, 2006) e peneira molecular (Yuan *et al.*, 2000). Essa designação, química supramolecular, foi definida por Jean-Marie Lehn, Prêmio Nobel de 1987, como uma “química além da molécula”, a qual é dedicada ao estudo de entidades organizadas de maior complexidade que resultam da associação de duas ou mais espécies químicas ligadas por forças intermoleculares (Lehn, 1996; Bonacin *et al.*, 2007). Dentre as diversas interações não covalentes que podem estar presentes em um determinado sistema, destacam-se as interações eletrostáticas, as interações hidrofóbicas, as interações  $\pi$ - $\pi$  e as interações de hidrogênio.

Vários tipos de ligações não covalentes “fracas” e lábeis podem ocorrer simultaneamente em um sistema, o que faz com que este apresente condições adequadas para se auto-organizar e se auto-corrigir, construindo uma estrutura supramolecular específica. A auto-organização é

resultado de uma grande especificidade das interações intermoleculares nos compostos supramoleculares. Em sistemas relativamente complexos, estas peculiaridades caracterizam o reconhecimento molecular, o qual pode ser definido como a relação entre a energia e as informações químicas referentes à interação de um arranjo supramolecular com seu substrato, como no caso da ligação de uma enzima ao seu substrato (Desiraju, 2001; Araki e Toma, 2002).

Baseadas na engenharia molecular e através da sua capacidade de auto-organização, as estruturas supramoleculares podem ser constituídas através de blocos construtores pré-formados, sugerindo assim que estas estruturas geradas possam ser utilizadas em um promissor setor da química, que intensifica os seus estudos em torno da nanotecnologia molecular. Neste enfoque, compostos supramoleculares podem ser obtidos através do uso de íons metálicos, com a utilização de ligantes apropriados, sendo o conhecimento químico da estrutura de estudo um dos fatores primordiais para a construção de uma nova arquitetura gerando complexos moleculares com topologias definidas (Araki e Toma, 2002).

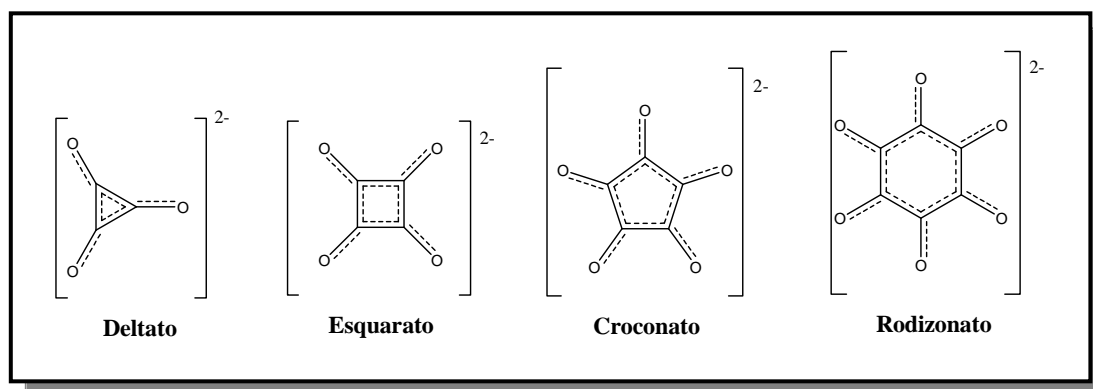
Dentro deste contexto, a construção de polímeros de coordenação uni-, bi- e tridimensionais (1-D, 2-D e 3-D) com íons de metais de transição e ligantes nitrogenados espaçadores rígidos ou flexíveis, tem sido amplamente estudada tornando a Química Inorgânica Supramolecular uma área cada vez mais crescente e investigada. Tais compostos são produtos originados das reações de auto-organização, entre unidades metálicas e ligantes ambidentados atuando em ponte, gerando unidades de repetição que se estendem por meio de interações metal-ligante. O interesse nesses compostos de coordenação está ligado às propriedades estruturais e possíveis aplicações como reconhecimento molecular (Venkataraman *et al.*, 1995), magnetismo (Soto *et al.*, 1989; Decurtins *et al.*, 1995; Demunno *et al.*, 1995; Kitagawa *et al.*, 1995; Akhriff *et al.*, 1999; Castillo *et al.*, 1999; Lu *et al.*, 1999; Calatayud *et al.*, 2000; Min e Suh, 2000; Castillo *et al.*, 2003; Mukhopadhyay *et al.*, 2004), química hóspede-hospedeiro (Losier e Zaworotko, 1996; Fu *et al.*, 2001; Baeg e Lee, 2003), ótica não linear (Wang *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2003), adsorção de gás (Noro *et al.*, 2002), dentre outras.

Devido ao fato de as interações intermoleculares estarem diretamente relacionadas ao empacotamento cristalino, compostos nos quais estão presentes grupos que podem estar envolvidos em ligações de hidrogênio são muito interessantes dentro do enfoque da química supramolecular (Mathew *et al.*, 2002). Dentre os ligantes que apresentam tal característica, é válido relatar as espécies oxocarbônicas esquarato e croconato que apresentam respectivamente,

quatro e cinco grupos carbonílicos em que os átomos de oxigênio podem atuar como potenciais receptores de ligações de hidrogênio (Ghosh, Ghoshal *et al.*, 2006).

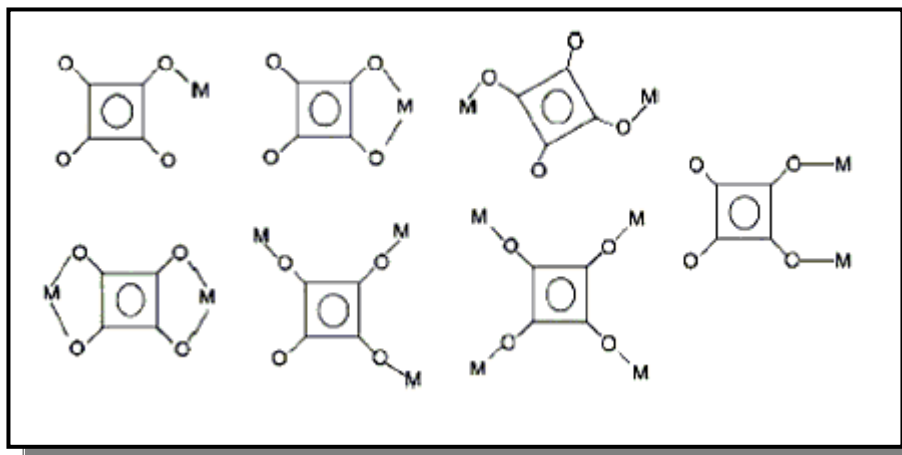
## 1.2 Oxocarbonos

Oxocarbonos são ânions cíclicos de fórmula geral  $C_nO_n^{2-}$ , incluindo deltato ( $n = 3$ ), esquarato ( $n = 4$ ), croconato ( $n = 5$ ) e rodizonato ( $n = 6$ ), Figura 1, comumente encontrados também na forma ácida, sendo reconhecidos por West (West, Baney e Powell, 1960) em 1960, como um novo grupo de compostos orgânicos.

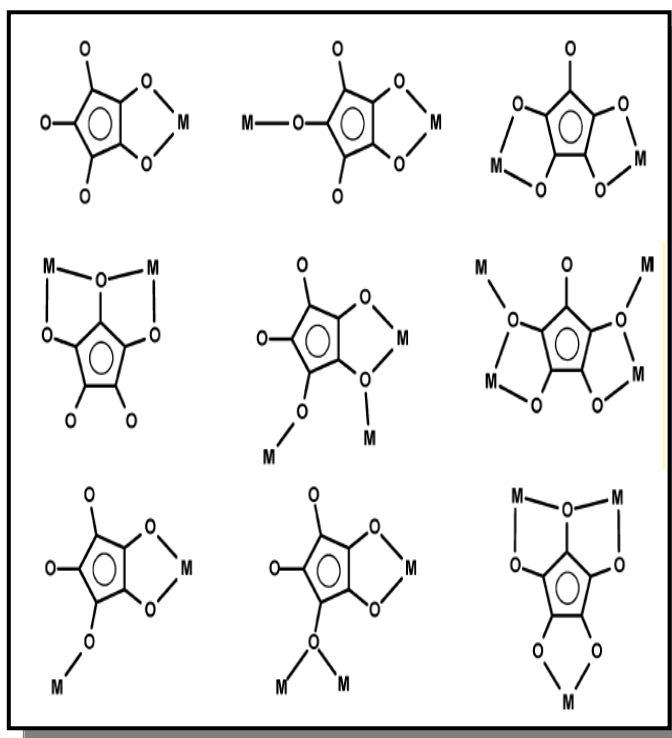


**Figura 1** Representação esquemática das estruturas dos íons oxocarbonos: deltato ( $C_3O_3^{2-}$ ), esquarato ( $C_4O_4^{2-}$ ), croconato ( $C_5O_5^{2-}$ ) e rodizonato ( $C_6O_6^{2-}$ ).

Os oxocarbonos apresentam várias características peculiares, as quais têm motivado seu estudo tanto como íons puros, quanto dos seus compostos de coordenação. Dentre elas pode-se citar a elevada simetria  $D_{nh}$ , a qual é evidenciada pela relativa simplicidade dos espectros vibracionais; apresentam espectros eletrônicos que exibem uma característica bastante peculiar, uma vez que apresentam na região visível-ultravioleta um dublete, cujo valor de absorvitiividade é da ordem de  $10^4 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$ , com separação entre os dois picos da ordem de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ; apresentam uma forte capacidade coordenante frente a metais de transição e uma grande diversidade nos modos de coordenação, observada principalmente para as espécies oxocarbônicas esquarato ( $C_4O_4^{2-}$ ) e croconato ( $C_5O_5^{2-}$ ) (Calatayud *et al.*, 2005; Ghosh, Ghoshal *et al.*, 2006) como ser visualizado nas Figuras 2 e 3.



**Figura 2** Diferentes modos de coordenação ao sítio metálico do ligante esquarato.



**Figura 3** Diferentes modos de coordenação ao sítio metálico do ligante croconato.

Desta forma podem ser reportadas algumas aplicações destes íons como, por exemplo, o ácido rodizônico é usado como reagente analítico para Fe(II), Fe(III), Pb(II) e Ba(II), o íon rodizonato pode ser utilizado como marcador de chumbo e também na análise de ródio em água doce, além de exibir propriedades luminescentes (De oliveira e Santos, 1991; , 1992) e os derivados de ácido esvárico são envolvidos em alguns processos bioquímicos e fotocondutores e mais recentemente, investiga-se seu emprego em semicondutores orgânicos (Junqueira *et al.*, 2001).

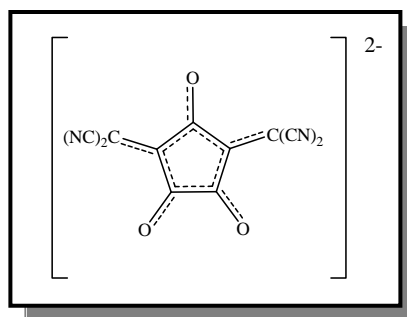
Com relação ao caráter aromático dos íons oxocarbonos, há uma controvérsia na literatura. A análise de coordenadas desses diânions evidencia que a ordem da ligação CC aumenta e a da ligação CO diminui à medida que aumenta o tamanho do anel, uma vez que a constante de força de  $K_{CC}$  diminui e a  $K_{CO}$  aumenta do esquarato ( $C_4O_4^{2-}$ ) para o croconato ( $C_5O_5^{2-}$ ). A média das constantes de força  $K_{CC}$  para os oxocarbonos ( $\sim 4$  mdynes  $A^{-1}$ ) é pequena quando comparada a do benzeno ( $\sim 6$  mdynes  $A^{-1}$ ), mas é grande quando comparada à de uma ligação simples C-C ( $\sim 2$  mdynes  $A^{-1}$ ). Esta análise comparativa foi muito importante para West e colaboradores (West, Baney e Powell, 1960), para inferir que os íons croconato e esquarato são espécies aromáticas. No entanto, em 1981, Aihara (Aihara, 1981) usou cálculo de orbitais moleculares e susceptibilidade magnética dos diânions e dos oxocarbonos neutros, concluindo que somente o íon deltato apresentava caráter aromático e os demais diânions apresentavam caráter não aromático. Mais tarde, Puebla e colaboradores (Camposvallette, Figueroa e Puebla, 1988), por meio de cálculos ab-initio, mostraram que a ordem de aromaticidade do estado fundamental aumenta do íon croconato para o íon deltato.

A espectroscopia vibracional também pode ser utilizada para estudos relativos à aromaticidade de compostos, sendo que tais informações concentram-se na região de 800-1680  $cm^{-1}$ , uma vez que bandas referentes ao  $\nu(CC)$  não aromático aparecem nas regiões de (800-1200  $cm^{-1}$ ) e (1640-1680  $cm^{-1}$ ), enquanto que bandas referentes ao  $\nu(CC)$  aromático podem ser observadas na região de (1200-1640  $cm^{-1}$ ). Tal ferramenta foi utilizada por Georgopoulos e colaboradores (Georgopoulos *et al.*, 2006), em trabalho baseado na investigação da aromaticidade de sais de esquarato, de fórmula geral  $[M_2(C_4O_4)]$  (onde  $M = Li^+, Na^+, K^+$  e  $Rb^+$ ), através de dados experimentais e teóricos. Ainda do ponto de vista espectroscópico, especificamente a espectroscopia Raman, os oxocarbonos são muito interessantes, pois a região espectral em que se observam as frequências de vibração características dos grupamentos carbonílicos são razoavelmente limpas, ou seja, estão presentes um pequeno número de bandas vibracionais. Assim, compostos policarbonílicos que envolvem interação desse grupamento com íons de metais de transição são passíveis de serem estudados monitorando-se quais as perturbações resultantes dessa interação (Georgopoulos, Diniz, Rodrigues e De Oliveira, 2005; Da Silva *et al.*, 2007).

Em particular o íon esquarato é comumente encontrado na forma de ácido esquárico (3,4-dihidroxiciclobut-3-en-2,3-diona). Outra espécie oxocarbônica de relevância neste trabalho é o

íon croconato, o qual é encontrado na forma de ácido crocônico (4,5-dihidroxiciclopent-4-en-1,2,3-triona) e mais comumente na forma de croconato de potássio. O ácido crocônico, bem como seu sal de potássio ( $K_2C_5O_5$ ), tiveram suas sínteses inicialmente reportadas em 1825 (Gmelin, 1825), sendo a estrutura cristalina do croconato de potássio diidratado determinada por Dunitz e colaboradores e publicada em 2001 (Dunitz, Seiler e Czechtizky, 2001).

Outras propriedades dos oxocarbonos têm sido estudadas através da substituição, completa ou parcial dos átomos de oxigênio dos grupos carbonílicos dos oxocarbonos, por enxofre, grupos dicianometileno, dentre outros substituintes, levando a formação de espécies denominadas pseudo-oxocarbonos (Seitz e Imming, 1992). Dentre os pseudo-oxocarbonos tem destaque neste trabalho a espécie 3,5-bis(dicianometileno)ciclopentano-1,2,4-trionato, denominada croconato violeta, comumente obtida na forma de um sal de potássio,  $K_2CV$  (Figura 4), o qual foi sintetizado inicialmente por Fatiadi em 1978 (Fatiadi, 1978; , 1980).



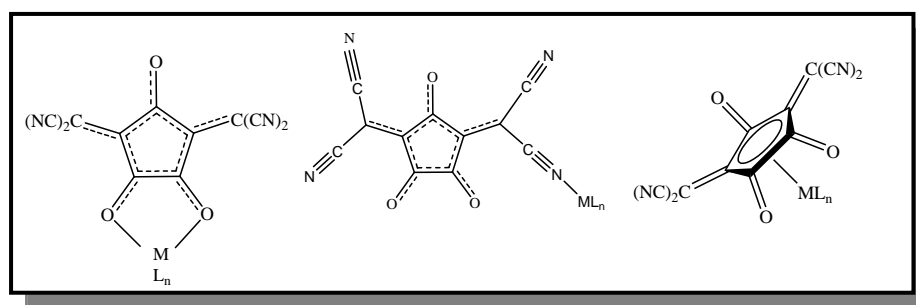
**Figura 4** Representação estrutural do íon croconato violeta ( $CV^{2-}$ )

Este pseudo-oxocarbono apresenta características extremamente interessantes que tem motivado o estudo tanto do íon na sua forma pura (De Oliveira *et al.*, 1999), quanto de sais com metais alcalinos (Diniz *et al.*, 2008) e com metais de transição (Soula *et al.*, 2001; , 2003). Entretanto, compostos de coordenação envolvendo croconato violeta e outros ligantes nitrogenados, ainda são muito pouco reportados na literatura. Dentre as diversas características desta espécie, tem destaque o sistema  $\pi$  altamente deslocalizado, absorções intensas na região visível, comportamento eletroquímico reversível, bem como condutividade elétrica semelhante aos semicondutores (Soula *et al.*, 2003).

Com relação aos modos de coordenação, destacam-se três sítios básicos na estrutura do ânion  $CV^{2-}$ : os átomos de oxigênio, os nitrogênios dos grupos dicianometileno e o sistema  $\pi$  deslocalizado sobre o anel pentacíclico. Deste modo, o croconato violeta pode atuar como um

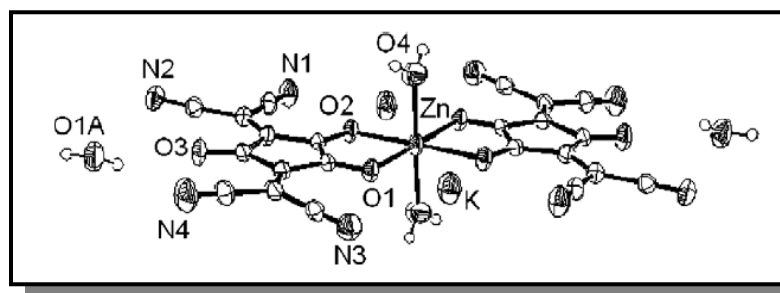
ligante versátil em química de coordenação, de forma que podem ser esperados os diferentes modos de coordenação expostos na Figura 5.

Dos poucos trabalhos relatados na literatura sobre a química de coordenação do croconato violeta, é válido citar complexos de Co(II) e Cu(II), nos quais o íon  $CV^{2-}$  atua de forma bidentada através dos átomos de oxigênio, ligados aos centros metálicos formando unidades discretas de composição  $K_2[Co(CV)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ,  $K_2[Cu(CV)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  e  $(But_4N)_4[Cu(CV)_3]1/2 \cdot H_2O$  (Dumestre *et al.*, 1998; Soula *et al.*, 2001). Em outro trabalho, um complexo de Fe(II) com o  $CV^{2-}$ , denominado  $K_2[Fe(CV)_2(H_2O)_4]$ , ocorre a participação de nitrogênios dos grupos diciano na ligação ao Fe(II) (Soula *et al.*, 2003).



**Figura 5** Diferentes modos de coordenação ao sítio metálico do ligante croconato violeta .

Devido às suas características e propriedades, o pseudo-oxocarbono croconato violeta tem sido alvo de grande interesse por parte do nosso grupo de pesquisa, que recentemente reportou quatro interessantes trabalhos envolvendo o referido ligante (Teles, Farani, Maia *et al.*, 2006; Teles, Farani, Speziali *et al.*, 2006; Teles *et al.*, 2007; Diniz *et al.*, 2008). Dentre tais trabalhos vale citar o que relata a respeito do primeiro complexo de Zn(II) estruturalmente caracterizado (Teles, Farani, Speziali *et al.*, 2006) envolvendo o diânion  $CV^{2-}$ .



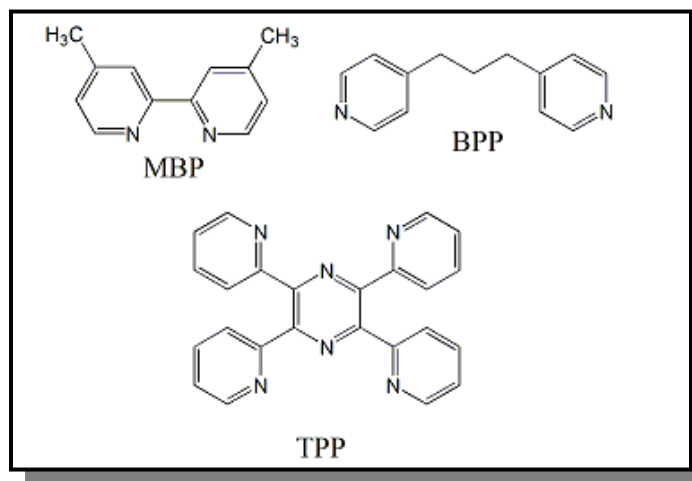
**Figura 6** Estrutura molecular do complexo  $K_2[Zn(CV)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ .

Neste complexo, cuja estrutura molecular encontra-se representada na Figura 6, o sítio de Zn(II) encontra-se coordenado a seis átomos de oxigênio numa geometria octaédrica, sendo quatro destes pertencentes a dois íons  $CV^{2-}$ , coordenados ao metal através do modo quelato, além de dois ligantes *aqua*.

### 1.3 Ligantes nitrogenados

Ligantes nitrogenados multidentados derivados piridínicos, rígidos ou flexíveis, apresentam-se usualmente como ligantes de campo forte e podem assumir diferentes conformações adotando assim, diversos modos de coordenação, o que os torna promissores constituintes no planejamento e na síntese de compostos com estruturas e topologias definidas. Desta forma, tem destaque três ligantes nitrogenados: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP), 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina (TPP), cuja as estruturas estão representadas na Figura 7.

O ligante ancilar MBP possui dois nitrogênios piridínicos mais básicos que o seu análogo 2,2'-bipiridina, fato decorrente da presença dos grupos metila que torna o mesmo mais reativo, assumindo o modo de coordenação quelato (Madalan *et al.*, 2004).

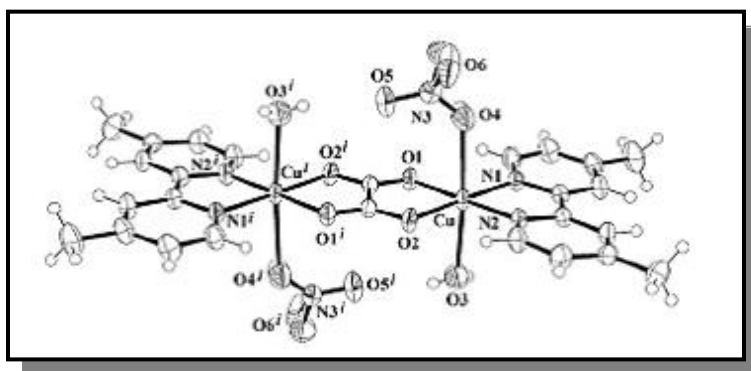


**Figura 7** Representação esquemática dos ligantes nitrogenados utilizados neste trabalho.

A MBP é um ligante rígido amplamente utilizado como bloco construtor para a formação de estruturas supramoleculares, devido a sua fácil ação coordenante frente aos metais de transição. Existem diversos artigos na literatura que dão ênfase à importância deste ligante, como

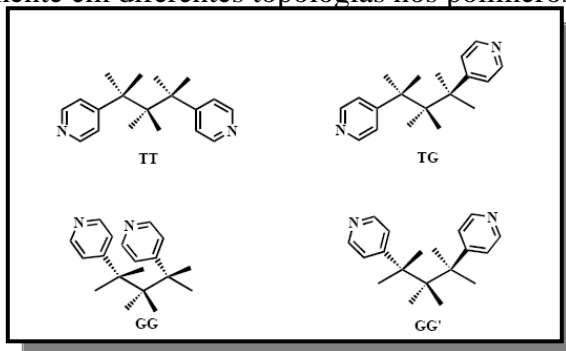


complexos de cobre(II) com atividade antineoplásica *in vitro* e *in vivo*, em que o ligante MBP possui um importante papel por atuar de modo quelato e sendo este um dos fatores necessários para a obtenção deste tipo de composto (Tovar-Tovar *et al.*, 2004). Em outro trabalho (De Faria *et al.*, 2007) o ligante MBP estabiliza unidades metálicas com dois sítios de coordenação cis-equatoriais ocupado por um ligante oxalato atuando em ponte entre os dois centros metálicos, além de dois sítios axiais que são ocupados por moléculas de solventes e contra-íons como mostrado na Figura 8.



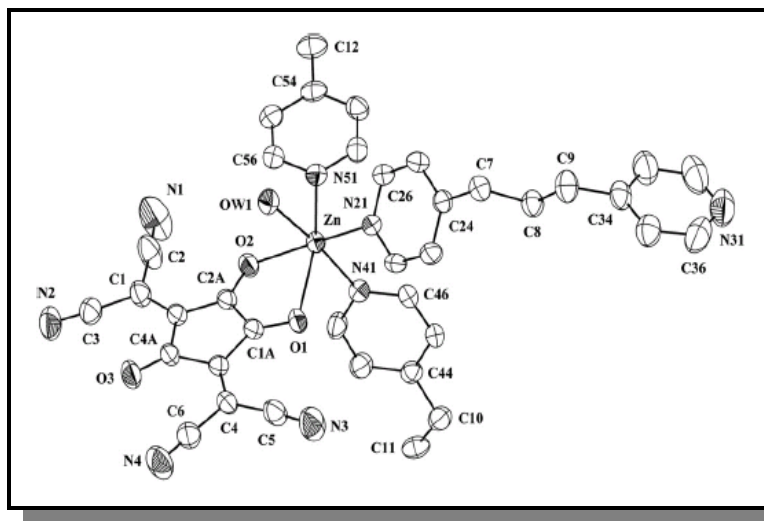
**Figura 8** Estrutura cristalina do composto obtido da síntese entre a MBP, sal de Cu(II) e o ligante oxalato.

O ligante 1,3-bis(4-piridil)propano, BPP, é bastante flexível em função da cadeia alifática presente entre os dois anéis piridínicos. Este ligante é usualmente empregado na construção de polímeros de coordenação, ligando-se em ponte entre dois sítios metálicos, formando arranjos supramoleculares com variadas topologias estruturais (Carlucci *et al.*, 1997; Marinho *et al.*, 2004). Em contraste ao ligante MBP que é rígido, o ligante BPP pode adotar diferentes conformações caracterizadas pela orientação relativa dos grupos  $\text{CH}_2$ . As conformações denominadas *trans-trans* (TT), *trans-gauche* (TG), *gauche-gauche* (GG) e *gauche-gauche'* (GG'), representadas na Figura 9, resultam em diferentes espaçamentos entre os nitrogênios piridínicos e conseqüentemente em diferentes topologias nos polímeros formados.



**Figura 9** Diferentes conformações do ligante nitrogenado BPP.

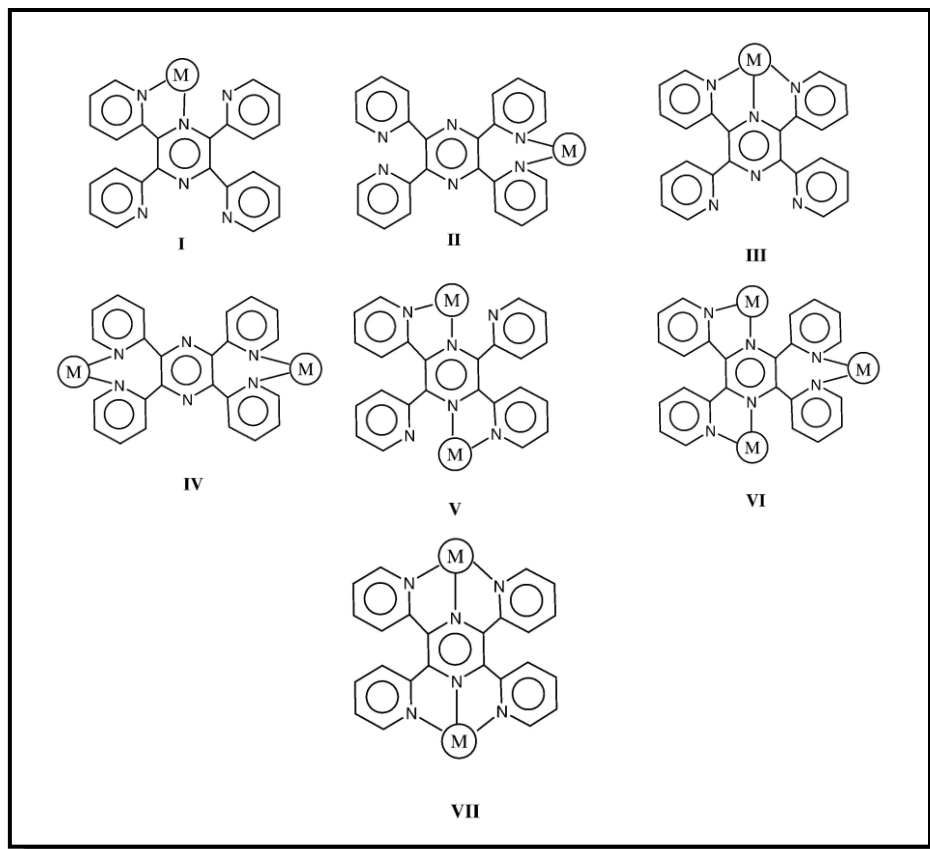
A Figura 10 mostra a unidade assimétrica de um polímero de coordenação unidimensional (Teles *et al.*, 2007), o qual apresenta o ânion croconato violeta, coordenado ao metal através de dois oxigênios pelo modo quelato e um dos ligantes BPP encontra-se coordenado em ponte entre dois sítios de Zn(II) numa conformação TG.



**Figura 10** Projeção da unidade assimétrica do polímero {[Zn( $\mu$ -BPP)(BPP)(CV)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>

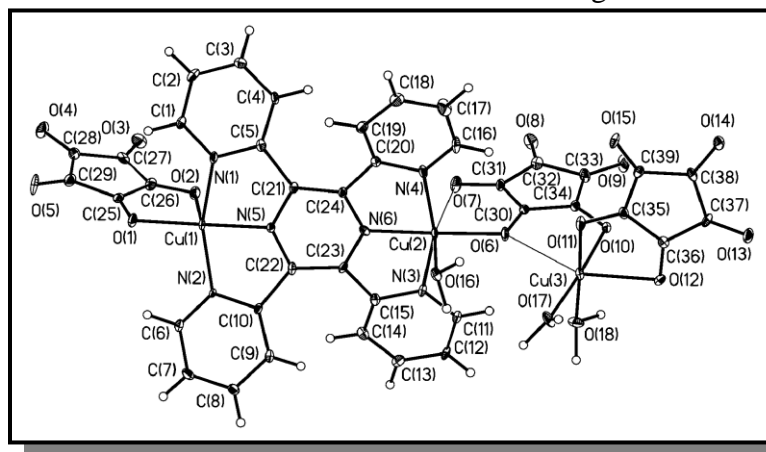
A utilização de ligantes polidentados nitrogenados na formação de complexos multinucleares de metais de transição, ocupa uma destacada posição na química supramolecular. Diversos trabalhos ressaltam o uso da 2,2':6,2''-terpiridina, (terpy), em diversos sistemas moleculares promissores para dispositivos eletrônicos e fotoconversores (Saha *et al.*, 1993; Ward, 1995). O ligante 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina, denominado TPP, é de particular interesse em virtude da versatilidade dos modos de coordenação (Carranza *et al.*, 2004), uma vez que apresenta quatro nitrogênios piridínicos e dois pirazínicos como possíveis sítios de coordenação, podendo ser observados os modos bidentado (I e II), tridentado (III), bis-bidentado (IV e V), tris-bidentado (VI) e bis-tridentado(VII) como está representado na Figura 11.

O modo de coordenação bis-tridentado (VII) é intensamente relatado, sendo particularmente interessante por estabelecer uma ponte entre dois sítios metálicos levando à extensão de cadeias poliméricas.



**Figura 11** Modos de coordenação observados para o ligante TPP.

Neste contexto, na Figura 12 está exposto um composto de coordenação trinuclear (Carranza *et al.*, 2004) em que o ligante TPP se coordena à dois sítios de Cu(II) pelo modo bis-tridentado, sendo o terceiro sítio de Cu3 ligado ao Cu2 através de um ligante croconato ( $C_5O_5^{2-}$ ) coordenado pelo modo bis-bidentado envolvendo três átomos de oxigênio.



**Figura 12** Estrutura molecular do bloco construtor  $[Cu_3(TPP)(C_5O_5)_3(H_2O)_3]$ .

A TPP foi sintetizada em 1959 por Goodwin e Lions (Goodwin e Lions, 1959), e na mesma época iniciaram-se algumas investigações envolvendo as propriedades coordenantes deste ligante heterociclo aromático nitrogenado na Química Inorgânica. Os primeiros complexos de metais de transição sintetizados indicavam através de resultados analíticos e considerações estereoquímicas que a TPP, apesar de apresentar seis sítios nitrogenados, não possuía a capacidade de atuar como um ligante bis-tridentado (Goodwin e Lions, 1959). A inabilidade em formar complexos binucleares foi atribuída a uma aparente repulsão espacial entre os quatro anéis piridínicos, que não adotam uma conformação coplanar com relação ao anel pirazínico, condição esta considerada essencial para a efetiva coordenação de dois metais em um suposto modo bis-tridentado.

A questão associada a não planaridade dos anéis piridínicos com relação ao anel pirazínico no ligante TPP, poderia ser inferida pela própria coloração exibida pela TPP em sua forma livre, uma vez que trata-se de um composto de coloração branca, indicando pouca conjugação dos elétrons  $\pi$  entre os vários anéis aromáticos, decorrente provavelmente, da não coplanaridade dos referidos heterociclos nitrogenados. A confirmação destas especulações ocorreu através da determinação estrutural por difração de raios X de monocristal do ligante TPP. Os resultados estruturais descritos na literatura (Bock *et al.*, 1992; Greaves e Stoecklievans, 1992; Bailey *et al.*, 1997) no início da década de 90 revelaram que o ligante em questão exibe um comportamento polimórfico, cristalizando no sistema tetragonal com grupo espacial  $I4_1/a$  e no sistema monoclinico e grupo espacial  $P2_1/m$ , além de confirmarem a não planaridade dos anéis piridínicos com relação ao anel pirazínico. Tais estudos revelaram uma relação entre a forma polimórfica obtida com a natureza do solvente utilizado, sendo que em solventes polares como etanol e acetonitrila a forma tetragonal é favorecida, enquanto que em solventes apolares como benzeno e tolueno a forma monoclinica é predominante.

A versatilidade do ligante TPP, decorrente das várias conformações possíveis de serem adotadas pelos anéis piridínicos, resulta por outro lado, em uma considerável dificuldade no desenvolvimento racional de compostos macromoleculares; visto que, não se pode considerar óbvia a maneira como o ligante interagirá frente a um dado ácido de Lewis.

## 2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVENDO ÁCIDO ESQUÁRICO

A presente seção envolve estudos de síntese e caracterização de seis complexos inéditos, os quais são:  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$  **(1)**,  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **(2)**,  $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$  **(3)**,  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$  **(4)**,  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]7\text{H}_2\text{O}$  **(5)** e  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)^{2-}2\text{H}_2\text{O}$  **(6)**, onde MBP representa o ligante nitrogenado 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e TPP corresponde ao ligante 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina. Desta forma foram sintetizados seis compostos de coordenação envolvendo a espécie oxocarbônica ácido esquárico ( $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ ), que em algumas sínteses foi primeiramente desprotonado através de uma reação de neutralização.

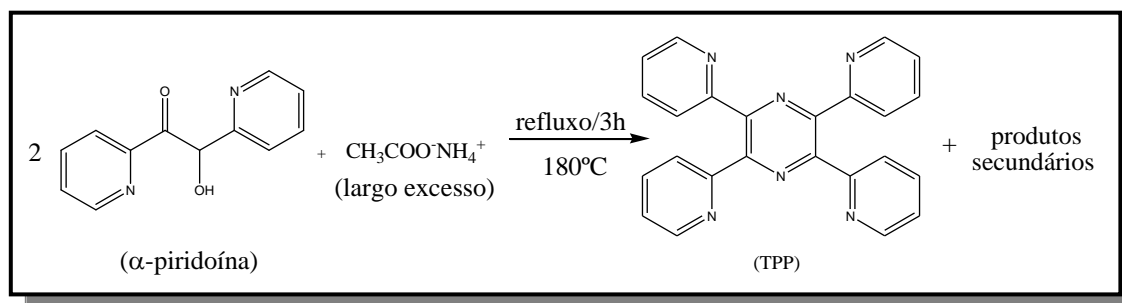
Inicialmente, a parte experimental apresentada na seção **2.1.1**, relaciona-se à síntese do ligante nitrogenado 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina (TPP). Em seguida as seções **2.1.2** e **2.1.3** apresentam as metodologias de síntese dos compostos envolvendo os ligantes MBP e TPP, respectivamente.

Uma variedade de técnicas analíticas e espectroscópicas foram empregadas na caracterização desses complexos, tais como análise elementar (CHN), análise térmica (TG e DTA) e espectroscopia vibracional (IV e Raman). Adicionalmente os compostos **2**, **3** e **6** tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristal. Na seção **2.2** apresenta-se uma ampla discussão dos resultados obtidos e finalmente, a seção **2.3** encerra o presente capítulo, apresentando uma conclusão geral sobre o trabalho envolvendo a espécie oxocarbônica ácido esquárico.

## 2.1 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1.1- Síntese do ligante 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina, (TPP).

O ligante 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina, TPP, foi sintetizado de acordo com procedimento descrito na literatura (Goodwin e Lions, 1959). A metodologia de síntese é descrita abaixo sendo representada esquematicamente na Figura 13.



**Figura 13** Representação esquemática da síntese do ligante TPP.

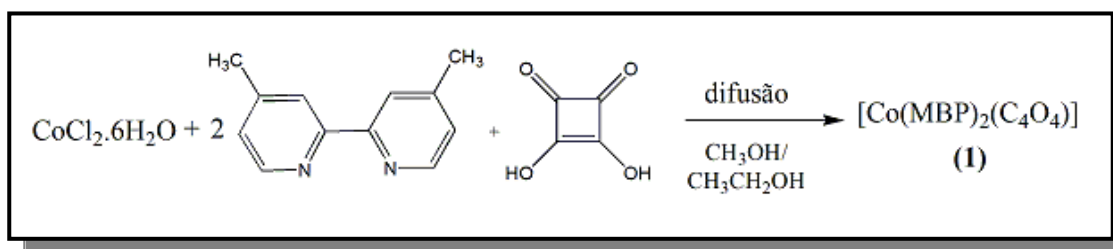
Em um balão contendo 10 g (47 mmol) de  $\alpha$ -piridoína adicionaram-se 45 g (580 mmol) de acetato de amônio. Aqueceu-se o sistema lentamente até  $180^\circ\text{C}$ , verificando-se a completa fusão dos precursores e o desenvolvimento de uma coloração castanho esverdeada. Manteve-se o refluxo por mais 2 horas e 45 minutos e após o resfriamento até a temperatura ambiente, adicionaram-se 50 mL de etanol, observando-se a formação de um precipitado amarelo (1,7 g). O produto foi isolado por filtração a vácuo e lavado com etanol. Posteriormente, a recristalização em uma mistura (tolueno:piridina)/(1:1) a quente resultou em 1,25 g de um sólido branco com rendimento de 27,6%.

**Ponto de fusão:**  $292\text{-}294^\circ\text{C}$

## 2.1.2 Síntese dos Complexos contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e os sítios metálicos Co(II), Ni(II) e Cu(II).

### 2.1.2.1 Síntese do $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$ (1).

A Figura 14 apresenta a metodologia de síntese do composto  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$  (1).



**Figura 14** Esquema da metodologia de síntese do composto  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$  (1).

Em um bécker solubilizou-se 124 mg (0,67 mmol) de MBP em 5 mL de metanol. Em seguida, adicionou-se pelo método de difusão 80 mg (0,34 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solubilizado em 5 mL de etanol lentamente pela parede do bécker levando a uma solução resultante homogênea e límpida. Após a adição da solução etanólica (5 mL) contendo 38 mg (0,34 mmol) de ácido esquárico ainda pelo método de difusão, houve prontamente a formação de precipitado de coloração rosa. Foram recolhidos pelo processo de filtração 67 mg de sólido rosa e após o teste de solubilidade constatou-se que o mesmo é insolúvel em solvente usuais o que dificultou o processo de recristalização. O rendimento da síntese foi de 37%.

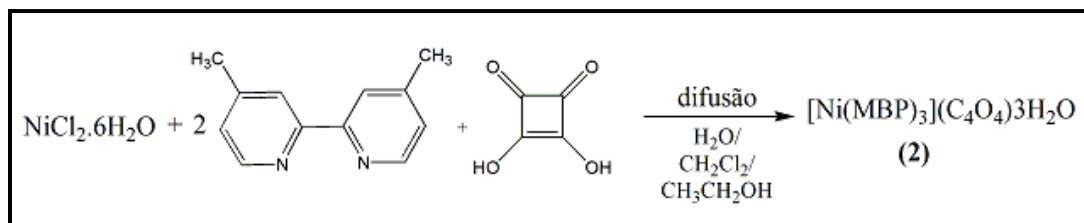
**Ponto de fusão:** 275-280 °C

**Análise Elementar:** Experimental: C, 61,49; H, 4,55; N, 9,87%

Calculado: C, 62,34; H, 4,48; N, 10,39 %

### 2.1.2.2 Síntese do $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2).

A Figura 15 apresenta a metodologia de síntese do composto  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2).



**Figura 15** Esquema da metodologia de síntese do composto  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2).

Em um bécker solubilizou-se 32 mg (0,13 mmol) de  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 4 mL de uma mistura de solventes ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 1:1$ ). Em seguida adicionou-se pelo método de difusão 8 mL de uma solução ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 1:1$ ) contendo 50 mg (0,27 mmol) de MBP, havendo a formação de duas fases translúcidas sendo a inferior verde e a superior incolor. Posteriormente adicionou-se 5mL de solução aquosa contendo 15 mg ( 0,13 mmol) de ácido esquárico resultando nas fases anteriores visualmente inalteradas. Após 3 dias a difusão se completou resultando em uma solução homogênea rosa, da qual após 25 dias foram obtidos 23 mg de cristais de coloração rosa na forma de prisma apropriados para determinação estrutural por difração de raios X de monocristal, com rendimento de 22%.

**Ponto de fusão:** não observado até  $280^\circ\text{C}$

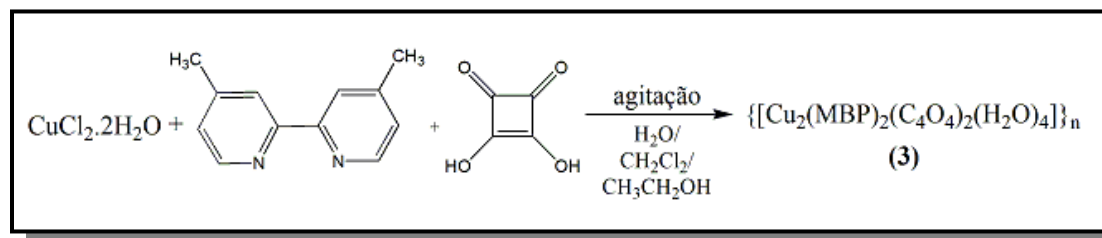
**Análise Elementar:** Experimental: C, 59,73; H, 5,26; N, 11,08 %

Calculado: C, 61,79; H, 5,44; N, 10,81%



### 2.1.2.3 Síntese do $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ (3).

A Figura 16 apresenta a metodologia de síntese do composto  $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$  (3).



**Figura 16** Esquema da metodologia de síntese do composto  $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$  (3).

Solubilizou-se 32 mg (0,18 mmol) de MBP em 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Em seguida adicionou-se pelo método de difusão 4 mL de uma solução aquosa contendo 21 mg (0,18 mmol) de ácido esquárico. Posteriormente foram adicionados 31 mg (0,18 mmol) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solubilizado em 4 mL de etanol resultando em um sistema bifásico com a fase inferior de coloração azul e a superior de coloração verde. Entretanto, por ter havido a formação de um precipitado verde claro na interface, o sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos e o sólido foi recolhido por filtração. A água-mãe permaneceu em repouso e após 25 dias foram obtidos cinco cristais na forma de agulha de coloração verde claro.

**Ponto de fusão:** não observado até  $280^\circ\text{C}$

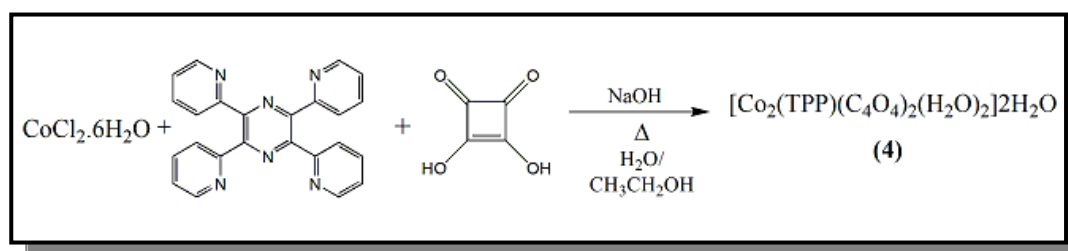
**Análise Elementar:** Experimental: C, 48,53; H, 3,95; N, 7,13%

Calculado: C, 48,55; H, 4,07; N, 7,08%

### 2.1.3 Síntese dos Complexos contendo o ligante 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina (TPP) e os sítios metálicos Co(II), Ni(II) e Cu(II).

#### 2.1.3.1 Síntese do $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ (4).

A Figura 17 apresenta a metodologia de síntese do composto  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$  (4).



**Figura 17** Esquema da metodologia de síntese do composto  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$  (4).

Solubilizou-se 30 mg (0,26 mmol) de  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  em 10 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 2,6 mL (0,25 mol/L) de hidróxido de sódio em excesso, produzindo esquarato de sódio. Este foi adicionado a 102 mg (0,26 mmol) do ligante TPP previamente solubilizado em 20 mL de etanol sob agitação e aquecimento a  $50^\circ\text{C}$  por 30 minutos, resultando em uma solução levemente alaranjada. Em seguida, adicionou-se pelo método de difusão 62 mg (0,26 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solubilizado em 5 mL de etanol. O sistema se dividiu em duas fases límpidas, sendo a inferior de coloração marrom e a superior alaranjada. Após 20 dias foram filtrados 39 mg de um sólido cristalino de coloração preta com rendimento de 25%.

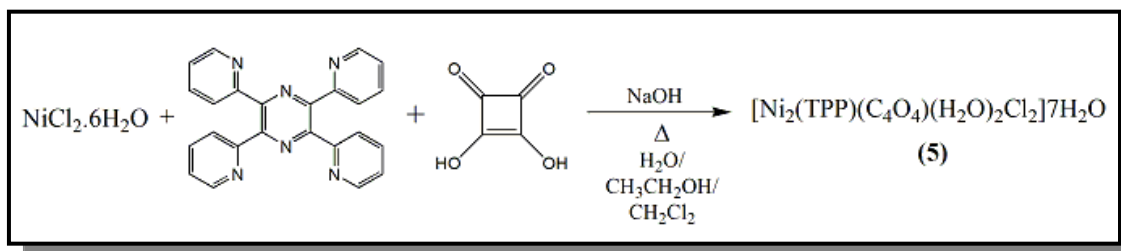
**Ponto de fusão:** não observado até  $280^\circ\text{C}$

**Análise Elementar:** Experimental: C, 46,57; H, 3,19; N, 11,03%

Calculado: C, 47,90; H, 3,01; N, 10,47%

### 2.1.3.2 Síntese do $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]8\text{H}_2\text{O}$ (5).

A Figura 18 apresenta a metodologia de síntese do composto  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]7\text{H}_2\text{O}$  (5)..



**Figura 18** Esquema da metodologia de síntese do composto  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]7\text{H}_2\text{O}$  (5).

Solubilizou-se 25 mg (0,22 mmol) de  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  em 5 mL de água e a solução foi neutralizada na presença de 2,6 mL (0,25 mol/L) de hidróxido de sódio em excesso, produzindo esquarato de sódio. A seguir adicionou-se pelo método de difusão 4 mL de uma solução etanólica contendo 52 mg (0,22 mmol) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sobre 87 mg (0,22 mmol) de TPP solubilizada em 30 mL de uma mistura de solventes ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2/2:1$ ) sob aquecimento de  $30^\circ\text{C}$  por 20 minutos. A solução resultante ficou límpida e apresentou coloração levemente alaranjada, a qual escureceu após a adição lenta da solução contendo esquarato. Após 1 hora observou-se a formação de 87 mg de precipitado de coloração alaranjada com rendimento de 65,16%. Realizou-se por diversas tentativas a recristalização de 10 mg do sólido alaranjado em diversos solventes como acetonitrila:metanol/3:1, entretanto não obteve-se cristais apropriados para determinação estrutural por difração de raios X de monocristal.

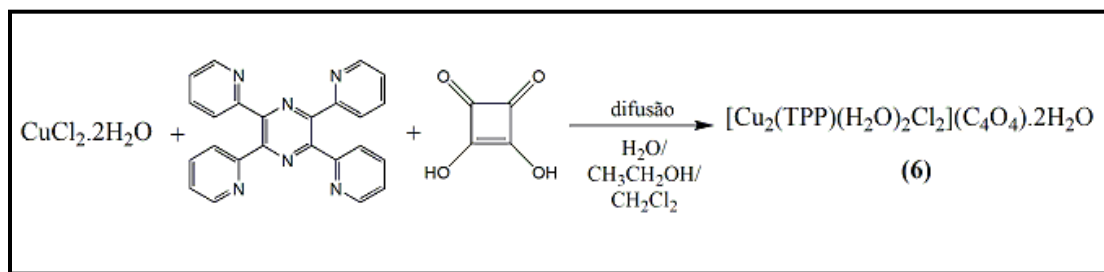
**Ponto de fusão:** não observado até  $280^\circ\text{C}$

**Análise Elementar:** Experimental: C, 41,39; H, 4,14; N, 10,21%

Calculado: C, 39,52; H, 4,03; N, 9,88%

### 2.1.3.3 Síntese do $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6).

A Figura 19 apresenta a metodologia de síntese do composto  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6).



**Figura 19** Esquema da metodologia de síntese do composto  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6).

Em um bécker solubilizou-se 26 mg (0,15 mmol) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 8 mL de etanol. Em seguida adicionou-se pelo método de difusão 20 mL de solução de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2/1:1$  contendo 60 mg (0,15 mmol) de TPP. A solução resultante apresentou-se límpida de coloração verde, a qual escureceu levemente após a adição por difusão de 8 mL de solução aquosa contendo 18 mg (0,15 mmol) de ácido esquárico. Após 34 dias foram obtidos 27 mg de monocristais de coloração preta apropriados para análise por difração de raios X de monocristal, com rendimento de 23%.

**Ponto de fusão:** não observado até  $280^\circ\text{C}$

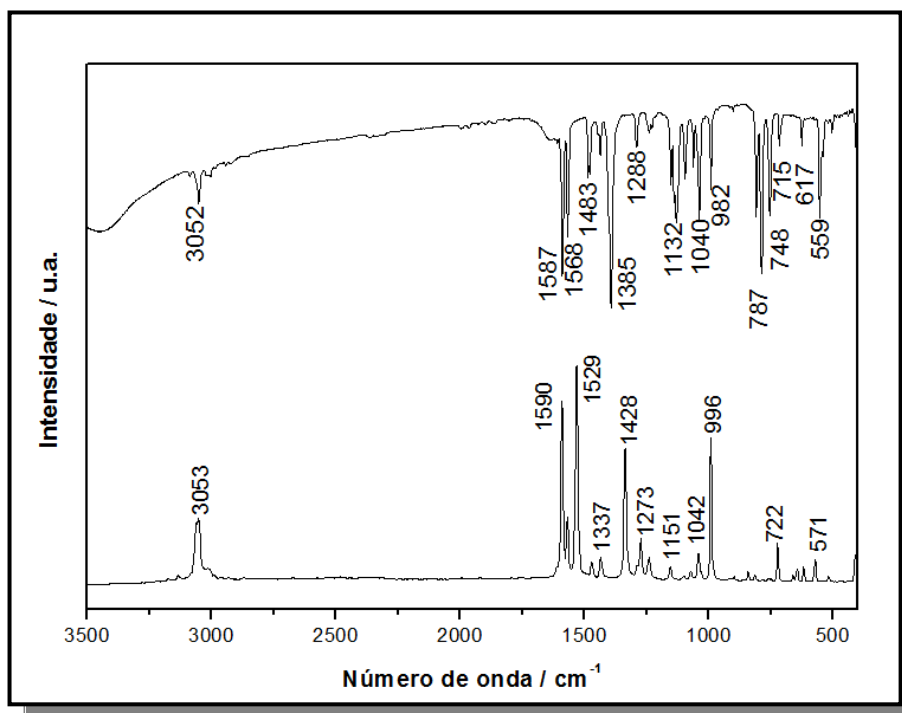
**Análise Elementar:** Experimental: C, 45,17; H, 3,32; N, 11,35%

Calculado: C, 43,65; H, 3,14; N, 10,91%

## 2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### 2.2.1 Caracterização do ligante TPP.

O ligante 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina, TPP, foi caracterizado por técnicas espectroscópicas IV e Raman.



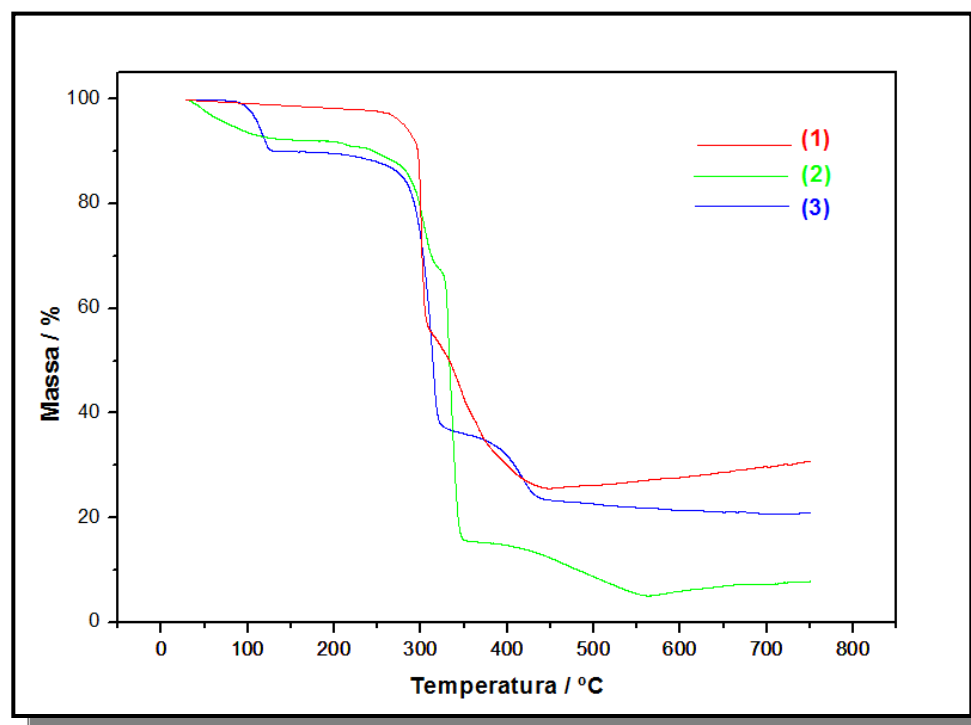
**Figura 20** Espectros IV e Raman obtidos para o ligante TPP

Pode-se observar nos espectros vibracionais, IV e Raman, expostos na Figura 20, do ligante livre TPP, bandas em 1590, 1568 e 1483  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos modos  $\nu_{\text{CC}}$  /  $\nu_{\text{CN}}$ . As bandas observadas em 1288 e 1273  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros IV e Raman, respectivamente, são atribuídas ao modo de deformação do anel piridil. No Espectro IV as bandas em 559 e 1040  $\text{cm}^{-1}$ , bem como aquela em 3052  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas respectivamente aos modos de respiração do anel piridil e ao  $\nu_{\text{CH}}$  de aromático.

### 2.2.2 Caracterização dos Complexos contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e os sítios metálicos Co(II), Ni(II) e Cu(II).

Os dados analíticos sugerem a formação de complexos com fórmulas moleculares distintas. Sendo a proporção estequiométrica para o composto **(1)** de (1:2:1)/(M<sup>2+</sup>: MBP: C<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e para o composto **(2)** é de (1:3:1)/(M<sup>2+</sup>: MBP: C<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) não obedecendo a estequiometria utilizada na síntese de (1:2:1) para ambos os compostos. Para o composto **(3)** a proporção estequiométrica é de (2:2:2)/(M<sup>2+</sup>: MBP: C<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) tal qual a utilizada na síntese.

Na Figura 21 estão representadas as curvas termogravimétricas para os compostos envolvendo o ligante nitrogenado MBP: [Co(MBP)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)](**1**), [Ni(MBP)<sub>3</sub>](C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).3H<sub>2</sub>O (**2**) e {[Cu<sub>2</sub>(MBP)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]}<sub>n</sub> (**3**).

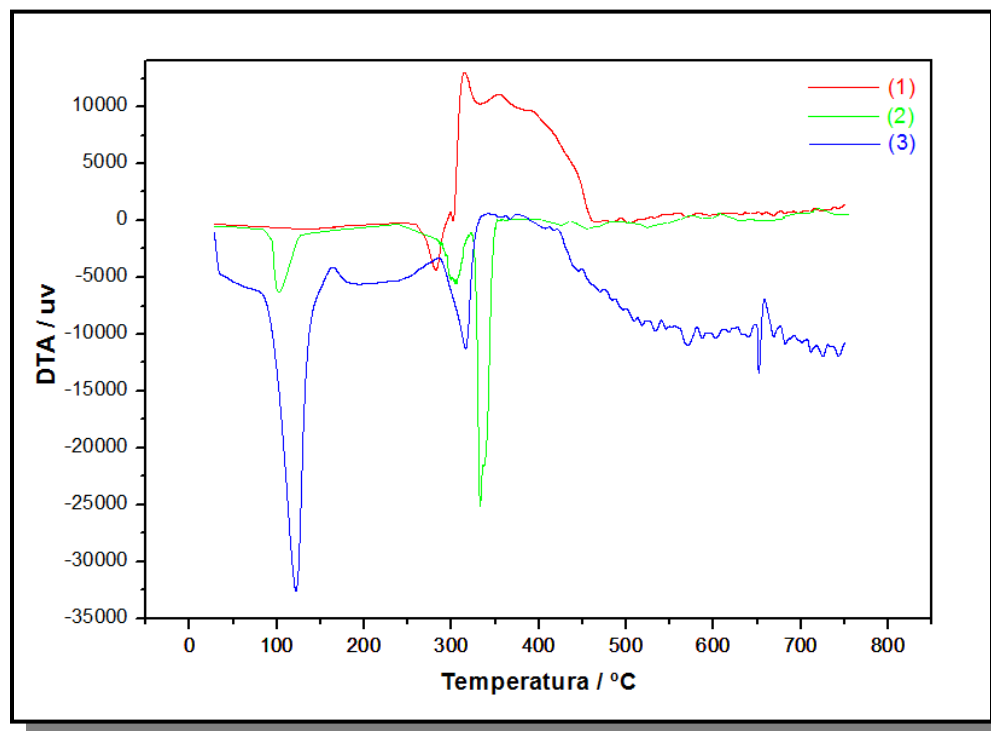


**Figura 21** Curvas termogravimétricas para os compostos [Co(MBP)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)](**1**), [Ni(MBP)<sub>3</sub>](C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).3H<sub>2</sub>O (**2**) e {[Cu<sub>2</sub>(MBP)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]}<sub>n</sub> (**3**).

Na curva termogravimétrica do composto [Co(MBP)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] (**1**), verifica-se a ausência de solvente na rede cristalina o que é evidenciado pelo patamar de estabilidade até 250 °C. Entretanto as curvas termogravimétricas dos compostos [Ni(MBP)<sub>3</sub>](C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).3H<sub>2</sub>O (**2**) e {[Cu<sub>2</sub>(MBP)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]}<sub>n</sub> (**3**) apresentam a primeira perda de massa de 7,17 e 9,53 % ,

respectivamente, em aproximadamente 100 °C, atribuída à saída de três moléculas de água (calculado 6,94%) em **(2)** e quatro moléculas de água (calculado 9,12 %) em **(3)**. Em seguida na faixa de temperatura de 250-350°C ocorre um evento de perda de massa nos três compostos, as quais são condizentes com a saída de 1 ½ moléculas de MBP (observado 52,08%, calculado 51,07%) em **(1)**, de uma molécula de MBP (observado 24,67%, calculado 23,67%) em **(2)** e de duas molécula de MBP (observado 49,12%, calculado 46,64%) em **(3)**.

A curva TG do composto **(1)** apresenta uma segunda perda de massa de 32,26% em 300°C atribuída à saída de uma molécula de esquarato e meio mol do ligante MBP (calculado 37,72%). A terceira perda de massa nos compostos **(2)** e **(3)** ocorrem aproximadamente em 350°C e são atribuídas a duas moléculas do ligante MBP e um fragmento (56 g/mol) de esquarato (observado 52,81%, calculado 54,54%) em **(2)** e a um mol de esquarato (observado 14,14%, calculado 14,22%) em **(3)**.

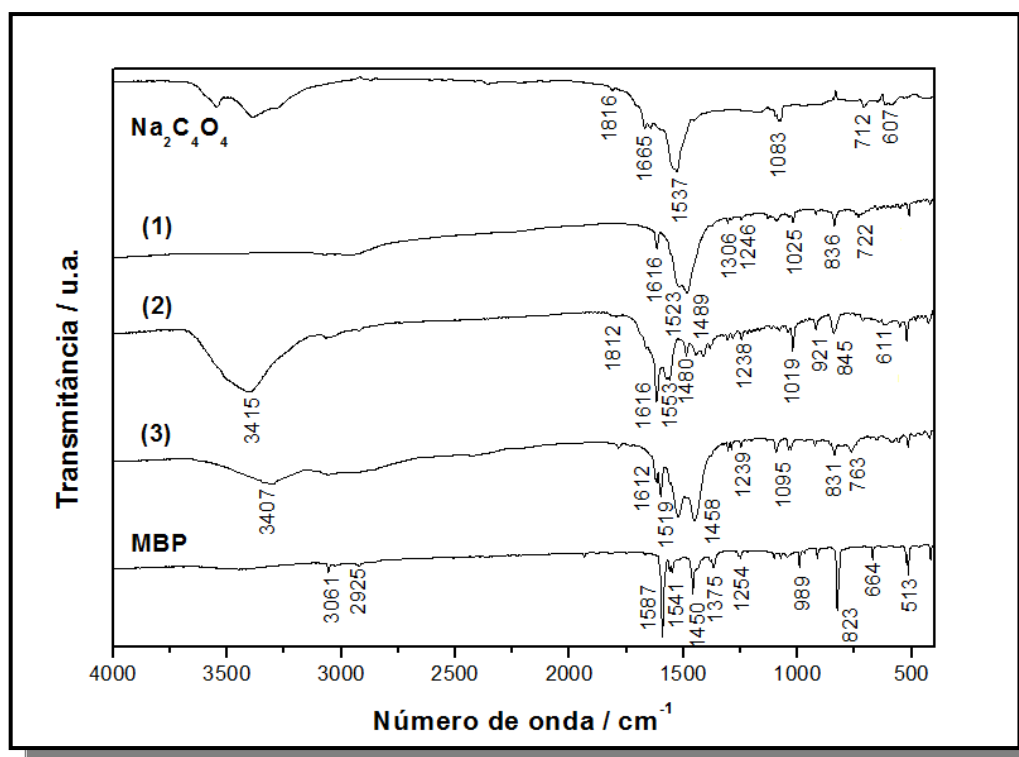


**Figura 22** Curvas DTA para os compostos  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$  **(1)**,  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **(2)** e  $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$  **(3)**.

O resíduo final é condizente no composto **(1)** com o teor calculado de metal (observado 11,66%, calculado 10,88%) e nos compostos **(2)** e **(3)** com o teor calculado de metal (calculado 7,54% em **(2)** e 16,09% em **(3)**) e material amorfo (7,81% em **(2)** e 11,12% em **(3)**).

As curvas DTA dos compostos (1), (2) e (3), mostradas na Figura 22, estão em perfeito acordo com os dados termogravimétricos obtidos. Destaca-se nas curvas dos compostos (2) e (3) a presença de um evento endotérmico em 102 e 120 °C, respectivamente, relativo à desidratação dos mesmos.

A Figura 23 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$  (1),  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2) e  $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$  (3), bem como para os ligantes MBP e esquarato e as principais bandas são listadas na Tabela 1.



**Figura 23** Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$  (1),  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2) e  $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$  (3), bem como para os ligantes MBP e  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ .

Nos espectros de infravermelho podem ser observadas bandas características de esquarato ( $\text{SQ}^{2-}$ ) na região entre  $1500$  e  $1535 \text{ cm}^{-1}$ , como são relatados para os modos de estiramento CC e CO (West e Niu, 1963; Reinprecht *et al.*, 1980) para o ligante livre (Figura 2.2.4), ao passo que o modo de estiramento M-O é observado em  $505 \text{ cm}^{-1}$ , e o modo de respiração do anel piridínico pode ser atribuído à banda em  $989 \text{ cm}^{-1}$  no espectro do ligante nitrogenado MBP livre (Cook e Church, 1957).



A região espectral entre 1550 e 1630  $\text{cm}^{-1}$ , onde os modos de estiramento CC e CN são esperados, é muito importante na análise de coordenação do ligante MBP. Essa banda é observada em 1587  $\text{cm}^{-1}$  para o ligante livre, como mostra a Figura 23, e em maiores números de onda 1616  $\text{cm}^{-1}$  para os compostos **(1)** e **(2)** e em 1612  $\text{cm}^{-1}$  para o composto **(3)**. A presença do  $\nu(\text{CC/CN})$  em maiores números de onda nos complexos é um indicativo da coordenação do metal ao ligante MBP pelos nitrogênios piridínicos, como já observado para outros compostos contendo derivados piridínicos descritos na literatura (Tresoldi *et al.*, 1992; Teles *et al.*, 1999; Scopelliti *et al.*, 2001; Marinho *et al.*, 2004; Teles, Marinho *et al.*, 2006).

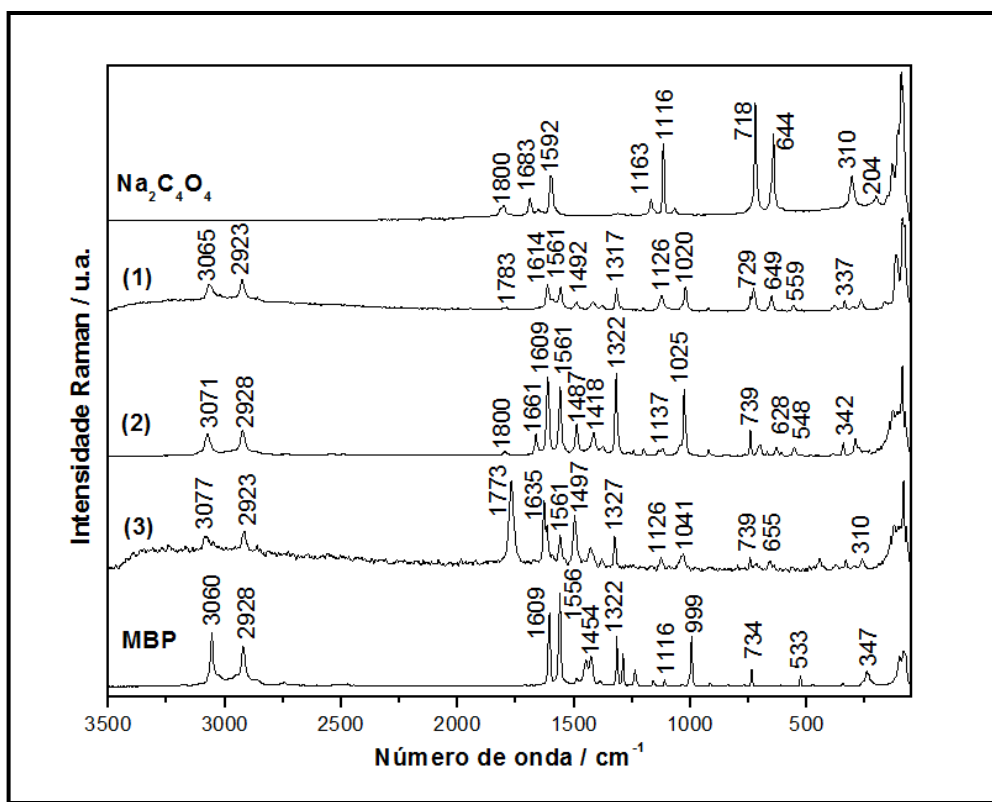
Através da análise dos espectros, observa-se uma banda em 1523 e 1519  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros dos compostos **(1)** e **(3)**, respectivamente. Tais bandas são atribuídas ao modo de estiramento  $\nu\text{CC/CO}$  e aparecem deslocadas para menores números de onda em relação à banda em 1537  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do ligante livre, indicando que o ligante esquarato encontra-se coordenado ao sítio metálico nos referidos compostos. Entretanto no composto **(2)**, esta banda não é observada indicando que o ligante esquarato não se encontra coordenado ao sítio de Ni(II).

Os espectros Raman também são muito similares e estão em perfeito acordo com os espectros de absorção na região do infravermelho, como mostra a Figura 24. Entretanto, a análise do espectro Raman na região de baixa frequência evidencia a presença de uma banda referente ao modo de deformação  $\delta_{(\text{CO})}$ . Outro aspecto interessante dos espectros Raman é a presença de bandas similares em 1790  $\text{cm}^{-1}$ , ativa no Raman e inativa no infravermelho. Tal banda presente no composto **(2)** em 1800  $\text{cm}^{-1}$  não alterou-se em relação ao ligante esquarato, fato que indica fortemente que no referido composto este ligante não está coordenado ao sítio metálico.

**Tabela 1** Tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais dos compostos  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$  (**1**),  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**) e  $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$  (**3**), (em  $\text{cm}^{-1}$ ).

(1)		(2)		(3)		Atribuições
IV	R	IV	R	IV	R	
	337f		342f		310f	$\delta$ (CO)
654f	649f	611f	628f	647f	655f	Def. do anel SQ
722f	729m		739m	763f	739f	Resp. do anel SQ
1025f	1020m	1019m	1025F	1095f	1041m	Resp. do anel piridil
1091f	1126m		1137f	1100f	1126f	$\nu$ (CC)
1246f		1238f		1239f		Def. do anel piridil
1489F	1492f	1480m	1487m	1458F	1497F	$\nu$ (CC) / (CN)
1616m	1614m	1616F	1609F	1612m	1635F	
1523F	1561m	1553F	1561F	1519F	1561m	$\nu$ (CC) / (CO)
	1783f	1812f	1800f		1773F	$\nu$ (CO)
	2923m		2928m	2925f	2923m	$\nu$ (CH) alifático
	3065m		3071m	3061f	3077m	$\nu$ (CH) aromático
		3415F		3407m		$\nu$ (OH)

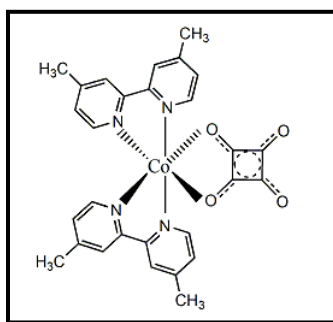
Outros principais modos como a deformação e a respiração do anel do íon esquarato podem ser observados em 644 e 718  $\text{cm}^{-1}$  e para os anéis piridínicos em 1239 e 999  $\text{cm}^{-1}$ . Estudos previstos em sais alcalinos de esquarato (Georgopoulos, Diniz, Rodrigues, Yoshida *et al.*, 2005; Georgopoulos *et al.*, 2006) mostraram que as bandas na região entre 1100 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  podem ser usadas para inferir a respeito do grau de deslocalização eletrônica em anéis de oxocarbonos. A presença de uma única banda no espectro indica que o anel esquarato é muito simétrico, com alto grau de deslocalização eletrônica, como observado para os sais de rubídio e amônio. Por outro lado, nos sais de esquarato de sódio, lítio e potássio, a separação das bandas está entre 86 e 37  $\text{cm}^{-1}$ , e tais compostos apresentam baixo grau de deslocalização eletrônica.



**Figura 24** Espectros Raman dos compostos  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$  (**1**),  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**) e  $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$  (**3**) bem como para os ligantes MBP e  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ .

Por sua vez no espectro Raman dos compostos (**1**), (**2**) e (**3**) pode ser observada uma banda na região de 1126 a 1137  $\text{cm}^{-1}$  de baixa intensidade e um ombro na região 1200  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que a separação entre os números de onda diminui de 74  $\text{cm}^{-1}$  no composto (**1**) a 43  $\text{cm}^{-1}$  no composto (**3**), indicando um baixo grau de deslocalização eletrônica.

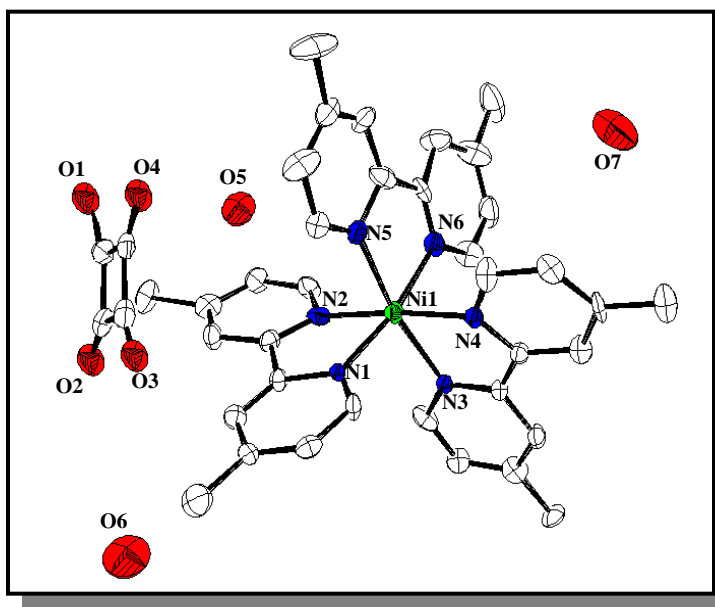
Os resultados analíticos e espectroscópicos obtidos para o composto (**1**) são condizentes com a proposta estrutural, mostrada na Figura 25, como um complexo mononuclear que apresenta dois ligantes MBP e um ânion esquarato coordenados pelo modo quelato N,N-ligado e O,O-ligado, respectivamente.



**Figura 25** Representação da proposta estrutural para o composto  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$  (**1**).

A determinação estrutural dos compostos  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**) e  $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$  (**3**) por difração de raios X de monocristal corroborou de forma categórica as proposições anteriores baseadas nas demais técnicas. A Tabela 2 exhibe as informações relativas à coleta de dados e refinamento das estruturas cristalográficas e na Tabela 3 são apresentados os parâmetros geométricos dos complexos (**2**) e (**3**), assim como uma seleção de distâncias (Å) e ângulos de ligação (°).

Na estrutura cristalina do composto  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**) (Figura 26) são observadas três moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalização, concordando com os dados termogravimétricos para o referido composto. O átomo de níquel está coordenado a seis átomos de nitrogênios provenientes de três ligantes MBP que atuam pelo modo de coordenação quelato formando uma geometria octaédrica, com média das distâncias Ni-N de 2,110(2) Å e do ângulo de ligação cis N-Ni-N variando de 78,3 a 99,8°. O ânion esquarato estabiliza a carga do composto (**2**) atuando como contra-íon.

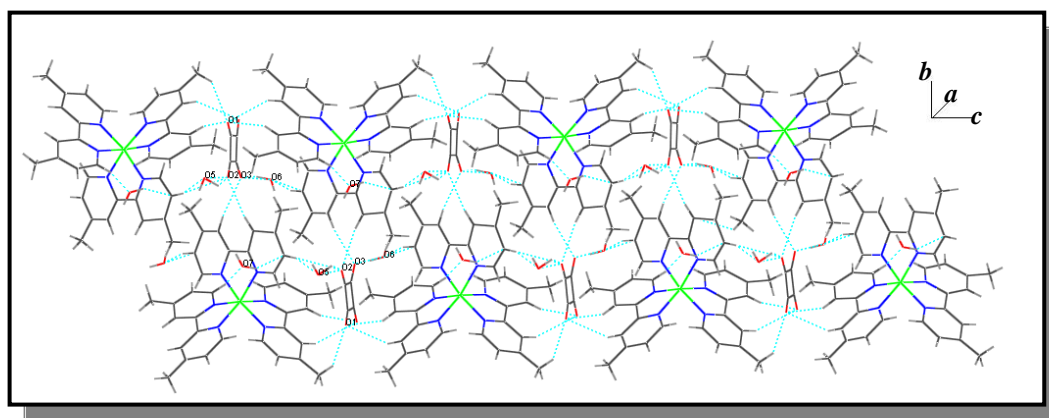


**Figura 26** Representação da unidade assimétrica do composto  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**). Os átomos de hidrogênio não foram representados.

As moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  no composto (**2**) estão envolvidas em ligações de hidrogênio de forte e média intensidade com os átomos de oxigênio do ligante esquarato estabilizando a estrutura do composto, tal como é descrito na literatura para compostos correlatos (Cangussu *et*

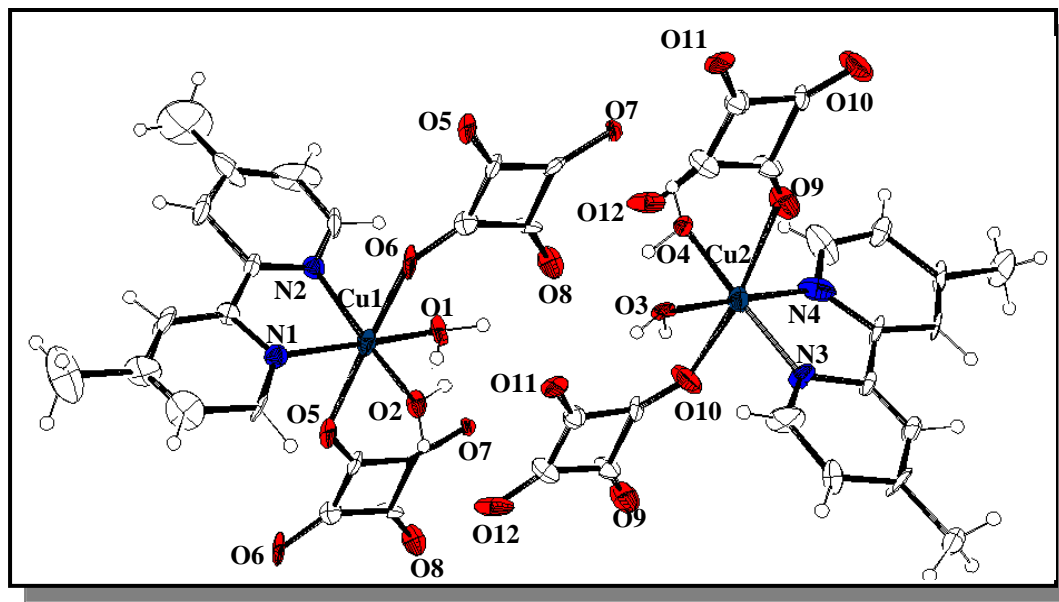
*al.*, 2005; Ghosh, Ghoshal *et al.*, 2006). As distâncias entre os heteroátomos dos grupos (O-H $\cdots$ O) nas ligações de hidrogênio forte e média são 2,359 e 2,609 Å, respectivamente.

Em (2) as moléculas de H<sub>2</sub>O e os átomos de oxigênio do esquarato estão envolvidos em interações fracas do tipo dipolo-dipolo induzido com os grupos (C-H) do ligante nitrogenado MBP, sendo média das distâncias (C-H $\cdots$ O) equivalente a 3,375 Å. Tais interações são responsáveis pelos arranjos supramoleculares, unidimensional e bidimensional, ao longo dos eixos cristalográficos *b* e *c* como pode ser visualizado na Figura 27.



**Figura 27** Arranjo bidimensional através de ligações de hidrogênios e dipolo-dipolo induzido do composto (2).

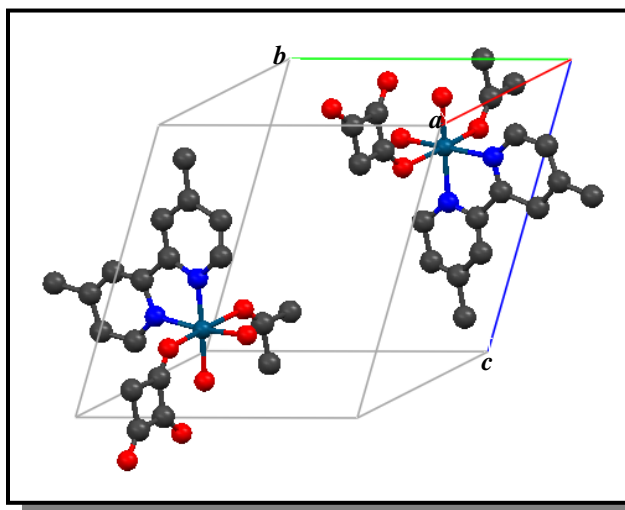
A estrutura molecular do composto (3) exibida na Figura 28, revela a presença de dois sítios de Cu(II) cristalograficamente independentes. Vale ressaltar que em cada unidade molecular o átomo de cobre está coordenado a dois átomos de nitrogênio do ligante MBP (N1, N2 no Cu1 e N3, N4 no Cu2), a dois átomos de oxigênio de dois ligantes *aqua* (O1, O2 no Cu1 e O3, O4 no Cu2) e a dois átomos de oxigênio do ligante esquarato (O5, O6 no Cu1 e O9, O10 no Cu2), formando uma geometria octaédrica ligeiramente distorcida. A média das distâncias Cu-O e Cu-N são respectivamente 2,167 e 2,015 Å.



**Figura 28** Estrutura molecular do complexo  $\{[Cu_2(MBP)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_4]\}_n$  (**3**).

Adicionalmente, observa-se nos átomos de oxigênio (O6 e O10) do ligante esquarato no composto (**3**) uma desordem localizada em dois sítios diferentes. A distribuição ocupacional não é equivalente, pois um sítio apresenta um fator ocupacional de cerca de 0,65.

Torna-se interessante destacar que na célula unitária de (**3**) está contida uma unidade assimétrica como pode ser visualizado na Figura 29, o que esclarece a neutralidade do complexo em objeção à estrutura molecular representada na Figura 28.



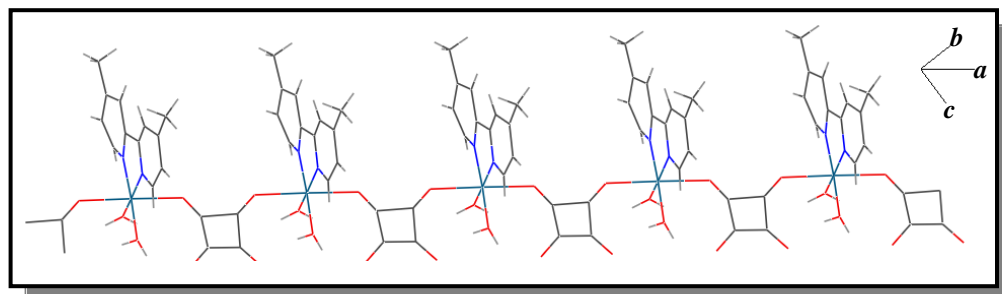
**Figura 29** Visualização da célula unitária do composto (**3**). Os átomos de hidrogênio não foram representados.

**Tabela 2** Dados cristalográficos dos complexos **(2)** e **(3)**.

<b>Composto</b>	<b>(2)</b>	<b>(3)</b>
<b>Fórmula</b>	C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Ni <sub>1</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub>
<b>Peso Molecular (g mol<sup>-1</sup>)</b>	776,26	790,06
<b>Sistema Cristalino</b>	monoclínico	Triclínico
<b>Grupo Espacial</b>	<i>Cc</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> (Å)	12,5184(25)	7,7930(16)
<i>b</i> (Å)	27,4618(14)	10,8884(30)
<i>c</i> (Å)	12,7977(13)	11,2513(23)
$\alpha$ (°)	90,00	71,769(30)
$\beta$ (°)	99,373(25)	91,068(30)
$\gamma$ (°)	90,00	81,374(30)
<i>V</i> (Å) <sup>3</sup>	4340,83(26)	832,13(14)
<i>Z</i>	4	1
<b>Tamanho do Cristal (mm)</b>	0,14 x 0,12 x 0,23	0,29 x 0,36 x 0,37
<b>Dcalc (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1,241	1,34
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	0,707	1,326
<b>Reflexões Medidas/únicas</b>	24951/8495	15469/6727
<b>Refl. Observ. [<math>F_o^2 &gt; 2\sigma(F_o^2)</math>]</b>	5824	4751
<b>Nº Parâmetros ref.</b>	217	451
<b>R [<math>F_o &gt; 2\sigma(F_o)</math>]</b>	0,0702	0,0918
<b>wR [<math>F_o^2 &gt; 2\sigma(F_o^2)</math>]</b>	0,1127	0,271
<b>S</b>	1,051	1,074
<b>RMS (e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>)</b>	0,127	0,148

A natureza polimérica do composto **(3)** é revelada através da conexão dos sítios metálicos de Cu(II) por meio de ligantes esquarato responsáveis pela formação de uma cadeia polimérica

unidimensional que se estende ao longo do eixo cristalográfico  $a$ , como pode ser visualizado na Figura 30, sendo a distância entre os sítios metálicos intra-cadeia equivalente a 7,793Å.



**Figura 30** Estrutura cristalina do polímero de coordenação **(3)** estendido em 1-D pelo ligante esquarato ao longo do eixo cristalográfico  $a$ .

Um aspecto relevante é o modo de coordenação do ligante esquarato em **(3)** em ponte através das posições 1,2- bis(monodentado), que é melhor visualizado na Figura 30. O referido diânion é conhecido por sua grande versatilidade nos modos de coordenação como descrito na seção **1.1**.

Dentro desta ótica torna-se salutar comparar o modo de coordenação em ponte através das posições 1,2- bis(monodentado) observado para o composto **(3)** e similares (Chen, Liu e Zubietta, 1990b; Khan *et al.*, 1994; Bouayad, Trombe e Gleizes, 1995; Castro *et al.*, 1997) e através das posições 1,3- bis(monodentado) (Castro *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2003; Amiri *et al.*, 2006). Em geral este último modo de coordenação é mais amplamente relatado, sendo interessante pela capacidade de gerar estruturas poliméricas unidimensionais que podem ser expandidas para arranjos bidimensionais através de um ligante espaçador (Yang e Klippenstein, 1999; Nather, Greve e Jess, 2002; Akkari *et al.*, 2006; Ghosh, Ghoshal *et al.*, 2006), como pode ser visualizado na Figura 31 através dos polímeros 2-D em que o ligante espaçador é a 4,4'-bipiridina (Nather, Greve e Jess, 2002). Por outro lado o modo de coordenação através das posições 1,2 possibilita além da formação de polímero 1-D, a formação de arranjos supramoleculares bi e tridimensionais através de ligações de hidrogênio envolvendo os átomos de oxigênio dos grupamentos carbonílicos livres.

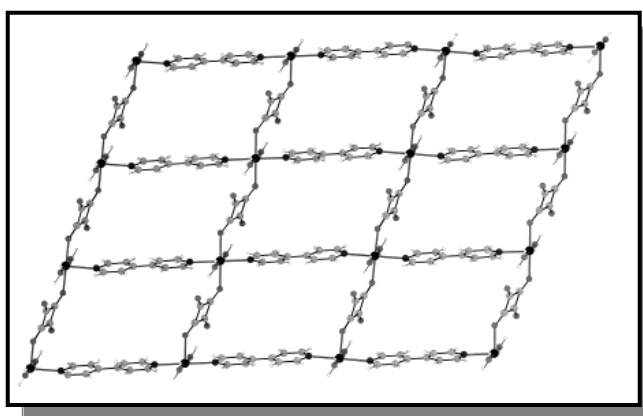


**Tabela 3** Seleção dos parâmetros geométricos de  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2) e  $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$  (3).

	(2)	(3)
Distância de ligação/ Å		
M-N1	2,052(3)	1,909(3)
M-N2	2,140(5)	2,011(3)
M-N3	2,078(2)	2,081(3)
M-N4	2,108(3)	2,069(4)
M-O1		2,003(2)
M-O2		2,035(4)
M-O5		2,371(3)
M-O6		2,290(3)
Ângulos de ligação / °		
N1-M-N3	93,38(8)	
N1-M-N4	88,08(8)	
N1-M-N5	170,57(9)	
N2-M-N5	95,28(4)	
N2-M-N6	90,22(5)	
N1-M-O1		172,04(2)
N1-M-O2		92,12(5)
N1-M-O5		93,65(9)
N1-M-O6		83,75(3)
N2-M-O1		95,68(3)
N3-M-O3		90,34(4)
O1-M-O2		94,42(3)
O1-M-O5		91,46(4)
O1-M-O6		92,30(8)
O2-M-O5		84,15(3)
O2-M-O6		85,56(3)

(2)		(3)	
Ligações de Hidrogênio		D...A / Å	
O5-O2	2,376(3)	O3-12	2,652(2)
O6-O3	2,622(3)	O2-12	2,787(3)
		O4-O7	2,672(3)
		O4-O8	2,703(2)

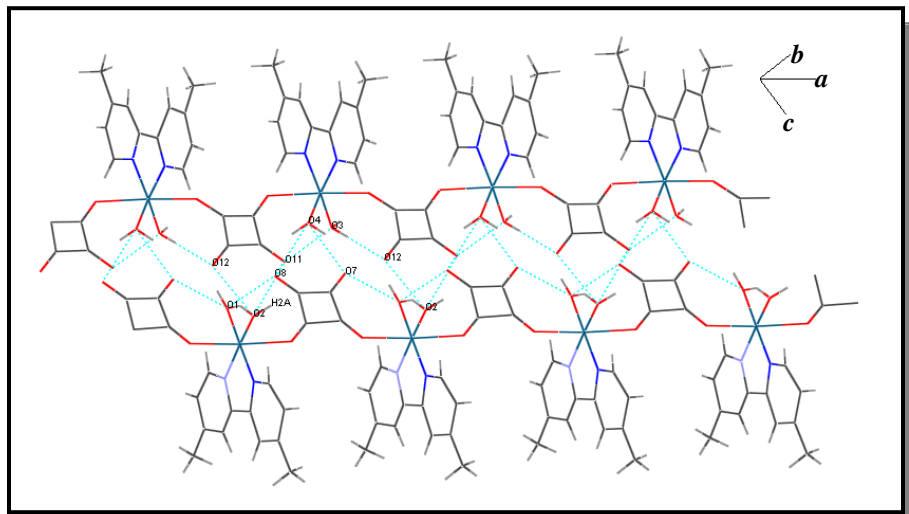
A estrutura do composto apresenta interações do tipo ligação de hidrogênio de fraca intensidade intra e intermoleculares, sendo que tais interações ocorrem entre os átomos de oxigênio dos grupos carbonílicos livres e moléculas de água de coordenação com média das distâncias entre os heteroátomos nos grupos (O-H...O) de 2,652 e 2,695 Å, respectivamente.



**Figura 31** Visualização do polímero 2-D descrito na literatura, entre esquarato e o ligante espaçador 4,4'-bipiridina.

Em particular as interações intermoleculares ocorrem entre átomos de oxigênio e moléculas de água de cadeias poliméricas unidimensionais distintas, sendo responsáveis pela formação de uma bicamada que se estende ao longo do eixo cristalográfico *a*, como pode ser visualizado na Figura 32.

Adicionalmente a distância centróide-centróide entre os anéis piridínicos do ligante MBP e a distância interplanar são respectivamente 4,069 e 4,041 Å, o que de acordo com Braga e Colaboradores (Braga, Maini e Grepioni, 2002) não corresponde a uma interação do tipo empacotamento  $\pi$ , uma vez que tais parâmetros devem ser menores do que 4,0 Å.

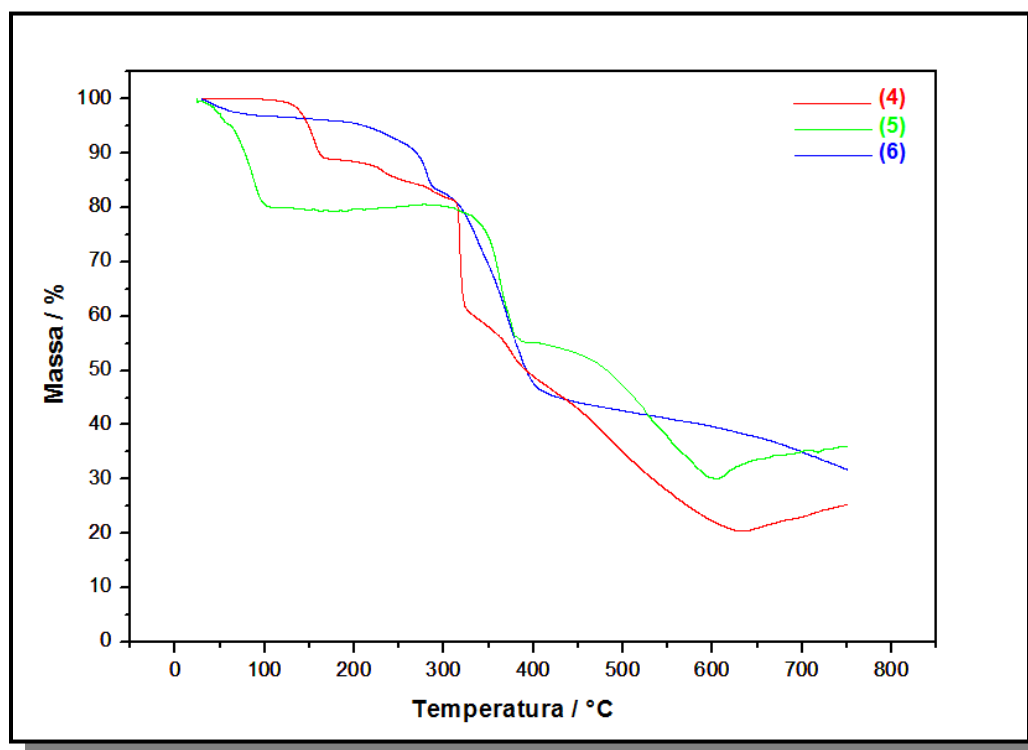


**Figura 32** Extensão do arranjo supramolecular 2-D de **(3)** ao longo do eixo cristalográfico *a*.

### 2.2.3 Caracterização dos Complexos contendo o ligante 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina (TPP) e os sítios metálicos Co(II), Ni(II) e Cu(II).

Os dados analíticos sugerem a formação de complexos com fórmulas moleculares distintas. Sendo a proporção estequiométrica para o composto  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) de (2:1:2)/( $\text{M}^{2+}$ : TPP:  $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ ) e para os compostos  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**5**) e  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**) de (2:1:1)/( $\text{M}^{2+}$ : TPP:  $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ ) não obedecendo a estequiometria utilizada na síntese de (1:1:1) para os três compostos.

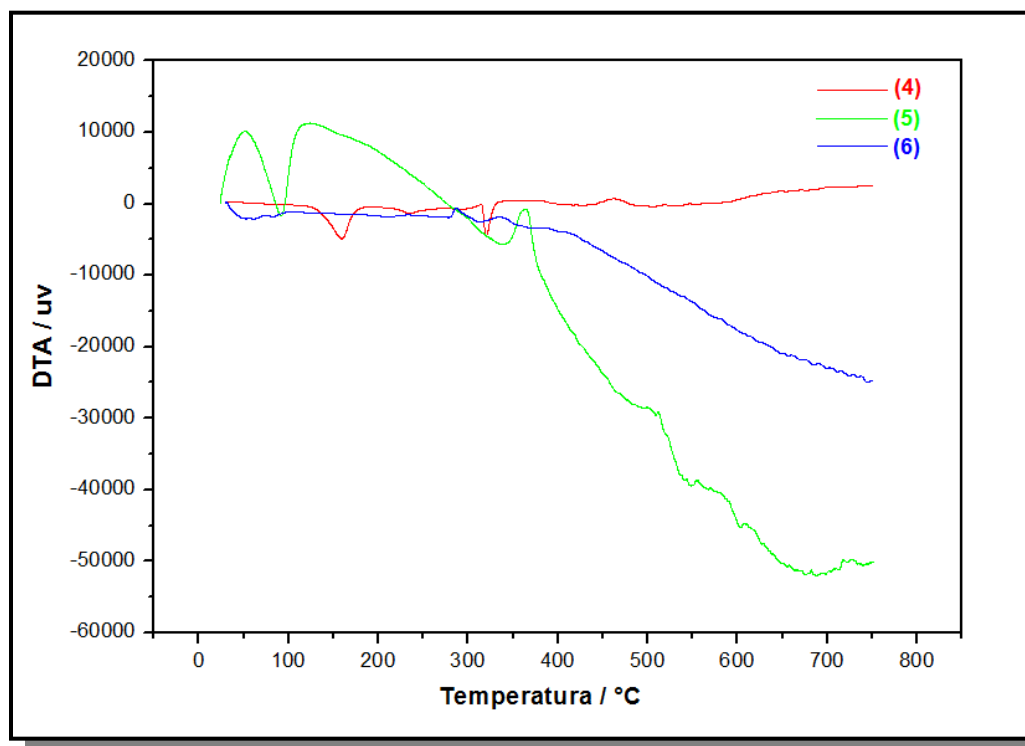
Na Figura 33 estão representadas as curvas termogravimétricas para os compostos (**4**), (**5**) e (**6**) envolvendo o ligante nitrogenado TPP.



**Figura 33** Curvas TG para os compostos  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**5**) e  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**).

Nas curvas TG dos compostos (**4**) e (**5**) verifica-se um primeiro evento de perda de massa na faixa de temperatura de 80 a 150°C atribuído respectivamente à saída de quatro (observado 9,21%, calculado 8,97%) e nove (observado 19,76%, calculado 19,11%) moléculas de água, os

quais são acompanhados nas curvas DTA expostas na Figura 34, por eventos endotérmicos em aproximadamente 150 e 90 °C . Já a primeira perda de massa no composto **(6)** ocorre na faixa de 100 a 280 °C sendo atribuída à saída de quatro moléculas de água e um anel piridínico do ligante TPP (observado 18,28%, calculado 19,02%).



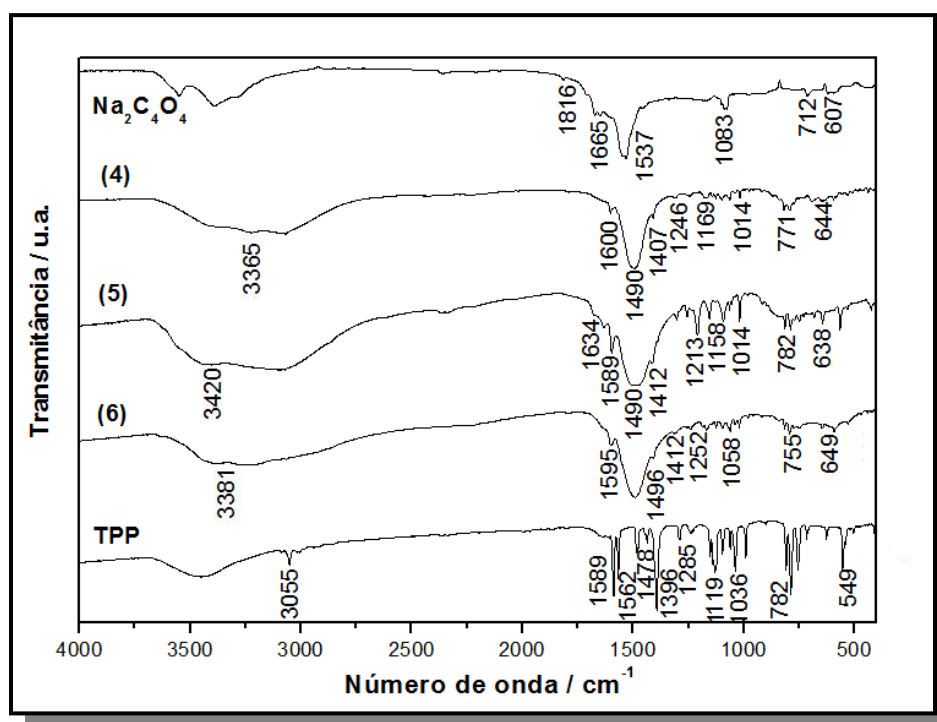
**Figura 34** Curva DTA para os compostos  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **(4)**,  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]7\text{H}_2\text{O}$  **(5)** e  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)2\text{H}_2\text{O}$  **(6)**.

Sequencialmente, verifica-se a segunda perda de massa atribuída à saída de um (observado 9,21 %, calculado 9,23%) e três (observado 25,22%, calculado 26,20%) anéis piridínicos, respectivamente para **(4)** e **(5)**, e em **(6)** à saída de três anéis piridínicos e um pirazínico (observado 39,52%, calculado 38,84%) do ligante TPP. A curva DTA do composto **(6)** corrobora com a referida perda, através de um evento exotérmico sutil em 295°C, indicando o início da termodecomposição dos ligantes orgânicos.

Posteriormente a terceira perda de massa observada acima de 300°C nas curvas dos compostos **(4)** e **(5)** é atribuída à saída de dois anéis piridínicos (observado 19,48%, calculado 18,46%) em **(4)** e de um anel piridínico e um pirazínico (observado 25,01%, calculado 24,31%) em **(5)**. As curvas DTA de tais compostos concordam com as respectivas perdas de massa através

de um evento endotérmico em 325°C para (4) e de um evento exotérmico em 350°C em (5) indicando a termodecomposição dos mesmos.

A curva TG do composto (4) exibe ainda um quarto evento de perda de massa em aproximadamente 335°C atribuída à saída de um anel piridínico, um pirazínico e a meio mol de esquarato (observado 41,34%, calculado 39,65%). Por fim, os resíduos da medida de 20,67%, 30,01% e 42,2%, respectivamente para os compostos (4), (5) e (6), foram atribuídos ao teor calculado de metal e ainda a um material amorfo (calculado 21,66%, 28,82% e 40,37%, respectivamente).

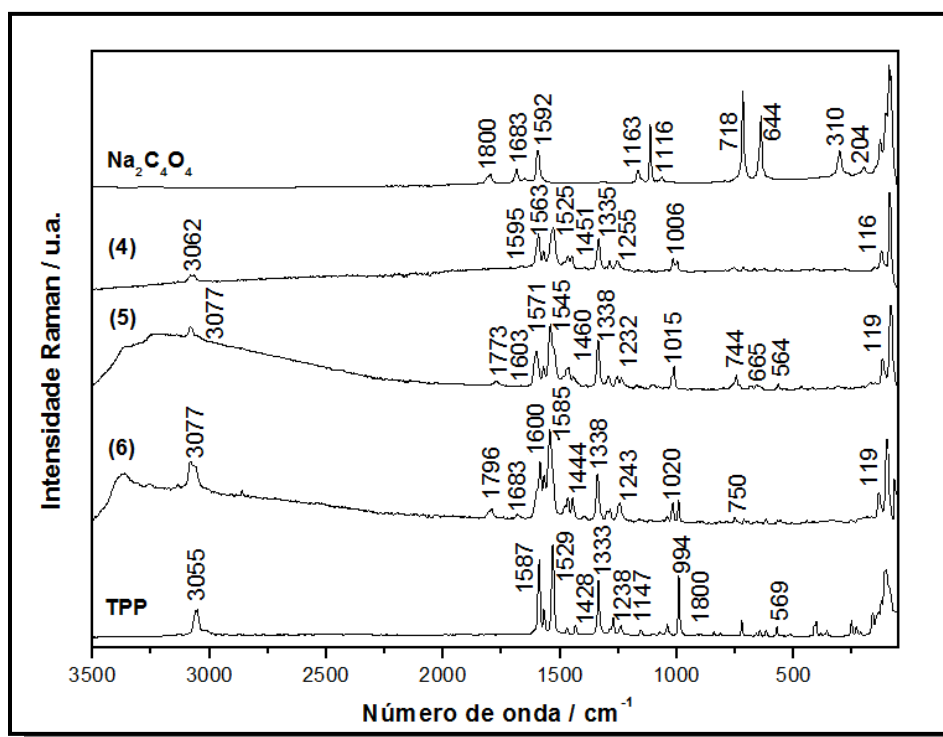


**Figura 35** Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4),  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]7\text{H}_2\text{O}$  (5) e  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6).

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4),  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]7\text{H}_2\text{O}$  (5) e  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6), bem como dos precursores TPP e esquarato, estão representados na Figura 35, sendo as principais atribuições listadas na Tabela 4.

Pode ser observada a presença de bandas similares nos espectros dos compostos (4), (5) e (6) em 1600, 1634 e 1595  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, atribuídas ao modo de estiramento CC/CN

[ $\nu_{\text{CC/CN}}$ ]. Tais bandas aparecem deslocadas para maiores números de onda em relação à mesma banda no ligante livre presente em  $1589\text{ cm}^{-1}$ , fato que indica a coordenação do referido ligante aos respectivos sítios metálicos pelos nitrogênios piridínicos. Outras atribuições podem ser feitas com relação às bandas observadas em  $771$  e  $1014\text{ cm}^{-1}$  para **(4)**,  $782$  e  $1014\text{ cm}^{-1}$  para **(5)** e  $755$  e  $1058\text{ cm}^{-1}$  para **(6)**, atribuídas respectivamente à respiração dos anéis esquarato e piridínico.



**Figura 36** Espectros Raman dos compostos  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **(4)**,  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **(5)** e  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **(6)**.

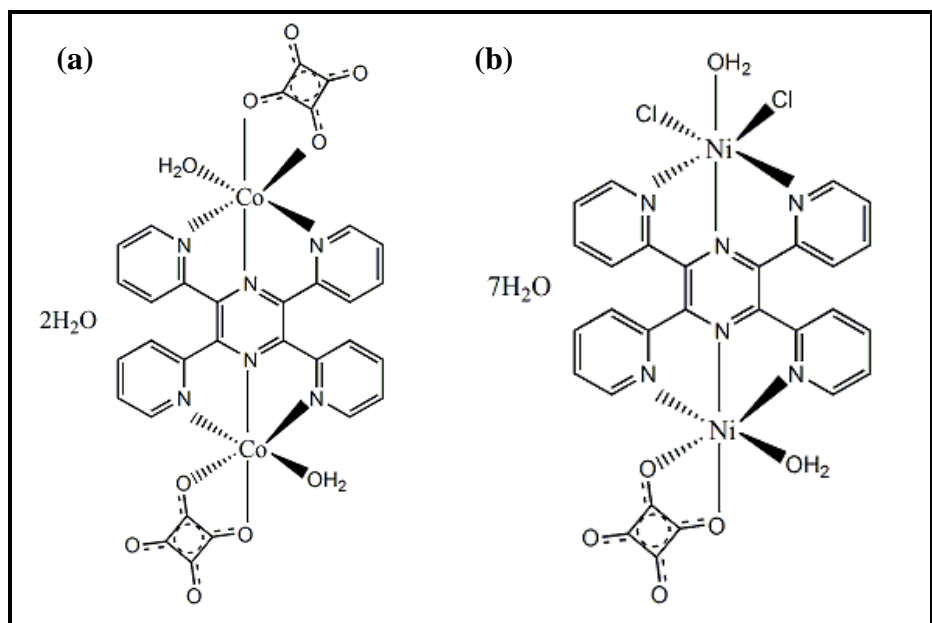
Adicionalmente, observa-se nos espectros dos três compostos a presença de bandas largas na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao  $\nu_{(\text{OH})}$ , o que é condizente com a presença de moléculas de água nas estruturas tal como indicado pelos dados termogravimétricos.

Segundo Silva, C. E. e colaboradores (Da Silva *et al.*, 2007), a espectroscopia vibracional na região do infravermelho não é a técnica apropriada para analisar compostos contendo espécies oxocarbônicas devido a uma significativa sobreposição das bandas características de tais espécies e de ligantes nitrogenados derivados piridínicos, tal como pode ser visualizado na Figura 35. Em contraste, os espectros vibracionais Raman expostos na Figura 36, exibem bandas bem definidas

que são muito mais efetivas para caracterização desta classe de compostos (Lopes, De Oliveira e Santos, 2001; Lopes *et al.*, 2004; De Oliveira *et al.*, 2005).

Neste enfoque pode ser observada uma banda em  $1525\text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman do composto **(4)** e em  $1545\text{ cm}^{-1}$  para **(5)**, atribuídas ao modo de estiramento CC/CO [ $\nu_{\text{CC/CO}}$ ], a qual aparece deslocada para menores números de onda em relação ao ligante livre  $1592\text{ cm}^{-1}$ , o que indica a coordenação do ligante esquarato ao sítio metálico. Por outro lado, no espectro Raman do composto **(6)** aparecem bandas instigantes na região de  $1585$  e  $1796\text{ cm}^{-1}$  respectivamente atribuídas aos modos de estiramento CC/CO [ $\nu_{\text{CC/CO}}$ ] e CO [ $\nu_{\text{CO}}$ ], as quais quando comparadas às bandas análogas no espectro do ligante esquarato livre, observadas respectivamente em  $1592$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  indicam não ter havido deslocamento no número de onda dentro da resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , o que são indícios da não coordenação do referido ligante ao sítio de cobre.

Os resultados analíticos e espectroscópicos obtidos para os compostos  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **(4)**,  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **(5)** são condizentes com as propostas estruturais representadas nas Figuras 37(a) e 37(b), respectivamente para **(4)** e **(5)**. Ambos compostos **(4)** e **(5)** são dinucleares e apresentam o ligante TPP coordenado aos sítios metálicos pelo modo bis-tridentado.



**Figura 37** Representação esquemática das propostas estruturais para os compostos: (a)  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **(4)** e (b)  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **(5)**.



**Tabela 4** Tentativa de atribuição das principais bandas dos compostos  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**5**) e  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**).

(4)		(5)		(6)		Atribuições
IV	R	IV	R	IV	R	
644f		638f	665f	649f		Def. do anel SQ
771f		782f	744f	755f	750f	Resp. do anel SQ
1014f	1006f	1014m	1015m	1058f	1020m	Resp. do anel piridil
1169f		1158m				v(CC)
1246f	1255f	1213m	1232f	1252f	1243m	Def. do anel piridil
1407f	1335F	1412f	1338F	1412f	1338F	
1600f	1451f	1589m	1460f		1444f	v(CC) / (CN)
	1563F	1634f	1571m		1600m	
	1595f					
1490F	1525F	1490F	1545F	1595m	1585F	v(CC) / (CO)
			1773f	1533F	1683f	v(CO)
					1796f	
						v(CH) alifático
	3062f	3077f			3077m	v(CH) aromático
3365m		3420m		3381m		v(OH)

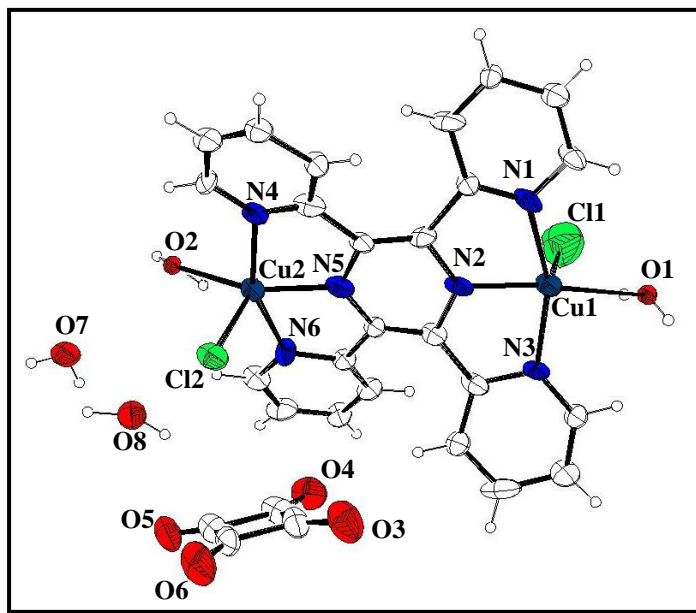
Apesar de todas as evidências fornecidas pela espectroscopia vibracional, a técnica decisiva para a elucidação estrutural é a difração de raios X de monocristal. Entretanto, apenas o composto (**6**) foi obtido na forma de monocristais apropriados para fazer a medida. Deste modo na Figura 38 está representada a unidade assimétrica do referido composto e nas Tabelas 5 e 6 estão expostas as informações relativas à coleta de dados e refinamento das estruturas e os parâmetros geométricos, assim como uma seleção de distâncias (Å) e ângulos de ligação (°), respectivamente.

O complexo (**6**) apresenta um ligante TPP que se coordena pelo modo bis-tridentado em ponte entre dois sítios metálicos de cobre cristalograficamente independentes. Adicionalmente

observa-se a presença de um íon cloreto e um ligante *aqua* coordenados a cada sítio metálico, numa geometria que pode ser considerada como uma mistura entre a geometria pirâmide de base quadrada e bipirâmide trigonal ou como uma bipirâmide trigonal muito distorcida, confirmada pelo valor do índice de trigonalidade  $\tau = 0,51$  que encontra-se basicamente no intermédio entre os valores da geometria pirâmide de base quadrada ( $\tau = 0$ ) e da bipirâmide trigonal ( $\tau = 1$ ).

**Tabela 5** Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto **(6)**.

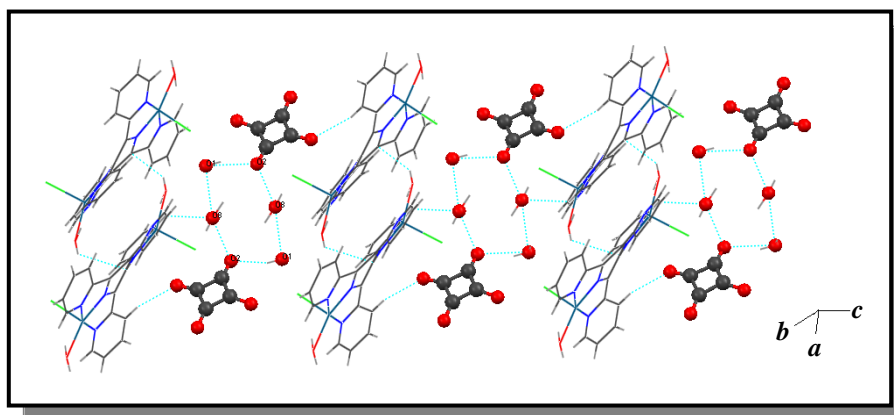
<b>(6)</b>	
<b>Composto</b>	
<b>Fórmula</b>	$C_{28}H_{24}N_6O_8Cl_2Cu_2$
<b>Peso Molecular (g mol<sup>-1</sup>)</b>	767,96
<b>Sistema Cristalino</b>	monoclínico
<b>Grupo Espacial</b>	$P2_1/c$
<b><i>a</i> (Å)</b>	14,0740(28)
<b><i>b</i> (Å)</b>	14,7952(30)
<b><i>c</i> (Å)</b>	14,9193(30)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	102,99(30)
<b>V (Å)<sup>3</sup></b>	3027,10(215)
<b>Z</b>	3
<b>Tamanho do Cristal (mm)</b>	0,14 x 0,12 x 0,23
<b>Dcalc (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1,46
<b><math>\mu</math>(Mo K<math>\alpha</math>) (cm<sup>-1</sup>)</b>	1,368
<b>Reflexões Medidas/únicas</b>	33905/8315
<b>Refl. Observ. [<math>F_o^2 &gt; 2\sigma(F_o^2)</math>]</b>	3262
<b>N° Parâmetros ref.</b>	424
<b>R [<math>F_o &gt; 2\sigma(F_o)</math>]</b>	0,062
<b>wR [<math>F_o^2 &gt; 2\sigma(F_o^2)</math>]</b>	0,212
<b>S</b>	1,051
<b>RMS (e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>)</b>	0,177



**Figura 38** Representação da unidade assimétrica do composto  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**).

**Tabela 6** Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto (**6**).

(6)			
Distância de ligação/ Å			
Cu1-N1	2,021(3)	Cu2-N4	2,047(3)
Cu1-N2	1,967(4)	Cu2-N5	1,987(3)
Cu1-N3	2,016(4)	Cu2-N6	2,053(3)
Cu1-O1	2,249(3)	Cu2-O2	2,231(2)
Cu1-Cl1	2,195(3)	Cu2-Cl2	2,238(3)
Ângulos de ligação / °			
N1-Cu1-O1	99,13(8)	N4-Cu2-O2	97,16(6)
N2-Cu1-N3	158,59(9)	N4-Cu2-N6	156,49(7)
N2-Cu1-O1	163,01(8)	N5-Cu2-O2	155,49(7)
N2-Cu1-N3	80,07(5)	N5-Cu2-O2	79,36(3)
O1-Cu1-Cl1	103,08(7)	O2-Cu2-Cl2	103,83(3)
Ligações de Hidrogênio D...A / Å			
O1-O2	2,845(3)	O1-O8	2,948(4)
O8-O2	2,865(2)		



**Figura 39** Visualização do hexâmero formado através de ligações de hidrogênio em (6).

Como havia sido indicado através dos dados oriundos das técnicas espectroscópicas, o ligante esquarato no composto (6) não está coordenado ao sítio metálico. Deve-se destacar ainda, a presença de duas moléculas de cristalização as quais estão envolvidas em ligações de hidrogênio de fraca intensidade entre si e entre átomos de oxigênio do ligante esquarato (Figura 39), sendo a média das distâncias O-H...O equivalente a 2, 886 Å.

Foram apresentadas nesta seção, a síntese e caracterização de seis complexos inéditos:  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$  (1),  $[\text{Ni}(\text{MBP})_3](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\{[\text{Cu}_2(\text{MBP})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$  (3),  $[\text{Co}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4),  $[\text{Ni}_2(\text{TPP})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (5) e  $[\text{Cu}_2(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6), sendo que MBP corresponde ao ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e TPP ao ligante 2,3,5,6-tetraquis( $\alpha$ -piridil)pirazina. Tais complexos envolveram a espécie oxocarbônica ácido esquárico que apresentou-se nos referidos compostos totalmente desprotonado como esquarato.

Utilizaram-se técnicas analíticas e espectroscópicas na caracterização dos complexos, como análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e espectroscopia Raman. Nos espectros Raman dos compostos (2) e (6) a presença de bandas na região de  $1580 \text{ cm}^{-1}$  relativas ao  $[\nu_{\text{CC/CO}}]$ , sugeriram que o diânion esquarato não apresentava-se coordenado aos respectivos sítios metálicos nos referidos complexos. De modo análogo, a supracitada banda apresentou-se deslocada para menores números de onda nos espectros IV e Raman dos complexos (1), (3), (4) e (5), indicando que a

espécie oxocarbônica apresentou-se coordenada aos respectivos sítios metálicos através dos átomos de oxigênio dos grupos carbonílicos. Por sua vez, a coordenação do ligante nitrogenado MBP nos compostos **(1)**, **(2)** e **(3)**, bem como do ligante TPP nos compostos **(4)**, **(5)** e **(6)** pôde ser inferida nos espectros vibracionais, pelo deslocamento da banda relativa ao modo  $[v_{CC/CN}]$ , observada em aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos ligantes livres, para maiores números de onda.

Em função da baixa solubilidade dos complexos **(1)**, **(3)**, **(4)** e **(5)**, na obteve-se sucesso nos processos de recristalização dos mesmos. Entretanto, os complexos **(2)** e **(6)** foram obtidos na forma de monocristais e tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristal, que tal como havia sido sugerido pelas técnicas espectroscópicas, confirmou que a espécie esquarato apresentou-se como contra-íon em ambos compostos. No composto **(2)** três ligantes MBP coordenados pelo modo quelato N,N-ligado, compõem a geometria octaédrica levemente distorcida em torno do sítio de Ni(II). Já no complexo dinuclear **(6)**, o ligante nitrogenado TPP encontra-se coordenado aos sítios de Cu(II) pelo modo bis-tridentado, sendo a geometria uma mistura entre uma pirâmide de base quadrada e bipirâmide trigonal, uma vez que o valor do índice de trigonalidade ( $\tau$ ) foi igual a 0,51. Tal geometria foi composta ainda, por um íon cloreto e uma molécula de água coordenados a cada sítio de Cu(II).

Finalmente, constata-se que a utilização do ácido esquárico nas sínteses dos compostos **(1)**, **(2)**, **(3)** e **(6)**, não levaram à protonação dos ligantes nitrogenados. Neste contexto não foi possível otimizar as sínteses envolvendo a referida espécie oxocarbônica através da neutralização ou não da mesma, uma vez que cada sistema estudado se auto-organizou de forma distinta.

### 3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVENDO CROCONATO DE POTÁSSIO.

Nesta seção apresenta-se a síntese e caracterização de seis complexos envolvendo a espécie oxocarbônica croconato de potássio, os quais são:  $\{[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+} \cdot [\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (7),  $[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$  (8),  $[\text{Cu}(\text{MBP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]$  (9),  $\{[\text{Co}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (11),  $\{[\text{Ni}_2(\text{BPP})_3(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (12) e  $\{[\text{Cu}(\text{BPP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]\}_n$  (13), onde MBP consiste no ligante nitrogenado 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e BPP no 1,3-bis(4-piridil)propano. Adicionalmente é descrita a síntese do polímero de coordenação  $\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (10), envolvendo o sítio de Mn(II) e o ligante BPP.

Inicialmente, na seção 3.1.1 é descrita a metodologia de síntese do  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ . Em seguida, nas seções 3.1.2 e 3.1.3 apresentam as metodologias de síntese dos compostos envolvendo os ligantes nitrogenados MBP e BPP, respectivamente.

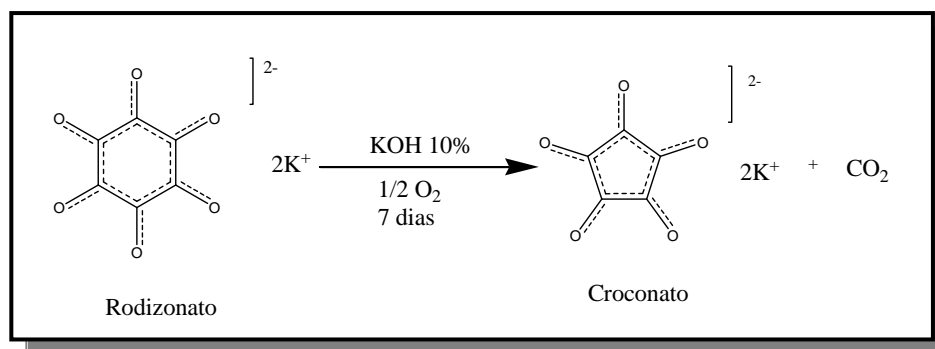
Uma grande variedade de técnicas analíticas e espectroscópicas foram empregadas na caracterização desses complexos, tais como análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA) e espectroscopia vibracional (IV e Raman). Adicionalmente, os compostos (7), (8) e (10) tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristal. A seção 3.2 apresenta o conjunto de resultados e discussão para os compostos citados e a seção 3.3 encerra o presente capítulo, apresentando uma conclusão geral sobre o trabalho envolvendo croconato de potássio.

### 3.1 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1.1 Síntese do Ligante Croconato de Potássio, $K_2C_5O_5$ .

O Croconato de Potássio,  $K_2C_5O_5$ , foi utilizado tanto na síntese de compostos de coordenação, quanto como precursor na síntese do ligante 3,5-bis(dicianometileno)ciclopentano-1,2,4-trianato, denominado croconato violeta, cujos compostos são descritos na seção 4.

O  $K_2C_5O_5$  foi obtido através da reação de desproporcionamento do rodizonato de potássio ( $K_2C_6O_6$ ) pelo ar atmosférico em meio básico, de acordo com procedimento descrito na literatura (Morris e Klabunde, 1983; Seitz e Imming, 1992) e representado esquematicamente na Figura 40.



**Figura 40** Representação esquemática da síntese do Croconato de Potássio.

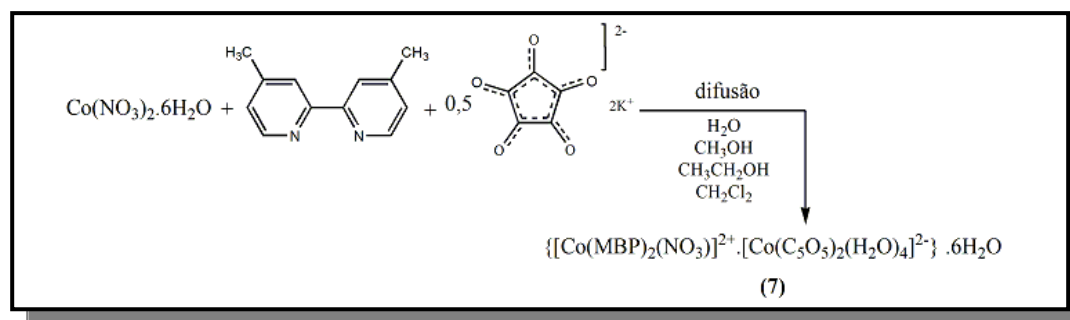
Solubilizaram-se 4,26g (17,3mmol) de Rodizonato de potássio em 200 mL de solução de KOH 10% (p/v) e borbulhou-se ar na solução por sete dias. Após este período 43mg de um sólido de coloração alaranjada foi filtrado e devidamente caracterizado, sendo o rendimento de 48,5%.

**Ponto de fusão:** Não observado até 280 °C.

### 3.1.2 Síntese dos Complexos contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e os sítios metálicos Co(II), Ni(II) e Cu(II).

#### 3.1.2.1 Síntese do $\{[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+} \cdot [\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7)

A Figura 41 apresenta a metodologia de síntese do composto  $\{[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+} \cdot [\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (7).



**Figura 41** Esquema da metodologia de síntese do composto  $\{[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+} \cdot [\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (7).

Solubilizou-se 64,57 mg (0,27 mmol) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 8 mL de uma solução de água/etanol/diclorometano (2:1:1). Em seguida adicionou-se pelo método de difusão 6 mL de uma solução envolvendo a mistura água/metanol (1:1) contendo 50 mg (0,27 mmol) de MBP. A solução resultante ficou totalmente límpida apresentando-se em duas fases visivelmente distintas, uma inferior de coloração rosa e a superior de coloração alaranjada, mantendo tais características mesmo após a adição de 6 mL da mistura água/metanol (1:1) contendo 11,6 mg (0,1357 mmol) de  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ , ainda pelo método de difusão. Após 3 dias observou-se a formação de 11,8 mg de monocristais de coloração rosa, apropriados para análise por difração de raios X de monocristal, com rendimento de 4,34%.

**Ponto de fusão:** não observado até 280 °C

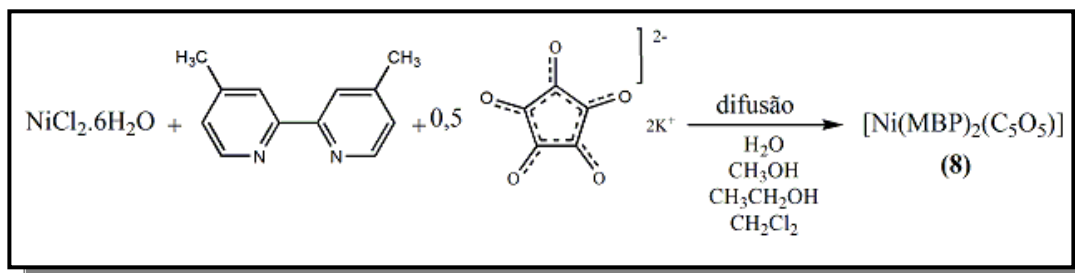
**Análise Elementar:** Experimental: C, 42,31; H, 4,23; N, 7,26 %.

Calculado: C, 40,49; H, 4,40; N, 6,94 %.



### 3.1.2.2 Síntese do $[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$ (8)

A Figura 42 apresenta a metodologia de síntese do composto  $[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$  (8).



**Figura 42** Esquema da metodologia de síntese do composto  $[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$  (8).

Em um bécker solubilizou-se 50 mg (0,2714 mmol) de MBP em 8mL de uma mistura 1:1 de metanol/água. Em seguida, através do processo de difusão foram adicionados 4 mL de uma mistura de solventes água/etanol/diclorometano (2:1:1) contendo 64 mg (0,2714 mmol) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Neste ponto, a solução resultante apresentou coloração verde claro e ainda pelo método de difusão, adicionou-se 8 mL de uma solução aquosa contendo 29,61mg (0,1346mmol) de  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ , o sistema se dividiu em duas fases translúcidas sendo a inferior de coloração verde e a superior de coloração amarela. Após duas horas observou-se a homogeneização da mistura, resultando em uma solução esverdeada da qual após um dia foram filtrados 48 mg de um sólido cristalino de coloração verde musgo apropriados para a análise por difração de raios X de monocristal e para demais técnicas de caracterização, com rendimento de 34,8%.

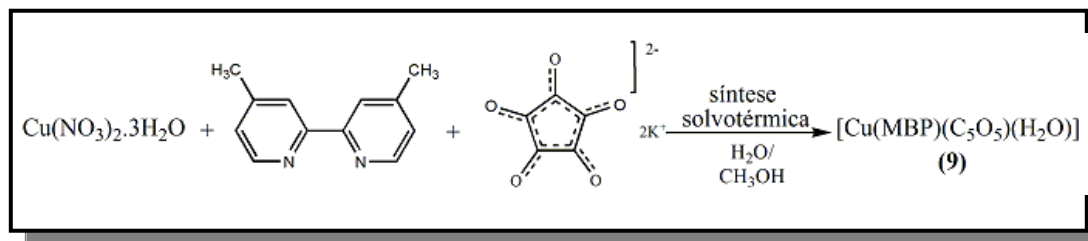
**Ponto de fusão:** não observado até 280°C.

**Análise Elementar:** Experimental: C, 62,19; H, 4,59; N, 9,39 %.

Calculado: C, 61,41; H, 4,26; N, 9,88 %.

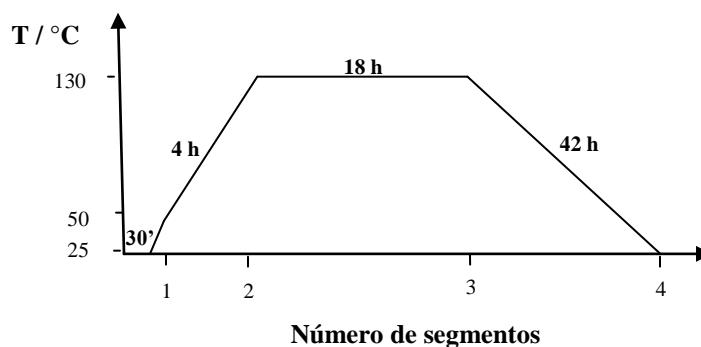
### 3.1.2.3 Síntese do [Cu(MBP)(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)] (9).

A Figura 43 apresenta a metodologia de síntese do composto [Cu(MBP)(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)] (9).



**Figura 43** Esquema da metodologia de síntese do composto [Cu(MBP)(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)] (9).

O composto (9) foi sintetizado sob condições de síntese solvotérmica. Para tanto, solubilizou-se 65 mg (0,27 mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em 3 mL de água, a solução resultante foi transferida para um copo de teflon. Em seguida adicionou-se lentamente 6 mL de uma solução metanólica contendo 50 mg (0,27 mmol) do ligante nitrogenado MBP e por fim 5 mL de uma solução aquosa contendo 60 mg (0,27 mmol) de  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ . Posteriormente o copo de teflon foi fechado e o sistema foi mantido sob as condições expostas no diagrama abaixo.



Após o período exposto no diagrama, observou-se um sólido verde no fundo do copo de teflon, o qual foi recolhido por filtração e da água-mãe obteve-se após 7 dias 42 mg de cristais de coloração verde apropriados para determinação estrutural por difração de raios X de monocristal, com rendimento de 38% .

**Ponto de fusão:** 210-215°C.

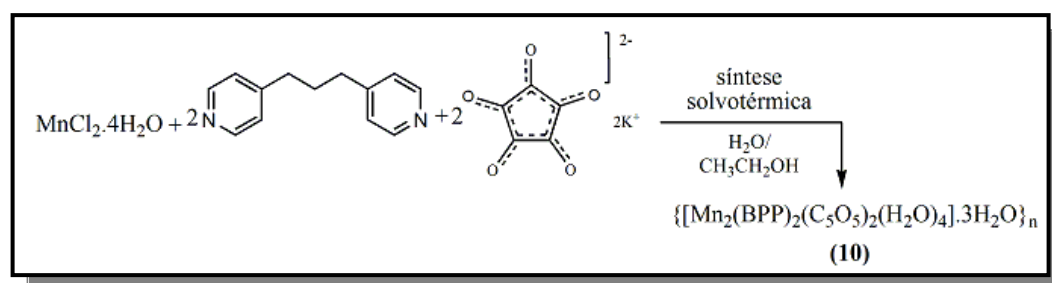
**Análise Elementar:** Experimental: C, 50,20; H, 3,24; N, 6,71 %.

Calculado: C, 50,31; H, 3,48; N, 6,90 %.

### 3.1.3 Síntese dos Complexos contendo o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e os sítios metálicos Mn(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II).

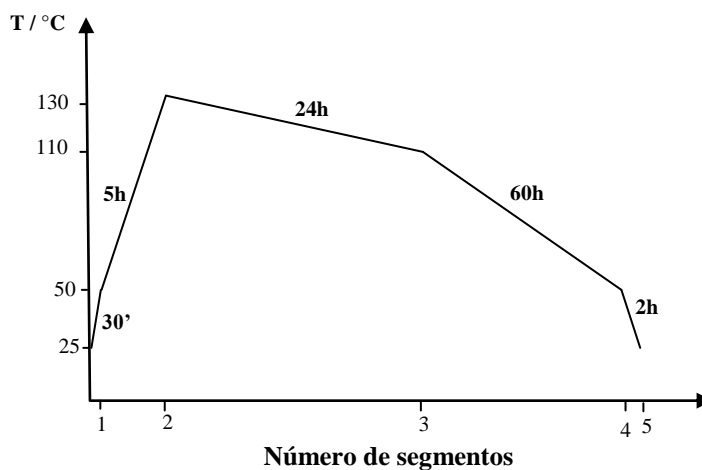
#### 3.1.3.1 Síntese do $\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4].3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10).

O composto  $\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4].3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (10) foi sintetizado de acordo com a rota sintética apresentada na Figura 44.



**Figura 44** Esquema da metodologia de síntese do composto  $\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4].3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (10).

Solubilizou-se 80 mg (40 mmol) de BPP em 4 mL de etanol e adicionou-se 5 mL de uma solução aquosa contendo 88 mg (40 mmol) de  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ . Este sistema foi deixado sob agitação por 12 horas e posteriormente foi transferido para um copo de teflon. Em seguida, adicionou-se lentamente 3 mL de uma solução etanólica contendo 40 mg (20 mmol) de  $\text{MnCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$  sendo o sistema resultante mantido sob as condições expostas no diagrama abaixo.



Após o período de síntese solvotérmica, a solução límpida de coloração verde escura foi transferida para um bécker e armazenada por 12 dias quando observou-se a formação 27 mg de cristais escuros apropriados para a análise por difração de raios X de monocristal, com rendimento de 7,3 %.

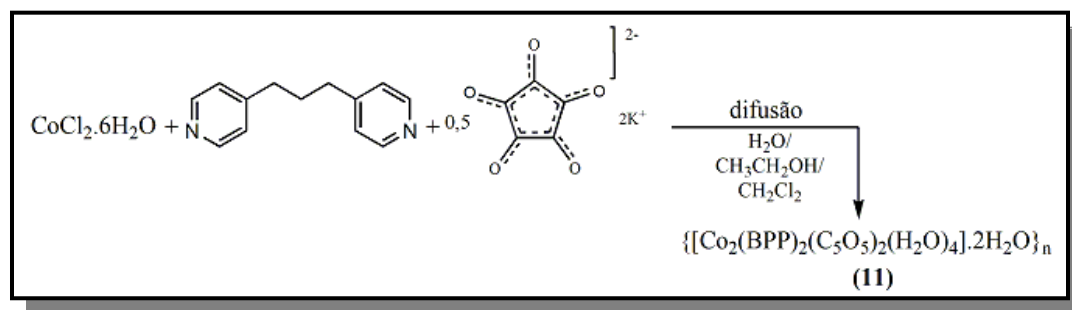
**Ponto de fusão:** não observado até 280°C.

**Análise Elementar:** Experimental: C, 45,86; H, 4,79; N, 5,93 %.

Calculado: C, 47,38; H, 4,64; N, 6,14 %.

### 3.1.3.2 Síntese do $\{[\text{Co}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11).

A Figura 45 exhibe a metodologia sintética do composto  $\{[\text{Co}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (11).



**Figura 45** Esquema da rota sintética de obtenção de  $\{[\text{Co}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (11).

Em um bécker solubilizou-se 94 mg (40 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 10 mL de uma mistura etanol: diclorometano/ 1:1. Em seguida, adicionou-se pelo método de difusão 12 mL de solução ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / 2:1) contendo 80 mg (40 mmol) de BPP resultando em duas fases translúcidas, a inferior de coloração azul e a superior levemente rosa e a interface incolor. A coloração da fase superior alterou-se para alaranjada após a adição lenta de 5 mL de uma solução aquosa contendo 44 mg (20 mmol) de  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$  e após 1 dia observou-se a formação de 97 mg cristais de coloração verde musgo apropriados para análise por difração de raios X de monocristal, com rendimento de 26,6 %.

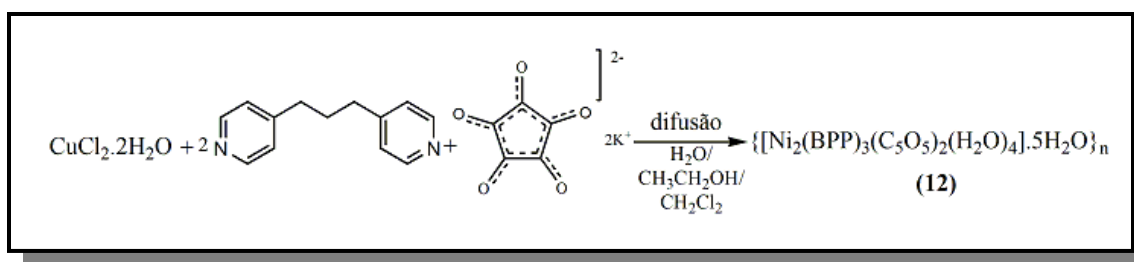
**Ponto de fusão:** não observado até 280°C.

**Análise Elementar:** Experimental: C, 49,18; H, 4,63; N, 6,53 %.

Calculado: C, 47,91; H, 4,47; N, 6,21 %.

### 3.1.3.3 Síntese do $\{[\text{Ni}_2(\text{BPP})_3(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**12**).

A metodologia de síntese do composto  $\{[\text{Ni}_2(\text{BPP})_3(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**12**) está representada na Figura 46.



**Figura 46** Metodologia sintética do composto  $\{[\text{Ni}_2(\text{BPP})_3(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**12**).

Solubilizou-se 42 mg (18 mmol) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 9 mL de uma mistura contendo etanol: diclorometano / 2:1. Em seguida, adicionou-se 7 mL de solução (6 mL de etanol e 1 mL de diclorometano) contendo 70 mg (35 mmol) de BPP, resultando em uma solução límpida. Após a adição de 6 mL de solução aquosa contendo 48 mg (18 mmol) de  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$  houve prontamente a formação 196 mg de precipitado de coloração verde clara com rendimento de 78 %, o qual solubilizou-se somente em solventes como DMSO e DMF. Entretanto, não se obteve sucesso no processo de recristalização.

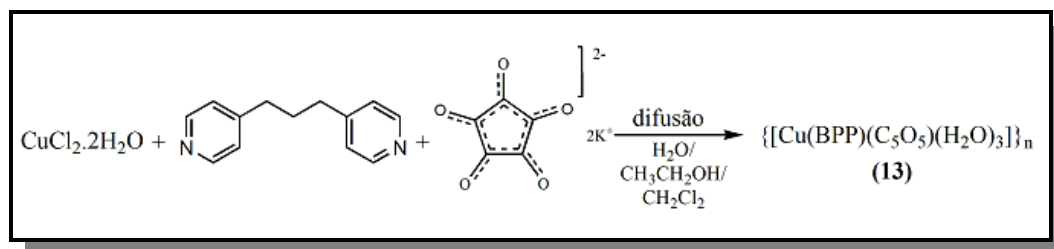
**Ponto de fusão:** observou-se a decomposição de (**12**) na faixa de 230-240°C.

**Análise Elementar:** Experimental: C, 51,73; H, 5,38; N, 7,64 %.

Calculado: C, 50,98; H, 5,24; N, 7,28 %.

### 3.1.3.4 Síntese do $\{[\text{Cu}(\text{BPP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]\}_n$ (**13**).

A metodologia utilizada para síntese do composto (**13**) descrita abaixo é semelhante à do composto (**11**) exceto pela proporção estequiométrica, sendo representada esquematicamente na Figura 47.



**Figura 47** Representação esquemática da síntese de  $\{[\text{Cu}(\text{BPP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]\}_n$  (**13**).

Em um bécker solubilizou-se 97 mg (40 mmol) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 8 mL de uma mistura etanol: água / 1:1. Em seguida, adicionou-se pelo método de difusão uma 8 mL de uma solução (5 mL de etanol e 3 mL de diclorometano) contendo 80 mg (40 mmol) de BPP que resultou na formação de precipitado de coloração verde que intensificou-se após a adição de 5 mL de solução aquosa contendo 89 mg (40 mmol) de croconato de potássio. O sólido foi separado por filtração e na água-mãe formou-se após 3 dias micro cristais de coloração escura. Filtrou-se novamente a solução e após 12 dias obteve-se 20,2 mg de monocristais de coloração caramelo apropriados para análise por difração de raios X de monocristal, com rendimento de 11 %.

**Ponto de fusão:** não observado até 280°C.

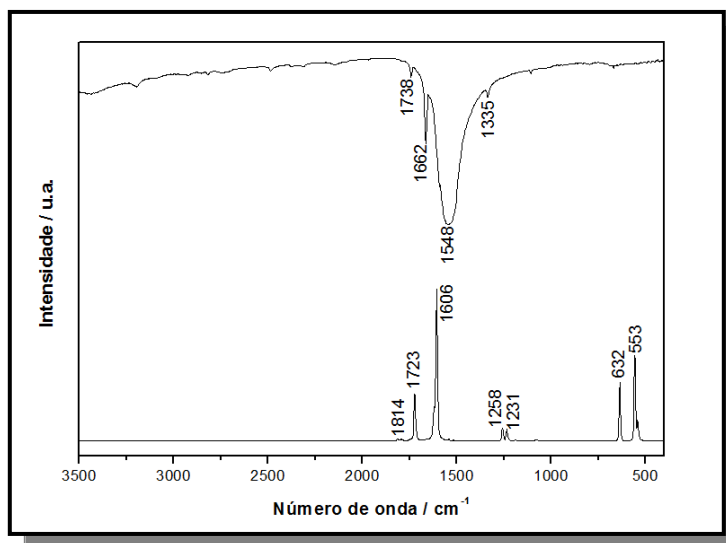
**Análise Elementar:** Experimental: C, 48,45; H, 4,21; N, 5,91 %.

Calculado: C, 47,42; H, 4,42; N, 6,14 %.

## 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### 3.2.1 Caracterização do Ligante Croconato de Potássio, $K_2C_5O_5$ .

O sal croconato de potássio ( $K_2C_5O_5$ ) foi caracterizado por técnicas espectroscópicas IV e Raman.



**Figura 48** Espectros IV e Raman obtidos para o sal croconato de potássio ( $K_2C_5O_5$ ).

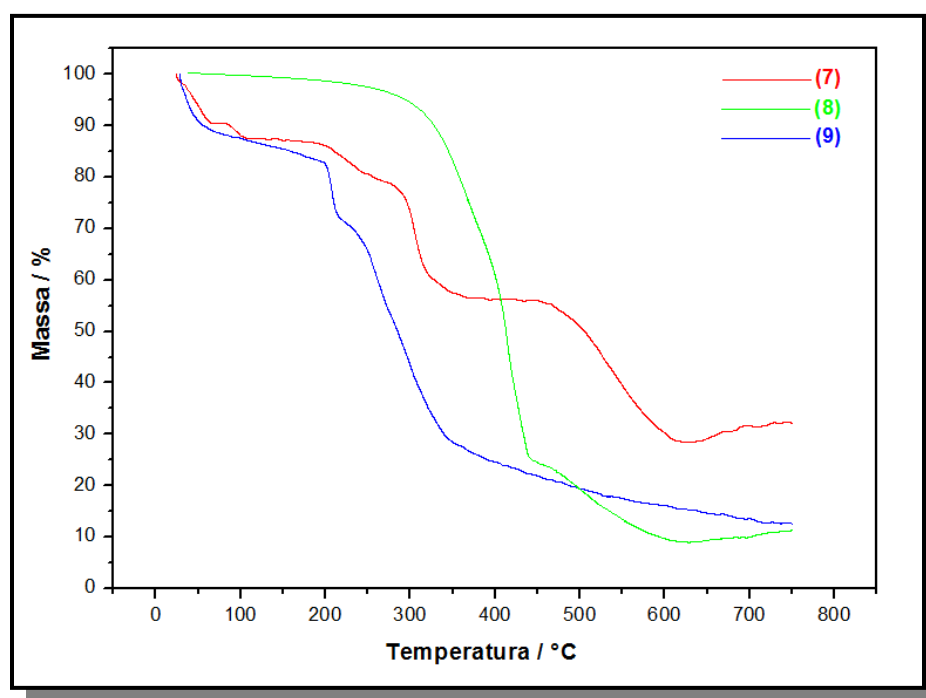
Observa-se a relativa simplicidade dos espectros vibracionais para o ligante croconato, podendo ser visualizado na Figura 48 apenas algumas bandas, fato decorrente da elevada simetria ( $D_{5h}$ ) do referido diânion. Baseado em estudos de teoria de grupo, são esperadas apenas sete bandas designadas pela representação  $2A'_1 + E''_1 + 4E'_2$  (Ito e West, 1963; Takahashi, Kaya e Ito, 1978).

O espectro na região do infravermelho para o ligante  $K_2C_5O_5$  apresenta uma banda larga característica na região de  $1548\text{ cm}^{-1}$  a qual é atribuída aos modos de estiramento CC/CO [ $\nu_{cc/co}$ ]. Por outro lado, o espectro Raman revela uma banda bem definida de alta intensidade em  $1606\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao [ $\nu_{cc/co}$ ]. Adicionalmente, observa-se uma banda de média intensidade no espectro Raman na região de  $1723\text{ cm}^{-1}$  e outra no espectro de infravermelho em  $1738\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento CO [ $\nu_{CO}$ ]. A banda em  $632\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de deformação do anel oxocarbônico (Ito e West, 1963).

### 3.2.2 Caracterização dos Complexos contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e os sítios metálicos Co(II), Ni(II) e Cu(II).

Através dos dados analíticos e da análise termogravimétrica, foi possível inferir a respeito das fórmulas moleculares dos compostos (7), (8) e (9). Desta forma constatou-se que os mesmos apresentam fórmulas moleculares distintas, sendo a proporção estequiométrica para o composto (7) e (9) de (1:1:1)/(M<sup>2+</sup>: MBP: C<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>) e para o composto (8) é de (1:2:1)/(M<sup>2+</sup>: MBP: C<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>), enquanto que a razão estequiométrica utilizada na síntese foi de (1:1:0,5)/(M<sup>2+</sup>: MBP: C<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>) para os compostos (7) e (8) e de (1:1:1) para o composto (9).

Na Figura 49 estão representadas as curvas termogravimétricas para os compostos envolvendo o ligante nitrogenado MBP: {[Co(MBP)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]<sup>2+</sup>. [Co(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>}.6H<sub>2</sub>O (7), [Ni(MBP)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)] (8) e [Cu(MBP)(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)] (9).

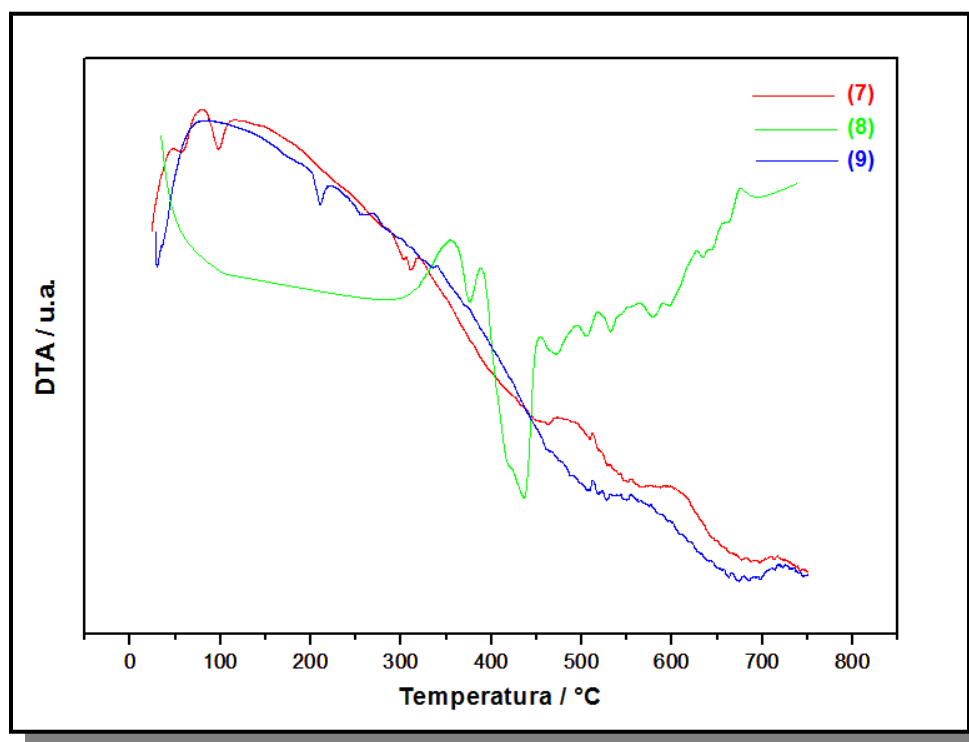


**Figura 49** Curva termogravimétrica para os compostos (7), (8) e (9).

Nas curvas TG dos compostos (7) e (9) é observada a presença de um evento de perda de massa que se inicia por volta de 60 °C relativo à desidratação dos referidos compostos. Tal evento no composto (7) equivale a 11,1% de perda de massa, ocorre até 100°C, e foi atribuído à saída de seis moléculas de H<sub>2</sub>O (calc. 10,7%) e em (9) equivale a 26,6%, ocorre até 200°C, e foi



atribuído à saída de uma molécula de H<sub>2</sub>O e meio mol do ligante MBP (calc.27,14%). As curvas DTA expostas na Figura 50, concordam com a TG através da presença de eventos endotérmicos nas curvas de (7) e (9), respectivamente em 97 e 206°C, relativos à desidratação dos mesmos. Por outro lado, a curva TG do composto (8) exibe uma brusca perda de massa de 75,9% em uma temperatura acima de 300°C atribuída à saída de duas moléculas do ligante MBP e um fragmento (56 g/mol) do ligante croconato (calc. 79,9%).



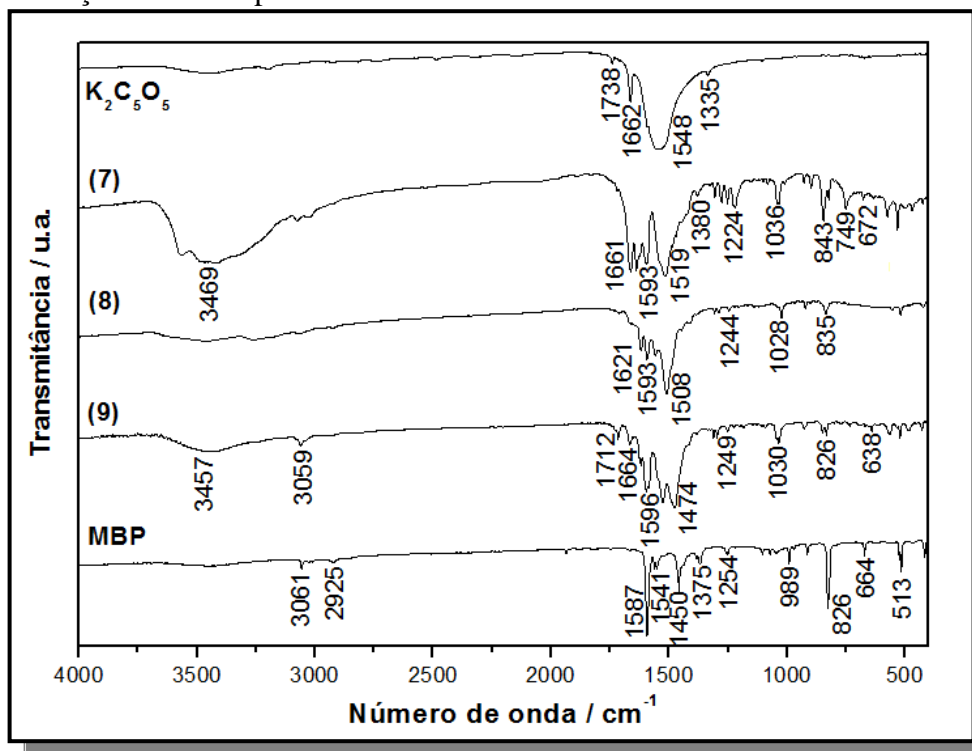
**Figura 50** Curvas DTA para os compostos (7), (8) e (9).

A segunda perda de massa é atribuída à saída de quatro moléculas de água, um mol de MBP e um íon nitrato em (7) (observado 31,41%, calculado 31,57%), de um fragmento (84 g/mol) de croconato (observ. 14,09%, calculado 14,39%) em (8) e de meio mol de MBP e um fragmento (84 g/mol) de croconato (observado 43,31%, calculado 43,4%) em (9).

Para os compostos (7) e (9) pode ser observada nas curvas TG uma terceira perda de massa em aproximadamente 350 °C atribuídas à saída de um mol de MBP mais um fragmento (84 g/mol) do anel oxocarbônico (observado 29,6%, calc. 31,1%) em (7) e de um fragmento (56 g/mol) do anel do croconato (observado 14,2%, calc. 13,8%) em (9). Por fim, o resíduo é referente a um mol mais um fragmento (56 g/mol) de croconato e ao teor calculado de metal

(observado 29,6%, calc. 31,1%) em (7) e na curva dos compostos (8) e (9) aos teores calculados de metal (observ.9,9%, calc. 10,4% 8), (observ.15,9%, calc. 15,7% 9).

Os três complexos foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e Raman sendo tais espectros expostos nas Figuras 51 e 52, respectivamente, e as principais atribuições estão dispostas na Tabela 7.

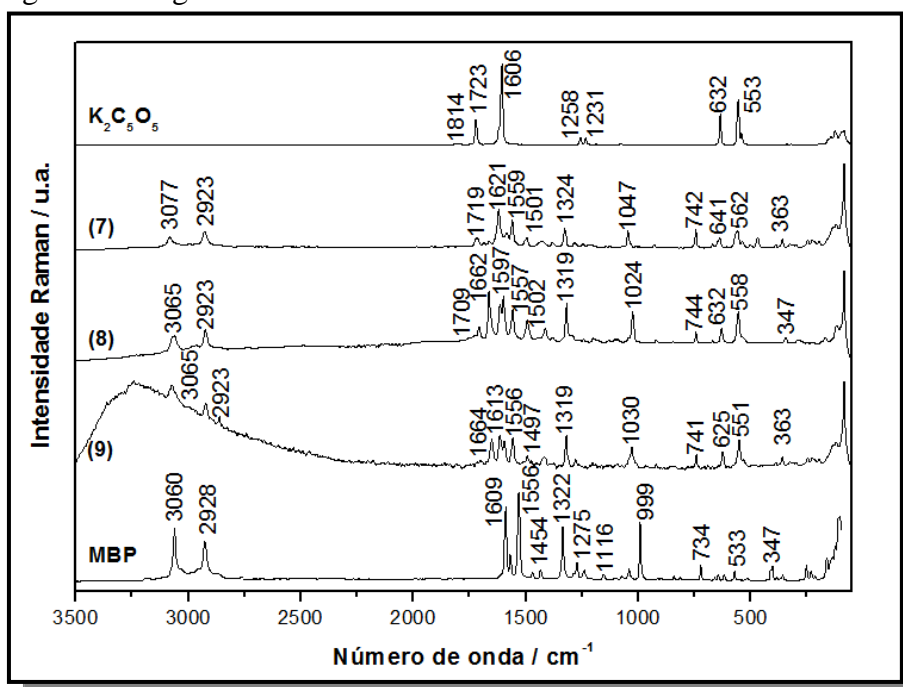


**Figura 51** Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos (7), (8) e (9) e de seus precursores MBP e  $K_2C_5O_5$ .

Os espectros na região do infravermelho para os compostos (7), (8) e (9) apresentam o mesmo perfil na região de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , semelhante ao observado no espectro do precursor croconato de potássio descrito na seção 3.2.1. A banda observada em  $1519$ ,  $1508$  e  $1525\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente para os complexos (7), (8) e (9) é atribuída ao modo de estiramento CC/CO [ $\nu_{CC/CO}$ ] e aparece deslocada para menores números de onda em relação à banda em  $1548\text{ cm}^{-1}$  no espectro do ligante croconato livre. Tal análise permite inferir que o referido ligante encontra-se coordenado ao sítio metálico nos três complexos, como é descrito na literatura para compostos similares (Carranza *et al.*, 2004; Manna *et al.*, 2007).

Um aspecto notável do espectro de infravermelho do composto (7) é a presença de bandas inteligíveis e bem definidas em contraposição ao espectro dos compostos (8) e (9) que apresentam perfis similares.

A coordenação do ligante nitrogenado aos sítios metálicos em (7), (8) e (9) pode ser inferida pela presença de bandas respectivamente em 1638, 1621 e 1615  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao modo de estiramento CC/CN [ $\nu_{\text{CC/CN}}$ ] e deslocadas para maiores números de onda em relação à banda em 1587  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do ligante MBP livre. A literatura documenta (Scopelliti *et al.*, 2001; Bujaci *et al.*, 2002; Marinho *et al.*, 2004; Teles *et al.*, 2007) diversos compostos análogos em que este tipo de interpretação foi utilizado para considerações a respeito da coordenação de uma diversidade de ligantes nitrogenados.



**Figura 52** Espectros Raman dos obtidos para os compostos (7), (8) e (9) e de seus precursores MBP e  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ .

**Tabela 7** Tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais dos compostos  $\{[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+} \cdot [\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**7**),  $[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$  (**8**) e  $[\text{Cu}(\text{MBP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]$  (**9**) (em  $\text{cm}^{-1}$ ).

(7)		(8)		(9)		Atribuições
IV	R	IV	R	IV	R	
	363f		347f		351f	$\delta$ (CO)
672f	641f		632f	638f	625m	Def. do anel Croc.
749f	742f		744f		741f	Resp. do anel Croc.
1036m	1047m	1028f	1024F	1030m	1030m	Resp. do anel piridil
1224m	1255m	1244f		1249f	1269f	Def. do anel piridil
1380f	1324m	1411f	1319F	1474F	1319F	
1593F	1501f	1593m	1502f	1596F	1497f	$\nu(\text{CC}) / (\text{CN})$
1638m	1621F	1621m	1662F	1615f	1613m	
1519F	1559m	1508F	1557m	1525F	1556F	$\nu(\text{CC}) / (\text{CO})$
1661F	1719f	1662f	1709f	1664f		$\nu(\text{CO})$
				1712f		
	2923f		2923f		2923f	$\nu(\text{CH})$ alifático
	3077f		3065f	3059f	3065f	$\nu(\text{CH})$ aromático
3469F				3457f		$\nu(\text{OH})$

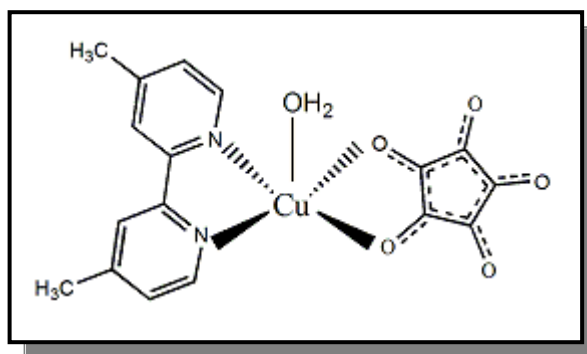
No espectro de absorção na região do infravermelho dos complexos (**7**) e (**9**) observa-se uma banda larga em 3469 e 3457  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, atribuída ao modo de estiramento OH [ $\nu_{\text{OH}}$ ], indicando a presença de moléculas de água na estrutura dos compostos citados.

Os espectros Raman dos compostos (**7**), (**8**) e (**9**) expostos na Figura 52 apresentam dois conjuntos de bandas similares na região de 1621 e 1559  $\text{cm}^{-1}$ , 1662 e 1557  $\text{cm}^{-1}$  e 1613 e 1556  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas respectivamente aos modos de estiramento CC/CN [ $\nu_{\text{CC/CN}}$ ] e CC/CO [ $\nu_{\text{CC/CO}}$ ]. Como mencionado anteriormente, tais bandas encontram-se deslocadas respectivamente para maiores e menores números de onda em relação à banda análoga presente nos espectros dos

ligantes livres MBP ( $1609\text{ cm}^{-1}$ ) e croconato de potássio ( $1606\text{ cm}^{-1}$ ), indicando a coordenação dos referidos ligantes ao sítio metálico nos três compostos de coordenação. Em particular, o indício da coordenação do diânion croconato é reforçado pela presença de bandas de baixa intensidade em  $1719$ ,  $1709$  e  $1664\text{ cm}^{-1}$  respectivamente para os compostos **(7)**, **(8)** e **(9)**, atribuídas ao modo de estiramento CO [ $\nu_{\text{CO}}$ ], deslocadas para menores números de onda em relação à banda em  $1814\text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman do  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ .

Outras atribuições podem ser feitas com relação às bandas em  $742$  e  $1047\text{ cm}^{-1}$  em **(7)**,  $744$  e  $1024\text{ cm}^{-1}$  em **(8)** e  $741$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  em **(9)**, atribuídas respectivamente aos modos de respiração do anel croconato e piridínico.

Apesar dos complexos **(7)**, **(8)** e **(9)** terem sido obtidos na forma de monocristais como descrito na seção 3.1.2, será relatado a seguir apenas os dados estruturais dos complexos **(7)** e **(8)**. Entretanto, todos os dados supracitados de **(9)** são coerentes com um complexo monometálico com geometria pentacoordenada, em que o croconato encontra-se coordenado ao sítio de Cu(II) pelo modo 1,2-bidentado, tal como a proposta estrutural representada na Figura 53.



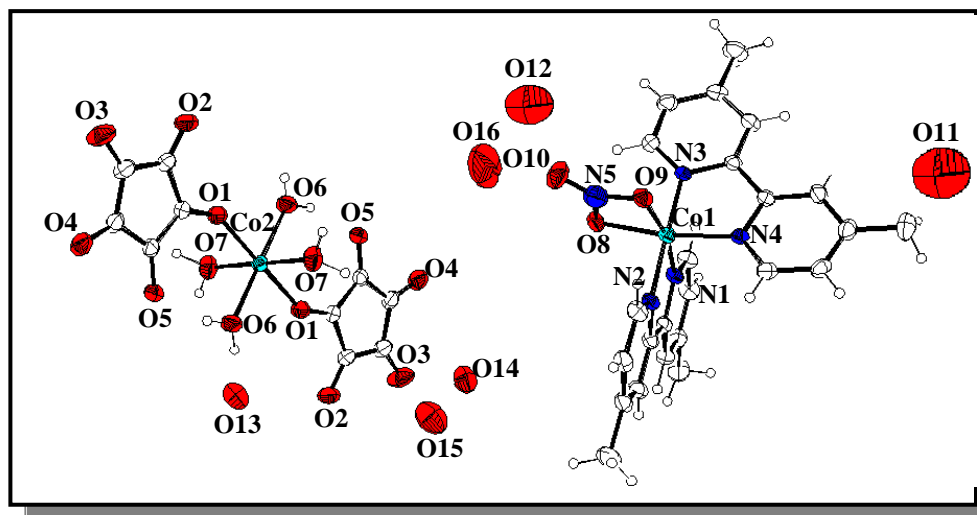
**Figura 53** Proposta estrutural para o composto  $[\text{Cu}(\text{MBP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]$  **(9)**.

A Tabela 8 exibe as informações relativas à coleta de dados e refinamento das estruturas e a Tabela 9 apresenta uma seleção de comprimentos e ângulos de ligações.

**Tabela 8** Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento das estruturas dos compostos  $\{[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+} \cdot [\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**7**), e  $[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$  (**8**).

<b>Composto</b>	<b>(7)</b>	<b>(8)</b>
<b>Fórmula</b>	$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{O}_{23}\text{Co}_2$	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_5\text{Ni}_1$
<b>Peso Molecular (<math>\text{g mol}^{-1}</math>)</b>	1008,11	566,11
<b>Sistema Cristalino</b>	Triclínico	Monoclínico
<b>Grupo Espacial</b>	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<b><i>a</i> (Å)</b>	9,385(2)	15,398(3)
<b><i>b</i> (Å)</b>	14,164(3)	14,412(3)
<b><i>c</i> (Å)</b>	16,003(3)	15,501(8)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	64,15(3)	90,00
<b><math>\beta</math> (°)</b>	75,12(3)	112,22(2)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	73,18(3)	90,00
<b><i>V</i> (Å)<sup>3</sup></b>	1811,3(6)	3184,4(18)
<b><i>Z</i></b>	2	4
<b>Tamanho do Cristal (mm)</b>	0,07 x 0,13 x 0,20	0,06 x 0,12 x 0,08
<b>Dcalc (<math>\text{g cm}^{-3}</math>)</b>	1,56	1,18
<b><math>\mu(\text{Mo K}\alpha)</math> (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	0,762	0,648
<b>Reflexões Medidas/únicas</b>	28780/8272	10869/3627
<b>Refl. Observ. [<math>F_o^2 &gt; 2\sigma(F_o^2)</math>]</b>	5917	2692
<b>N° Parâmetros ref.</b>	482	174
<b>R [<math>F_o &gt; 2\sigma(F_o)</math>]</b>	0,0502	0,0779
<b>wR [<math>F_o^2 &gt; 2\sigma(F_o^2)</math>]</b>	0,1387	0,2591
<b>S</b>	1,054	1,080
<b>RMS (<math>\text{e}^{-\text{Å}^{-3}}</math>)</b>	0,081	0,102

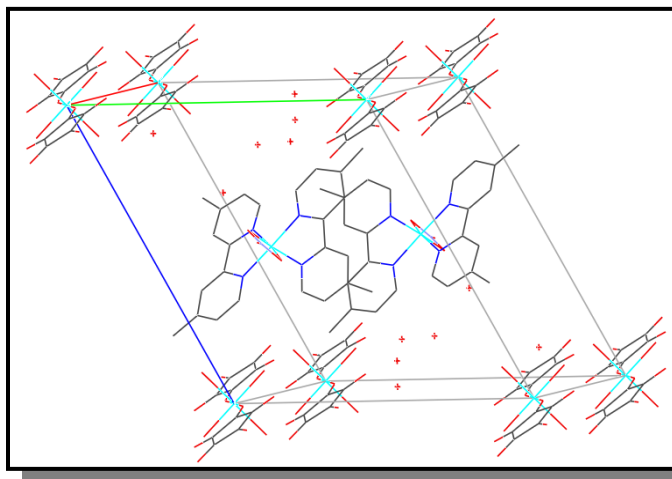
A unidade assimétrica de (7) representada na Figura 54 está em perfeito acordo com as demais caracterizações, uma vez que ambos os ligantes, MBP e  $C_5O_5^{2-}$ , apresentam-se coordenados ao sítio metálico.



**Figura 54** Representação da estrutura cristalina e molecular do complexo  $\{[Co(MBP)_2(NO_3)]^{2+} \cdot [Co(C_5O_5)_2(H_2O)_4]^{2-}\} \cdot 6H_2O$  (7). Os hidrogênios das moléculas de  $H_2O$  não foram representados.

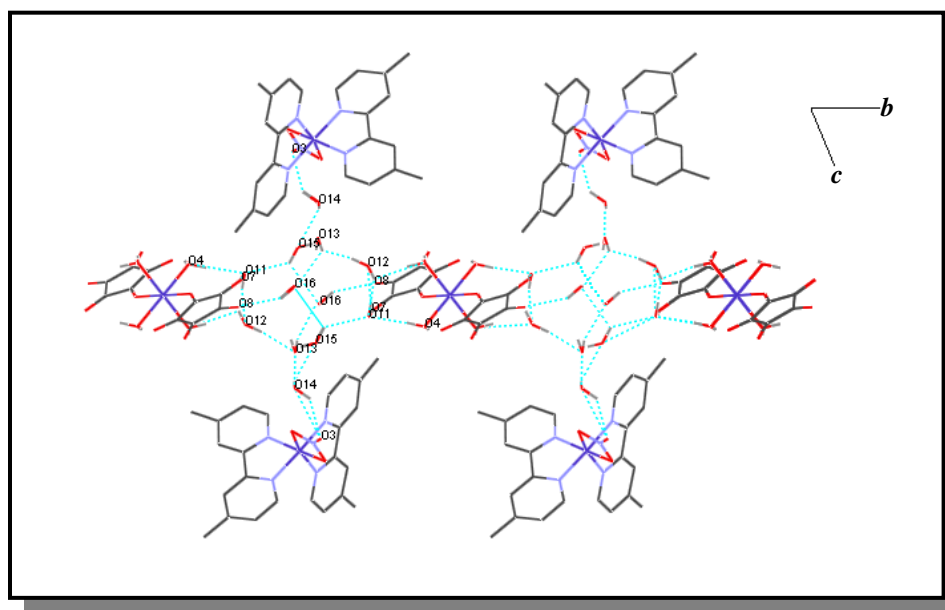
Pode-se observar na Figura 54 a presença de dois sítios de cobalto cristalograficamente independentes, sendo o complexo constituído de uma porção catiônica e outra aniônica. Na porção catiônica, o sítio de Co1 encontra-se coordenado a quatro nitrogênios piridínicos do ligante MBP e a dois oxigênios do íon nitrato, com médias das distâncias Co1-N e Co1-O de 1,948 e 1904 Å respectivamente, formando uma geometria octaédrica distorcida. Por outro lado, na porção aniônica do complexo o sítio denominado de Co2 encontra-se coordenado a dois ligantes croconato atuando segundo o modo de coordenação monodentado, bem como a quatro ligantes aqua numa geometria octaédrica distorcida, com média das distâncias Co2-O de 2,097 Å.

A observação da estrutura molecular de (7) (Figura 54), indica a presença de dois ânions  $C_5O_5^{2-}$  e de um íon  $NO_3^-$ , totalizando uma carga negativa equivalente a 5-, o que levaria a um composto carregado se os dois sítios de cobalto apresentassem estado de oxidação 2+. Dentro desta ótica, torna-se imprescindível analisar a carga total dentro da célula unitária representada na Figura 55 a qual apresenta um sítio de cobalto em cada vértice. Baseado na informação de que todo vértice da célula unitária é um ponto de rede que não pertence a uma única célula, contribuindo apenas com 1/8 do ponto de rede (Ladd), cada vértice contribui com 1/8 de cobalto o que, levando em consideração a presença de oito vértices, equivale a um único sítio de cobalto.



**Figura 55** Representação da célula unitária do complexo (7). Os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Adicionalmente observa-se na Figura 55, a presença de dois sítios de cobalto no interior da célula unitária e ainda de dois íons  $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$  e de dois íons  $\text{NO}_3^-$ . Tais informações são compatíveis com um composto neutro em que o estado de oxidação de cada sítio de cobalto é 2+, como esperado.

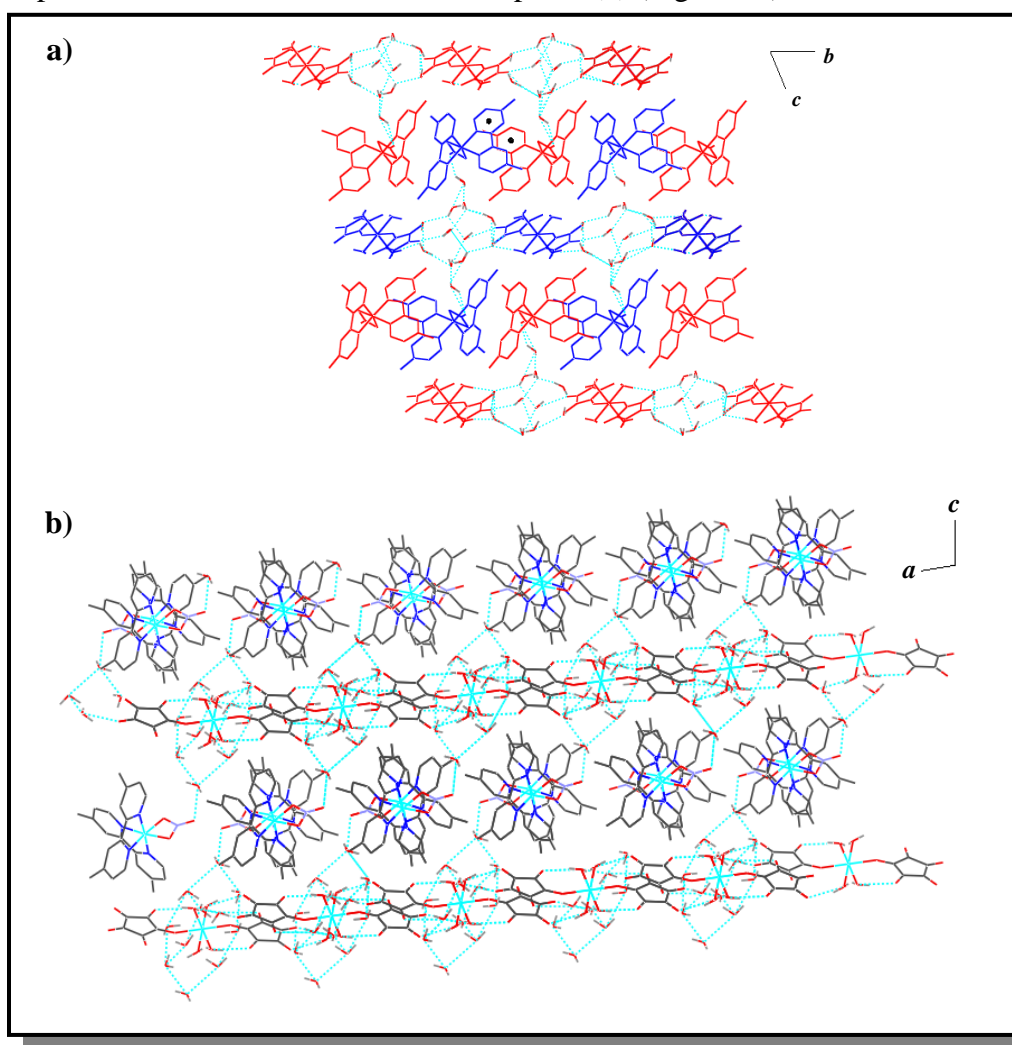


**Figura 56** Extensão através de ligações de hidrogênio no complexo (7).

As moléculas de água de cristalização estão envolvidas em ligações de hidrogênio de baixa intensidade entre si, formando um pentâmero cíclico como pode ser visualizado na Figura 56, e entre átomos de oxigênio do íon croconato e moléculas de água de coordenação com média das distâncias (O-H...O) de 2,831 Å. Tais interações de hidrogênio promovem o contato entre as



porções aniônicas do complexo. Ademais, observa-se a presença de interações por ligação de hidrogênio de fraca intensidade entre moléculas de água de hidratação e o átomo de oxigênio do íon nitrato com média das distâncias (O-H...O) de 2,831 Å, promovendo a interação entre a camada contendo as porções aniônicas com a porção catiônica do complexo e conseqüentemente ao arranjo supramolecular unidimensional do composto (7) (Figura 56).



**Figura 57** Extensão do arranjo supramolecular bidimensional de (7) ao longo do eixo cristalográfico *c*, (a) visualização ao longo do eixo cristalográfico *a* e (b) visualização ao longo de *b*.

A literatura documenta (Braga, Maini e Grepioni, 2002) três parâmetros topológicos para identificar, em anéis que tenham elétrons  $\pi$  deslocalizados, a presença de interações via empacotamento  $\pi$ . Esses parâmetros são denominados: distância centróide-centróide, distância interplanar e deslocamento horizontal. Em estudos previstos com a grafita determinou-se que

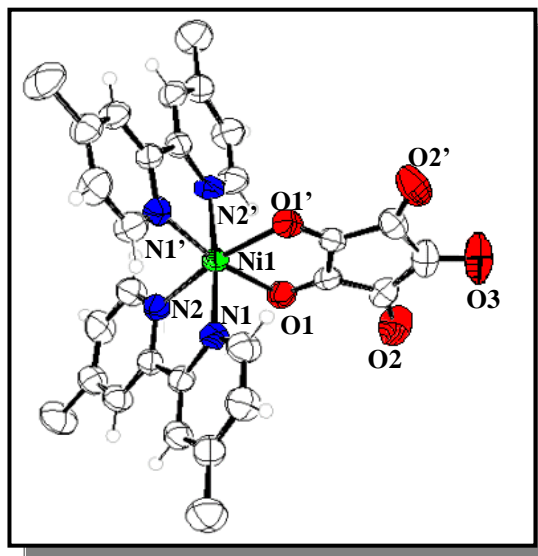
para haver tal empacotamento as distâncias centróide-centróide e centróide-plano deveriam ser menores que 4,0 Å, enquanto que o valor do deslocamento horizontal deve ser próximo de 1Å. Dentro deste enfoque, tais parâmetros foram analisados para avaliar a presença de empacotamento  $\pi$  tanto entre anéis piridínicos do ligante MBP, como entre anéis croconato.

Desta forma, constatou-se que há interações do tipo empacotamento  $\pi$  na estrutura de (7) entre anéis piridínicos do ligante MBP, uma vez que as distâncias centróide-centróide e centróide plano apresentaram valores com média de 3,756 e 3,590 Å respectivamente, e ainda um pequeno deslocamento horizontal com média de 0,95Å. A presença de tais interações estendeu o arranjo supramolecular em duas dimensões, ao longo do eixo cristalográfico *c* (Figuras 56 e 57), através do empacotamento entre anéis piridínicos de duas porções catiônicas distintas, que apresentam íons nitratos voltados para lados opostos e que formam interações de hidrogênios com camadas unidimensionais distintas. Por outro lado, constatou-se que os anéis do íon croconato não estão envolvidos neste tipo de interação, uma vez que a média das distâncias centróide-centróide e centróide-plano são respectivamente 4,119 e 3,356 Å. Esse resultado mostra a necessidade da avaliação de todos os parâmetros discutidos por Braga e colaboradores (Braga, Maini e Grepioni, 2002) para inferir a respeito da presença de interações do tipo empacotamento  $\pi$ , uma vez que todos os referidos parâmetros devem ser satisfeitos.

A unidade assimétrica do composto de coordenação  $[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$  (8), representada na Figura 58, é constituída por um centro metálico de Ni(II) coordenado a quatro nitrogênios piridínicos provenientes de dois ligantes MBP. Como havia sido sugerido pelos resultados espectroscópicos, o oxocarbono croconato encontra-se coordenado ao metal pelos átomos de oxigênio. Ressalta-se que os átomos dos sítios doadores estão dispostos em torno do cátion metálico formando um arranjo octaédrico distorcido, sendo a média das distâncias (Ni-N) equivalente a 2,075 Å e a média das distâncias (Ni-O) 2,137 Å.

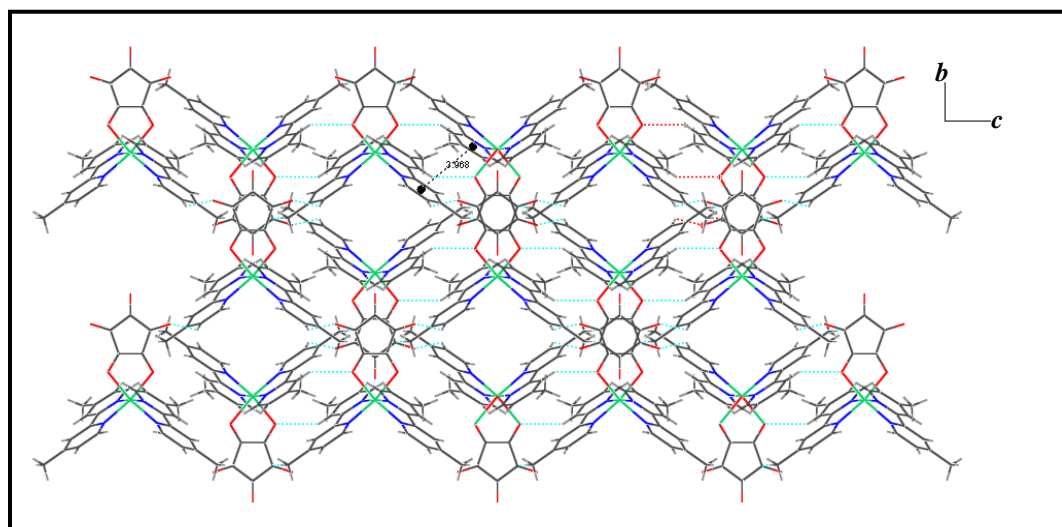
**Tabela 9** Seleção dos parâmetros geométricos dos compostos (7) e (8).

		(7)		(8)	
Distância de ligação/ Å					
Co1-N1	1,965(3)	Co2-O6	2,084(4)	Ni-N1	2,071(2)
				Ni-O1	2,137(3)
Co1-N2	1,940(3)	Co2-O7	2,124(4)	Ni-N2	2,079(3)
Co1-N3	1,931(5)	Co1-O8	1,901(3)		
Co1-N4	1,955(3)	Co1-O9	1,907(4)		
Co2-O1	2,082(3)				
Ângulos de ligação / °					
	(7)			(8)	
N1-Co1-N3	93,34(7)			N1-Ni-N2	97,38(7)
N2-Co1-N3	176,11(8)			N1-Ni-N1	98,97(8)
N1-Co1-N4	92,67(8)			N2-Ni-N2	175,65(8)
N2-Co1-N4	96,21(5)			N1-Ni-O1	90,14(4)
N1-Co1-O8	98,83(3)			N2-Ni-O1	89,62(4)
N1-Co1-O9	167,83(3)				
O1-Co2-O6	85,81(2)				
O1-Co2-O7	88,98(3)				
O1-Co2-O1	180,00(2)				
O6-Co2-O6	180,00(2)				
Ligações de Hidrogênio D...A / Å					
(7)					
	O14-O3	2,819(2)		O12-O13	2,711(4)
	O15-O14	2,807(3)		O13-O16	2,881(3)
	O16-O15	2,950(2)		O16-O8	2,892(2)
	O11-O12	2,741(3)		O11-O4	2,867(2)



**Figura 58** Representação da estrutura cristalina e molecular do complexo  $[\text{Ni}(\text{MBP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$  (**8**).

As unidades assimétricas interagem entre si através de interações fracas do tipo empacotamento  $\pi$  entre anéis piridínicos do ligante MBP, uma vez que a distância centróide-centróide e centróide-plano são respectivamente 3,968 e 3,670 Å e portanto menores que 4,0 Å tal como discutido anteriormente, e o deslocamento horizontal equivale a 1,58 Å. As interações do tipo empacotamento  $\pi$  são responsáveis pelo arranjo supramolecular unidimensional ao longo do eixo cristalográfico  $c$ , como pode ser visualizado na Figura 59.

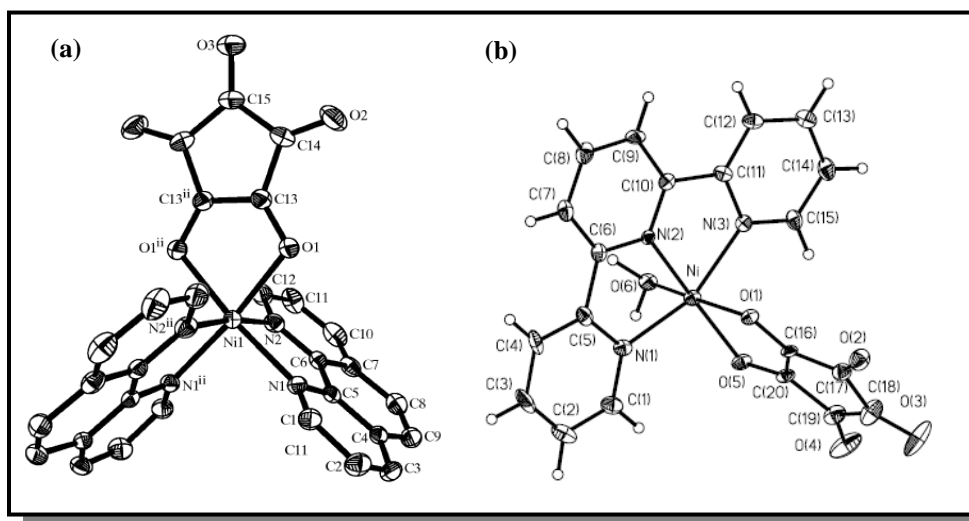


**Figura 59** Extensão do arranjo supramolecular em (**8**) por empacotamento  $\pi$  ao longo do eixo cristalográfico  $c$ .

Um aspecto interessante observado na estrutura de (**8**) é a presença de interações do tipo dipolo-dipolo induzido estabilizando a estrutura cristalina como é descrito na literatura para

compostos análogos (Castro *et al.*, 2002; Ghoshal *et al.*, 2005), tais interações ocorrem entre átomos de oxigênio do íon croconato e grupos C-H do ligante nitrogenado MBP, sendo a média das distâncias C-H...O de 3,326 Å.

Em (8), o íon croconato está coordenado ao sítio metálico pelo modo de coordenação 1,2-bidentado. Segundo Curreli S. e colaboradores (Curreli *et al.*, 2006), o sobredito modo de coordenação é o mais observado em complexos com metais da primeira série de transição, podendo-se citar alguns trabalhos envolvendo este modo de coordenação (Castro *et al.*, 1992; Wang, Yang e Lee, 2002; Calatayud *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2007). Em particular, na Figura 60, está representada a estrutura cristalina de dois complexos de Ni(II) envolvendo o íon croconato, similares ao (8). Entretanto tais estruturas apresentam ligantes nitrogenados diferentes, como 1,10-fenantrolina (Chen *et al.*, 2007) em (a) e 2,2':6',2''-terpiridina (terpy) (Calatayud *et al.*, 2005) em (b).

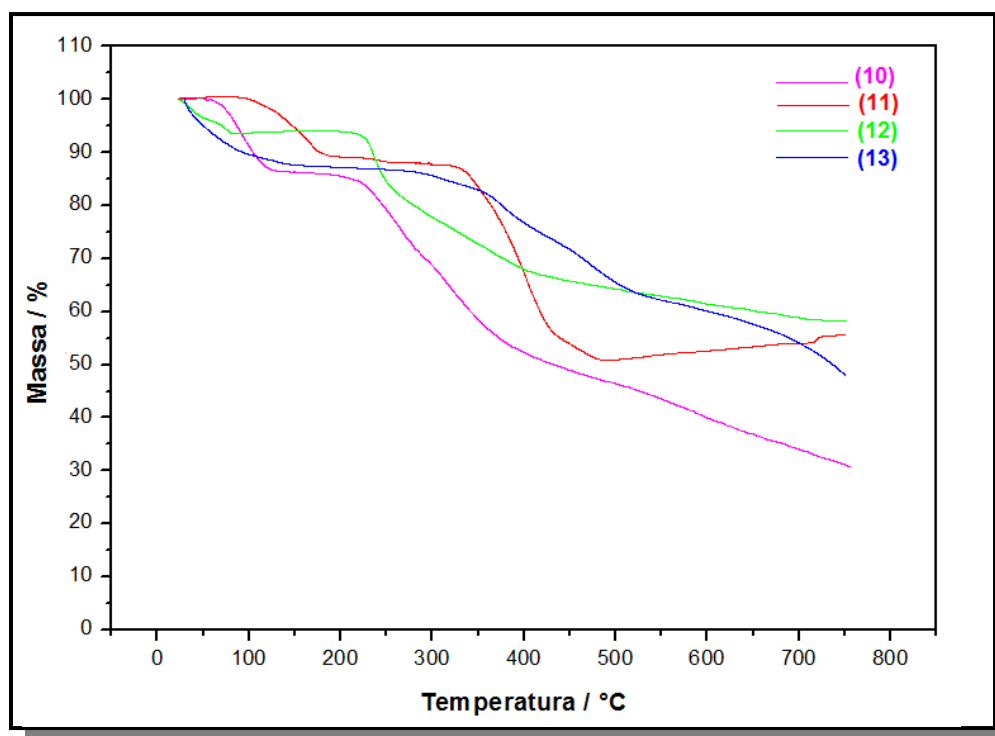


**Figura 60** Estruturas propostas na literatura para os compostos: (a)  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{O}_5)]$  e (b)  $[\text{Ni}(\text{terpy})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### 3.2.3 Caracterização dos Complexos contendo o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e os sítios metálicos Mn(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II).

Os dados analíticos sugerem a formação de complexos com fórmulas moleculares distintas. Sendo a proporção estequiométrica obtida para os compostos **10**, **11** e **13** de (1:1:1)/(M<sup>2+</sup>: BPP: C<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>) e para o composto **12** é de (2:3:2)/(M<sup>2+</sup>: BPP: C<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>), sendo que a estequiometria utilizada na síntese foi diferente para os quatro compostos com proporção (M<sup>2+</sup>: BPP: C<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>) de 1:2:2 para **10**, de 1:1:0,5 para **11**, de 1:2:1 para **12** e de 1:1:1 para **13**.

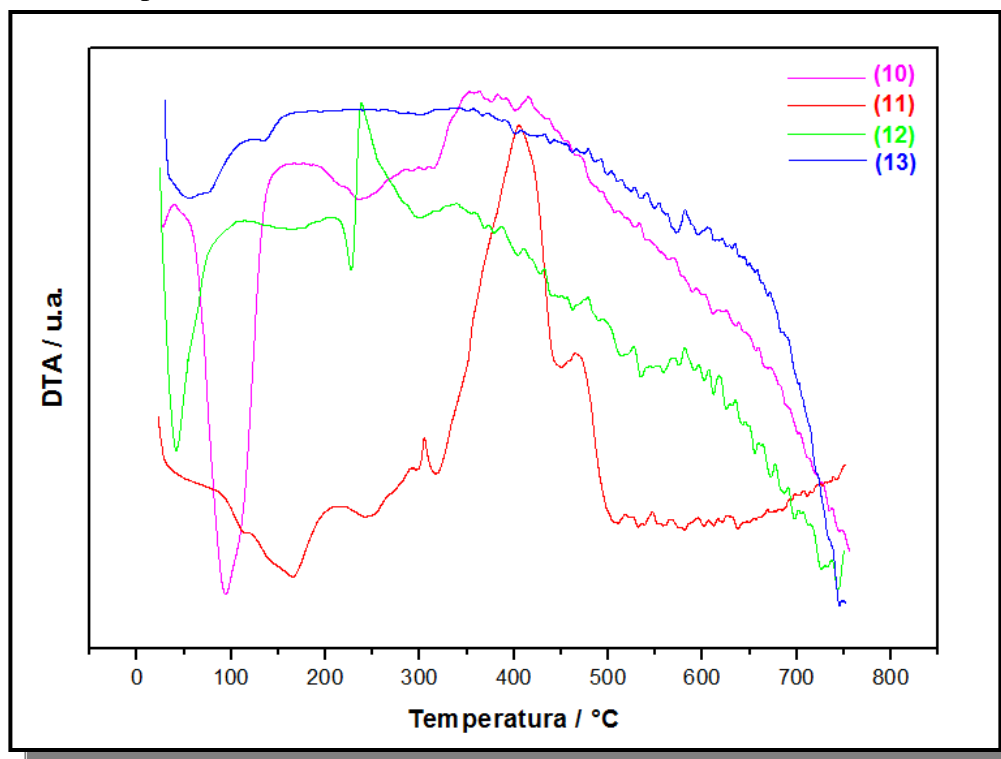
Na Figura 61 estão representadas as curvas termogravimétricas para os compostos envolvendo o ligante nitrogenado BPP: {[Mn<sub>2</sub>(BPP)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].3H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**10**), {[Co<sub>2</sub>(BPP)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**11**), {[Ni<sub>2</sub>(BPP)<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**12**) e {[Cu(BPP)(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]}<sub>n</sub> (**13**).



**Figura 61** Curva termogravimétrica para os compostos de coordenação (**10**), (**11**), (**12**) e (**13**).

É importante ressaltar que as curvas TG dos quatro compostos (**10**), (**11**), (**12**) e (**13**) apresentam uma alta porcentagem de massa no resíduo, indicando a decomposição incompleta dos mesmos até a temperatura de 700°C. As curvas termogravimétricas exibem um evento de

perda de massa em aproximadamente 100°C, os quais são atribuídos à desidratação dos referidos compostos, com a saída de sete (observado 13,24%, calculado 13,82%), seis (observado 12,22%, calculado 11,74%), cinco (observado 7,64%, calculado 7,81%) e três (observado 11,64%, calculado 11,85%) moléculas de H<sub>2</sub>O, respectivamente para **(10)**, **(11)**, **(12)** e **(13)**. A desidratação de tais compostos é acompanhada nas curvas DTA, expostas na Figura 62, por um evento endotérmico respectivamente em 94, 165, 50 e 53°C



**Figura 62** Curva DTA dos compostos **(10)**, **(11)**, **(12)** e **(13)**.

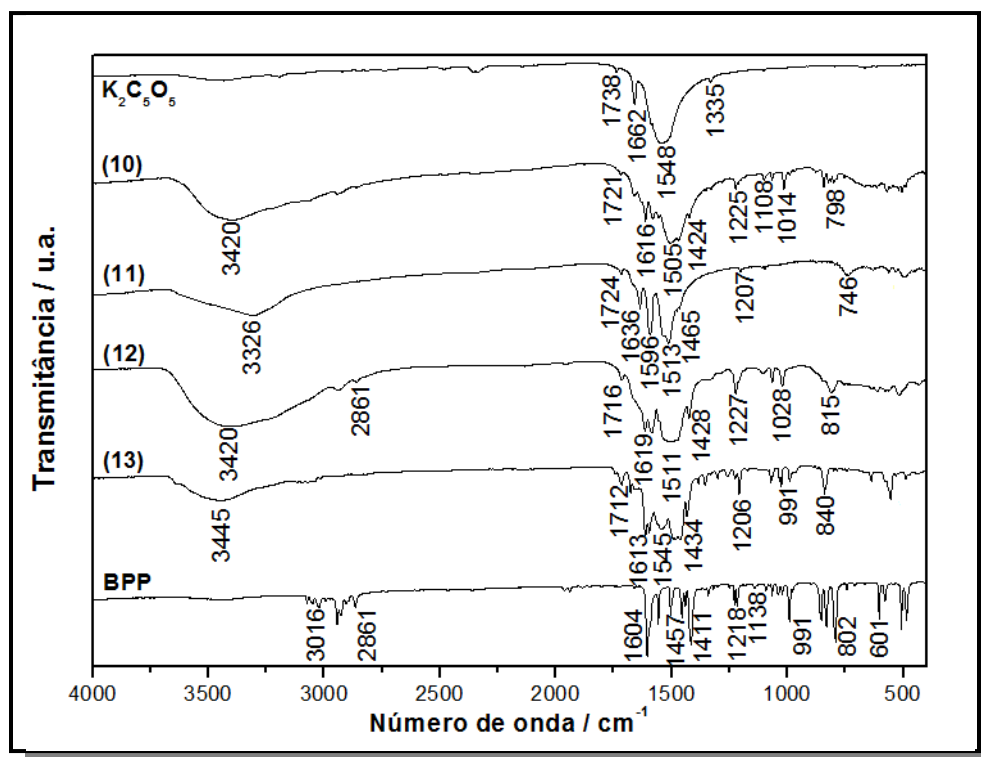
A segunda perda de massa indica o início da termodecomposição do ligante nitrogenado BPP, sendo atribuída a saída de um fragmento de BPP (106,15 g/mol) e um mol do ligante BPP (observado 34,11%, calculado 33,37%) em **(10)**, de dois mols de BPP (observado 41,27%, calculado 43,10%) em **(11)**, de quatro moléculas de H<sub>2</sub>O e um mol de BPP (observado 24,51%, calculado 23,45%) em **(12)** e de um fragmento (106,15 g/mol) de BPP (observado 24,10%, calculado 23,33%) em **(13)**.

É interessante notar que a curva DTA de **(12)** apresenta um segundo evento endotérmico em 226°C atribuído a desidratação devido à saída de quatro moléculas de H<sub>2</sub>O e sequencialmente observa-se um evento exotérmico em 237°C atribuído a termodecomposição do composto. De forma análoga, pode ser observado em aproximadamente 400 °C nas curvas DTA um evento

exotérmico sutil em **(10)** e bastante pronunciado em **(11)**, atribuídos a termodecomposição dos mesmos.

O resíduo final da medida de 52,65; 45,51; 67,85 e 64,17%, respectivamente para **(10)**, **(11)**, **(12)** e **(13)**, ficou definido como sendo referente à associação de dois mols do teor de metal em **(10)**, **(11)** e **(12)** (calculado 12,04, 12,80 e 10,19%, respectivamente) e de um mol do teor de metal em **(13)** (calculado 13,95%) e ainda um material amorfo (calculado 40,61; 32,71; 57,66 e 50,22%, respectivamente).

Os espectros de absorção no infravermelho dos compostos  $\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **(10)**,  $\{[\text{Co}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **(11)**,  $\{[\text{Ni}_2(\text{BPP})_3(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  **(12)** e  $\{[\text{Cu}(\text{BPP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]\}_n$  **(13)** estão representados na Figura 63 e as principais atribuições estão dispostas na Tabela 10.



**Figura 63** Espectros IV dos compostos **(10)**, **(11)**, **(12)** e **(13)**, bem como de seus precursores BPP e  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ .

Nos espectros de absorção na região do infravermelho (Figura 63) pode ser observada uma banda larga em 3420, 3326, 3420 e 3445  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente para **(10)**, **(11)**, **(12)** e **(13)**, atribuída ao modo de estiramento OH [ $\nu_{\text{OH}}$ ], indicando a presença de moléculas de água na estrutura dos mesmos.



Adicionalmente observa-se uma banda em 1014, 1028 e 991  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros dos compostos **(10)**, **(12)** e **(13)** de baixa intensidade atribuída ao modo de respiração do anel piridil, a qual não foi observada no espectro de **(11)**.

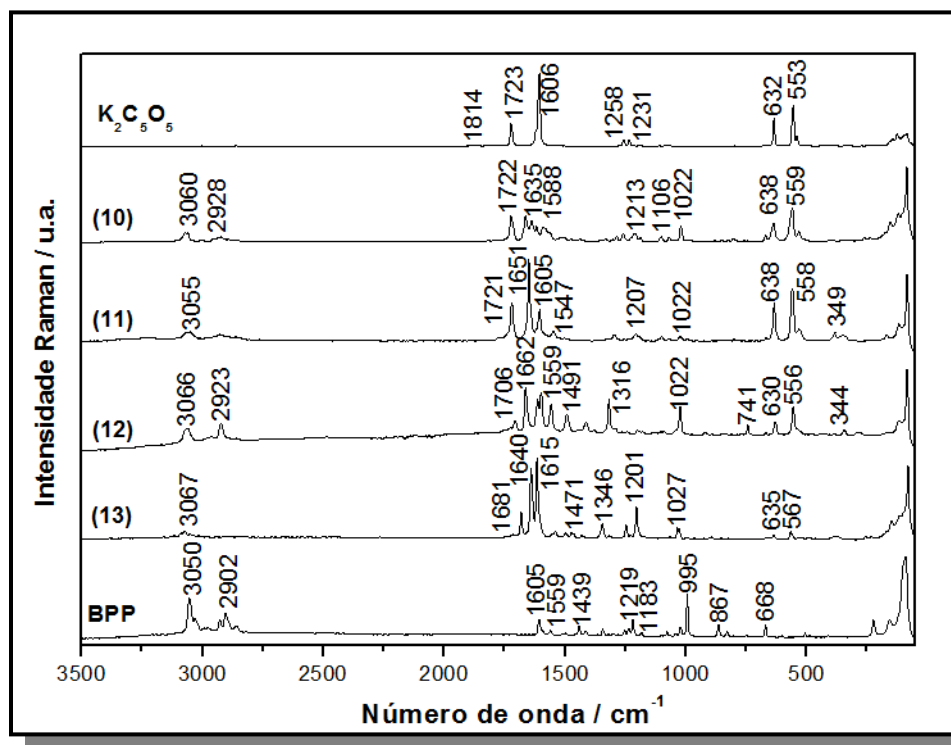
Na região compreendida entre 1550 e 1604  $\text{cm}^{-1}$  no espectro infravermelho do ligante nitrogenado BPP há uma predominância dos modos de estiramento C=C e C=N, tais modos são de extrema importância por permitirem inferir através de deslocamentos dos números de onda das bandas, possíveis interações com os íons metálicos na formação de compostos de coordenação. Entretanto, quando se trata de compostos envolvendo espécies oxocarbônicas tem-se uma considerável sobreposição de bandas nesta região, uma vez que no espectro IV tais espécies apresentam uma banda larga, em particular no sal croconato de potássio (Figura 63) esta banda é observada em 1548  $\text{cm}^{-1}$ . Em virtude dos fatos mencionados, Da Silva, e colaboradores (Da Silva *et al.*, 2007), sugerem que esta técnica não é apropriada para a discriminação entre os modos vibracionais de diferentes ligantes em um composto se o diânion croconato estiver presente.

De Oliveira e colaboradores, estudaram extensivamente a química das espécies oxocarbônicas através da análise de seus espectros Raman (Lopes, De Oliveira e Santos, 2001; Ribeiro, De Oliveira e Goncalves, 2001; Lopes *et al.*, 2004; De Oliveira *et al.*, 2005). A elevada simetria de tais espécies ( $D_{nh}$ ) é condizente com um pequeno número de bandas vibracionais, que são bem definidas no espectro Raman.

Nesta ótica, a análise dos espectros Raman dos compostos **(10)**, **(11)**, **(12)** e **(13)**, expostos na Figura 64, é de fundamental importância para inferir a respeito da coordenação dos ligantes croconato e BPP aos sítios metálicos. Dentro deste enfoque, pode ser observada a presença de bandas em 1635, 1651, 1662 e 1649  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente para os compostos **(10)**, **(11)**, **(12)** e **(13)**, as quais são atribuídas ao modo de estiramento CC/CN [ $\nu_{CC/CN}$ ] e estão deslocadas para maiores números de onda em relação a banda em 1605  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman do ligante BPP livre, indicando assim a coordenação do mesmo ao sítio metálico através dos nitrogênios piridínicos conforme relatado para compostos similares (Scopelliti *et al.*, 2001; Bujaci *et al.*, 2002; Marinho *et al.*, 2004; Teles *et al.*, 2007). Por outro lado, as bandas observadas para os compostos **(10)**, **(11)**, **(12)** e **(13)** respectivamente em 1588, 1547, 1559 e 1545  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas ao modo de estiramento CC/CO [ $\nu_{CC/CO}$ ] e aparecem deslocadas para menores números de ondas em relação à banda em 1606  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do íon croconato, indicando desta forma a coordenação do mesmo ao sítio metálico pelo átomo de oxigênio dos grupos carbonílicos.

**Tabela 10** Tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) dos compostos  $\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**10**),  $\{[\text{Co}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**11**),  $\{[\text{Ni}_2(\text{BPP})_3(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**12**) e  $\{[\text{Cu}(\text{BPP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]\}_n$  (**13**)

(10)		(11)		(12)		(13)		Atribuições
IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	
			349f		344f			$\delta$ (CO)
	638f		638F		630f		635f	Def. anel Croc.
798f		746f			741f			Resp. anel Croc.
1014m	1022f		1022f	1028f	1022m	991f	1027f	Resp. anel piridil
1108f	1106f							Def. anel piridil
1225f	1213f	1207f	1207f	1227m		1206m	1201m	
1424f	1510f	1465f	1605m	1428m	1491m	1434m	1471f	
1616m	1635m	1636m	1651F	1588f	1600m	1485m	1615F	$\nu(\text{CC}) / (\text{CN})$
				1619m	1662F	1613F	1640F	
1505F	1588f	1513F	1547f	1511F	1559m	1545F	1545f	$\nu(\text{CC}) / (\text{CO})$
1721f	1722F	1724f	1721m	1716f	1706f	1712f	1681m	$\nu(\text{CO})$
	2928f			2861f				$\nu(\text{CH})$ alifático
	3060f		3055f				3067f	$\nu(\text{CH})$ aromático
3414F		3326m		3420F				$\nu(\text{OH})$

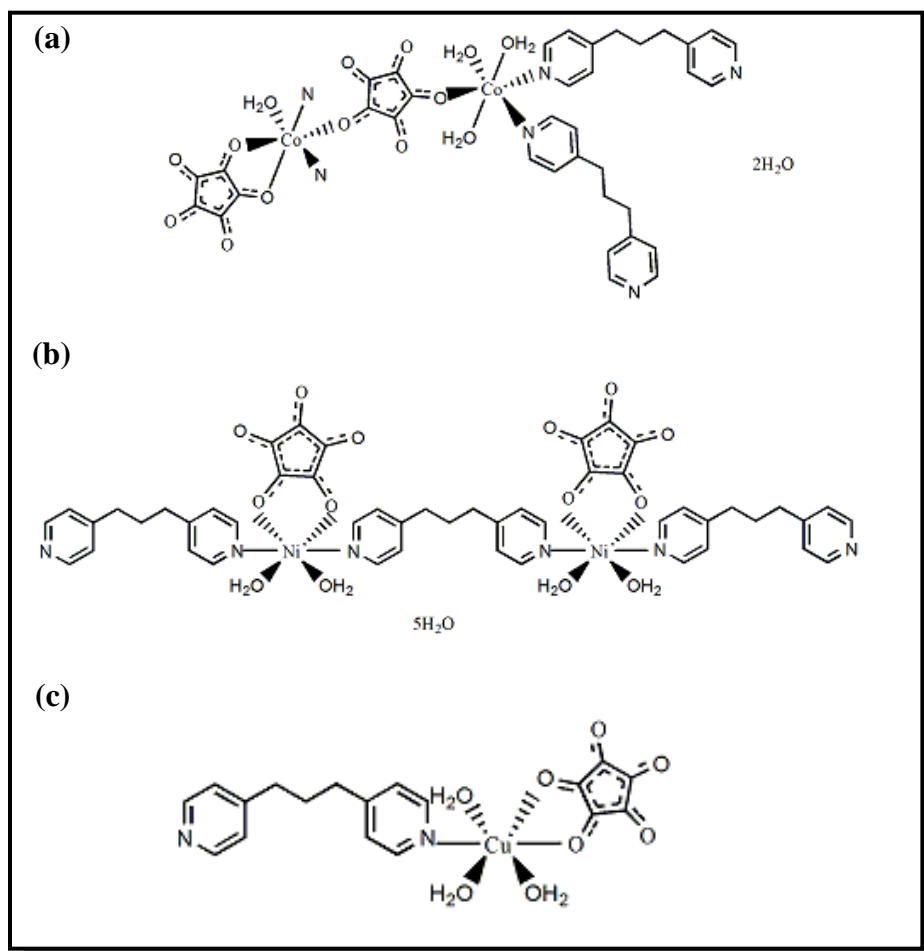


**Figura 64** Espectros Raman dos compostos (10), (11), (12) e (13), bem como de seus precursores BPP e  $K_2C_5O_5$ .

Outras atribuições podem ser feitas com relação às bandas em aproximadamente 634 e  $1022\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas respectivamente ao modo de deformação do anel do íon croconato e de respiração do anel piridínico.

Conforme descrito na seção 3.1.3, os compostos  $\{[Mn_2(BPP)_2(C_5O_5)_2(H_2O)_4].3H_2O\}_n$  (10),  $\{[Co_2(BPP)_2(C_5O_5)_2(H_2O)_4].2H_2O\}_n$  (11), e  $\{[Cu(BPP)(C_5O_5)(H_2O)_3]\}_n$  (13) foram obtidos na forma de monocristais apropriados para análise por difração de raios X de monocristal. Entretanto, serão expostos a seguir apenas os resultados da estrutura cristalina do composto (10).

A Figura 65 apresenta as propostas estruturais para os compostos (11), (12) e (13), baseadas nos dados analíticos e espectroscópicos supracitados. Ressalta-se que, de acordo com as referidas propostas estruturais, os compostos (11) e (12) são dinucleares e o composto (13) é mononuclear.

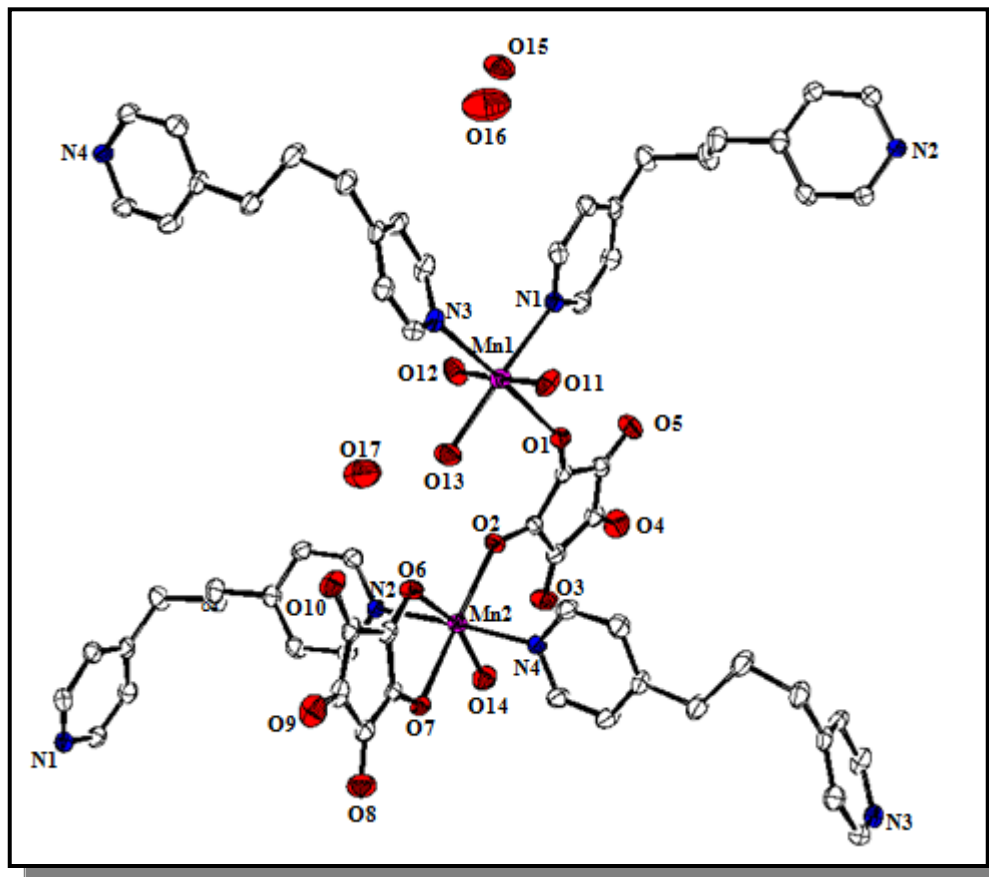


**Figura 65** Representação das propostas estruturais para os compostos: (a)  $\{[\text{Co}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**11**), (b)  $\{[\text{Ni}_2(\text{BPP})_3(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**12**) e (c)  $\{[\text{Cu}(\text{BPP})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_3]\}_n$  (**13**).

A Tabela 11 exibe as informações relativas à coleta de dados e refinamento da estrutura de (**10**) e na Tabela 12 são apresentadas uma seleção de distâncias (Å) e ângulos de ligação (°).

A Figura 66 exibe o composto  $\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**10**) apresentando sua unidade assimétrica, na qual estão presentes dois sítios de Mn(II) cristalograficamente independentes. Ambos os sítios de Mn(II) estão rodeados pelos átomos doadores numa geometria octaédrica distorcida, sendo que o sítio denominado Mn1 encontra-se coordenado a dois nitrogênios piridínicos (N1 e N3) provenientes de diferentes ligantes BPP, bem como a quatro átomos de oxigênio, um proveniente de um íon croconato (O4) e três de ligantes *aqua* (O1, O2 e O3), com média das distâncias de ligação Mn1-N e Mn1-O, respectivamente 2,278 e 2,167Å. Por sua vez, o sítio denominado Mn2 está coordenado a dois nitrogênio piridínicos de diferentes ligantes BPP (N2 e N4), bem como a quatro átomos de oxigênio, três provenientes de dois íons

croconato distintos (O8, O10 e O11) e um proveniente de um ligante *aqua* (O9), com média das distâncias de ligação Mn2-N e Mn2-O, respectivamente 2,232 e 2,200Å. Adicionalmente, estão presentes na estrutura três moléculas de água de cristalização.

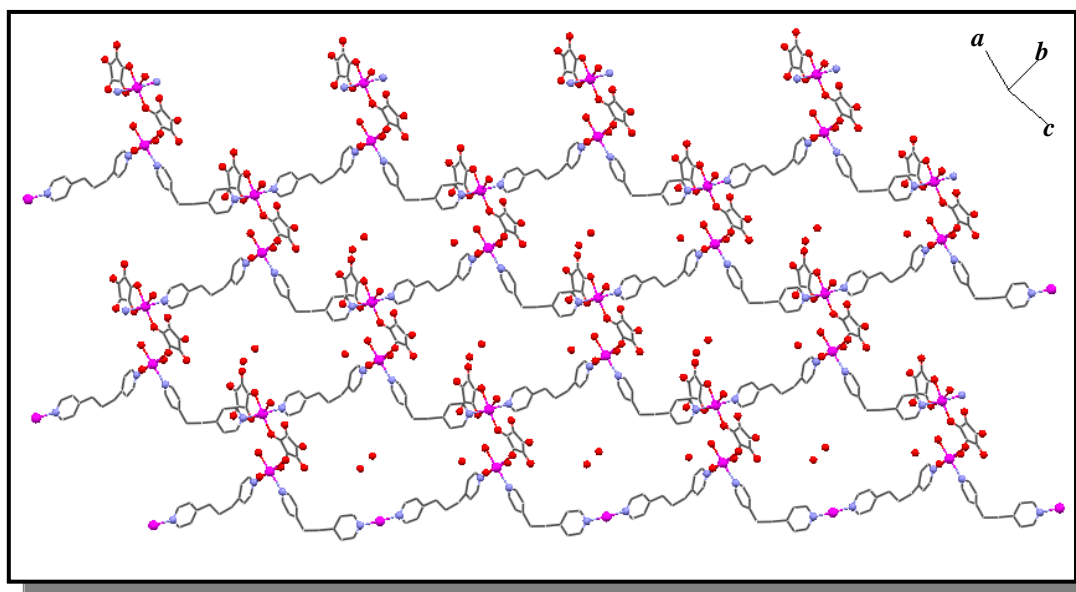


**Figura 66** Estrutura cristalina do  $\{[Mn_2(BPP)_2(C_5O_5)_2(H_2O)_4] \cdot 3H_2O\}_n$  (**10**).

As unidades assimétricas em  $\{[Mn_2(BPP)_2(C_5O_5)_2(H_2O)_4] \cdot 3H_2O\}_n$  (**10**) estão conectadas através de ligantes BPP e croconato gerando uma rede polimérica (2-D), tal qual apresentada na Figura 67. Os ligantes BPP adotam o modo de coordenação em ponte entre dois sítios metálicos e uma conformação TG (*trans-gauche*), exibindo média de separação nitrogênio-nitrogênio de 8,706 Å e o ligante croconato de modo análogo se coordena em ponte entre dois sítios de Mn(II) pelo inusitado modo de coordenação  $\mu$ -1,2-bis(monodentado). Adicionalmente a média das distâncias entre os centros metálicos nas cadeias 1-D e 2-D são respectivamente 12,37 e 5,85Å.

Torna-se importante destacar que uma rede de coordenação pode ser definida pela notação  $(n,p)$ , onde  $p$  representa o número de conexões que se estendem para as vizinhanças a partir de um determinado nó ou ponto (associados aos centros metálicos) e  $n$  corresponde ao número de

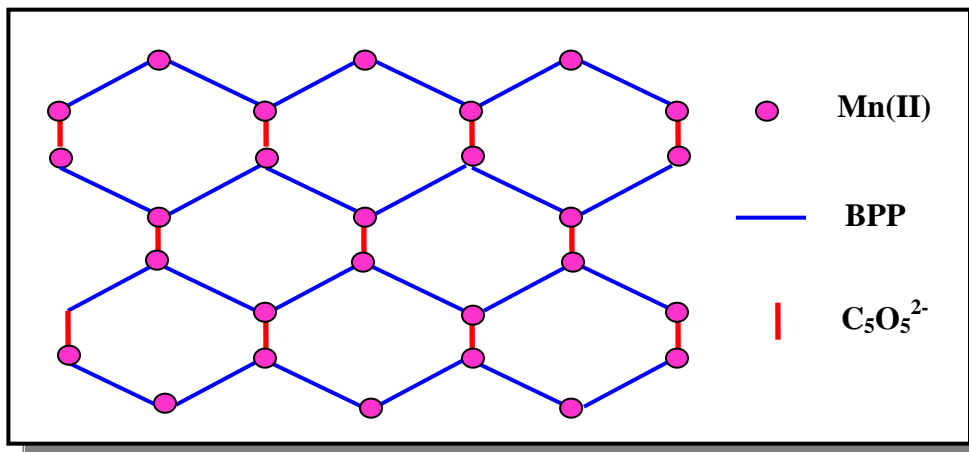
nós no menor caminho fechado presente na rede polimérica (Batten e Robson, 1998). Neste contexto, a rede polimérica 2-D em **(10)** como apresentada na Figura 67 exibe uma topologia estrutural do tipo (6,3), sendo cada menor caminho fechado contém seis nós ( $n = 6$ ) representados pelos centros metálicos e como o croconato coordenado pelo modo quelato e as moléculas de  $H_2O$  estão pendentas, cada nó encontra-se triconectado às vizinhanças ( $p = 3$ ). Os anéis de seis membros formados por metais, quatro ligantes BPP e dois croconato assemelham-se, quando os nós são interligados, com uma colméia de abelha significativamente distorcida, devido às diferentes distâncias Mn-Mn, tal como ilustrado na Figura 68.



**Figura 67** Extensão bidimensional do polímero  $\{[Mn_2(BPP)_2(C_5O_5)_2(H_2O)_4].3H_2O\}_n$  (**10**).

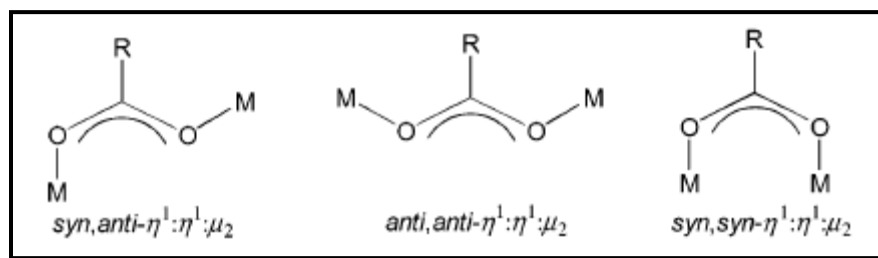
**Tabela 11** Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto **(10)**.

<b>Composto</b>	
<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>17</sub>Mn<sub>2</sub></b>
<b>Peso Molecular (g mol<sup>-1</sup>)</b>	912,13
<b>Sistema Cristalino</b>	Monoclínico
<b>Grupo Espacial</b>	P2 <sub>1</sub> /c
<b><i>a</i> (Å)</b>	16,252(3)
<b><i>b</i> (Å)</b>	15.167(3)
<b><i>c</i> (Å)</b>	16.352(3)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	102,83(3)
<b>V (Å)<sup>3</sup></b>	3930.3(14)
<b>Z</b>	4
<b>Tamanho do Cristal (mm)</b>	0,15 x 0,27 x 0,32
<b>Dcalc (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1,542
<b><math>\mu</math>(Mo K<math>\alpha</math>) (cm<sup>-1</sup>)</b>	0,724
<b>Reflexões Medidas/únicas</b>	22149/5876
<b>Refl. Observ. [<math>F_o^2 &gt; 2\sigma(F_o^2)</math>]</b>	3897
<b>N° Parâmetros ref.</b>	619
<b>R [<math>F_o &gt; 2\sigma(F_o)</math>]</b>	0,034
<b>wR [<math>F_o^2 &gt; 2\sigma(F_o^2)</math>]</b>	0,083
<b>S</b>	1,061
<b>RMS (e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>)</b>	0,075



**Figura 68** Representação dos caminhos fechados de **(10)** semelhantes à colméia de abelha distorcida.

Na estrutura de **(10)** estão presentes dois ligantes croconato com modos de coordenação distintos, um se coordena em ponte pelo modo  $\mu$ -1,2-bis(monodentado) como mencionado anteriormente e o outro pelo modo quelato 1,2-bidentado. O modo  $\mu$ -1,2-bis(monodentado) em **(10)** pode ser comparado ao modo *syn, anti*- $\eta^1:\eta^1:\mu_2$  descrito na literatura (Marinho *et al.*, 2004) para carboxilatos como pode ser visualizado na Figura 69.



**Figura 69** Representação de alguns dos modos de coordenação ao sítio metálico possíveis para carboxilatos.

Ressalta-se que o ligante croconato apresenta uma grande diversidade nos modos de coordenação como discutido na seção 1.2. O modo 1,2-bidentado é extensamente relatado na literatura (Glick, Dahl e Downs, 1964; Chen, Liu e Zubietta, 1990a; Deguenon *et al.*, 1990; Castan, Deguenon e Dahan, 1991; Castro *et al.*, 1992; Castro *et al.*, 1994; Wang, Yang e Lee, 2002; Calatayud *et al.*, 2005; Curreli *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2007; Manna *et al.*, 2007). Em objeção, é importante ressaltar que não há relatos na literatura de polímeros de coordenação em que o íon croconato se coordenada pelo modo  $\mu$ -1,2-bis(monodentado) em ponte entre dois sítios



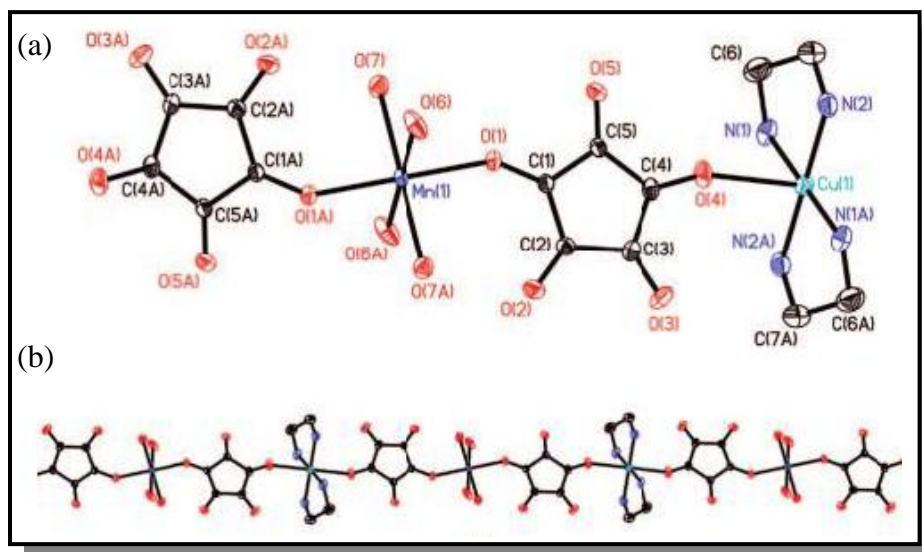
metálicos, em geral a coordenação pelos oxigênios de posições adjacentes favorece o modo de coordenação quelato .

**Tabela 12** Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto **(10)**.

$\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4].3\text{H}_2\text{O}\}_n$ <b>(10)</b>			
Distância de ligação/ Å			
Mn1-N1	2,254(3)	Mn2-N2	2,235(3)
Mn1-N3	2,301(3)	Mn2-N4	2,229(3)
Mn1-O1	2,178(3)	Mn2-O8	2,151(4)
Mn1-O2	2,161(2)	Mn2-O9	2,151(2)
Mn1-O3	2,157(4)	Mn2-O10	2,281(3)
Mn1-O4	2,170(3)	Mn2-O11	2,218(3)
Ângulos de ligação / °			
N1-Mn1-N3	92,15(8)	N2-Mn2-N4	176,34(7)
N1-Mn1-O1	87,58(8)	N2-Mn2-O8	87,15(8)
N1-Mn1-O2	92,28(8)	N2-Mn2-O9	89,54(8)
N1-Mn1-O3	91,74(7)	N2-Mn2-O10	85,44(5)
N1-Mn1-O4	174,72(5)	N2-Mn2-O11	92,92(5)
N3-Mn1-O1	89,77(8)	N4-Mn2-O8	96,44(6)
N3-Mn1-O2	87,88(9)	N4-Mn2-O9	90,28(7)
N3-Mn1-O4	91,18(9)	N4-Mn2-O10	90,90(7)
O1-Mn1-O2	177,64(8)	N4-Mn2-O11	86,15(6)
O1-Mn1-O3	94,63(6)	O8-Mn2-O9	104,17(6)
O1-Mn1-O4	88,34(6)	O8-Mn2-O10	167,83(8)

A literatura reporta diversos trabalhos em que o ligante croconato atua em ponte entre dois sítios metálicos. Em particular, Wang e colaboradores têm estudado extensivamente polímeros de coordenação envolvendo o ligante croconato (Wang, Yang e Lee, 2002; Wang *et*

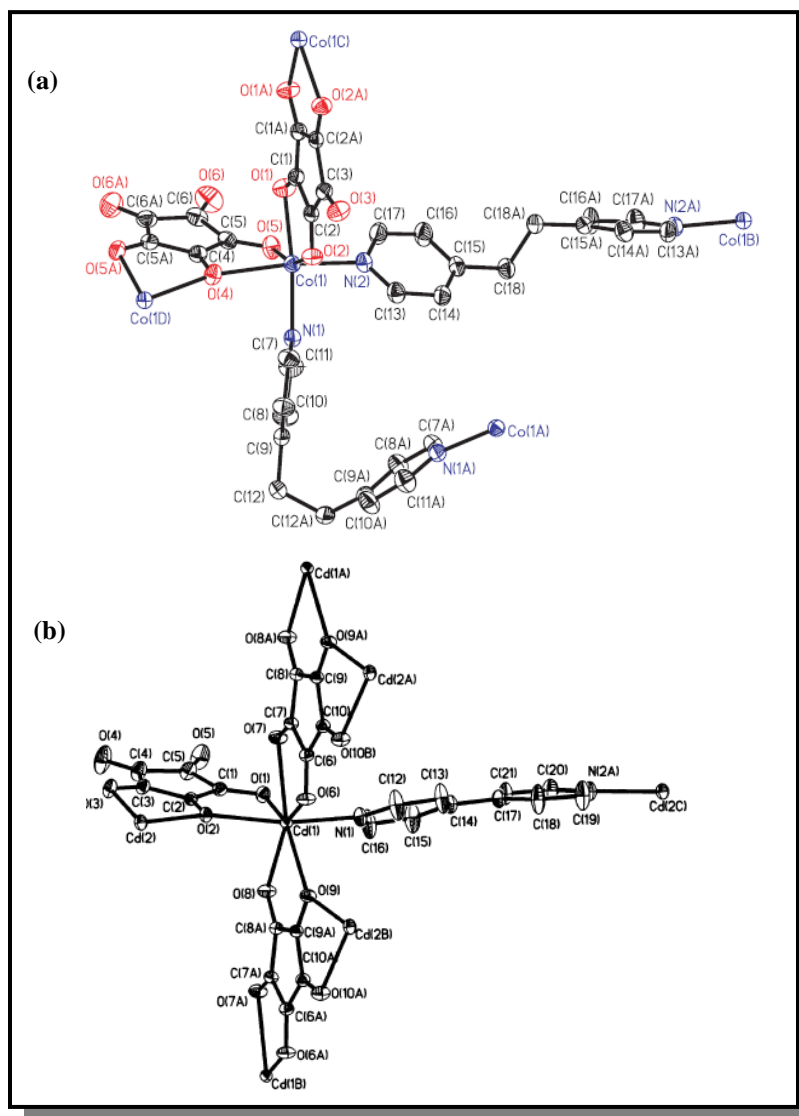
*al.*, 2003; Wang, Dai *et al.*, 2007; Wang, Kuo *et al.*, 2007; Wang, Tseng *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2009), o que culminou no relato de compostos com os mais diversos modos de coordenação para a referida espécie oxocarbônica. Um recente trabalho (Wang *et al.*, 2009) relatou um polímero bimetalico de Mn(II) e Cu(II) em que o croconato atua pelo modo de coordenação  $\mu$ -1,3-bis(monodentado) (Figura 70) em ponte entre os sítios metálicos. Tal modo de coordenação foi observado em 1992 quando Cabarrecq e colaboradores (Broucacabarrecq e Trombe, 1992) relataram um complexo de Érbio envolvendo o referido ligante oxocarbônico.



**Figura 70** Representação da unidade assimétrica em (a), bem como da extensão unidimensional do polímero  $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em (b), descrito na literatura.

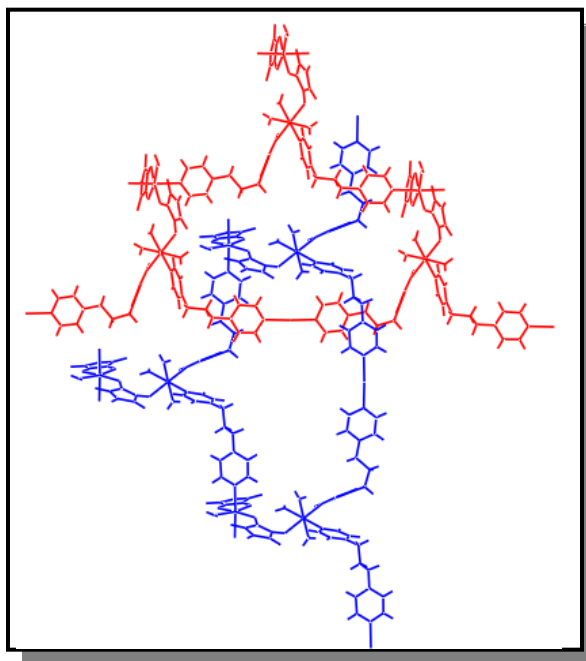
Deve-se destacar outro interessante trabalho (Wang, Dai *et al.*, 2007) envolvendo o ligante 1,2-bis(4-piridil)etano (BPE), similar ao ligante BPP presente em (10), a não ser pela cadeia alifática presente entre os anéis piridínicos. No referido composto representado na Figura 71 (a), o croconato atua como um ligante em ponte através dos diferentes modos de coordenação,  $\mu_3$ -bis(bidentado) e  $\mu_4$ -bis(bidentado) envolvendo três e quatro oxigênios do croconato respectivamente, entre diferentes sítios de Co(II).

Encerrando as citações, é plausível relatar a respeito do modo de coordenação em ponte  $\mu_5$ -tris(bidentado), representado na Figura 71(b), envolvendo os cinco átomos de oxigênio do croconato, reportado em 2003 (Wang *et al.*, 2003).



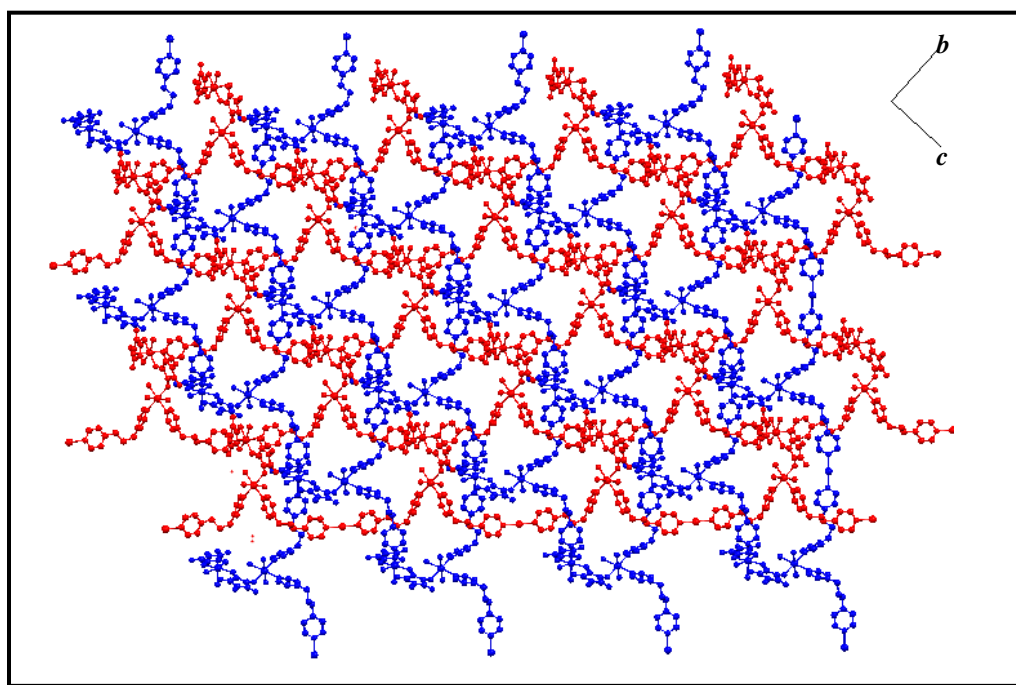
**Figura 71** Representação da estrutura cristalina dos compostos descritos na literatura: (a)  $[\text{Co}(\text{BPE})(\text{C}_5\text{O}_5)]$  e (b)  $\{[\text{Cd}_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

Com relação ao polímero 2-D,  $\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**10**), o aspecto mais notável está no fato da folha bidimensional se apresentar, na verdade, entrelaçada a uma outra folha equivalente, gerando uma estrutura interpenetrada. A Figura 72 mostra a maneira pela qual os pares de redes 2-D adotam uma interpenetração paralela, tal como é descrito na literatura para um composto similar (Farani *et al.*, 2008).

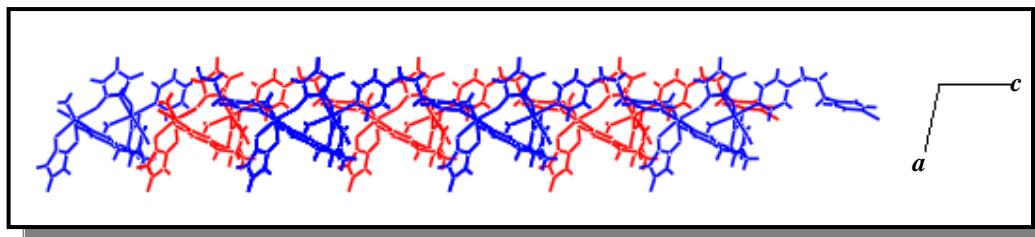


**Figura 72** Representação revelando a interpenetração das unidades de construção presentes em diferentes redes poliméricas 2-D em **(10)**.

Na Figura 73 pode ser visualizada a representação completa da estrutura 2-D interpenetrada, presente em  $\{[\text{Mn}_2(\text{BPP})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  **(10)**. Interessantemente, pode-se ainda destacar o caráter ondulado das folhas bidimensionais interpenetradas em **(10)**, como mostrado na Figura 74.



**Figura 73** Representação evidenciando a interpenetração paralela de duas redes poliméricas 2-D do tipo (6,3) de **(10)**.



**Figura 74** Visão lateral das camadas onduladas 2-D interpenetradas de **(10)**.

Sintetizaram-se sete complexos inéditos contendo o diânion croconato ( $C_5O_5^{2-}$ ):  $\{[Co(MBP)_2(NO_3)]^{2+} \cdot [Co(C_5O_5)_2(H_2O)_4]^{2-}\} \cdot 6H_2O$  **(7)**,  $[Ni(MBP)_2(C_5O_5)]$  **(8)**,  $[Cu(MBP)(C_5O_5)(H_2O)]$  **(9)**,  $\{[Mn_2(BPP)_2(C_5O_5)_2(H_2O)_4] \cdot 3H_2O\}_n$  **(10)**,  $\{[Co_2(BPP)_2(C_5O_5)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}_n$  **(11)**,  $\{[Ni_2(BPP)_3(C_5O_5)_2(H_2O)_4] \cdot 5H_2O\}_n$  **(12)** e  $\{[Cu(BPP)(C_5O_5)(H_2O)_3]\}_n$  **(13)**, onde MBP consiste no ligante nitrogenado 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e BPP no 1,3-bis(4-piridil)propano. Tais compostos foram caracterizados por análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TG/DTA) e espectroscopia vibracional (IV e Raman). Através das curvas TG dos compostos **(7)**, **(9)**, **(10)**, **(11)**, **(12)** e **(13)**, foi possível inferir a respeito da presença de moléculas de água na estrutura devido à presença de eventos de perda de massa em aproximadamente 100 °C, o que foi reforçado nos espectros IV pela presença de uma banda larga na região de 3400  $cm^{-1}$ .

Através dos espectros vibracionais (IV e Raman), analisou-se a coordenação tanto do ligante nitrogenado como do diânion croconato, através do deslocamento das bandas atribuídas ao modo de  $[v_{CC/CN}]$  e  $[v_{CC/CO}]$ , respectivamente, para maiores e menores números de onda nos espectros dos compostos em relação aos dos ligantes livres.

Os compostos **(7)**, **(8)** e **(10)** tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal, sendo que **(7)** e **(8)** apresentaram-se como complexos, com arranjos supramoleculares em duas dimensões por interações de hidrogênio em **(7)** e uma dimensão por empacotamento  $\pi$  em **(8)**. Adicionalmente, o complexo **(7)** apresentou dois sítios de Co(II) cristalograficamente independentes, sendo constituído por uma porção catiônica e outra aniônica.

O composto  $\{[Mn_2(BPP)_2(C_5O_5)_2(H_2O)_4] \cdot 3H_2O\}_n$  **(10)** apresentou-se como um polímero de coordenação em que tanto o ligante nitrogenado BPP, numa conformação TG (*trans-gauche*), quanto um dos diânions croconato, apresentaram-se coordenados em ponte entre dois sítios

metálicos de Mn(II), gerando uma rede polimérica bidimensional. Tal rede polimérica apresenta caminhos fechados cuja topologia estrutural é (6,3). O referido polímero apresenta dois íons croconato com modos de coordenação distintos, um deles se coordena ao sítio de Mn(II) pelo modo 1,2-bidentado e outro em ponte pelo inusitado modo  $\mu$ -1,2-bis(monodentado), o qual não apresenta relatos na literatura. Contudo, observou-se que a folha bidimensional apresentou-se entrelaçada paralelamente à outra folha equivalente, gerando uma estrutura interpenetrada.

## 4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVENDO CROCONATO VIOLETA.

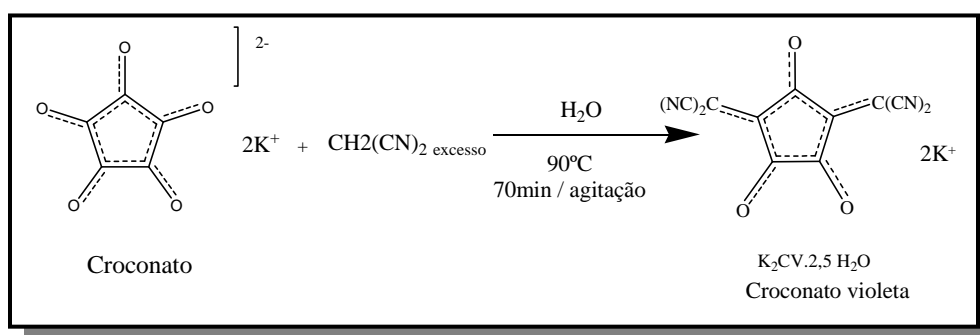
Nesta seção é descrita a síntese de dois compostos envolvendo o diânion 3,5-bis(dicianometileno)ciclopentano-1,2,4-trianato, denominado croconato violeta ( $K_2CV$ ). Inicialmente, na seção **4.1.1** é descrita a metodologia de síntese do  $K_2CV$ . Em seguida, na seção **4.1.2**, é descrita a síntese do composto  $[Co(MBP)_2(CV)]$  (**14**) que envolve o ligante nitrogenado 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e o sítio de Co(II). Já o composto  $\{[Mn(BPP)_2(H_2O)_2](CV).2H_2O\}_n$  (**15**), cuja síntese é descrita na seção **4.1.3**, envolve o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e o sítio metálico de Mn(II).

Uma grande variedade de técnicas analíticas e espectroscópicas foram empregadas na caracterização desses complexos, tais como análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA) e espectroscopia vibracional (IV e Raman). Adicionalmente, o composto (**15**) teve sua estrutura cristalina determinada por difração de raios X de monocristal. A seção **4.2** apresenta o conjunto de resultados e discussão para os compostos citados e a seção **4.3** encerra o presente capítulo, apresentando uma conclusão geral sobre o trabalho envolvendo o pseudo-oxocarbono croconato violeta.

## 4.1 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1.1 Síntese do 3,5-bis(dicianometileno)ciclopentano-1,2,4-trianato, $K_2CV$ .

O diânion  $K_2CV$  foi obtido na forma de um sal de potássio através de adaptações do procedimento da literatura (Fatiadi, 1978; , 1980), sendo a metodologia de síntese representada esquematicamente na Figura 75.



**Figura 75** Representação esquemática da síntese do Croconato Violeta.

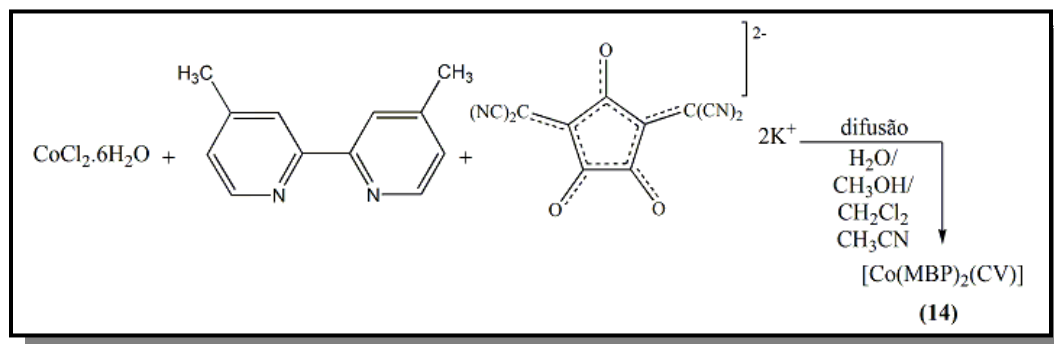
Em um balão contendo 354 mg de  $K_2C_5O_5$  (1,126mmol) em um largo excesso de malononitrila (892mg,13,502mmol), adicionaram-se 10 mL de  $H_2O$ . Inicialmente a temperatura do banho foi elevada até  $70^\circ\text{C}$  e posteriormente o balão contendo o reagente foi imerso no mesmo, sendo o aumento gradativo da temperatura controlado até  $90^\circ\text{C}$ . O sistema foi mantido sob tais condições por 2 horas quando a solução adquire uma intensa coloração de vermelha à violeta. Após resfriamento até a temperatura ambiente, filtrou-se a vácuo um sólido microcristalino, que foi lavado com pequena quantidade de água gelada e, em seguida etanol. A reação forneceu 217 mg do referido composto, sendo o rendimento de 42%.

**Ponto de fusão:** não observado até  $280^\circ\text{C}$



#### 4.1.2 Síntese do Complexo contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e o sítio metálico Co(II).

A Figura 76 apresenta a metodologia de síntese do composto  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$  (14).



**Figura 76** Esquema da metodologia de síntese do composto  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$  (14).

Solubilizou-se 45 mg (0,19 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 8 mL de uma mistura metanol:água/1:1. Em seguida, adicionou-se pelo método de difusão 9 mL de uma solução metanol:diclorometano/2:1 contendo 35 mg (0,19 mmol) do ligante nitrogenado MBP. Posteriormente adicionou-se lentamente 10 mL de solução acetonitrila:água / 1:1 contendo 60 mg (0,19 mmol) de  $\text{K}_2\text{CV}$ . A solução resultante límpida e de coloração vermelha, foi armazenada e após um dia foram filtrados 31 mg de um sólido cristalino de coloração verde com brilho metálico com rendimento de 24,5 %.

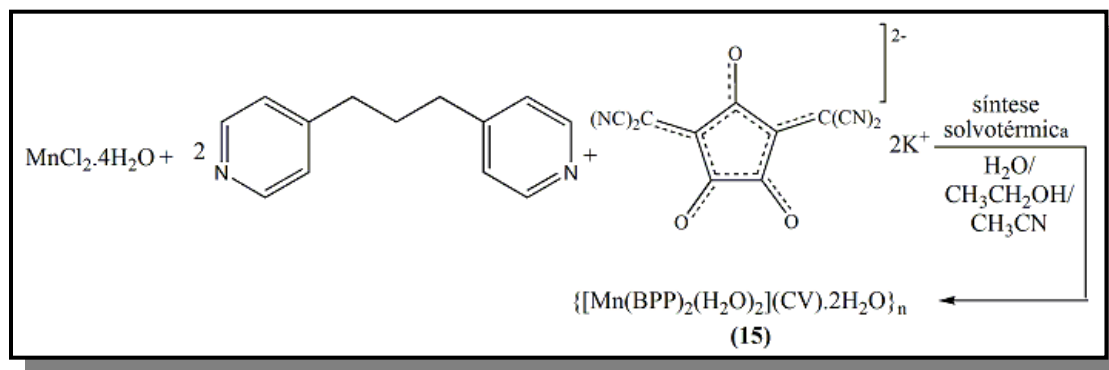
**Ponto de fusão:** não observado até 280 °C

**Análise Elementar:** Experimental: C, 60,34; H, 3,84; N, 16,28 %.

Calculado: C, 63,35; H, 3,65; N, 16,89 %.

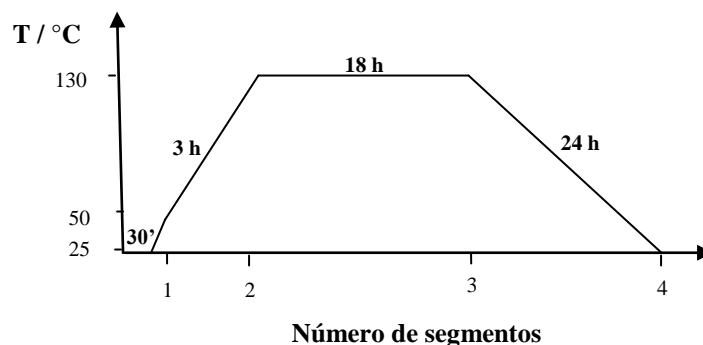
### 4.1.3 Síntese do Complexo contendo o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e o sítio metálico Mn(II).

A Figura 77 apresenta a metodologia de síntese do composto  $\{[\text{Mn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CV})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**15**).



**Figura 77** Metodologia sintética de  $\{[\text{Mn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CV})^{2-}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**15**).

O complexo (**15**) foi sintetizado sob condições de síntese solvotérmica. Para tanto solubilizou-se 35 mg (0,18 mmol) de  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em 2 mL de etanol e esta solução foi transferida para um copo de teflon. Em seguida, adicionou-se lentamente 10 mL de uma solução envolvendo acetonitrila:água:etanol / 2:2:1 contendo 55,5 mg (0,18 mmol) de  $\text{K}_2\text{CV}$ . Posteriormente adicionou-se lentamente 3 mL de solução etanólica contendo 70 mg (0,35 mmol), sendo que a solução resultante apresentou-se límpida de coloração vermelha. O sistema foi mantido sob as condições expostas no diagrama abaixo.



Após o período de síntese solvotérmica a solução permaneceu límpida, sendo armazenada por oito dias quando foi observada a formação de 106 mg de cristais de coloração verde com

brilho metálico apropriados para análise por difração de raios X de monocristal, com rendimento de 39,5 %.

**Ponto de fusão:** não observado até 280 °C

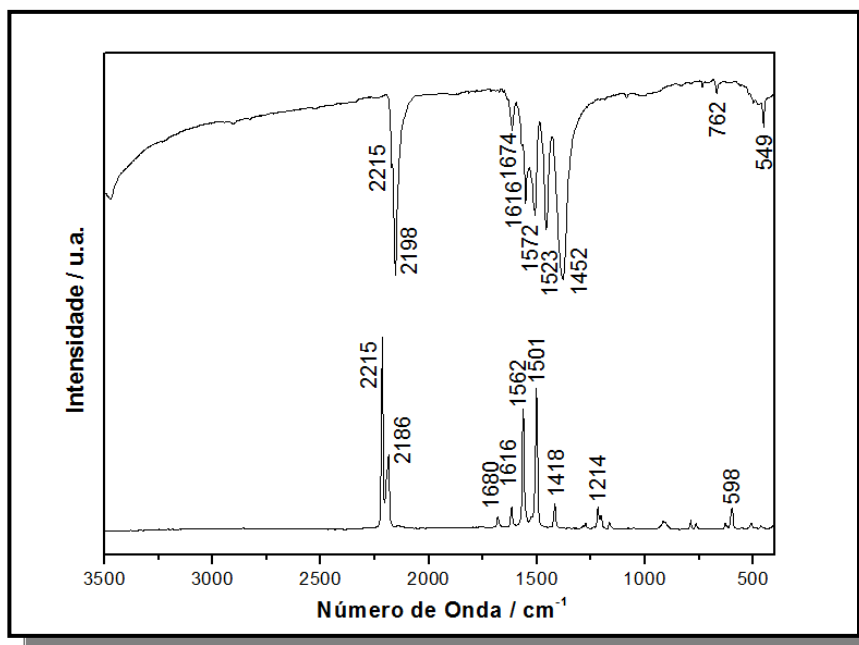
**Análise Elementar:** Experimental: C, 59,78; H, 5,03; N,15,27 %.

Calculado: C, 58,50; H, 4,78; N, 14,75 %.

## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### 4.2.1 Caracterização do 3,5-bis(dicianometileno)ciclopentano-1,2,4-trianato, $K_2CV$ .

O sal croconato violeta hemipenta-hidratado,  $K_2CV \cdot 2,5H_2O$ , foi caracterizado por técnicas espectroscópicas IV e Raman, cujos espectros podem ser visualizados na Figura 78.



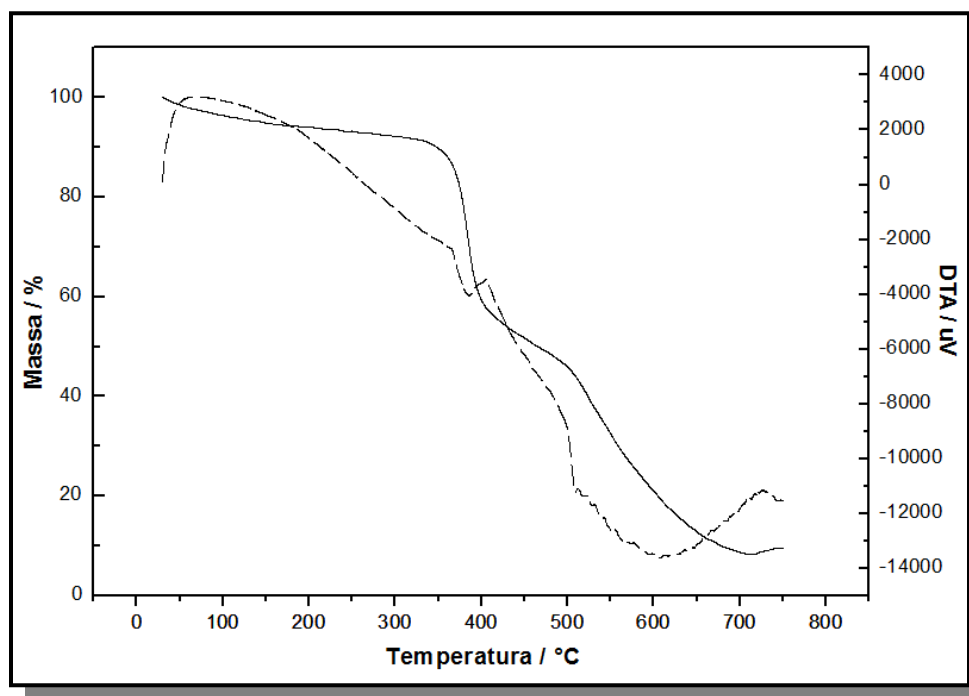
**Figura 78** Espectros IV e Raman obtidos para o sal croconato violeta,  $K_2CV \cdot 2,5H_2O$ .

Os aspectos mais relevantes nos espectros vibracionais, IV e Raman, do pseudo oxocarbono croconato violeta consistem nas absorções de forte intensidade em 2198 e 2186  $cm^{-1}$ , respectivamente, atribuídas aos estiramentos CN [ $\nu_{CN}$ ], bem como as bandas em 1674 e 1616  $cm^{-1}$  no IV e 1680 e 1616  $cm^{-1}$  no Raman, referentes aos estiramentos  $\nu_{CO}$  para o referido diânion.

A região entre 1600 e 1400  $cm^{-1}$  compreende os modos vibracionais acoplados  $\nu_{CO+CC+CC(CN)}$ , os quais exibem pequena relevância para a identificação dos tipos de ligação ao metal assumidos pelo  $CV^{2-}$  nos trabalhos descritos na literatura (Dumestre *et al.*, 1998; Soula *et al.*, 2001; , 2003).

#### 4.2.2 Caracterização do Complexo contendo o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e os sítio metálico Co(II).

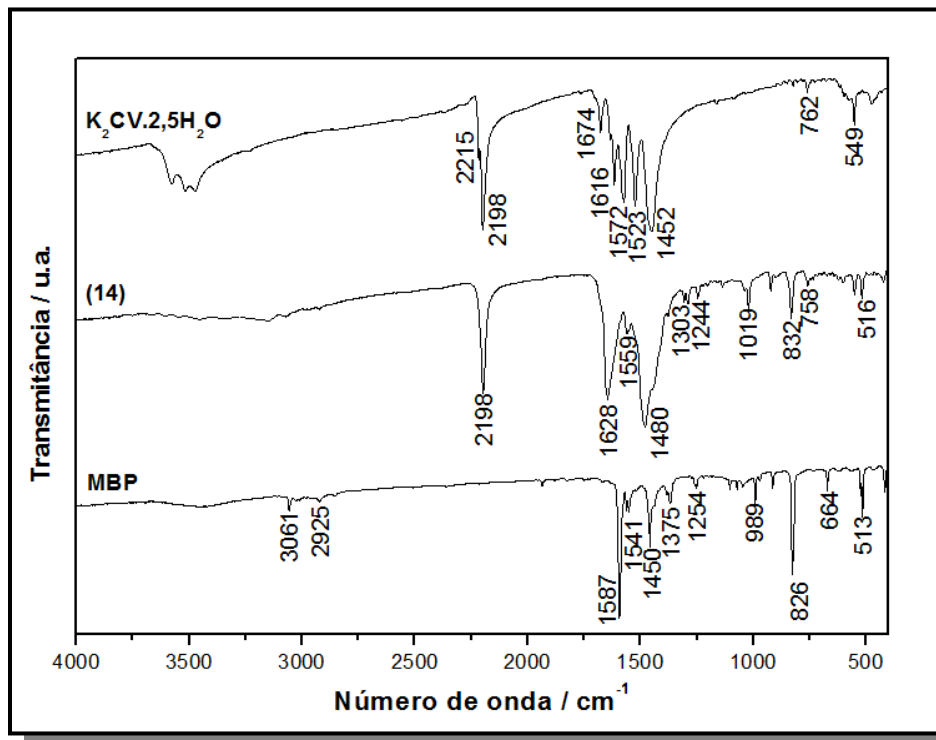
O complexo  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$  (**14**) foi sintetizado de acordo com a metodologia apresentada na seção 4.1.2, através da reação entre  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , MBP e  $\text{K}_2\text{CV} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Os dados analíticos concordam com a formação de um complexo monometálico de proporção (1:2:1)/( $\text{Co}^{2+}$ : MBP:  $\text{CV}^{2-}$ ), enquanto a estequiometria utilizada na síntese foi de (1:1:1)/( $\text{Co}^{2+}$ : MBP:  $\text{CV}^{2-}$ ).



**Figura 79** Curvas TG e DTA do composto  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$  (**14**).

Na curva termogravimétrica do composto  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$  (**14**), exposta na Figura 79, verifica-se a ausência de solvente na rede cristalina evidenciada pelo patamar de estabilidade até 330 °C. Em seguida, na faixa de temperatura de 330-400 °C ocorre um evento de perda de massa de 43,5 %, condizente com o início da termodecomposição do ligante nitrogenado, atribuído a 1 e ½ mols de MBP (calculado 41,8%). Após 400 °C ocorre um segundo evento de perda de massa de 47,3 % atribuído à saída de ½ mol de MBP e de um íon croconato violeta (calculado 49,6 %). Ao final do experimento, constata-se a presença de 9,2 % de um resíduo condizente com o teor de cobalto (calculado 8,7 %).

A curva DTA de **(14)** representada pela linha tracejada na Figura 79, apresenta um evento exotérmico sutil em 405 °C que concorda com a decomposição do mesmo.



**Figura 80** Espectros de Infravermelho dos ligantes  $K_2CV.2,5H_2O$  e MBP e do complexo  $[Co(MBP)_2(CV)]$  **(14)**.

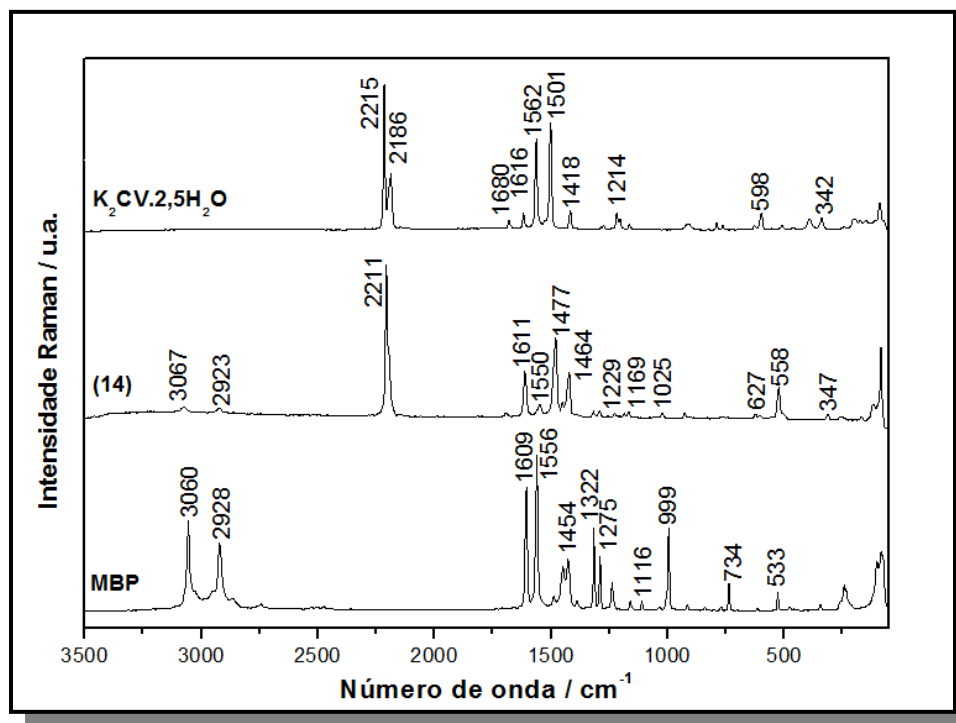
A Figura 80 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes  $K_2CV.2,5H_2O$  e MBP e do complexo  $[Co(MBP)_2(CV)]$  **(14)** e a Tabela 13 lista as principais absorções do composto em estudo.

Inicialmente, observa-se no espectro IV de **(14)** uma significativa sobreposição das bandas relativas ao  $\nu_{CC/CN}$  e  $\nu_{CC/CO}$ , na região de aproximadamente 1450 a 1628  $cm^{-1}$ . Entretanto a coordenação do ligante nitrogenado MBP pode ser inferida pela banda 1628  $cm^{-1}$  atribuída ao  $\nu_{CC/CN}$  que encontra-se deslocada para maior número de onda quando comparada à banda em 1587  $cm^{-1}$  no espectro do ligante livre. Adicionalmente, observa-se em 1019  $cm^{-1}$  uma banda de baixa intensidade atribuída ao modo de respiração do anel piridínico. Verifica-se ainda no espectro IV, que a banda relativa ao estiramento  $\nu_{CN}$  originalmente em 2198  $cm^{-1}$  no espectro do diânion croconato violeta não apresenta alterações, sugerindo que os grupos dicianometileno não participam da coordenação ao metal no complexo  $[Co(MBP)_2(CV)]$  **(14)**. Todavia, não

encontram-se as bandas em 1674 e 1630  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações  $\nu_{\text{CO}}$ , indicando fortemente a coordenação de modo bidentado ao sítio metálico pelos oxigênios vicinais do  $\text{CV}^{2-}$ , tal como é descrito na literatura para composto correlato (Teles, Farani, Speziali *et al.*, 2006).

**Tabela 13** Tentativa de atribuição das principais bandas do espectro vibracional do composto  $[\text{Co}(\text{MBP})_2(\text{CV})]$  (**14**) (em  $\text{cm}^{-1}$ ).

$\text{K}_2\text{CV}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$		MBP		(14)		Atribuições
IV	R	IV	R	IV	R	
	342f				347f	$\delta$ (CO)
	598f				627f	Def. do anel $\text{CV}^{2-}$ .
762f				758f		Resp. do anel $\text{CV}^{2-}$ .
		989f	999F	1019f	1025f	Resp. do anel piridil
		1254f	1275m	1244f	1229f	Def. do anel piridil
		1450m	1454m		1464m	
		1541f	1556F			$\nu(\text{CC}) / (\text{CN})$
		1587F	1609F	1628F		
1452F	1501F					
1523F	1562F				1477F	$\nu(\text{CC}) / (\text{CO})$
1616m	1616f					
1630f						$\nu(\text{CO})$
1674f	1680f					
2198F	2186F				2211F	$\nu(\text{CN})$
		2925f	2928m		2923f	$\nu(\text{CH})$ alifático
		3061f	3060m		3067f	$\nu(\text{CH})$ aromático
3480m						$\nu(\text{OH})$



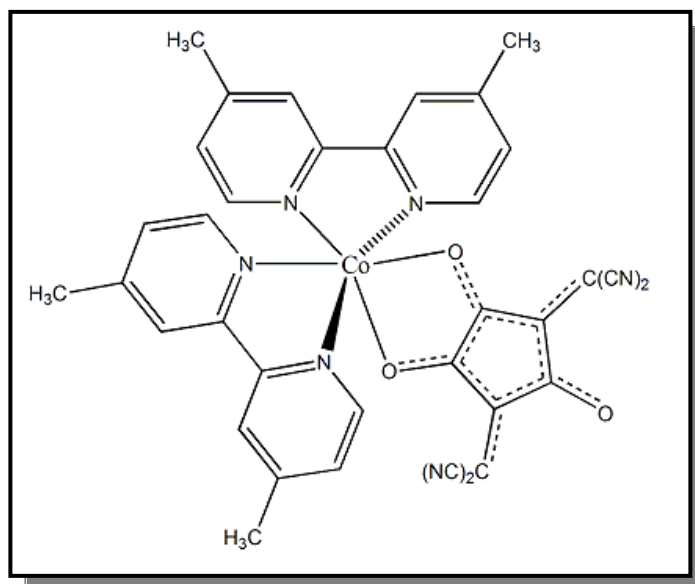
**Figura 81** Espectros Raman para o precursoros  $K_2CV.2,5H_2O$  e MBP e para o complexo  $[Co(MBP)_2(CV)]$  (**14**).

No espectro Raman do complexo (**14**), exposto na Figura 81, de modo análogo ao descrito para o espectro IV, a banda em  $2211\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu_{CN}$  apresenta alterações pouco significativas, sugerindo que os grupos dicianometileno não participam da coordenação ao metal. A coordenação do ligante MBP e do diânion  $CV^{2-}$  pode ser inferida no espectro Raman pela presença de uma banda em  $1464\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu_{CC/CN}$  e outra em  $1477\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu_{CC/CO}$  deslocadas, respectivamente, para maiores e menores números de onda em relação às bandas em  $1454$  e  $1501\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos ligantes livres.

Outras atribuições podem ser feitas com relação às bandas  $627$  e  $1229\text{ cm}^{-1}$  atribuídas respectivamente à deformação do anel do croconato violeta e do anel piridínico.

Um cristal de (**14**) foi submetido à análise por difração de raios X de monocristal, entretanto a foto de difração revelou picos sobrepostos indicando a geminação do mesmo. Ressalta-se que os resultados oriundos das caracterizações de (**14**), são coerentes com a proposta estrutural apresentada na Figura 82.



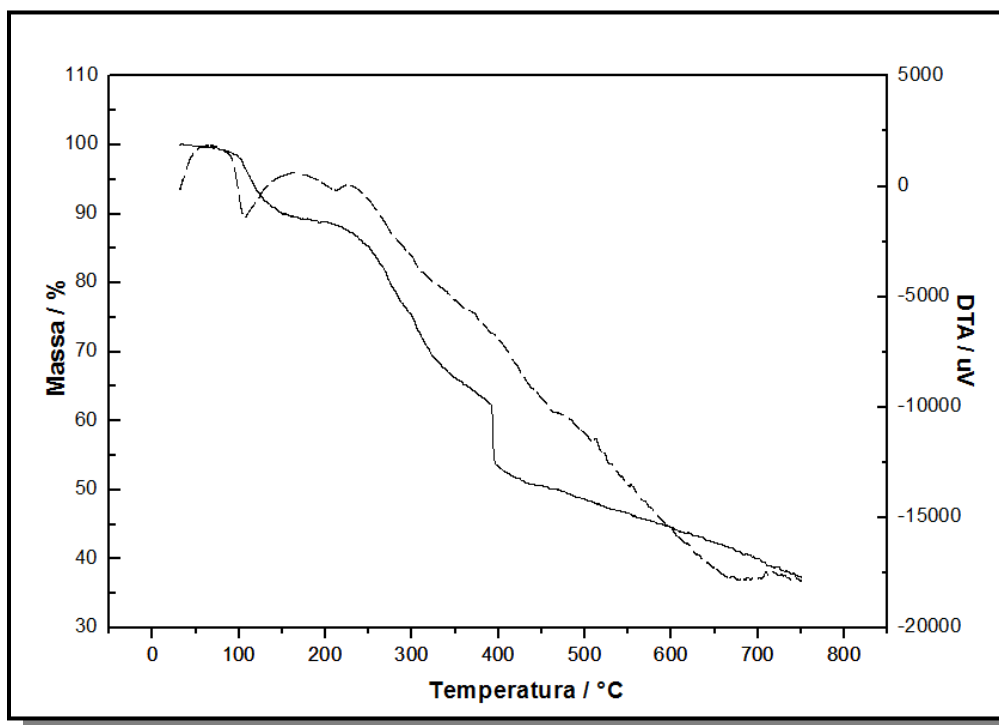


**Figura 82** Proposta estrutural para o composto [Co(MBP)<sub>2</sub>(CV)] (14).

#### 4.2.3 Caracterização do Complexo contendo o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e o sítio metálico Mn(II).

O complexo  $\{[\text{Mn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CV})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**15**) foi sintetizado de acordo com a metodologia apresentada na seção 4.1.3, através da reação entre  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , BPP e  $\text{K}_2\text{CV} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Os dados analíticos concordam com a formação de um complexo monometálico de proporção (1:2:1)/( $\text{Mn}^{2+}$ : BPP:  $\text{CV}^{2-}$ ), que obedece a proporção estequiométrica utilizada na síntese.

As curvas TG e DTA do composto (**15**) estão representadas na Figura 83. Observa-se um evento de perda de massa na curva TG na faixa de 90 a 152 °C, o qual é condizente com a saída de quatro moléculas de água da estrutura (observado 9,97 %, calculado 9,49%). O referido evento é acompanhado na curva DTA por um evento endotérmico em 107 °C, referente à desidratação de (**15**).

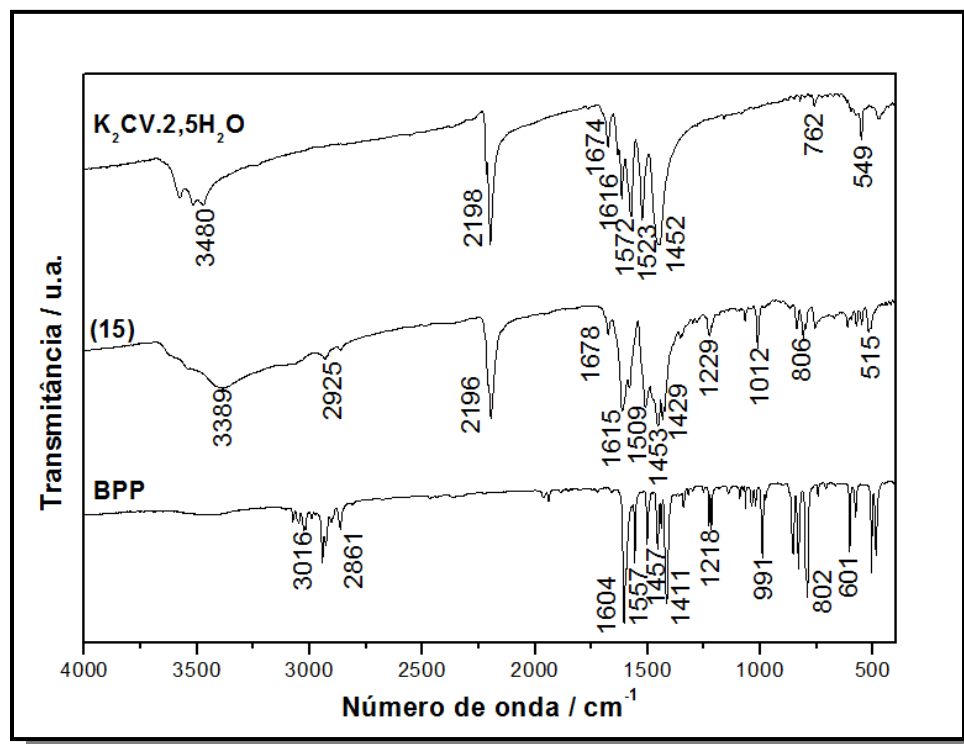


**Figura 83** Curvas TG e DTA para o composto  $\{[\text{Mn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CV})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**15**).

A segunda perda de massa de 37,82 % ocorre na faixa de 155 a 405 °C, sendo atribuída à saída de um mol de BPP e um fragmento deste ligante (92,05 g/mol) (calculado 38,22 %). O

resíduo final de 52,21 % foi atribuído a um mol de manganês (calculado 7,24 %) e a um material amorfo (44,97 %).

Nas Figuras 84 e 85 estão representados respectivamente os espectros na região do infravermelho e Raman para os precursores  $K_2CV.2,5H_2O$  e BPP, bem como para o complexo  $\{[Mn(BPP)_2(H_2O)_2](CV).2H_2O\}_n$  (**15**) e as principais atribuições estão dispostas na Tabela 14.

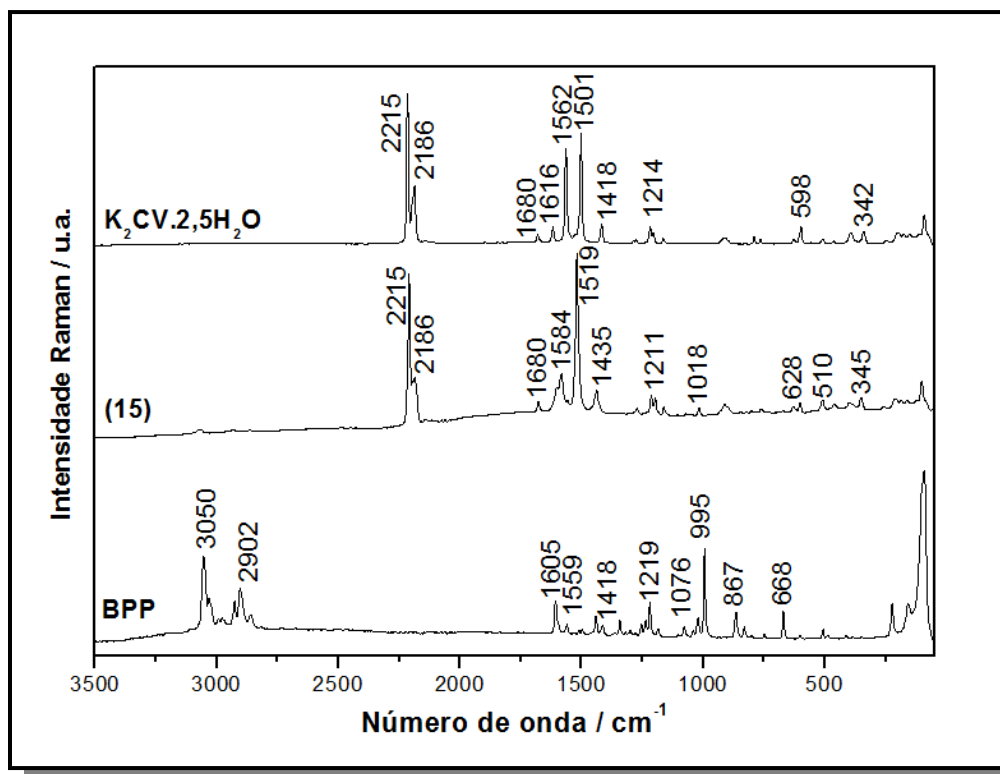


**Figura 84** Espectros na região do infravermelho dos precursores  $K_2CV.2,5H_2O$  e BPP e do composto  $\{[Mn(BPP)_2(H_2O)_2](CV).2H_2O\}_n$  (**15**).

Estudos vibracionais experimentais e teóricos do croconato violeta são descritos na literatura (De Oliveira *et al.*, 1999; Makowski e Pawlikowski, 2003) sendo que o espectro Raman ressonante (De Oliveira *et al.*, 1999) em solução aquosa indica uma pequena deslocalização eletrônica do referido diânion quando comparado com o íon croconato.

Como pode ser observado nos espectros infravermelho e Raman, a absorção atribuída ao estiramento  $\nu_{CN}$  da espécie croconato violeta presente em  $2198\text{ cm}^{-1}$  não apresentou alterações significativas no espectro do complexo (**15**). De modo análogo as absorções atribuídas ao estiramento  $\nu_{C=O}$  observadas em aproximadamente  $1616$  e  $1674\text{ cm}^{-1}$  no espectro IV e  $1680\text{ cm}^{-1}$  no Raman estão presentes, sem alterações relevantes, tanto no espectro do precursor  $K_2CV.2,5H_2O$  quanto nos espectros do supracitado composto. Estes resultados indicam

fortemente que tanto o grupo dicianometileno quanto os grupamentos carbonílicos não estão coordenados ao sítio de Mn(II), sugerindo que o referido diânion croconato violeta atua no referido complexo como contra-íon.



**Figura 85** Espectros Raman dos precursores  $K_2CV.2,5H_2O$  e BPP e do composto  $\{[Mn(BPP)_2(H_2O)_2](CV)^{2-}.2H_2O\}_n$  (15).

A análise das bandas na região espectral entre  $1560$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ , onde os modos de estiramento CC [ $\nu_{CC}$ ] e CN [ $\nu_{CN}$ ] do ligante BPP são esperados, é muito importante na análise da coordenação do ligante nitrogenado ao sítio metálico. Neste contexto, apesar da considerável superposição entre os modos relativos às vibrações  $\nu_{CC/CO}$  e  $\nu_{CC/CN}$  que dificulta a análise da coordenação do ligante BPP, podem ser observadas nos espectros IV e Raman bandas em  $1429$  e  $1435\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, as quais são atribuídas ao modo  $\nu_{CC/CN}$  e aparecem deslocadas para maiores números de onda em relação às bandas nos espectros do ligante BPP livre, em  $1411\text{ cm}^{-1}$  no IV e  $1418\text{ cm}^{-1}$  no Raman. Esse fato é consistente com a coordenação do ligante BPP ao sítio de Mn(II) pelo nitrogênio piridínico sendo amplamente suportado pelos dados da literatura para compostos correlatos (Scopelliti *et al.*, 2001; Bujaci *et al.*, 2002; Marinho *et al.*, 2004). Finalmente, verifica-se uma absorção no espectro de infravermelho em  $3389\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu_{OH}$ , indicando a presença de moléculas de água na estrutura do composto (15).

**Tabela 14** Tentativa de atribuição das principais bandas do espectro vibracional do composto  $\{[\text{Mn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CV}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**15**) (em  $\text{cm}^{-1}$ ).

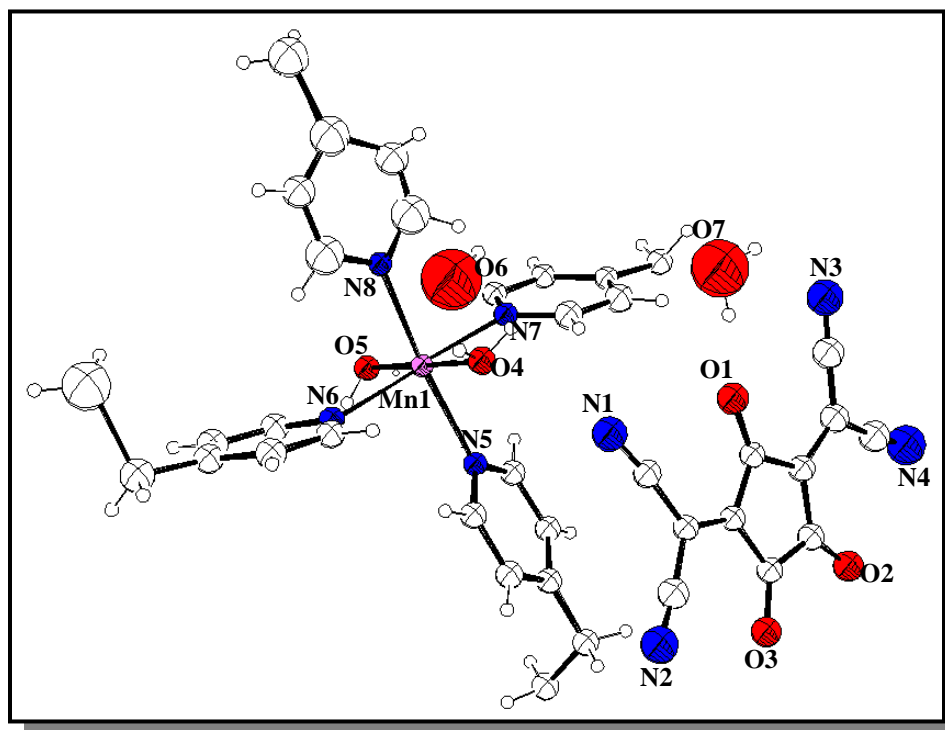
<b>K<sub>2</sub>CV.2,5H<sub>2</sub>O</b>		<b>BPP</b>		<b>(15)</b>		<b>Atribuições</b>
IV	R	IV	R	IV	R	
	342f				345f	$\delta$ (CO)
	598f				628f	Def. do anel CV <sup>2-</sup> .
762f						Resp. do anel CV <sup>2-</sup> .
		991F	995F	1012m	1018f	Resp. do anel piridil
		1218m	1219f	1229f	1211f	Def. do anel piridil
		1411F	1418f	1429F	1435f	$\nu(\text{CC}) / (\text{CN})$
		1457m	1559f		1584m	
		1604F	1605m			
1452F	1501F			1453F	1519F	$\nu(\text{CC}) / (\text{CO})$
1523F	1562F			1615F		
1616m	1616f					
1630f				1678f	1680f	$\nu(\text{CO})$
1674f	1680f					
2198F	2186F			2196F	2215F	$\nu(\text{CN})$
		2861f	2902f	2925f		$\nu(\text{CH})$ alifático
		3061f	3050m			$\nu(\text{CH})$ aromático
3480m				3389m		$\nu(\text{OH})$

No espectro Raman observa-se ainda bandas em 628 e 1211  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas respectivamente à deformação no anel do pseudo-oxocarbono (CV<sup>2-</sup>) e do anel piridínico do ligante BPP.

Alguns estudos cristalográficos e vibracionais de compostos envolvendo o diânion croconato violeta têm sido descritos na literatura (Himes *et al.*, 1980; Dumestre *et al.*, 1998; Galibert *et al.*, 2001; Soula *et al.*, 2001; Galibert *et al.*, 2002; Soula *et al.*, 2003; Diniz *et al.*,

2006; Teles, Farani, Speziali *et al.*, 2006; Diniz *et al.*, 2008). Os sais  $K_2CV$  (Himes *et al.*, 1980; Diniz *et al.*, 2008) e  $Rb_2CV$  (Diniz *et al.*, 2006) são diidratados e as moléculas de água estão envolvidas em ligações de hidrogênio de média intensidade com o diânion  $CV^{2-}$ . A investigação de interações do tipo empacotamento  $\pi$  nestes sais (Himes *et al.*, 1980; Diniz *et al.*, 2006) indicaram que tais interações não são efetivas como observado para sal de croconato (Braga, Maini e Grepioni, 2002).

Por sua vez, a determinação estrutural do complexo **(15)** por difração de raios X de monocristal corroborou de forma categórica as proposições anteriores baseadas nas demais técnicas. A Tabela 15 exibe as informações relativas à coleta de dados e refinamento da estrutura e a Tabela 16 apresenta uma seleção de distâncias (Å) e ângulos de ligação ( $^\circ$ ).

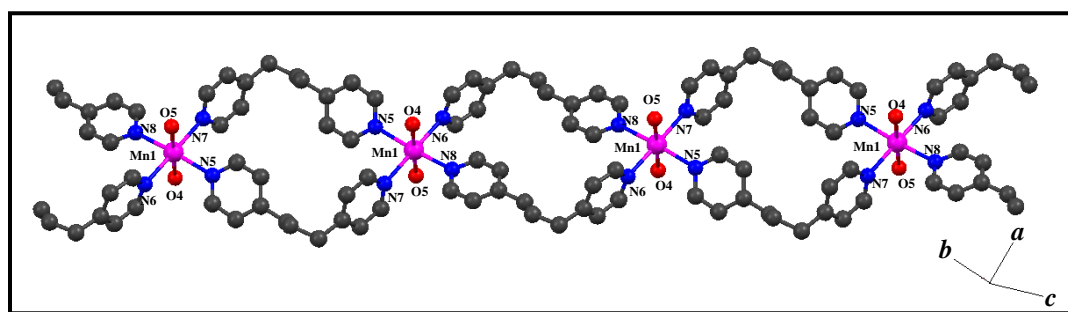


**Figura 86** Representação da unidade assimétrica do polímero de coordenação  $\{[Mn(BPP)_2(H_2O)_2](CV) \cdot 2H_2O\}_n$  (**15**).

A unidade estrutural do polímero de coordenação  $\{[Mn(BPP)_2(H_2O)_2](CV) \cdot 2H_2O\}_n$  (**15**), mostrada na Figura 86, é constituída por um centro metálico de Mn(II) coordenado a quatro nitrogênios piridínicos (N5, N6, N7e N8) provenientes de dois ligantes BPP, bem como a dois átomos de oxigênio (O4 e O5) de dois ligantes *aqua*. Adicionalmente, observa-se a presença de

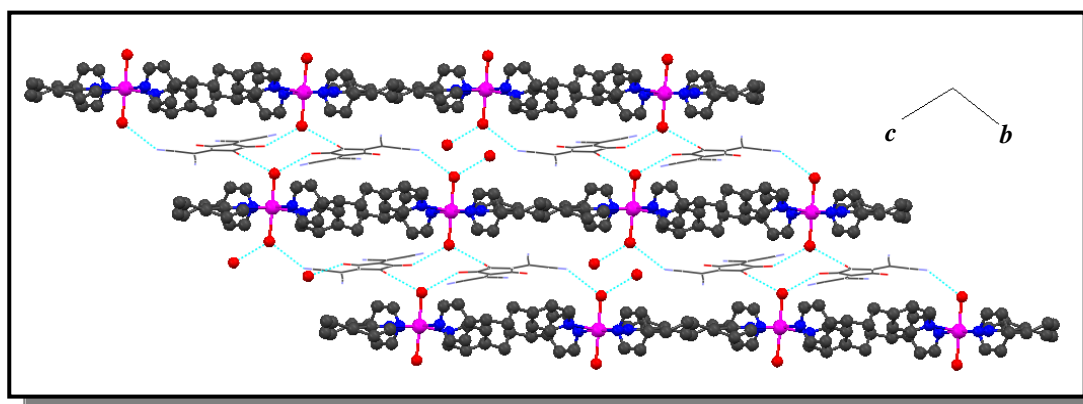
duas moléculas de água de cristalização e como havia sido sugerido pelos resultados espectroscópicos, o pseudo-oxocarbono croconato violeta não se encontra coordenado ao sítio metálico, estabilizando a carga do referido polímero como contra-íon. Ressalta-se que os átomos dos sítios doadores estão dispostos em torno do cátion metálico formando um arranjo octaédrico distorcido, sendo a média das distâncias M-N e M-O iguais a 2,312 e 2,202 Å, respectivamente.

A natureza polimérica unidimensional (1-D) do composto (**15**) é revelada através da conexão dos sítios metálicos das unidades assimétricas por meio de ligantes BPP. O ligante BPP adota o modo de coordenação em ponte entre os centros de Mn(II) através dos nitrogênios piridínicos e é responsável pela formação de uma cadeia polimérica 1-D que se estende ao longo da diagonal do plano cristalográfico (010), como mostra a Figura 87.



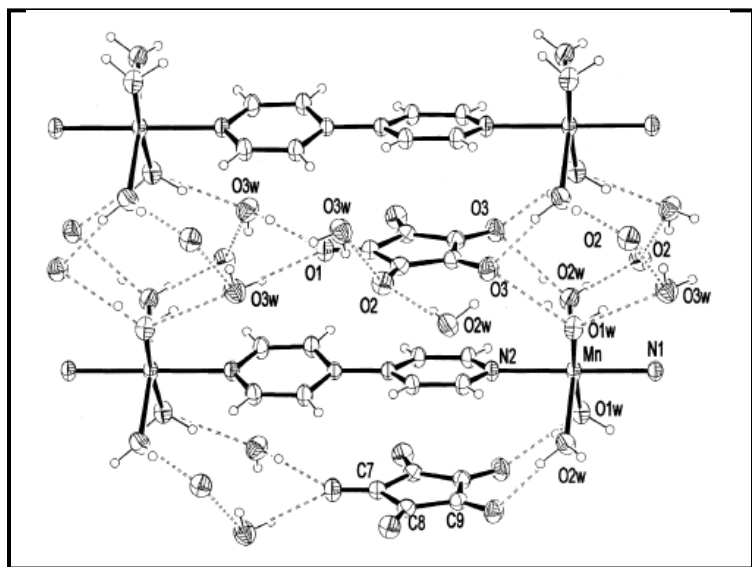
**Figura 87** Extensão unidimensional (1-D) do polímero de coordenação  $[\text{Mn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CV}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**15**).

Os diânions croconato violeta encontram-se na estrutura cristalina intercalados entre cadeias poliméricas unidimensionais como pode ser observado na Figura 88.



**Figura 88** Extensão bidimensional do polímero de coordenação (**15**) ao longo da diagonal do plano (100)

Como mencionado na seção 1.2, o pseudo-oxocarbono croconato violeta apresenta uma versatilidade nos modos de coordenação. A literatura documenta compostos em que o supracitado diânion se coordena ao sítio metálico pelo modo bidentado envolvendo oxigênios vicinais (Soula *et al.*, 2001; Teles, Farani, Speziali *et al.*, 2006; Teles *et al.*, 2007) e em ponte através dos dois nitrogênios de um grupamento dicianometileno (Soula *et al.*, 2003). Entretanto, como mencionado anteriormente, em  $\{[\text{Mn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CV})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**15**) o croconato violeta não encontra-se coordenado ao sítio de Mn(II), tal como o polímero unidimensional descrito na literatura (Sain *et al.*, 2002) envolvendo o sítio metálico de Mn(II), o ligante 4,4'-bipiridina e o diânion croconato, em que o croconato encontra-se encapsulado entre duas cadeias poliméricas, como pode ser visualizado na Figura 89.



**Figura 89** Polímero  $[\{\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4\}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , descrito na literatura.



**Tabela 15** Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do composto **(15)**.

<b>(15)</b>	
<b>Composto</b>	
<b>Fórmula</b>	$C_{37}H_{36}N_8O_7Mn_1$
<b>Peso Molecular (g mol<sup>-1</sup>)</b>	759,21
<b>Sistema Cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo Espacial</b>	P-1
<i>a</i> (Å)	11,471(2)
<i>b</i> (Å)	12,491(3)
<i>c</i> (Å)	14,736(3)
$\alpha$ (°)	106,94(3)
$\beta$ (°)	105,77(3)
$\gamma$ (°)	96,69(3)
<i>V</i> (Å) <sup>3</sup>	1899,3(7)
<b>Z</b>	2
<b>Tamanho do Cristal (mm)</b>	0,14 x 0,21 x 0,48
<b>Dcalc (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1,265
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	0,399
<b>Reflexões Medidas/únicas</b>	21054/6536
<b>Refl. Observ. [<math>F_o^2 &gt; 2\sigma(F_o^2)</math>]</b>	4443
<b>N° Parâmetros ref.</b>	510
<b>R [<math>F_o &gt; 2\sigma(F_o)</math>]</b>	0,09
<b>wR [<math>F_o^2 &gt; 2\sigma(F_o^2)</math>]</b>	0,316
<b>S</b>	1,533
<b>RMS (e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>)</b>	1,311

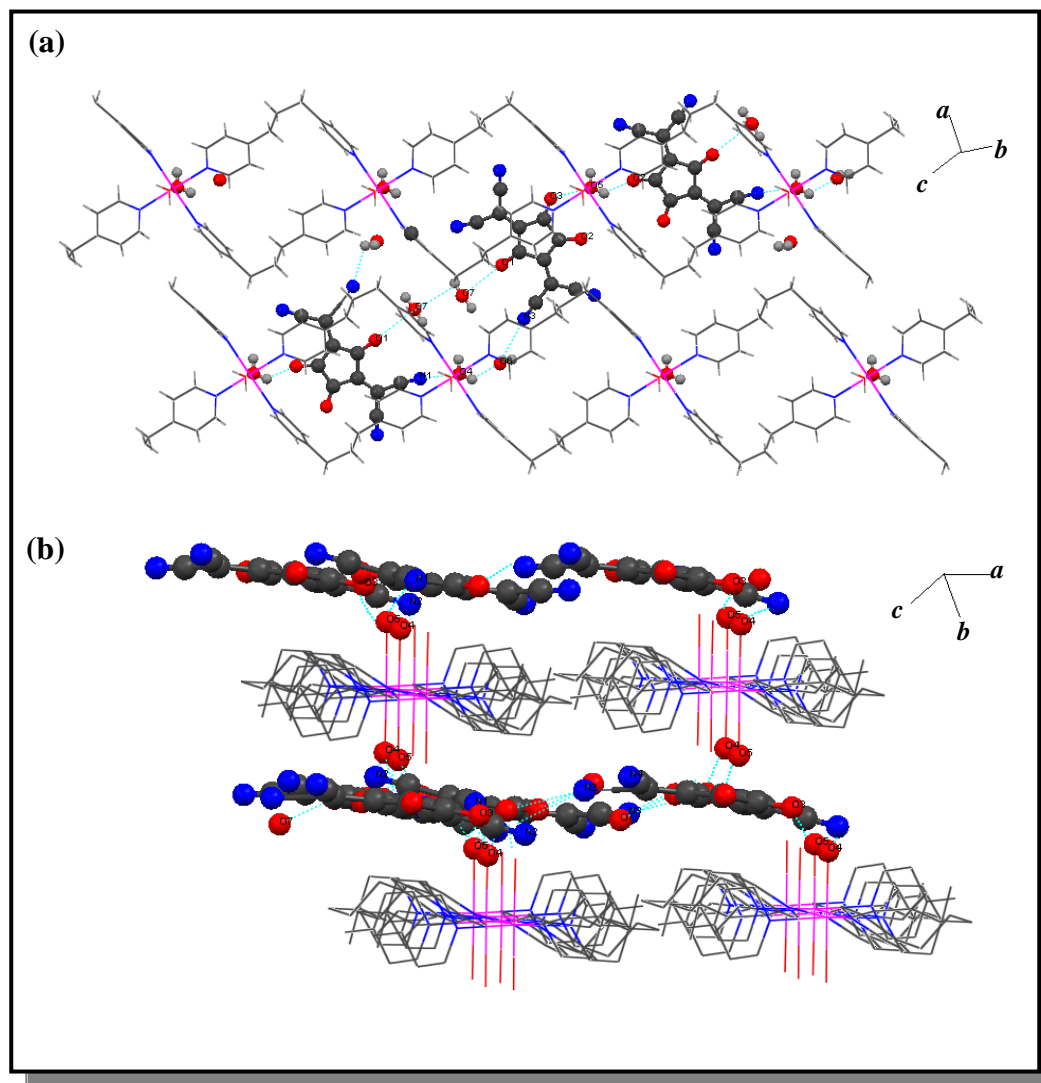
**Tabela 16** Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto **(15)**.

[[Mn(BPP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](CV).2H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub> ( <b>15</b> )			
Distância de ligação/ Å			
Mn1-N5	2,283(3)	Mn1-N8	2,295(3)
Mn1-N6	2,324(3)	Mn1-O4	2,167(3)
Mn1-O7	2,340(2)	Mn1-O5	2,220(3)
Ângulos de ligação / °			
N5-Mn1-N6	91,92(7)	N5-Mn1-O5	94,39(7)
N5-Mn1-N7	87,57(8)	N6-Mn1-O4	90,78(7)
N5-Mn1-N8	170,59(8)	N6-Mn1-O5	89,19(7)
N6-Mn1-N7	176,66(8)	N7-Mn1-O4	92,48(7)
N6-Mn1-N8	89,22(6)	N7-Mn1-O5	87,56(6)
N7-Mn1-N8	91,83(6)	N8-Mn1-O4	83,93(6)
N5-Mn1-O4	86,71(6)	N8-Mn1-O5	94,97(8)
Ligações de Hidrogênio D...A / Å			
O4-N1	2,865(3)	O6-N3	2,964(2)
O7-O1	2,956(2)	O5-O3	2,705(3)

Os ligantes BPP em ponte adotam uma conformação TG (*trans-gauche*) ao longo da cadeia polimérica 1-D, exibindo uma separação nitrogênio-nitrogênio,  $d(N\cdots N)$ , de 8,670 Å. Adicionalmente, a média das distâncias entre os sítios metálicos intra-cadeia é equivalente a 11,857 Å.

O aspecto mais notável da estrutura do polímero de coordenação  $\{[Mn(BPP)_2(H_2O)_2](CV).2H_2O\}_n$  (**15**), é que pode-se contemplar além da interação metal-ligante (Mn-N) responsável pela formação do arranjo 1-D, outras interações do tipo ligações de hidrogênio. Normalmente, tais interações são mais fracas que aquelas de coordenação, porém,

como no presente caso, exercem um papel crucial no estabelecimento de estruturas supramoleculares bi e tridimensionais.



**Figura 90** Representação do arranjo supramolecular de (15): (a) bidimensional e (b) tridimensional.

Nesse sentido, como pode ser visualizado na Figura 90(a), as cadeias poliméricas 1-D estão conectadas através de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água coordenadas e átomos de oxigênio do pseudo-oxocarbono croconato violeta, com média das distâncias (O-H $\cdots$ O) de 2,726 Å e entre moléculas de água não coordenadas e átomos de nitrogênio de grupos dicianometileno, bem como com átomos de oxigênio do croconato violeta com média das distâncias (O-H $\cdots$ N) e (O-H $\cdots$ O) de 2,749 e 2,854 Å, respectivamente. Tais interações são responsáveis pela presença de moléculas do pseudo-oxocarbono na diagonal sob cadeias

poliméricas, sendo este o fator responsável pelo arranjo supramolecular bidimensional (Figura 90(a)).

A presença de interações de hidrogênio de média intensidade entre moléculas de água coordenadas de cadeias superiores e inferiores e átomos de oxigênio do diânion  $CV^{2-}$ , promovem o encapsulamento da camada contendo o pseudo-oxocarbono croconato violeta. Tais interações ocorrem sequencialmente entre as cadeias poliméricas unidimensionais e a camada de croconato violeta encapsulada, sendo responsáveis pelo arranjo supramolecular em três dimensões como pode ser visualizado na Figura 90(b).

Foram sintetizados dois complexos inéditos envolvendo o pseudo-oxocarbono croconato violeta ( $CV^{2-}$ ):  $[Co(MBP)_2(CV)]$  (**14**) que envolve o ligante nitrogenado 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (MBP) e o sítio de Co(II) e  $\{[Mn(BPP)_2(H_2O)_2](CV).2H_2O\}_n$  (**15**), que envolve o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e o sítio metálico de Mn(II).

Utilizaram-se diversas técnicas analíticas e espectroscópicas na caracterização dos complexos, como a análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA) e espectroscopia vibracional (IV e Raman). Em especial a espectroscopia vibracional permitiu inferir a respeito da coordenação do croconato violeta ao sítio de Co(II) em (**14**) e da não coordenação do mesmo ao sítio de Mn(II) em (**15**).

O composto (**15**) teve sua estrutura determinada por difração de raios X de monocristal, a qual apresenta dois ligantes BPP, numa conformação TG (*trans-gauche*), coordenados em ponte entre dois sítios de Mn(II) gerando um arranjo polimérico unidimensional que se estende ao longo da diagonal entre os eixos cristalográficos *a* e *c*. Tal como sugerido pelos espectros vibracionais, o diânion croconato violeta encontra-se como contra-íon, estabilizando a carga do composto. Observou-se a presença de interações de hidrogênio na estrutura, as quais foram responsáveis pelos arranjos supramoleculares bi e tridimensional.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram descritos quinze novos compostos de coordenação envolvendo ligantes nitrogenados, oxocarbonos ou pseudo-oxocarbono e metais da primeira série de transição, os quais foram caracterizados por técnicas analíticas e espectroscópicas. Destes, sete foram obtidos como monocristais e tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal.

Foram realizadas sínteses envolvendo a espécie ácido esvárico e outras envolvendo a neutralização do mesmo com carbonato de sódio ou hidróxido de sódio. Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho a partir das duas rotas, não foram suficientes para inferir a respeito da eficiência das mesmas, uma vez que na maioria dos compostos observou-se que a espécie esquarato atuou como contra-íon frente a ligantes nitrogenados que atuam pelo modo bidentado.

A síntese solvotérmica foi utilizada quando não se obteve êxito com os métodos difusão e agitação. Neste enfoque, um resultado interessante foi a obtenção de um polímero de coordenação bidimensional contendo Mn(II), BPP e croconato, em que o oxocarbono atua segundo o modo de coordenação inédito  $\mu$ -1,2-bis(monodentado). As sínteses envolvendo tais espécies foram realizadas seguindo rotas distintas como difusão, agitação e síntese solvotérmica. Pelo método de difusão observou-se através dos resultados de espectroscopia vibracional, a coordenação apenas do diânion croconato ao sítio metálico e pelo método de agitação obteve-se um sólido amarelo em que apenas o ligante nitrogenado BPP apresentou-se coordenado ao sítio de Mn(II). Entretanto, através das condições mais bruscas possíveis com a síntese solvotérmica, obteve-se cristais de coloração verde, nos quais ambas as espécies, croconato e BPP, coordenaram-se ao sítio metálico.

De um modo geral, obteve-se sucesso na utilização do método de difusão, com mistura de solventes como diclorometano e etanol.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIHARA, J. Unified Theory of Aromaticity and London Diamagnetism. **Journal of the American Chemical Society**, 1981. v. 103, n. 19, p. 5704-5706.

AKHRIF, Y. et al. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of oxalato-copper(II) complexes with 3,3-bis(2-imidazolyl)propionic acid, an imidazole-carboxylate polyfunctional ligand: From mononuclear entities to ladder-like chains. **Inorganic Chemistry**, Mar 1999. v. 38, n. 6, p. 1174-1185.

AKKARI, H. et al. Hydrothermal synthesis, crystal structure and thermal behaviour of the first lanthanide sulfato-squarate, La-2(H<sub>2</sub>O)(4)(SO<sub>4</sub>)(2)(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>). **Solid State Sciences**, Jun 2006. v. 8, n. 6, p. 704-715.

AMIRI, M. G. et al. Syntheses and characterization of Zn-II and Cd-II coordination polymers, [Zn(mu-bpe)(NO<sub>2</sub>)(2)](n) and [Cd-2([mu-bpp)(3)(NO<sub>2</sub>)(4)](n). **Solid State Sciences**, Sep 2006. v. 8, n. 9, p. 1115-1120.

ARAKI, K.; TOMA, H. E. Chemistry of supramolecular systems containing porphyrins and metal complexes. **Quimica Nova**, Nov-Dec 2002. v. 25, n. 6A, p. 962-975.

BAEG, J. Y.; LEE, S. W. A porous, two-dimensional copper coordination-polymer containing guest molecules: hydrothermal synthesis, structure, and thermal property of [Cu(BDC(bipy))(BDCH<sub>2</sub>) (BDC=1,4-benzenedicarboxylate; bipy=4,4'-bipyridine). **Inorganic Chemistry Communications**, Mar 2003. v. 6, n. 3, p. 313-316.

BAILEY, R. D. et al. Synthesis, structure and thermal decomposition of tetra(2-pyridyl)pyrazine center dot I-2 charge-transfer complexes. **Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2**, Dec 1997. n. 12, p. 2781-2786.

BATTEN, S. R.; ROBSON, R. Interpenetrating nets: Ordered, periodic entanglement. **Angewandte Chemie-International Edition**, Jun 1998. v. 37, n. 11, p. 1460-1494.

BOCK, H. et al. Structures of Charge-Perturbed and Sterically Overcrowded Molecules .13. Diprotonated Tetra(2-Pyridyl)Pyrazine and Its Chemical Mimesis Due to Different Hydrogen Bridges. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, Mar 1992. v. 31, n. 3, p. 299-301.

BONACIN, J. A. et al. Vibrational spectra and theoretical studies of tautomerism and hydrogen bonding in the violuric acid and 6-amino-5-nitrosouracil system. **Vibrational Spectroscopy**, May 2007. v. 44, n. 1, p. 133-141.

BOUAYAD, A.; TROMBE, J. C.; GLEIZES, A. Barium Copper(Ii) Oxocarbon Compounds - Synthesis, Crystal-Structures and Thermal Behaviors of [Ba(H<sub>2</sub>O)(5)][Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(2)(H<sub>2</sub>O)] and [Ba(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(0.5)(H<sub>2</sub>O)(2)](2)[Cu(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(2)(H<sub>2</sub>O)(2)]. **Inorganica Chimica Acta**, Mar 1995. v. 230, n. 1-2, p. 1-7.

BRAGA, D.; MAINI, L.; GREPIONI, F. Croconic acid and alkali metal croconate salts: Some new insights into an old story. **Chemistry-a European Journal**, Apr 2002. v. 8, n. 8, p. 1804-1812.

BROUCACABARRECQ, C.; TROMBE, J. C. F-Element Croconates .1. Lanthanide Croconates - Synthesis, Crystal-Structure and Thermal-Behavior. **Inorganica Chimica Acta**, Jan 1992. v. 191, n. 2, p. 227-240.

BUJACI, M. T. et al. Self-assembly of one-dimensional coordination polymers from M(II) salts (M = Co, Cd) and flexible ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane. **Inorganica Chimica Acta**, May 2002. v. 333, p. 152-154.

CALATAYUD, M. L. et al. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of chromato-, sulfato-, and oxalato-bridged dinuclear copper(II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, Apr 2000. v. 300, p. 846-854.

\_\_\_\_\_. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{terpy})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . **Journal of Molecular Structure**, May 2005. v. 741, n. 1-3, p. 121-128.

CAMPOSVALLETTE, M.; FIGUEROA, K. A.; PUEBLA, C. Molecular Vibrational-Constants and Chemical Bonding in the Cyclic Oxocarbon Dianions  $\text{Cnon}^{(-2)}$  ( $\text{N}=3, 4$  and  $5$ ). **Spectroscopy Letters**, 1988. v. 21, n. 4, p. 303-312.

CANGUSSU, D. et al. Oxalate, squarate and croconate complexes with bis(2-pyridylcarbonyl)amidatecopper(II): synthesis, crystal structures and magnetic properties. **Inorganica Chimica Acta**, Apr 2005. v. 358, n. 7, p. 2292-2302.

CARLUCCI, L. et al. Self-assembly of infinite double helical and tubular coordination polymers from  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$  and 1,3-bis(4-pyridyl)propane. **Inorganic Chemistry**, Aug 1997. v. 36, n. 18, p. 3812-3813.

CARRANZA, J. et al. Mono-, di- and trinuclear 2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)pyrazine (tppz)-containing copper(II) complexes: syntheses, crystal structures and magnetic properties. **Dalton Transactions**, 2004. n. 23, p. 3997-4005.

CASTAN, P.; DEGUENON, D.; DAHAN, F. Structure Determination of a Copper-Histamine Croconate Complex  $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, Dec 1991. v. 47, p. 2656-2658.

CASTILLO, O. et al. A 2D polymer constructed through bridging oxalato and 4,4'-bipyridine ligands: crystal structure and magnetic behavior of  $[\text{Cu}-3(\mu\text{-ox})(3)(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})(2)(4,4'\text{-bpy})(2)]_n$ . **Inorganic Chemistry Communications**, Jul 2003. v. 6, n. 7, p. 803-806.

\_\_\_\_\_. Synthesis, chemical characterization, X-ray crystal structure and magnetic properties of oxalato-bridged copper(II) binuclear complexes with 2,2'-bipyridine and diethylenetriamine as peripheral ligands. **Polyhedron**, 1999. v. 18, n. 8-9, p. 1235-1245.

CASTRO, I. et al. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of di- and trinuclear croconato-bridged copper(II) complexes. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, 2002. n. 11, p. 2397-2403.

\_\_\_\_\_. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of  $[\text{Ni}-2(\text{C}_2\text{O}_4)-(\text{tren})(2)][\text{ClO}_4](2)$  and  $[\text{Ni}-2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{tren})(2)(\text{H}_2\text{O})(2)][\text{ClO}_4](2)$  [tren equals tris(2-amino-ethyl)amine]. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, Mar 1997. n. 5, p. 811-817.

\_\_\_\_\_. Crystal structures and magnetic properties of the squarate-O-1,O-n-bridged dinuclear copper(II) complexes  $[\text{Cu}-2(\text{phen})(4)(\text{C}_4\text{O}_4)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2$ ) and  $[\text{Cu}-2(\text{bipy})(4)(\text{C}_4\text{O}_4)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 3$ ). **Inorganica Chimica Acta**, Apr 1999. v. 287, n. 2, p. 173-180.

\_\_\_\_\_. Complex-Formation between Croconate ( $\text{C}_5\text{O}_5^{(2-)}$ ) and Cu(II) [L = 2,2'-Bipyridine(Bipy), 2,2'/6,2'-Terpyridine or Bis(2-Pyridylcarbonyl)Amide Anion] in Dimethyl-Sulfoxide Solution - Crystal-Structure of  $[\text{Cu}(\text{Bipy})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]$ . **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, Jul 1992. n. 14, p. 2271-2275.

\_\_\_\_\_. Syntheses, Crystal-Structures and Electronic-Properties of  $[\text{Cu}(\text{Bipym})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Cu}_2(\text{Bipym})(\text{C}_5\text{O}_5)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Bipym = 2,2'-Bipyrimidine). **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, Oct 1994. n. 19, p. 2777-2782.

CHEN, C. T.; SUSLICK, K. S. One-Dimensional Coordination Polymers - Applications to Material Science. **Coordination Chemistry Reviews**, Oct 1993. v. 128, n. 1-2, p. 293-322.

CHEN, Q.; LIU, S. C.; ZUBIETA, J. Synthesis and Crystal and Molecular-Structure of  $[(\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{n}]_2[\text{Moo}_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$  - Confirmation of Exclusively Eta-2-Coordination by a Croconate Ligand. **Inorganica Chimica Acta**, Sep 1990a. v. 175, n. 2, p. 241-245.

\_\_\_\_\_. Synthesis and Crystal and Molecular-Structure of a Binuclear Tin(IV)-Squarate Species. **Inorganica Chimica Acta**, Sep 1990b. v. 175, n. 2, p. 269-272.

CHEN, X. et al. (Croconato-kappa O-2,O')bis(1,10-phenanthroline-kappa N-2,N')cobalt(II), and the nickel(II) and copper(II) analogues. **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, Apr 2007. v. 63, p. M166-M168.

COOK, G. L.; CHURCH, F. M. Correlations of the Infrared Spectra of Some Pyridines. **Journal of Physical Chemistry**, 1957. v. 61, n. 4, p. 458-462.

CURRELI, S. et al. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of mononuclear tris(croconate)ferrate(III) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, Mar 2006. v. 359, n. 4, p. 1177-1183.

DA SILVA, C. E. et al. New insight on the investigation of the role of water in the solid-state structures of potassium croconate,  $K_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$ , and its anhydrate. **Journal of Physical Chemistry A**, Nov 2007. v. 111, n. 47, p. 11990-11995.

DE FARIA, D. M. et al. Preparation, crystal structures and spectroscopic characterization of oxalate copper(II) complexes containing the nitrogen ligands 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and di(2-pyridyl) sulfide. **Polyhedron**, Sep 2007. v. 26, n. 15, p. 4525-4532.

DE OLIVEIRA, C. I. R. et al. Spectroscopic investigation of a new hybrid glass formed by the interaction between croconate ion and calcium polyphosphate. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Jul 2005. v. 61, n. 9, p. 2023-2028.

DE OLIVEIRA, L. F. C. et al. Resonance Raman investigation and semiempirical calculations of the bis(dicyanomethylene)croconate ion. **Journal of Molecular Structure**, Nov 1999. v. 510, n. 1-3, p. 97-105.

DECURTINS, S. et al. Synthesis, Crystal-Structure, and Optical and Magnetic-Properties of a Novel 2-Dimensional Copper(I) Network Formed Conjointly with Mu-Bipyrimidine, Mu-Oxalato, and Mu-Chloro Ligands. **Inorganic Chemistry**, Oct 1995. v. 34, n. 22, p. 5501-5506.

DEGUENON, D. et al. Molecular-Crystal Structure and Magnetic-Properties of (Croconato)Manganese(I) and (Oxalato)Manganese(I) Complexes. **Inorganic Chemistry**, Aug 1990. v. 29, n. 16, p. 3031-3037.

DEMUNNO, G. et al. Oxalate and 2,2'-Bipyrimidine as Useful Tools in Designing Layered Compounds. **Inorganic Chemistry**, Jan 1995. v. 34, n. 1, p. 408-411.

DEOLIVEIRA, L. F. C.; SANTOS, P. S. Chromophore Selective Resonance Raman Enhancement in Copper(II) Squarate Complexes with Nitrogenous Counterligands. **Journal of Molecular Structure**, May 1991. v. 245, n. 3-4, p. 215-220.

\_\_\_\_\_. The Interaction of the Squarate Ion with Trivalent Transition-Metal Ions as Revealed by Resonance Raman-Spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, May 1992. v. 269, n. 1-2, p. 85-96.

DESIRAJU, G. R. Chemistry beyond the molecule. **Nature**, Jul 2001. v. 412, n. 6845, p. 397-400.

DINIZ, R. et al. Crystal structure and vibrational spectra of cesium salts of bis(dicyanomethylene)croconate (croconate violet) ion. **Journal of Molecular Structure**, Mar 2008. v. 876, n. 1-3, p. 1-8.

\_\_\_\_\_. Crystal structure and vibrational spectra of rubidium salts of bis(dicyanomethylene)croconate (croconate violet). **Inorganica Chimica Acta**, Apr 2006. v. 359, n. 7, p. 2296-2302.

DUMESTRE, F. et al. Synthesis and characterization of cobalt(II) complexes of croconate and dicyanomethylene-substituted derivatives. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, Dec 1998. n. 24, p. 4131-4137.



DUNITZ, J. D.; SEILER, P.; CZECHTIZKY, W. Crystal structure of potassium croconate dihydrate, after 175 years. **Angewandte Chemie-International Edition**, 2001. v. 40, n. 9, p. 1779-1780.

FARANI, R. D. et al. Spectroscopic and structural analyses of the copper(II) 2-D coordination polymer {[Cu-2(BPP)(4)(NCS)(4)]}(n) (BPP=1,3-bis(4-pyridyl)propane) comprising interpenetrated layers of (4,4) topology. **Inorganica Chimica Acta**, May 2008. v. 361, n. 7, p. 2045-2050.

FATIADI, A. J. Synthesis of 1,3-(Dicyanomethylene)Croconate Salts - New Bond-Delocalized Dianion, Croconate Violet. **Journal of the American Chemical Society**, 1978. v. 100, n. 8, p. 2586-2587.

\_\_\_\_\_. Oxocarbons and Pseudo-Oxocarbons .10. Pseudo-Oxocarbons - Synthesis of 2,1,3-Bis-(Dicyanomethylene) and 1,2,3-Tris-(Dicyanomethylene) Croconate Salt - New Bond-Delocalized Dianions, Croconate Violet and Croconate Blue. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, 1980. v. 85, n. 2, p. 73-86.

FU, Z. Y. et al. Two new coordination host frameworks for the inclusion of 4-amino-benzophenone guest molecules. **Polyhedron**, Jun 2001. v. 20, n. 15-16, p. 1925-1931.

GALIBERT, A. M. et al. Characterization of two conformers in the co-ordination chemistry of 3,4-bis(cyanamido)cyclobutane-1,2-dione dianion: syntheses, crystal structures, and electrochemical study of nickel(II) complexes. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, 2002. n. 19, p. 3743-3750.

\_\_\_\_\_. Pseudo-oxocarbon complexes - crystal structure of a copper(II) complex with 2,4-bis(dicyanomethylene)cyclobutane-1,3-dione. **Inorganica Chimica Acta**, Feb 2001. v. 313, n. 1-2, p. 160-164.

GEORGOPOULOS, S. L. et al. Crystal structure and Raman spectra of rubidium hydrogen squarate. **Journal of Molecular Structure**, May 2005. v. 741, n. 1-3, p. 61-66.

\_\_\_\_\_. Intermolecular interaction studies in ammonium squarate: crystal structure and vibrational spectra. **Journal of Molecular Structure**, Oct 2005. v. 753, n. 1-3, p. 147-153.

\_\_\_\_\_. Vibrational spectroscopy and aromaticity investigation of squarate salts: A theoretical and experimental approach. **Journal of Molecular Structure**, Aug 2006. v. 794, n. 1-3, p. 63-70.

GHOSH, A. K. et al. Structural diversity in manganese squarate frameworks using N,N-donor chelating/bridging ligands: syntheses, crystal structures and magnetic properties. **Dalton Transactions**, 2006. n. 12, p. 1554-1563.

\_\_\_\_\_. Toward the recognition of enolates/dicarboxylates: Syntheses and X-ray crystal structures of supramolecular architectures of Zn(II)/Cd(II) using 2,2'-biimidazole. **Crystal Growth & Design**, Mar 2006. v. 6, n. 3, p. 701-707.

GHOSHAL, D. et al. Synthesis, crystal structure and magnetic behavior of a croconato bridged Cu(II) complex: effect of C-H center dot center dot center dot O interaction in controlling the coordination bond formation in organic-inorganic hybrid. **Crystengcomm**, Oct 2005. v. 7, p. 616-620.

GLICK, M. D.; DAHL, L. F.; DOWNS, G. L. Structure of + Bonding in Copper Croconate + Zinc Croconate  $C_5O_5Cu(H_2O)_3 + C_5O_5Zn(H_2O)_3$ . **Inorganic Chemistry**, 1964. v. 3, n. 12, p. 1712-&.

GMELIN, L. **Anna. Phys.**, 1825. v. 4, p. 31.

GOODWIN, H. A.; LIONS, F. Tridentate Chelate Compounds .2. **Journal of the American Chemical Society**, 1959. v. 81, n. 24, p. 6415-6422.

GREAVES, B.; STOECKLIEVANS, H. A Tetragonal Form of Tetra(2-Pyridyl)Pyrazine (Tppz). **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, Dec 1992. v. 48, p. 2269-2271.

HIMES, V. L. et al. New Bond-Delocalized Dianions - the Crystal-Structure of 1,3-Bis-(Dicyanomethylene) Croconate Salt (C<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>K<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, 1980. v. 85, n. 2, p. 87-97.

HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Design and Construction of a New Class of Scaffolding-Like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3-D-Linked Molecular Rods - a Reappraisal of the Zn(Cn)<sub>2</sub> and Cd(Cn)<sub>2</sub> Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Frameworks [N(Ch<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Cuiznii(Cn)<sub>4</sub>] and Cui[4,4',4'',4'''-Tetracyanotetraphenylmethane]Bf<sub>4</sub>.Xc<sub>6</sub>h<sub>5</sub>no<sub>2</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, Feb 1990. v. 112, n. 4, p. 1546-1554.

ITO, M.; WEST, R. New Aromatic Anions .4. Vibrational Spectra and Force Constants for C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-2 and C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-2. **Journal of the American Chemical Society**, 1963. v. 85, n. 17, p. 2580-&.

JUNQUEIRA, G. M. A. et al. Theoretical analysis of the oxocarbons: structure and spectroscopic properties of croconate ion and its coordination compound with lithium. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2001. v. 3, n. 17, p. 3499-3505.

KHAN, M. I. et al. Synthesis and Characterization of Binuclear Oxo-Vanadium Complexes of Carbon Oxoanion Ligands - Crystal-Structures of the Binuclear Vanadium(Iv) Complex (Nh<sub>4</sub>)[V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(Oh)(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)(<sub>3</sub>)]Center-Dot-H<sub>2</sub>O, of the Mixed-Valence Vanadium(V)/Vanadium(Iv)-Squarate Species [(N-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(<sub>4</sub>)N][V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)(<sub>3</sub>)]Center-Dot-3h<sub>2</sub>O and [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(<sub>4</sub>)N](<sub>4</sub>)[V<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)(<sub>4</sub>)]Center-Dot-6h<sub>2</sub>O, and of the Binuclear Vanadium(Iv)-Oxalate Species [V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(Ch<sub>3</sub>oh)(<sub>4</sub>)]Center-Dot-2ph(<sub>4</sub>)Cl. **Inorganic Chemistry**, Dec 1994. v. 33, n. 26, p. 6340-6350.

KITAGAWA, S. et al. An Oxalate-Linked Copper(Ii) Coordination Polymer, [Cu-2(Oxalate)(<sub>2</sub>)(Pyrazine)(<sub>3</sub>)](N), Constructed with 2 Different Copper Units - X-Ray Crystallographic and Electronic-Structures. **Inorganic Chemistry**, Sep 1995. v. 34, n. 19, p. 4790-4796.

KONDO, M. et al. Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules: {[M-2(4,4'-bpy)(<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)(<sub>4</sub>)]center dot xH(<sub>2</sub>O)}(n) (M = Co, Ni, Zn). **Angewandte Chemie-International Edition in English**, Sep 1997. v. 36, n. 16, p. 1725-1727.

LADD, M. F. C. P., R. . **Structure Determination by X-ray Crystallography**. 4th ed. 51-72. p.

LEHN, J. M. Perspectives in supramolecular chemistry: From molecular recognition towards self-organisation. **Progress in Biophysics & Molecular Biology**, 1996. v. 65, p. PL4-PL4.

LI, L. et al. Synthesis, crystal structure and third-order nonlinear optical properties of a novel coordination polymer [Cd(en)(NO<sub>3</sub>)(<sub>2</sub>)(4,4'-bpy)](n) containing three kinds of ligands (en = ethylenediamine). **Inorganica Chimica Acta**, Feb 2003. v. 344, p. 95-101.

LOPES, J. G. S. et al. The Raman spectrum of thiourea-oxocarbon adducts. **Journal of Raman Spectroscopy**, Feb 2004. v. 35, n. 2, p. 131-139.

LOPES, J. G. S.; DE OLIVEIRA, L. F. C.; SANTOS, P. S. The squaric acid aggregate in mordenite investigated by Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Mar 2001. v. 57, n. 3, p. 399-404.

LOSIER, P.; ZAWOROTKO, M. J. A noninterpenetrated molecular ladder with hydrophobic cavities. **Angewandte Chemie-International Edition**, Dec 1996. v. 35, n. 23-24, p. 2779-2782.

LU, J. Y. et al. A new type of two-dimensional metal coordination systems: Hydrothermal synthesis and properties of the first oxalate-bpy mixed-ligand framework (2)(infinity)[M(ox)(bpy)] (M = Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II); ox = C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>; bpy=4,4'-bipyridine). **Inorganic Chemistry**, May 1999. v. 38, n. 11, p. 2695-2704.

- MADALAN, A. M. et al. Chemistry at the apical position of square-pyramidal copper(II) complexes: synthesis, crystal structures, and magnetic properties of mononuclear Cu(II), and heteronuclear Cu(II)-Hg(II) and Cu(II)-Co(II) complexes containing [Cu(AA)(BB)](+) moieties (AA = acetylacetonate, salicylaldehyde; BB=1,10-phenanthroline, Me(2)bipy=4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine). **Inorganica Chimica Acta**, Nov 2004. v. 357, n. 14, p. 4151-4164.
- MAKOWSKI, M.; PAWLIKOWSKI, M. T. The electronic and vibrational structures of the vis-UV transitions in the 1,3-dicyanomethylene croconate anion in terms of CASSCF and DFT theory. The Franck-Condon analysis of 1(2)B(1)-> 1(2)A(2) and 1(2)B(1)-> 2(2)A(2) transitions. **Chemical Physics Letters**, Jul 2003. v. 376, n. 5-6, p. 631-637.
- MANNA, S. C. et al. 3D supramolecular networks of Co(II)/Fe(II) using the croconate dianion and a bipyridyl spacer: Synthesis, crystal structure and thermal study. **Polyhedron**, Mar 2007. v. 26, n. 5, p. 1105-1112.
- MARINHO, M. V. et al. Synthesis, crystal structure, and spectroscopic characterization of trans-Bis[(mu-1,3-bis(4-pyridyl)propane)(mu-(3-thiopheneacetate-O))(3-thiopheneacetate-O))-dicopper(II), {[Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)(4)mu-(BPP)(2)](n)}: From a dinuclear paddle-wheel copper(II) unit to a 2-D coordination polymer involving monatomic carboxylate bridges. **Inorganic Chemistry**, Feb 2004. v. 43, n. 4, p. 1539-1544.
- MARUOKA, K.; MURASE, N.; YAMAMOTO, H. Chiral Helical Lewis-Acids for Asymmetric Diels-Alder Catalysts. **Journal of Organic Chemistry**, May 1993. v. 58, n. 11, p. 2938-2939.
- MATHEW, S. et al. Supramolecular hydrogen-bonded structures in organic amine squarates. **Journal of Molecular Structure**, Nov 2002. v. 641, n. 2-3, p. 263-279.
- MIN, K. S.; SUH, M. P. Self-assembly, structures, and magnetic properties of ladder-like copper(II) coordination polymers. **Journal of Solid State Chemistry**, Jun 2000. v. 152, n. 1, p. 183-190.
- MORRIS, R. M.; KLABUNDE, K. J. Formation of Paramagnetic Adsorbed Molecules on Thermally Activated Magnesium and Calcium Oxides - Further-Studies of Carbon-Monoxide. **Journal of the American Chemical Society**, 1983. v. 105, n. 9, p. 2633-2639.
- MUKHOPADHYAY, S. et al. Honeycomb nets with interpenetrating frameworks involving iminodiacetato-copper(II) blocks and bipyridine spacers: Syntheses, characterization, and magnetic studies. **Inorganic Chemistry**, May 2004. v. 43, n. 11, p. 3413-3420.
- NATHER, C.; GREVE, J.; JESS, I. New coordination polymer changing its color upon reversible deintercalation and reintercalation of water: Synthesis, structure, and properties of poly[diacua-(mu(2)-suarato-O,O')-(mu(2)-4,4'-bipyridine-N,N')-manganese(II)] trihydrate. **Chemistry of Materials**, Nov 2002. v. 14, n. 11, p. 4536-4542.
- NORO, S. et al. Framework engineering by anions and porous functionalities of Cu(II)/4,4'-bpy coordination polymers. **Journal of the American Chemical Society**, Mar 2002. v. 124, n. 11, p. 2568-2583.
- REINPRECHT, J. T. et al. Synthesis and Characterization of Copper(I) Squarate Complexes. **Inorganic Chemistry**, 1980. v. 19, n. 4, p. 927-931.
- RIBEIRO, M. C. C.; DE OLIVEIRA, L. F. C.; GONCALVES, N. S. Boson peak in the room-temperature molten salt tetra(n-butyl)ammonium croconate. **Physical Review B**, Mar 2001. v. 63, n. 10.
- SAHA, A. K. et al. Time-Resolved Fluorescence of a New Europium Chelate Complex - Demonstration of Highly Sensitive Detection of Protein and DNA Samples. **Journal of the American Chemical Society**, Nov 1993. v. 115, n. 23, p. 11032-11033.
- SAIN, S. et al. Construction of a three-dimensional supramolecular network of manganese(II) with an encapsulated croconate dianion. **Transition Metal Chemistry**, Oct 2002. v. 27, n. 7, p. 716-719.

SCOPELLITI, R. et al. Incorporation of non-planar chelating ligands in the coordination sphere of ruthenium(II) complexes - Unusual S-thioether N-pyridyl chelation mode of di-2-pyridyl sulfide (dps) to Ru(N,N-dps)(2) core: NMR studies of sterically induced internal dynamics. **Inorganica Chimica Acta**, Feb 2001. v. 313, n. 1-2, p. 43-55.

SEITZ, G.; IMMING, P. Oxocarbons and Pseudooxocarbons. **Chemical Reviews**, Sep-Oct 1992. v. 92, n. 6, p. 1227-1260.

SOTO, L. et al. Synthesis, Characterization, and Magnetic-Properties of Mu-Oxalato-Bridged and Mu-Oxamido-Bridged Copper(Ii) Dimers - Crystal and Molecular-Structures of [Cu<sub>2</sub>(Mepirizole)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](Pf<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.Mepirizole.3h<sub>2</sub>O and [Cu<sub>2</sub>(Mepirizole)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Cu<sub>2</sub>(Mepirizole)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. **Inorganic Chemistry**, Aug 1989. v. 28, n. 17, p. 3378-3386.

SOULA, B. et al. Complexation of croconate violet with copper(II). Crystal structures, spectroscopic characterizations and redox studies. **Inorganica Chimica Acta**, Nov 2001. v. 324, n. 1-2, p. 90-98.

\_\_\_\_\_. Diversity of the coordination modes of Croconate Violet. Crystal structures, spectroscopic characterization and redox studies of mono-, di- and poly-nuclear iron(II) complexes. **Dalton Transactions**, 2003. n. 12, p. 2449-2456.

TAKAHASHI, M.; KAYA, K.; ITO, M. Resonance Raman-Scattering and the Jahn-Teller Effect of Oxocarbon Ions. **Chemical Physics**, 1978. v. 35, n. 3, p. 293-306.

TELES, W. M. et al. Crystal structure, thermal analysis and spectroscopic properties of tetrabutylammonium 3,5-bis(dicyanomethylene)-cyclopentane-1,2,4-trionate: An intriguing pseudo-oxocarbon and its zinc(II) complex. **Journal of Molecular Structure**, Feb 2006. v. 783, n. 1-3, p. 52-60.

\_\_\_\_\_. Synthesis and crystal structure of a novel Zn(II) 2-D coordination polymer containing 1,3-bis(4-pyridyl)propane ligand and Croconate Violet dianion. **Polyhedron**, May 2007. v. 26, n. 7, p. 1469-1475.

\_\_\_\_\_. K<sub>2</sub>[Zn(CV)(2)(H<sub>2</sub>O)(2)]center dot 2H(2)O: The first Zn(II) complex structurally characterized containing the pseudo-oxocarbon Croconate Violet (CV<sup>2-</sup>). **Inorganica Chimica Acta**, Jul 2006. v. 359, n. 10, p. 3384-3388.

\_\_\_\_\_. The chemical behaviour of di(2-pyridyl)sulphide, dps. Crystal and molecular structure of mu-di(2-pyridyl)sulphidebis(trans-dichlorotriethylphosphine platinum(II)), [{Pt(PEt<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>}(2)mu-dps] and its reactivity towards stannylated species. **Transition Metal Chemistry**, Jun 1999. v. 24, n. 3, p. 321-325.

\_\_\_\_\_. Mono- and binuclear copper(II) complexes containing di(2-pyridyl) sulfide (DPS) as chelating ligand: Spectroscopic characterization and crystal structures of [Cu(DPS)(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>2</sub>] center dot H<sub>2</sub>O and [{Cu(DPS)Cl}(2)mu-(Cl)(2)]. **Inorganica Chimica Acta**, Nov 2006. v. 359, n. 14, p. 4613-4618.

TOMA, H. E. Supramolecular chemistry and technology. **Anais Da Academia Brasileira De Ciencias**, 2000. v. 72, n. 1, p. 5-25.

TOVAR-TOVAR, A. et al. Structural and reactivity studies on 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine acetylacetonate copper(II) nitrate (CASIOPEINA III-ia((R))) with methionine, by UV-visible and EPR techniques. **Journal of Inorganic Biochemistry**, Jun 2004. v. 98, n. 6, p. 1045-1053.

TRESOLDI, G. et al. Reactions of Di-2-Pyridyl Sulfide with the Palladium(Ii) and Platinum(Ii) Diene or Methoxydiene Complexes - Dynamic Behavior of the Cationic Compounds - Crystal-Structure of Pd(Di-2-Pyridyl Sulfide)Cl<sub>2</sub>. **Inorganica Chimica Acta**, Apr 1992. v. 194, n. 2, p. 233-241.

VENKATARAMAN, D. et al. Zeolite-Like Behavior of a Coordination Network. **Journal of the American Chemical Society**, Nov 1995. v. 117, n. 46, p. 11600-11601.

WANG, C. C. et al. Assembly of metal coordination framework, [M-II(C5O5)(dpe)], with a 2D bi-layer architecture: Thermal stability and magnetic properties (M = Mn, Fe, Cd and Co; dpe=1,2-bis(4-pyridyl)ethane). **Inorganica Chimica Acta**, Nov 2007. v. 360, n. 14, p. 4058-4067.

\_\_\_\_\_. [M(C5O5)(2)(H2O)(n)](2-) as a Building Block for Hetero- and Homo-bimetallic Coordination Polymers: From 1D Chains to 3D Supramolecular Architectures. **Crystal Growth & Design**, Feb 2009. v. 9, n. 2, p. 1013-1019.

\_\_\_\_\_. Assemblies of two new metal-organic frameworks constructed from Cd(II) with 2,2'-bipyrimidine and cyclic oxocarbon dianions C<sub>n</sub>On<sup>2-</sup> (n=4, 5). **Crystal Growth & Design**, Aug 2007. v. 7, n. 8, p. 1476-1482.

\_\_\_\_\_. Assemblies of two mixed-ligand coordination polymers with two-dimensional metal-organic frameworks constructed from M(II) ions with croconate and 1,2-bis-(4-pyridyl)ethylene (M = Cd and Zn). **Crystal Growth & Design**, Sep 2007. v. 7, n. 9, p. 1783-1790.

WANG, C. C.; YANG, C. H.; LEE, G. H. Synthesis and structural characterization of [Na<sub>2</sub>M(C5O5)(2)(H2O)(2)]center dot 4H(2)O (M = Ni-II, Cu-II). **Inorganic Chemistry**, Feb 2002. v. 41, n. 4, p. 1015-+.

WANG, C. C. et al. Self-assembly of a mixed-ligand metal-coordination polymeric network of cadmium(II) croconate with 4,4'-bipyridine. **Inorganic Chemistry**, Dec 2003. v. 42, n. 25, p. 8294-8299.

WANG, S. K. et al. The theoretical study of the gas phase decomposition of fluorochloromethanol and its isomers. **Acta Chimica Sinica**, 2001. v. 59, n. 4, p. 502-507.

WARD, M. D. Metal-Metal Interactions in Binuclear Complexes Exhibiting Mixed-Valency - Molecular Wires and Switches. **Chemical Society Reviews**, Apr 1995. v. 24, n. 2, p. 121-134.

WEST, R.; BANEY, R. H.; POWELL, D. L. Hydrogen Bonding Studies .4. Acidity and Basicity of Triphenylhydroxy Compounds of the Group Ivb Elements and the Question of Pi-Bonding from Oxygen to Metals. **Journal of the American Chemical Society**, 1960. v. 82, n. 24, p. 6269-6272.

WEST, R.; NIU, H. Y. New Aromatic Anions .7. Complexes of Squarate Ion with Some Divalent and Trivalent Metals. **Journal of the American Chemical Society**, 1963. v. 85, n. 17, p. 2589-&.

YANG, C. H. et al. Self-assembly of two mixed-ligands metal-organic coordination polymers, [M-2(II)(DPA)(2)(C4O4)(C2O4)] M = Cu, Zn). **Inorganic Chemistry Communications**, Feb 2003. v. 6, n. 2, p. 135-140.

YANG, C. N.; KLIPPENSTEIN, S. J. Theory and modeling of the binding in cationic transition-metal-benzene complexes. **Journal of Physical Chemistry A**, Feb 1999. v. 103, n. 8, p. 1094-1103.

YUAN, A. H. et al. An unusual three-dimensional porous framework complex {[Cu(en)(2)][KCr(CN)(6)]}(infinity) (en = ethylenediamine) from a template self-assembly reaction. **Chemical Communications**, 2000. n. 14, p. 1297-1298.