



Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE, ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E
ESTRUTURAIS DE COMPLEXOS CONTENDO O
LIGANTE 4,4'- BIPIRIDINA, O ÂNION BARBITURATO E
OS ÍONS METÁLICOS DA PRIMEIRA SÉRIE DE
TRANSIÇÃO (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+})**

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

Humberto Costa Garcia

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Co-Orientadora: Prof. Dra. Renata Diniz

Juiz de Fora – Março 2009

Garcia, Humberto Costa

Síntese, estudos espectroscópicos e estruturais de complexos contendo o ligante 4,4'-bipiridina, o ânion barbiturato e os íons metálicos da primeira série de transição (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) / Humberto Costa Garcia. -- 2009.

92f. :il

Dissertação (mestrado em Química)-Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2009.

1. Espectroscopia Raman. 2. Difração de Raios X. 3. Química supramolecular. I. Título

CDU 543.424.4

*“Há homens que lutam um dia e são bons
Há outros que lutam um ano e são melhores
Há aqueles que lutam muitos anos e são muito bons
Mas há os que lutam toda a vida. Esses são os
imprescindíveis”.*

(Berthold Brecht).

Agradecimentos

Ao meu orientador e incondicionalmente amigo professor Luiz Fernando Cappa de Oliveira, pela oportunidade de ter deixado fazer parte de seu grupo de pesquisa (NEEM- Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular), que pendurou desde a graduação como docente, passando pela iniciação científica e culminando com o mestrado. O que serviu de certa forma para compreender e questionar um pouco do seu amplo e vasto conhecimento na área da química e até mesmo no português com palavras do tipo supimpa, gama e esbórnica dentre outras. Seu apoio de fato apresenta um peso muito significativo na elaboração e principalmente confecção deste trabalho.

A minha co-orientadora no papel (mas que considero também minha orientadora) Renata Diniz, que também contribuiu de maneira preponderante na elaboração deste projeto em todos os aspectos, que se iniciou com a perda de alguns finais de semana de lazer para se dedicar as medidas cristalográficas em Niterói, continuando com o seu refinamento na Universidade.

Ao professor e também amigo Heitor Avelino de Abreu, agora da UFMG, pela ajuda como designer na confecção do meu primeiro artigo.

Aos amigos da pós-graduação do grupo Vanessa também conhecida como End, minha amiga e irmã de coração pelas dicas e companheirismo no laboratório, até mesmo naqueles dias em que eu estava muito bem para conversar. Ao Carlos Eduardo ou Cadu, meu amigo da noitada do NUPEQ, pelas diversas ajudas da faculdade e fora, que de certa forma contribuíram muito para o meu aprendizado. Ao Harlem pela caminhada conjunta da graduação até não sei mais aonde.

Aos alunos de graduação do grupo, Douglas, Weberton, Antônio, Felipe, Mariana, Maria Clara, Leonardo, Tatiana, Laís, Márcia e Renata, que foram e continuam a ser colegas inesquecíveis.

Aos colegas de outros laboratórios como João Vítor, Lippy, Luciano, Gustavo, Vandinha, Elgte, Rafael, Arturene, Tatiane Tavares, Patrícia Mendonça, Bruna, Antônio, Diego Delage, Rafael Alvim, Viviane, Camila, Mellina, Charlane, Marinez, Taís, Celso, Juliana, Roberta e muitos outros o meu muito obrigado.

Aos professores Eugênio, Ana Paula, Flávia, Renato, Maria Auxiliadora, Marcone, Aloisio, Mauro, Emanuel, Mirelle, Hélio, Alexandre em especial a professora Rosana Colombara da qual tive uma feliz oportunidade de trabalhar como seu monitor, o que serviu e muito para a ampliação do meu conhecimento e da postura que devo tomar como professor.

As funcionárias do departamento Alice e Simone e aos técnicos de laboratório Fernando, Serginho e Hilda pela ajuda e companheirismo.

E principalmente a Deus por ter concedido a oportunidade em vida de ter os meus pais Anísio Teixeira Garcia e Vilma Helena Costa Garcia, juntamente com os meus irmãos Gislene e Rafael, que possuem um valor inestimável, e serviram de válvula de escape durante todas as turbulências na vida acadêmica e principalmente pessoal. A todos o meu muito obrigado.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e a Capes, pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de cinco novos complexos de metais de transição de fórmula geral $MB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (onde $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ e Zn^{2+} , B refere-se ao ânion barbiturato e Bipi a 4,4'-Bipiridina). Para caracterização dos compostos foram utilizadas as técnicas de análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA), espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho) e eletrônica (visível/Reflectância) e difração de raios X de monocristal.

Os complexos $FeB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (**1**), $CoB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (**2**), $NiB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (**3**), $CuB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (**4**) e $ZnB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (**5**) formam uma unidade básica polimérica, onde Fe(II), Co(II) e Zn(II) são isomorfos com grupo espacial $P6_422$, diferentes de Ni(II) e Cu(II) também isomorfos, mas pertencentes ao grupo espacial $P6_522$; no entanto todos os compostos apresentam a mesma estrutura molecular. O sítio metálico encontra-se em uma geometria octaédrica levemente distorcida, coordenado por dois átomos de nitrogênio do anel piridil e outros quatro átomos de oxigênio provenientes das moléculas de água. Cada estrutura exibe uma cadeia covalente linear $[M(Bipi)(H_2O)_4]^{2+}$ unidimensional, a qual interage por interações de hidrogênio com o ânion barbiturato e moléculas de água de cristalização resultando em um arranjo tridimensional. A análise das estruturas dos complexos de Ni^{2+} e Cu^{2+} mostram uma interação de hidrogênio bidimensional formada por quatro ânions barbituratos e duas moléculas de água de cristalização, que pode ser considerada um hóspede enquanto a cadeia $[M(bipi)(H_2O)_4]^{2+}$ unidimensional pode ser considerada o hospedeiro em uma intrigante e interessante estrutura.

Os espectros vibracionais dos compostos são muito similares, e estão de acordo como os dados do cristal. Em todos os espectros na região do infravermelho, uma banda em torno de 1690 cm^{-1} é observada, atribuída ao estiramento CO [ν_{CO}] do ânion barbiturato. No espectro Raman as mais importantes bandas referentes ao ligante 4,4'-bipiridina estão localizados em $1616, 1290$ e 1020 cm^{-1} , atribuídas aos modos $\nu_{CC/CN}$, $\nu_{ring} + \delta_{CH}$ e ν_{ring} respectivamente. Para caracterização do ânion barbiturato uma banda Raman de média intensidade é observada em torno de 680 cm^{-1} , atribuído ao modo de respiração do anel.

O sucesso na síntese dos compostos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)** e **(5)** demonstra que a mistura de ligantes pode fornecer múltiplas forças de ligação, como covalente, eletrostática e as interações de hidrogênio, favorecendo a ordenação de uma arquitetura supramolecular multidimensional. Além disto, o uso do ânion barbiturato, o qual atua como doador de hidrogênio pelos grupos NH e CH, e acceptor pelo grupo CO, contribui com uma nova característica para expandir rapidamente a área da química supramolecular no nosso grupo de pesquisa.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman. Difração de Raios X. Química Supramolecular. Ácido Barbitúrico. 4,4'-Bipiridina.

Abstract

This work describes the synthesis and characterization of five new transition metal complexes of general formula $MB_2Bipy \cdot 10H_2O$ (where $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ and Zn^{2+} , B is barbiturate anion and Bipy is 4,4'-bipyridine). Several physical and spectroscopical techniques were used to characterize the compounds, such as elemental analysis (CHN), thermal analysis (TG/DTA), vibrational (Raman and infrared) and electronic (absorption and reflectance in the visible region) spectroscopy as well as single crystal X ray diffraction analysis.

The $FeB_2Bipy \cdot 10H_2O$ (**1**), $CoB_2Bipy \cdot 10H_2O$ (**2**), $NiB_2Bipy \cdot 10H_2O$ (**3**), $CuB_2Bipy \cdot 10H_2O$ (**4**) and $ZnB_2Bipy \cdot 10H_2O$ (**5**) complexes give rise to polymeric basic units, where Fe(II), Co(II) and Zn(II) compounds are isomorphous belonging to $P6_422$ space group, different from the Ni(II) and Cu(II) compounds which are also isomorphous, belonging to $P6_522$ space group; however, all compounds present the same molecular structure. In each compound the metal site appears in a distorted octahedral geometry, coordinated by two pyridine nitrogen atoms and also to four oxygen atoms from the coordinated water molecules. Each structure shows a covalent linear $[M(Bipy)(H_2O)_4]^{2+}$ one-dimensional chain, which interacts by hydrogen bond with the barbiturate anion and the crystallization waters, resulting in a tridimensional arrangement. The analysis of the Ni^{2+} and Cu^{2+} complexes structures shows flexible bidimensional hydrogen bonds networks being constructed by the four barbiturate anions and the two crystallization water molecules; this structure may be deemed to be the host, while the robust 1D $[M(bipy)(H_2O)_4]^{2+}$ chains may be deemed to be the guest, in a very intriguing and interesting structure.

The vibrational spectra of the compounds are very similar, in agreement to the crystallographic data. In all infrared spectra a medium intensity band at 1690 cm^{-1} has been observed, assigned to the CO stretch of the barbiturate anion. In the Raman spectra the most important bands referring to 4,4'-bipyridine ligand are the ones at 1616 , 1290 and 1020 cm^{-1} , assigned to $\nu_{CC/CN}$, $\nu_{ring} + \delta_{CH}$ and ν_{ring} modes, respectively. For characterization of barbiturate anion one medium Raman signal is observed around 680 cm^{-1} assigned to the ring breathing mode.

The successful synthesis of the new **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)** and **(5)** compounds demonstrates that the introduction of mixed ligands may provide multiple binding forces such as coordinated covalent, electrostatic and hydrogen bonding interactions, which may endow an enormous potential for assembling multidimensional supramolecular architectures. Furthermore, the use of the barbiturate species, which act as H-donors by the NH and CH moieties, and H-acceptors by the CO groups, can contribute through new features and arrays to the rapidly expanding area of supramolecular chemistry by our research group.

Key-words: Raman Spectroscopy. X-ray diffraction. Supramolecular Chemistry. Barbituric Acid. 4,4'-Bipyridine.

Lista de Figuras

Capítulo 1

- Figura 1.1.** Pêntade estudado por Gust *et al.* Contendo cinco componentes num arranjo linear..... 4
- Figura 1.2.** Desenho esquemático que representa a estrutura de um rotaxano [16]..... 5
- Figura 1.3.** Composto $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-Bipi})_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3 \cdot (\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO})_2\}$ descrito na literatura como exemplo de química hóspede-hospedeiro [24]..... 6
- Figura 1.4.** Representação dos fracos contatos supramoleculares: (a) empacotamento π cabeça-cauda, (b) empacotamento π cabeça-cabeça e (c) interação metal-metal..... 8
- Figura 1.5.** Parâmetros geométricos de dois anéis aromáticos: (a) deslocamento dos centróides, (b) separação plano-plano e (c) separação centróide-centróide..... 9
- Figura 1.6.** Método de obtenção do ácido barbitúrico proposta por Baeyer em 1864.....11
- Figura 1.7.** Fórmula estrutural do fenobarbital..... 12
- Figura 1.8.** Formas ressonantes do ânion barbiturato..... 12
- Figura 1.9.** Estrutura cristalina do composto obtido da síntese entre o ácido barbitúrico e: (a) 2,4-diamino-5-(3',4',5'-trimetoxibenzil)pirimidino e (b) 2-amino-4,6-dimetilpirimidina..... 14
- Figura 1.10.** Estrutura Cristalina da síntese entre o íon barbiturato e cobre(II)..... 15
- Figura 1.11.** Ligantes nitrogenados rígidos e flexíveis: 2,2' Sulfeto de dipiridila (DPS); 4,4'-Bipiridina (4,4'-Bipi); 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e 4,4'dimetil-2,2'Bipiridina (metil-Bipi). 16
- Figura 1.12.** Modo de coordenação linear do ligante 4,4'-Bipi: (a) átomo de Cobalto e (b) átomo de Manganês..... 17
- Figura 1.13.** O efeito de um campo octaédrico nas energias dos orbitais d [48]..... 18

Capítulo 2

Figura 2.1. Esquema de absorção no Infravermelho:..... 28

Figura 2.2. Modos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes) presentes no efeito Raman. Onde ν_0, ν_s e ν_v são frequências (ou energias) da radiação excitante, da radiação espalhada e da radiação vibracional respectivamente:.. 34

Figura 2.3. Representação esquemática de um sistema cristalino banhado pelos raios X.
..... 38

Capítulo 3

Figura 3.1. Representação esquemática da preparação das soluções de ácido barbitúrico e 4,4'-bipiridina:..... 46

Figura 3.2. Representação esquemática da síntese do composto $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1).
..... 46

Figura 3.3. Representação esquemática da síntese do composto $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2).
..... 47

Figura 3.4. Representação esquemática da síntese do composto $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3).
..... 48

Figura 3.5. Representação esquemática da síntese do composto $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (4).
..... 49

Figura 3.6. Representação esquemática da síntese do composto $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5).
..... 50

Capítulo 4

Figura 4.1. Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2).
..... 56

Figura 4.2. Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3).....	57.....
Figura 4.3. Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5).....	58
Figura 4.4. Espectro eletrônico do complexo $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1): (a) reflectância e (b) absorção.	59
Figura 4.5. Espectro eletrônico do complexo $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2): (a) reflectância e (b) absorção:.....	60
Figura 4.6. Espectro eletrônico do complexo $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3): (a) reflectância e (b) absorção.	61
Figura 4.7. Espectro eletrônico do complexo $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5): (a) reflectância e (b) absorção.	62
Figura 4.8. Espectro Infravermelho do ácido barbitúrico (HB) e do íon barbiturato (B^-). :.....	63
Figura 4.9. Espectros Raman do ácido barbitúrico (HB) e do íon barbiturato (B^-):.....	65
Figura 4.10. Espectro vibracional do ligante 4,4'-bipiridina: (a) infravermelho e (b) Raman.	67..
Figura 4.11. Espectros IV do íon barbiturato (B^-), 4,4'-bipiridina (Bipi) e dos complexos sintetizados: $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (4) e $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5):.....	69
Figura 4.12. Espectros Raman do íon barbiturato (B^-), 4,4'-bipiridina (Bipi) e dos complexos sintetizados: $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (4) e $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5).	71
Figura 4.13. Figura ORTEP representando a cadeia covalente unidimensional e os ânions barbituratos dos compostos 1, 2 e 5. Código de simetria: (i): $-x, -y, z$; (ii): $-x, y-x, -z+1/3$; (iii): $x-y, x-y, -z+1/3$; (iv): $-x, 1-y, z$; (v): $x, 1+x-y, -z+1/3$; (vi) $y-x, y, -z$; (vii): $1-x, 1-y, z$; (viii): $x, 1+y, z$ e (ix): $1+x-y, 1-y, -z$	78

- Figura 4.14.** Figura ORTEP representando a cadeia covalente unidimensional e os ânions barbituratos dos compostos **3** e **4**. Código de simetria: (i): $x-y, -y, -z$; (ii): $x-1, y, z$; (iii): $-1+x-y, -y, -z$ e (iv): $1-y, 1-x, -z+1/6$79
- Figura 4.15.** Cadeia unidimensional em zigzag dos íons barbituratos, presentes nos complexos **1, 2, 3, 4** e **5**.81
- Figura 4.16.** Interação de hidrogênio estendida em duas dimensões ao longo do eixo c para os complexos: (a) **(1), (2)** e **(5)** e (b) **(3)** e **(4)**.82
- Figura 4.17.** Estrutura exibindo uma rede tridimensional dos complexos **(1), (2)** e **(5)**: (a) ao longo do eixo b e (b) ao longo do eixo a.83
- Figura 4.18.** Estrutura exibindo uma rede tridimensional dos complexos **(3)** e **(4)**: ao longo do eixo b e (b) ao longo do eixo a:84
- Figura 4.19.** Cadeia polimérica unidimensional $[M(\text{Bipi})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ envolvida em um canal formado por ânions barbituratos e por moléculas de água via interação de hidrogênio. Estrutura exclusiva dos complexos **(3)** e **(4)**.85
- Figura 4.20.** Interação de hidrogênio tipo elos de corrente entre as cavidades dos complexos **(3)** e **(4)** formando um arranjo bidimensional.85
- Figura 4.21.** Representação esquemática dos complexos **(3)** e **(4)**:86

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1. Características e aplicabilidade dos diferentes métodos físicos de análise. λ representa o comprimento de onda da radiação eletromagnética e τ a constante de tempo da técnica.....27...

Capítulo 4

Tabela 4.1. Resultados de análise elementar para os compostos sintetizados.....55

Tabela 4.2. Tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais de absorção (em cm^{-1}) do ácido barbitúrico (HB) e do ânion barbiturato (B^-).....64

Tabela 4.3. Tentativa de atribuição (em cm^{-1}) das principais bandas dos espectros Raman para o ácido barbitúrico (HB) e para o ânion barbiturato (B^-):.....66

Tabela 4.4. Principais modos vibracionais (infravermelho e Raman) do ligante 4,4'-bipiridina.....68...

Tabela 4.5. Valores em número de onda (cm^{-1}) referentes aos principais modos vibracionais Raman e infravermelho para o íon barbiturato (B^-), 4,4'-bipiridina (Bipi) e os complexos sintetizados: $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**4**) e $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**5**):.....73

Tabela 4.6. Dados cristalográficos dos Complexos $\text{MB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:.....75

Tabela 4.7. Seleção dos parâmetros geométricos dos complexos $\text{MB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:.....76

Tabela 4.8. Seleção de algumas das principais interações de hidrogênio dos complexos $\text{MB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:.....77...

Lista de Siglas e Abreviações

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética

τ = constante de tempo da técnica

B = ânion barbiturato

Bipi = 4,4'-bipiridina

KBr = brometo de potássio

dec = decomposição

CHN = análise percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio

Exp = experimental

Teo = teórico

TGA = análise termogravimétrica

DTA = análise térmica diferencial

Calc.= calculado

m = média

s = forte

vs = muito forte

w = fraca

v = estiramento

δ = deformação angular

Sumário

Capítulo 1. Introdução	2
1.1 – Química Supramolecular.....	2
1.2 – Polímeros de Coordenação	6
1.2.1 – Ligações de Hidrogênio	7
1.2.2 – Empacotamento π	8
1.3 – Objetivos	10
1.4 – Compostos Utilizados	10
1.4.1 – Ácido Barbitúrico	11
1.4.2 – Ligante 4,4'-Bipiridina (4,4'-Bipi)	15
1.4.3 – Química dos Metais de Transição.....	17
1.5 – Referências Bibliográficas.....	24
Capítulo 2. Técnicas Espectroscópicas	25
2.0 – Técnicas Utilizadas.....	26
2.1 – Espectroscopia Molecular.....	26
2.2 – Espectroscopia Vibracional.....	28
2.2.1 – Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV).....	28
2.2.2 – Espectroscopia Raman	31
2.3 – Cristalografia.....	37
2.3.1 – Difração de Raios X.....	38
2.4 – Referências Bibliográficas	41

Capítulo 3. Parte Experimental	42.
3.1 – Instrumentação.....	43
3.1.1 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	43
3.1.2 – Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	43
3.1.3 – Espectroscopia Eletrônica (Reflectância)	44
3.1.4 – Análise Elementar (CHN).....	44
3.1.5 – Análises Termogravimétricas (TG/DTA).....	44
3.1.6 – Ponto de Fusão.....	44
3.1.7 – Difração de Raios X de Monocristal.....	45
3.2 – Reagentes e Solventes.....	45
3.3 – Experimental.....	45
3.3.1 – Preparo das soluções de ácido barbitúrico e 4,4'-bipiridina.....	45
3.3.2 – Síntese do complexo $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1)	46
3.3.3 – Síntese do complexo $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2)	47
3.3.4 – Síntese do complexo $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3)	48
3.3.5 – Síntese do complexo $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (4)	49
3.3.6 – Síntese do complexo $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5)	50
3.4 – Referências Bibliográficas.....	52.
Capítulo 4. Resultados e Discussão	53
4.1 – Caracterização dos Compostos $\text{MB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	54
4.2 – Análise Elementar (CHN).....	54
4.3 – Análises Termogravimétricas (TGA/DTA).....	56
4.4 – Espectros Eletrônicos (Visível e Reflectância).....	59
4.5 – Espectros Vibracionais (infravermelho e Raman).....	63

4.5.1 – Espectros Vibracionais do ácido barbitúrico e do íon barbiturato.....	63
4.5.2 – Espectro vibracional do ligante 4,4'-bipiridina.....	67
4.5.3 – Espectros vibracionais dos complexos sintetizados.....	69
4.6 – Resultados de difração de raios X de monocristal dos complexos obtidos.....	74
4.7 – Referências Bibliográficas.....	88
Capítulo 5. Conclusões.....	89
Capítulo 6. Perspectivas.....	92

Anexo: Comunicação Científica Apresentada em Congresso e Artigo Publicado Provenientes deste Trabalho de Dissertação de Mestrado.

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1 – Introdução

Nos últimos anos, tem-se observado em inúmeros trabalhos da área acadêmica os diversos tipos de estudos buscando o entendimento e principalmente uma compreensão mais acurada das fracas interações intermoleculares existentes nos mais variados tipos de moléculas [1]. Hoje se sabe que muitas destas interações desempenham um papel importante em vários sistemas químicos e biológicos, principalmente por alterar as propriedades químicas e físicas das substâncias [2]. Como exemplo mais conhecido e difundido em livros científicos sobre o assunto podemos citar a estrutura do ácido desoxirribonucléico (ou DNA), formado por uma dupla fita helicoidal constituída por um conjunto de quatro bases nitrogenadas adenina (A), timina (T), citosina (C) e guanina (G) que interagem através de ligações de hidrogênio, formando imensas estruturas que são responsáveis pelo armazenamento e transcrição das informações genéticas contidas em cada ser vivo [3]. Deste modo, torna-se imprescindível conhecer, compreender e interpretar todo e qualquer tipo de interação entre as moléculas que possam estar ocorrendo [4]. Neste contexto podemos dizer que fica impossível estudar um sistema químico e não se atinar para as fracas interações que possam estar ocorrendo. Por isso esse novo e tão importante tipo de estudo tornou-se um promissor campo na área de pesquisa, recebendo o sugestivo nome de química supramolecular.

1.1 – Química Supramolecular

A química supramolecular surge como um novo ramo científico que busca compreender e interpretar fenômenos que se pensavam estar contidos no meio intramolecular, mas que na verdade apresentavam as suas respostas dispostas no plano exterior das moléculas, ou seja, intermolecularmente. Dentre as diversas interações não covalentes que podem ocorrer em um determinado sistema destacam-se as interações hidrofóbicas, as interações eletrostáticas, o empacotamento π e a mais comumente conhecida interação de hidrogênio [5,6]. Estas interações são na sua grande maioria as principais responsáveis pela estabilização de estruturas no estado sólido, fica portanto explícito que a sua compreensão é um fator preponderante no estudo de sistemas cristalinos.

O interesse no estudo e na compreensão de sistemas supramoleculares tem o seu início na associação de espécies moleculares, visando à obtenção de uma determinada propriedade ou funcionalidade dos constituintes envolvidos [7]. Embora a interação dependa da natureza de cada uma das espécies, é fato que novas propriedades possam ser formadas devido às interações moleculares geradas. Neste sentido, podemos elaborar supermoléculas que apresentam em sua estrutura características específicas bem definidas. Dentre as diversas características oriundas da elaboração de sistemas supramoleculares podemos destacar a automontagem e a auto-organização. Essa automontagem refere-se à associação espontânea de diversos (mais do que dois) componentes moleculares para formar um agregado discreto e não covalentemente ligado. Enquanto que a auto-organização pode ser entendida como o ordenamento espontâneo das unidades moleculares numa estrutura não-covalente de maior ordem, caracterizada por algum grau de ordem temporal e/ou espacial, por meio de correlações entre regiões distantes [8].

A química supramolecular apresenta uma alta interdisciplinariedade entre os mais diversos campos da ciência, que rapidamente cresceu e se desenvolveu ao longo das últimas três décadas. Ela é inspirada nas idéias de receptores de Paul Ehrlich [9], na química de coordenação de Alfred Werner [10] e no brilhante conceito de chave-fechadura proposto por Emil Fischer [11]. A mais brilhante definição de supramolecular foi dada por Jean-Marie Lehn¹, no qual o autor cita que é possível trabalhar com “uma química além da molécula”, dedicada a entidades organizadas de maior complexidade que resultam da associação de duas ou mais espécies químicas ligadas por forças intermoleculares [12,13].

Em função de se fazer um aprofundamento no seu estudo, pretende-se chegar ao desenvolvimento de espécies moleculares com finalidades funcionais, com o objetivo de chegar a novos dispositivos baseados em sistemas químicos integrados, em áreas como a eletrônica e a fotônica molecular. Dentre os vários exemplos práticos podemos citar um trabalho na literatura referente a um dispositivo molecular que pode funcionar como um sistema fotossintético que foi desenvolvido por Gust *et al* [14]. Nesse trabalho foi estudado as propriedades fotofísicas de diversas porfirinas supermoleculares, contendo grupos carotenóides e quinonas, até chegarem a uma supermolécula que pode ser

¹ Prêmio Nobel de 1987

definida como macro estruturas constituídas por blocos ligados covalentemente, constituída por cinco componentes ou pêntrade (Figura 1.1). A separação de cargas ocorre com uma eficiência de 83%, sendo o tempo de vida do estado excitado igual a 55 μ s. Este tempo é suficientemente longo para que o pêntrade possa ser utilizado como um sensibilizador em sistemas fotossintéticos artificiais e dispositivos moleculares.

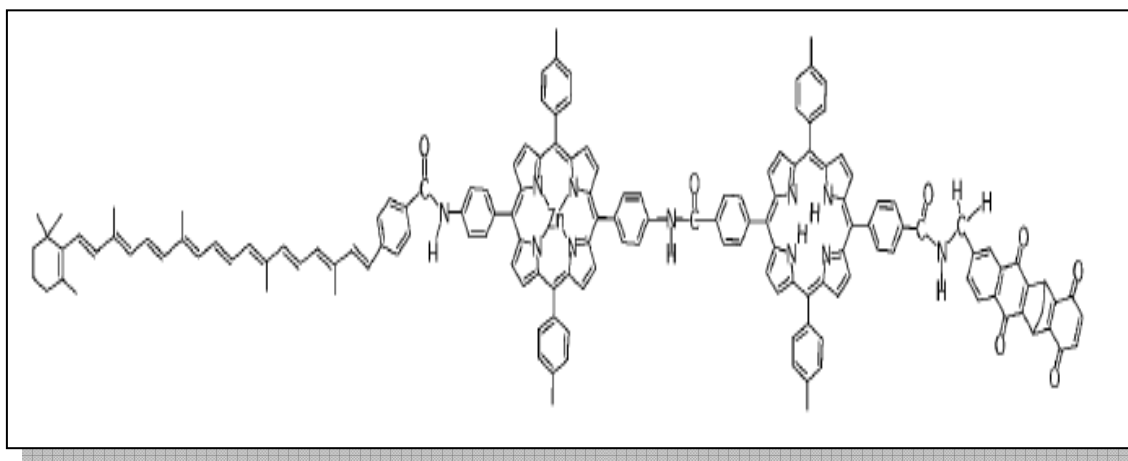


Figura 1.1. Pêntrade estudado por Gust *et al.* contendo cinco componentes em um arranjo linear.

Com base nesta mesma linha de estudo, podemos falar de outro interessante sistema supramolecular denominado rotaxanos. Os rotaxanos fazem parte de um conjunto de compostos que oferecem certas analogias quando comparados a sistemas mecânicos, sendo constituídos por um ou mais anéis capazes de percorrer por translação, um eixo linear sob determinadas condições. No término destas cadeias lineares é adicionado um grupo volumoso com o objetivo de impedir a saída do anel contido externamente à estrutura linear. Compostos deste tipo são importantes para o planejamento de nanomáquinas mecânicas, sendo considerado um dos principais focos de interesse da química supramolecular atual [15]. Como exemplo, podemos citar o trabalho de Whang e colaboradores [16] (Figura 1.2) em que é mostrada a formação de um rotaxano pela reação molar de 1:1:1 dos compostos N,N'-bis(4-piridilmetil)-1,4-diaminobutano, funcionando como cadeia linear, o cucurbituril (estrutura na Figura 1.2) funcionando como o anel e o complexo de platina e etilenodiamina funcionando como o grupo volumoso no final da cadeia.

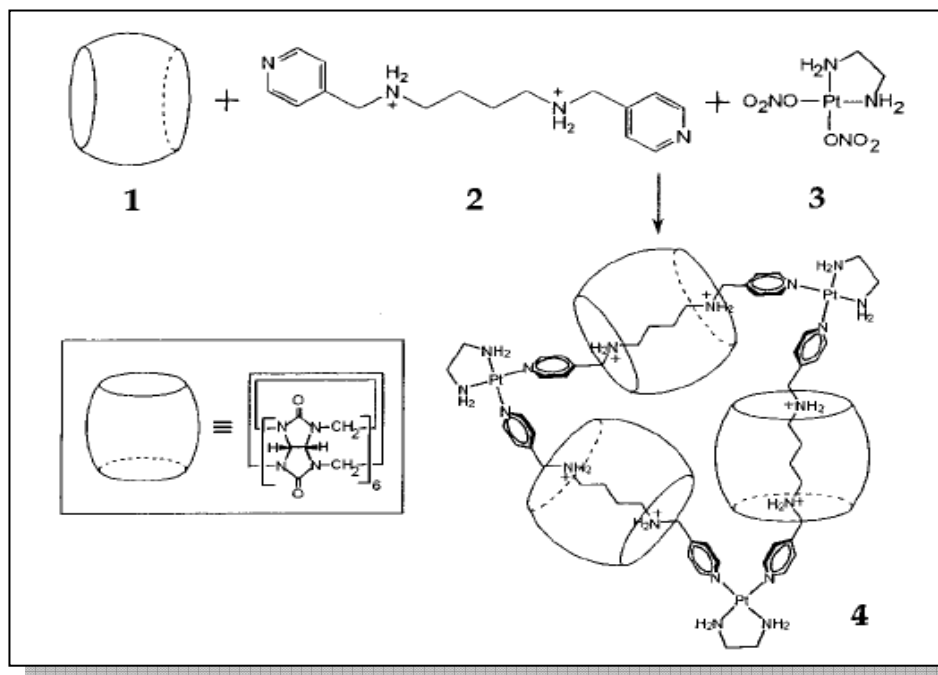


Figura 1.2. Desenho esquemático que representa a estrutura de um rotaxano [16].

Baseado 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 possam ser utilizadas em um promissor setor da química, como na nanotecnologia molecular. Além do tipo de estrutura mostrado acima, podem ser obtidos compostos supramoleculares 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 [17] gerando complexos moleculares com topologias definidas.

Dentro deste contexto, podemos perceber que a química inorgânica apresenta um papel primordial na engenharia destas ligações, pois alterando-se os sítios metálicos ou a natureza dos ligantes, pode-se controlar a labilidade da ligação escolhendo assim geometrias preferenciais. Portanto, uma proeminente abordagem está contida na síntese de polímeros de coordenação, tanto pelas questões científicas como pela síntese de novos compostos, que podem ser aplicados nas mais diferentes áreas, desde ótica, eletrônica, catálise, até os chamados materiais microporosos [18,19]. Desta forma fica explícito que existe um grande interesse por parte da área acadêmica na síntese desses novos materiais, onde, uma vez obtidos, possam ser realizados estudos de suas propriedades físico-químicas, buscando obter uma possível aplicação.

1.2 – Polímeros de Coordenação

Polímeros de coordenação podem ser definidos como macro estrutura que se estendem indefinidamente, sendo originados através de reações de auto-organização reversíveis entre unidades metálicas e ligantes ambidentados atuando em ponte. Estes compostos geram unidades de repetição, por meio de interações metal-ligante, permitindo ao polímero crescer, encurtar, reorganizar e adaptar-se a uma estrutura mais estável formando diversas arquiteturas de rede [20, 21]. O interesse nesses compostos de coordenação está ligado às propriedades estruturais e possíveis aplicações como reconhecimento molecular [22], magnetismo [23] e química hóspede-hospedeiro [24] como na Figura 1.3. Essa figura mostra um arranjo cristalino constituído pelo ligante nitrogenado 4,4'-bipiridina coordenado covalentemente ao íon metálico, formando redes que podem ser entendidas como hospedeiro, enquanto a estrutura da 4-amino-benzofenona apresenta-se no interior juntamente com o grupo nitro funcionando como hóspede e neutralizando a estrutura. Além disso, podem-se encontrar outras aplicações para estes compostos como na obtenção de materiais com propriedades de óptica não-linear [25], adsorção de gás [26], estabilidade térmica [27], dentre outras.

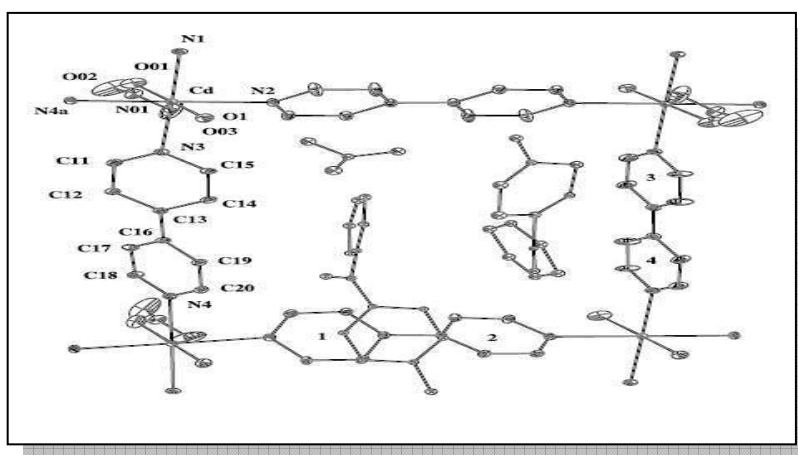


Figura 1.3. Composto $\{[Cd(4,4'\text{-Bipi})_2NO_3H_2O]NO_3 \cdot (C_{13}H_{11}NO)_2\}$ descrito na literatura como exemplo de química hóspede-hospedeiro [24].

Quanto à formação de um novo polímero de coordenação é interessante destacar como a criação de uma arquitetura é influenciada pelos tipos de ligantes orgânicos multifuncionais ou espaçadores, sendo que as propriedades de coordenação do metal, como a escolha do contra-íon e dos solventes juntamente com a estequiometria empregada são fundamentais para a construção de cadeias unidimensionais (1D), ou rede bidimensionais (2D) e finalmente tridimensionais (3D). Para a estabilização da estrutura como um todo não podemos esquecer das interações supramoleculares, destacando as ligações de hidrogênio [28] e o empacotamento π [29] que foram utilizados para a elucidação das estruturas neste trabalho, sendo descrito logo abaixo de uma forma sintética cada uma destas interações.

1.2.1 - Ligações de Hidrogênio

Dentre as diversas atribuições que possam ser encontradas para este tipo de assunto, podemos definir as ligações de hidrogênio como sendo uma interação fraca inter ou intramolecular na qual o hidrogênio, que está covalentemente ligado a um átomo eletronegativo (A) e apresenta carga parcial positiva é atraído eletrostaticamente por outro átomo eletronegativo (B). Grande parte das ligações de hidrogênio observada em compostos apresenta este tipo de interação, sendo que as ligações de hidrogênio mais comumente observadas são aquelas em que A e/ou B são átomos de oxigênio, flúor e nitrogênio.

Essas ligações podem ser classificadas quanto à energia de ligação como: fracas (ligações longas), médias e fortes (ligações curtas). As ligações fracas e médias seguem o modelo covalente-eletrostático $A-H\cdots B$, onde o átomo que se apresenta ligado covalentemente ao átomo de hidrogênio é denominado doador e o átomo que aparece ligado eletrostaticamente é definido como receptor. As ligações fortes ou curtas podem ser representadas por $A\cdots H\cdots B$, definindo a diminuição entre a distância $A\cdots B$ o que mostra a localização equidistante do átomo de hidrogênio entre os átomos A e B. Para esta situação a definição de átomo doador e receptor não se aplica aos átomos envolvidos, sendo adotado que a distinção entre as interações do átomo de hidrogênio com os átomos eletronegativos envolvidos não é totalmente covalente ou eletrostática.

Para uma definição geométrica podemos dizer que se A e B forem átomos de oxigênio, a ligação é considerada longa quando a distância O...O for maior que 2,8 Å em média; se a distância estiver entre 2,5 e 2,8 Å é chamada de média; e curta quando estiver entre 2,4 e 2,5 Å. Se a mesma for superior a 3,4 Å, os átomos A e B não interagem via ligação de hidrogênio [30]. Para um estudo sistemático sobre as ligações de hidrogênio a literatura descreve diversos tipos de técnicas dentre as mais utilizadas podemos destacar a espectroscopia de absorção no infravermelho e espalhamento Raman, a difração de raios X e nêutrons e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

1.2.2 - Empacotamento π

Trata-se de um fenômeno físico que ocorre devido a uma polarização da nuvem eletrônica em sistemas cíclicos que apresentam elétrons π . Ou em alguns casos na atração eletrostática entre os elétrons π do anel aromático com uma carga positiva σ de um átomo contido na estrutura do anel, como grupos piridil e fenil. Quando ocorre a coordenação entre o metal e o sítio doador do anel ocorre a atração de elétrons para o anel aromático, aumentando a componente eletrostática de alguma interação intermolecular $\pi - \pi$. Desta maneira podemos inferir duas orientações possíveis para a interação e conseqüentemente para o empacotamento em relação ao anel contendo o heteroátomo: cabeça-cauda e cabeça-cabeça exibidos na Figura 1.4. (a) e (b) respectivamente, onde a primeira ocorre quando há uma interação entre os anéis, porém, estes não se sobrepõem, sendo pouco efetiva, já na segunda há sobreposição dos anéis, ou seja, no caso do anel piridil os nitrogênios de ambos os anéis se sobrepõem, esta é energeticamente mais favorável. A Figura 1.4 (c) mostra o tipo de interação metal-metal que pode também ocorrer para esse tipo de estrutura.

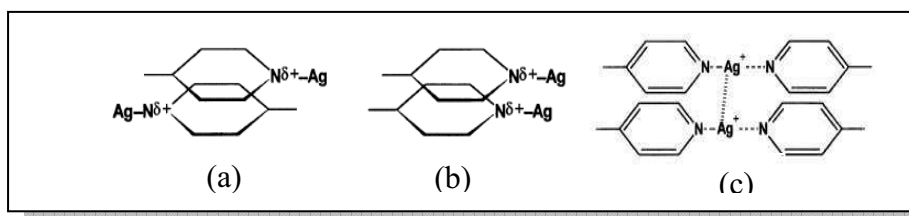


Figura 1.4. Representação dos fracos contatos supramoleculares: (a) empacotamento π cabeça-cauda, (b) empacotamento π cabeça-cabeça e (c) interação metal-metal.

Entretanto para uma definição mais acurada desse tipo de estudo ficou definido que para haver uma interação via empacotamento π nesses compostos aromáticos é necessário que se tenha uma distância centróide-centróide de aproximadamente 3,8 Å [29], definida pela letra c na Figura 1.5.

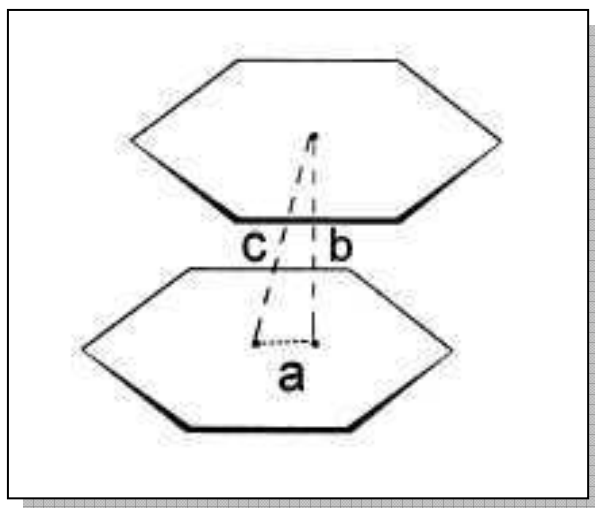


Figura 1.5. Parâmetros geométricos de dois anéis aromáticos: (a) deslocamento dos centróides, (b) separação plano-plano e (c) separação centróide-centróide.

A análise das interações intermoleculares envolvendo sistemas cristalinos é muito importante na caracterização dos compostos envolvendo os polímeros de coordenação. Essas interações são responsáveis pelo empacotamento cristalino que é uma consequência das propriedades coletivas, permitindo o arranjo de novos cristais com propriedades físicas e químicas específicas [31].

1.3 – Objetivos

Esta dissertação apresenta como objetivo principal realizar o estudo vibracional e cristalográfico de sistemas poliméricos envolvendo a 4,4'-Bipiridina (4,4'-bipi) como ligante bis-monodentado, possuindo a capacidade de atuar em ponte entre dois sítios metálicos, com os íons da primeira série de transição Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Outro fato interessante está na inserção de um novo ligante proveniente da desprotonação do ácido barbitúrico, o íon barbiturato, que apresenta uma promissora característica supramolecular: possuir em sua estrutura dois grupos amino, que podem funcionar como doadores de hidrogênio, e três carbonilas, que podem atuar simultaneamente como receptores de hidrogênio e sítios de coordenação. Deste modo, esta mistura de ligantes leva a novas possibilidades no estudo da química de coordenação e da química supramolecular.

Todos os sistemas químicos obtidos foram caracterizados física e quimicamente por meio de técnicas de análise. Os compostos foram analisados por espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho), termogravimetria, e os cristais obtidos foram submetidos à análise por difração de raios X de monocristal. Estes resultados permitiram obter informações relevantes acerca da relação estrutura-propriedade dos sistemas sintetizados.

1.4 – Compostos Utilizados

Esta seção descreve algumas características envolvendo os compostos utilizados neste trabalho, começando pelo ácido barbitúrico, enfatizando a sua aplicação e a sua fórmula estrutural responsável por assumir algumas formas ressonantes, e passando pela 4,4'-bipiridina, um ligante rígido muito utilizado na química de coordenação como bloco construtor, terminando por um estudo geral, pois este não é o objetivo principal do trabalho das características em conjunto dos metais de transição.

1.4.1 - Ácido Barbitúrico

O ácido barbitúrico é um composto orgânico que teve a sua primeira proposta de síntese descrita em 1864 pelo químico alemão Adolf Johann Von Baeyer², através da reação do ácido malônico com a uréia (Figura 1.6). E como curiosidade cabe mencionar duas estórias folclóricas sobre a origem do seu nome: a obtenção do composto por Baeyer no dia de Santa Bárbara, e a homenagem a uma namorada chamada Bárbara [32,33].

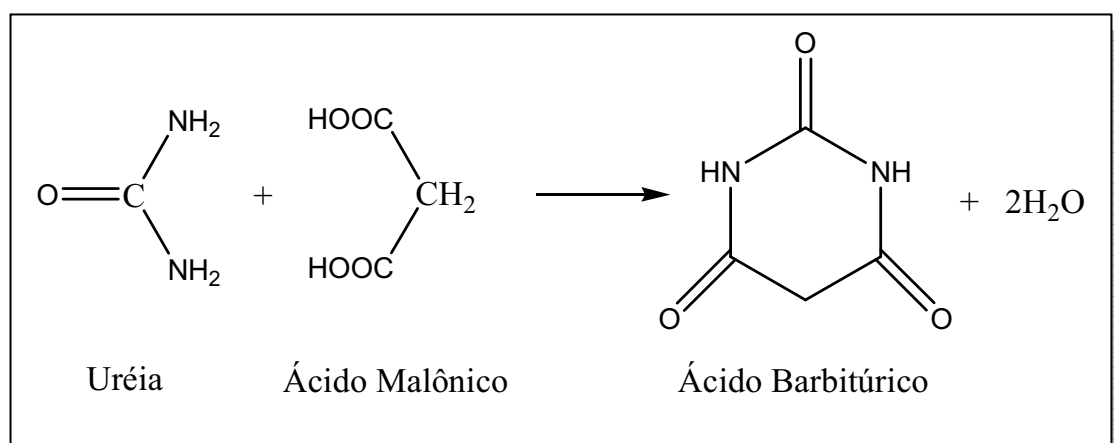


Figura 1.6. Método de obtenção do ácido barbitúrico proposta por Baeyer em 1864.

Inicialmente este novo composto não apresentou nenhuma aplicação, sendo citado somente em 1882, após uma mudança na sua estrutura, com a finalidade de ser um medicamento (Veronal) com a indicação de funcionar como um potente sedativo, mas que na verdade foi muito utilizado em casos de suicídio na época [32]. Nos dias de hoje ainda existem alguns medicamentos derivados do ácido barbitúrico, conhecidos como barbituratos, dos quais o mais amplamente utilizado é o fenobarbital (Figura 1.7), uma droga de venda restrita, mas muito utilizada em casos de controle da epilepsia, como sedativo e para alívio da ansiedade [34].

² Prêmio Nobel de 1905

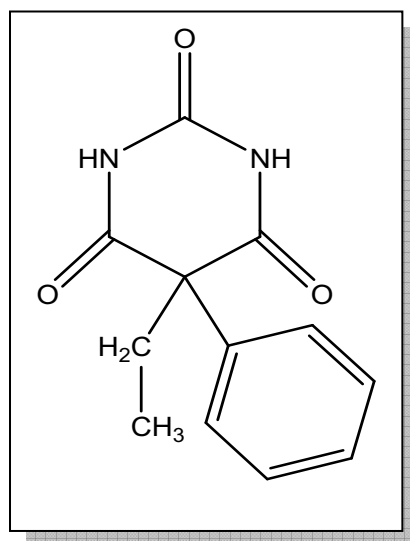


Figura 1.7. Fórmula estrutural do fenobarbital.

O ácido barbitúrico ($pK = 3,99$) em solução aquosa apresenta-se como um ácido mais forte que o ácido acético ($pK = 4,75$), devido a capacidade que o grupo $-CH_2$ possui de perder o átomo de hidrogênio da estrutura [35]. Desta forma, o contra-íon formado apresenta certa estabilização através das diversas estruturas de ressonância (Figura 1.8) formadas pela presença de elétrons π e elétrons não compartilhados. O ânion barbiturato apresenta portanto uma deslocalização eletrônica que pode ser observado no espectro Raman da estrutura [36].

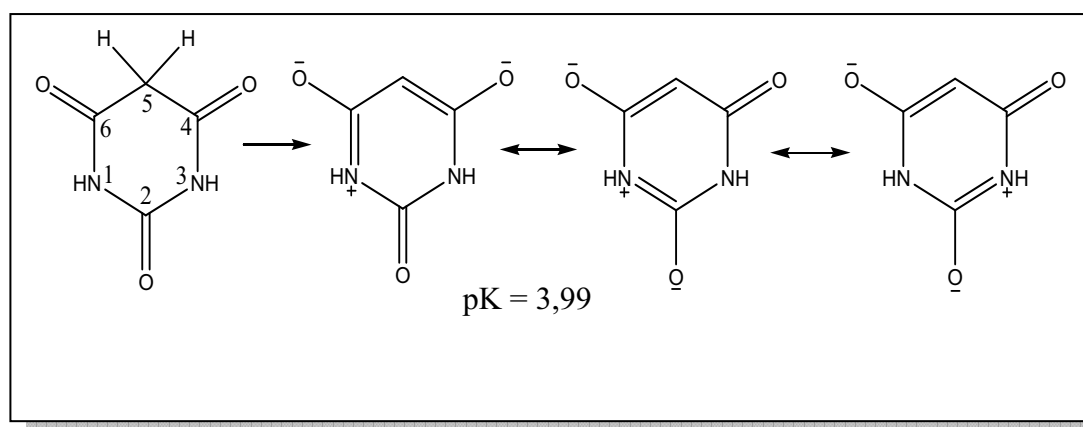


Figura 1.8. Formas ressonantes do ânion barbiturato.

O ácido barbitúrico apresenta como característica uma elevada fluorescência [36, 37], além de possuir uma fácil ação coordenante frente aos metais de transição [38]. Recentemente o ácido barbitúrico vem sendo utilizado como mais um bloco orgânico construtor [39], desempenhando o papel de reconhecimento molecular e também de automontagem em compostos supramoleculares, através das fracas interações intermoleculares nas quais pode se envolver, e até mesmo coordenado com outros compostos orgânicos e íons metálicos. Além disso, pode apresentar aplicações nas mais variadas áreas, como na produção de novos medicamentos, sensores que utilizam a energia solar e até mesmo na óptica não linear [40].

Existem diversos artigos presentes na literatura relatando estruturas e mostrando algumas aplicabilidades do ácido barbitúrico e principalmente de muitos de seus substituintes, tanto no meio medicinal quanto em diversas outras áreas. Entretanto é importante mencionar que trabalhos científicos apresentando uma análise mais precisa acerca das propriedades supramoleculares desta estrutura ainda são incipientes. Dentre os diversos trabalhos sobre esta estrutura para a elaboração desta dissertação cabe mencionar o de Muthiah e colaboradores [41], que fizeram um estudo apenas superficial abrangendo as fracas interações de hidrogênio entre o ácido barbitúrico e dois outros compostos também orgânicos, o 2,4-diamino-5-(3',4',5'-trimetoxibenzil)pirimidino e a 2-amino-4,6-dimetilpirimidina (Figura 1.9).

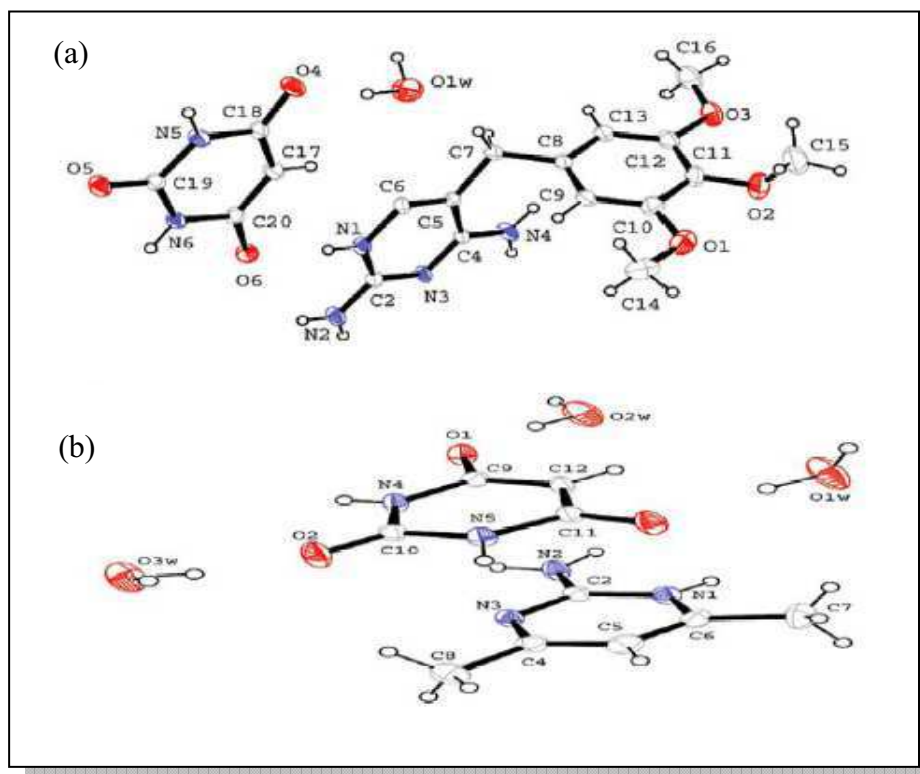


Figura 1.9. Estrutura cristalina do composto obtido da síntese entre o ácido barbitúrico e: (a) 2,4-diamino-5-(3',4',5'-trimetoxibenzil)pirimidino e (b) 2-amino-4,6-dimetilpirimidina.

Também vale ressaltar o trabalho Xiong et al [42] em que os estudos sobre blocos construtores foram feitos entre os íons barbiturato e cobre (II) (Figura 1.10); a estrutura cristalina do produto foi resolvida, e uma ampla discussão sobre a forma tautomérica mais estável do íon barbiturato foi apresentada como esteio da estabilidade do composto obtido [42, 43, 44].

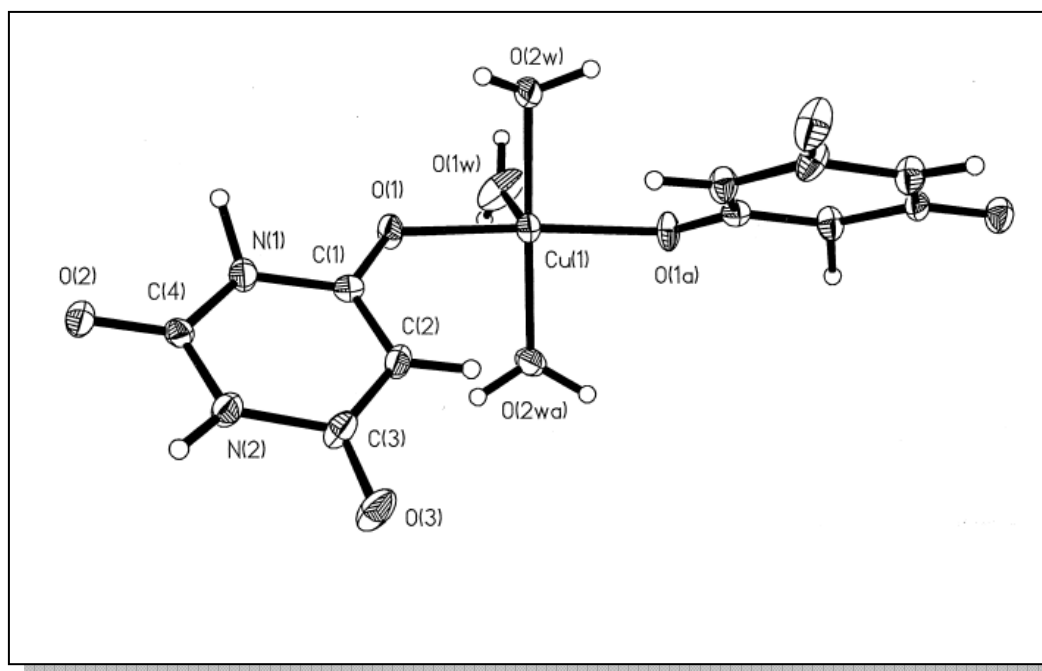


Figura 1.10. Estrutura Cristalina da síntese entre o íon barbiturato e cobre (II).

Portanto podemos dizer que conhecer as forças intermoleculares que estão contidas em um novo composto formado a partir do ácido barbitúrico é muito importante para definirmos o quanto essas interações são de fato responsáveis pela estabilidade e cristalinidade da estrutura formada. Além disso, com a presença deste novo bloco construtor pretende-se reforçar os conceitos existentes da química supramolecular referentes à organização estrutural e a cooperação entre os compostos utilizados.

1.4.2 - Ligante 4,4'-Bipiridina (4,4'-Bipi)

Os ligantes piridínicos são amplamente conhecidos como ligantes espaçadores sendo encontrados na forma rígida e flexível. Alguns desses ligantes estão representados na Figura 1.11. Eles são estudados devido as suas aplicações como blocos construtores em arranjos supramoleculares atuando como sensores ópticos e catálise heterogênea [45,46].

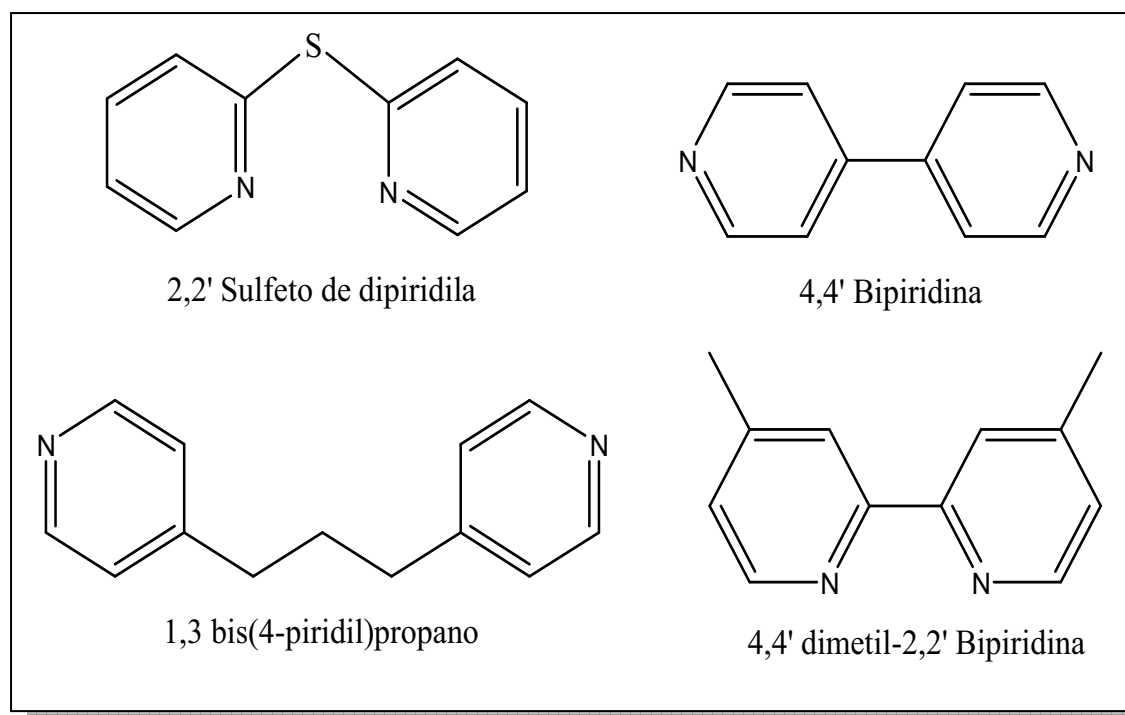


Figura 1.11. Ligantes nitrogenados rígidos e flexíveis: 2,2' Sulfeto de dipiridila (DPS); 4,4'-Bipiridina (4,4'-Bipi); 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) e 4,4' dimetil-2,2' Bipiridina (metil-Bipi).

Os ligantes nitrogenados usualmente apresentam-se como ligantes de campo forte e são doadores polidentados podendo coordenar-se aos sítios metálicos como ligantes espaçadores. Também podem ser protonados para servirem como cátions na construção de redes aniônicas [47].

No presente trabalho foi utilizado o ligante nitrogenado rígido 4,4'-Bipiridina (4,4'-Bipi) no qual apresenta seus dois átomos de nitrogênio localizados nas extremidades da molécula, podendo conferir a esta estrutura o modo de coordenação bis-monodentado atuando em ponte entre dois centros metálicos [48], como mostrado na Figura 1.12. Existem relatos na literatura de um complexo de cobre (II) em que o ligante nitrogenado 4,4'-Bipi atua de modo mono e bis-monodentado [49].

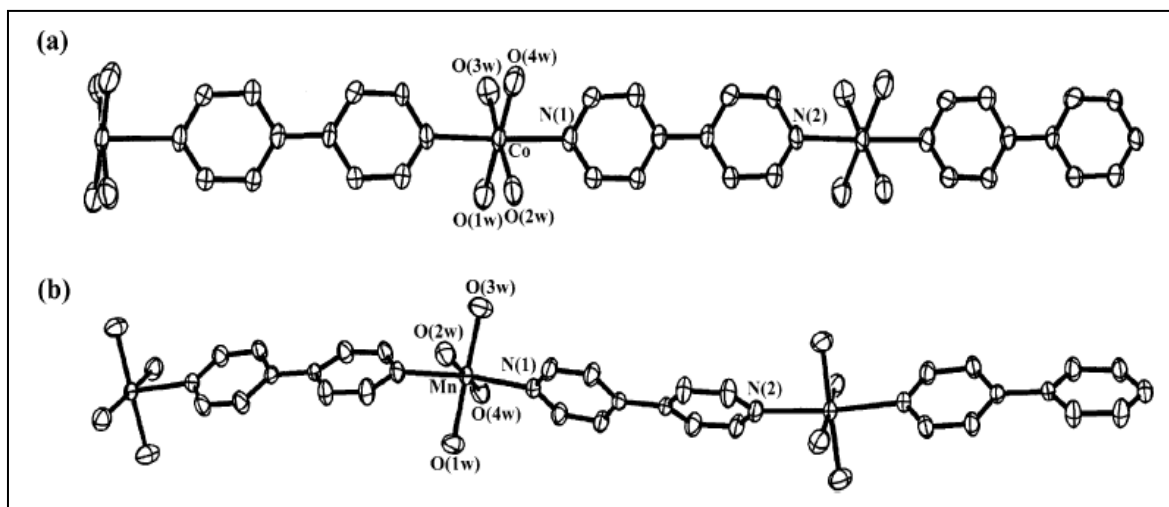


Figura 1.12. Modo de coordenação linear do ligante 4,4'-Bipi: (a) átomo de Cobalto e (b) átomo de Manganês.

1.4.3 – Química dos Metais de Transição

Os metais divalentes da primeira série de transição apresentam como características o fato de a maioria de seus complexos apresentarem variadas cores em solução e principalmente quando coordenado aos mais diferentes ligantes. Além de possuírem uma grande versatilidade quanto às diferentes geometrias de coordenação. Podemos observar através da literatura que o Mn^{2+} e Zn^{2+} apresentam preferencialmente a geometria tetraédrica, enquanto o Ni^{2+} quadrática plana, passando pelo Co^{2+} e Fe^{2+} que possui a geometria octaédrica, terminando com o Cu^{2+} que geralmente apresenta-se pentacoordenado [50].

Os metais da primeira série de transição possuem cinco orbitais d designados: d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , sendo que os dois primeiros apresentam os seus lobos orientados sobre os eixos e os três últimos entre os eixos cartesianos. Entretanto devido à presença de um campo eletrostático ocorre um desdobramento desses orbitais, dando origem aos orbitais e_g e t_{2g} (geometria octaédrica) de energias diferentes, sendo o primeiro duplamente degenerado e o segundo triplamente degenerado (Figura 1.13).

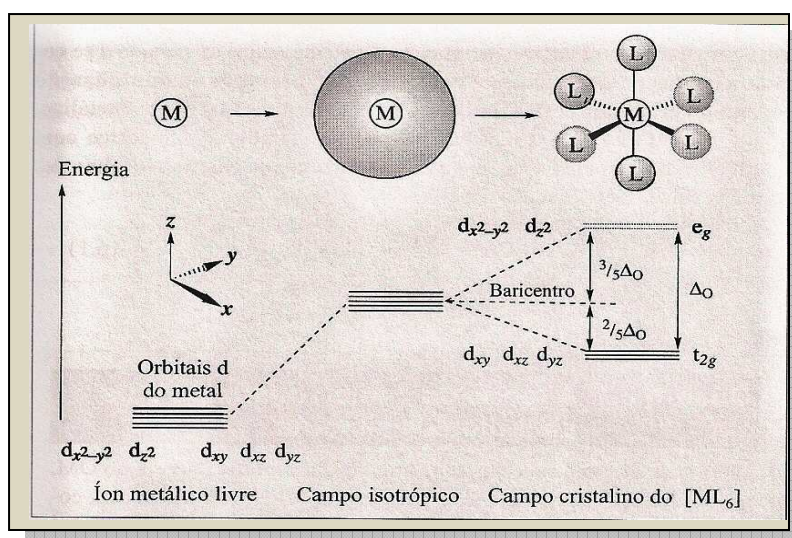


Figura 1.13. O efeito de um campo octaédrico nas energias dos orbitais d.

A diferença de energia entre os dois conjuntos de orbitais denomina-se desdobramento do campo cristalino Δ também conhecido como $10 Dq$. Deste modo a energia de cada um dos dois orbitais e_g sofrerá um aumento de $3/5\Delta_o$ e a dos três orbitais t_{2g} sofrerá uma diminuição de $2/5\Delta_o$ (onde Δ_o refere-se a um complexo octaédrico e Δ_T a um complexo tetraédrico). Portanto em um íon que apresenta três elétrons, estes ocupariam os orbitais de menor energia t_{2g} e, conseqüentemente, a energia do íon octaédrico seria menor que um campo esférico, ou seja, a variação de energia seria igual a diferença $6/5\Delta_o$. Isso significa que em um íon de configuração d^{10} como o Zn^{2+} , cujos orbitais d se encontram totalmente preenchidos, as energias de quatro elétrons aumentarão de $3/5\Delta_o$ e as dos outros seis elétrons diminuirão em $2/5\Delta_o$, não provocará mudanças na energia deste sistema. Em outras palavras a energia do íon Zn^{2+} e Mn^{2+} (d^5) não seria afetada pelo campo do ligante e, portanto a EECC (energia de estabilização do campo cristalino) é igual a zero, favorecendo geralmente a geometria tetraédrica devido a uma menor repulsão entre carga e ligante. De modo semelhante, o Co^{2+} também forma complexos tetraédricos com ligantes de campo fraco, devido a pequena diferença entre as EECC das estruturas octaédricas e tetraédricas. Enquanto que para os complexos de Ni^{2+} , cuja configuração é d^8 , contendo ligantes de campo

forte, a geometria normalmente encontrada é a quadrática plana. Neste caso essa geometria é favorecida energeticamente em detrimento da octaédrica. Por outro lado, o Cu^{2+} pode formar complexos hexacoordenados pentacoordenado e tetracoordenados [51].

Nos complexos octaédricos de fórmula geral $[\text{ML}_6]$, existe uma associação entre algumas configurações de elétrons d e distorções da estrutura regular octaédrica. Um exemplo especial é o dos complexos do íon $\text{Cu}^{2+} d^9$, os quais, em geral, possuem duas ligações *trans* mais longas do que as outras quatro. Este é um exemplo do efeito Jahn-Teller [52]. Para entender sua origem, é preciso considerar as conseqüências energéticas da diminuição da simetria de um complexo octaédrico d^9 , ao se afastarem, ao longo do eixo z, dois ligantes *trans*. Esse efeito é causado pelos modos vibrônicos não totalmente simétricos que promove uma quebra da degenerescência. A redução da repulsão eletrônica ao longo de z leva a uma diminuição das energias dos orbitais que estão contidos no eixo z e a um aumento correspondente da energia dos orbitais sem este componente, de modo que o baricentro de cada conjunto de orbitais se mantenha constante. No caso de uma configuração d^9 , isso resulta, portanto, em um aumento da magnitude de EECC e conseqüentemente a estrutura tetragonal é a mais energeticamente favorável. Isso nunca ocorreria para um complexo d^8 , no qual os orbitais se encontram igualmente preenchidos [52]. A magnitude do campo cristalino experimentado por um íon metálico depende de vários fatores, tais como: a geometria de coordenação, a natureza dos ligantes, a natureza do centro metálico, uma vez que os íons metálicos em seus estados de oxidação mais altos interagem mais fortemente com os ligantes, resultando em maiores desdobramentos do campo cristalino. Estas diferentes geometrias estão geralmente associadas com ligantes diferenciados, que apresentam habilidades de coordenação frente ao metal que permitam tal variação, assim também com a força do cátion, uma vez que, dependendo da dureza do metal, ele poderá ter maior facilidade em se coordenar a bases duras (oxigênio) ou moles (nitrogênio). Os metais ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco, utilizados neste trabalho, por exemplo, são cátions que apresentam a sua força intermediária, podendo coordenar-se tanto as bases duras quanto a bases moles [53].

Outro fato interessante sobre os metais de transição refere-se a sua variedade de cores. Para explicar essas diferenças tão grandes nas cores dos íons metálicos e de seus complexos é necessário entender as origens de absorção de luz. A banda observada no espectro visível complementa a cor da luz que é refletida pelo complexo. A cor azul, por exemplo, corresponde à absorção de luz na região do vermelho do espectro no visível, ao passo que a cor vermelha corresponde à absorção de luz na região do azul do espectro.

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

1.5 – Referências Bibliográficas

- [1] G.R. Desiraju; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1997, **2**, 451.
- [2] M.L.C. Montanari; C.A. Montanari; D. Piló-Veloso; A.E. Beezer; J.C.Mitchell; *Quim. Nova*, 1998, **21(4)**, 470.
- [3] F.Geinguenaud, J.A.Mondragon-Sanchez, J.Liquier, A.K.Shchylolkina, R.Klement, D.J.Arndt-Jovin, T.M.Jovim, E.Taillandier; *Spectrochim. Acta A*, 2005, **61**, 579.
- [4] H.E. Toma, *An. Acad. Bras. Ci.*, 2000, **72**, 1.
- [5] T. Jiao, M. Liu, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 2532.
- [6] C.B. Aakeroy, I. Hussain, S. Forbes, J. Desper, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 46.
- [7] K. Araki; H.E. Toma; *Quim. Nova*, 2002, **25(6)**, 962.
- [8] N. Hall, *Neoquímica A química moderna e suas aplicações*, Editora Bookman, 2004.
- [9] S.H.E. Kaufmann, *Microbes and Infection*, 2008, **10**, 1417.
- [10] K.Bowman-James, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 671.
- [11] E.J. Barreiro, *Quim. Nova na Escola*, 2001, **3**, 4.
- [12] J-M.Lehn, *Química Supramolecular conceitos e perspectivas*, Editora IST Press, 1996.
- [13] J.A.Bonacin, Tese de doutoramento, *Instituto de Química da Universidade Federal de São Paulo*, São Paulo (2007).
- [14] D.Gust, T.A.Moore, A.L.Moore, A.N.Macpherson, A.Lopez, J.M.Degraziano, I.Gouni, E.Bittersmann, G.R.Seely, F.Gao, R.A.Nieman, C.C.X.Ma, L.J.Demanche, S.C.Hung, D.K.Luttrull, S.J.Lee, P.K.Kerrigan. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 11141.
- [15] G.J.F.Demets; *Quim. Nova*, 2007, **30(5)**, 1313.
- [16] D.Whang, K-M.Park, J. Heo, P.Ashton, K.Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 4899.

- [17] J. Zhang; Y-B. Chen; Z-J. Li; Y-Y. Qin; Y-G. Yao; *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 449.
- [18] A.N. Khlobystov, A.J. Blake, N-R. Champness, D.A. Lemenovskii, A.G. Majouga, N.V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **222**, 155.
- [19] M.T. Bujaci; X.T. Wang; S.J. Li; C. Zheng; *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **333**, 152.
- [20] A. Manohar, K. Ramalingam, G. Bocelli, L. Righi, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **314**, 177.
- [21] L. Wang, Q. Chen, G. Pan, L. Wan, S. Zhang, X. Zhan, B.H. Northrop, P.J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13433.
- [22] H.Hou, Y.Song, Y.Fan, L.Zhang, C. Du, Y.Zhu, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **316**, 140.
- [23] (a) K.S.Min, M.P.Suh, *J. Solid State Chem.*, 2000, **152**, 183.
- (b) J.Y.Lu, M.A.Lawandy, J.Li, *Inorg.Chem*, 1999, **38**, 2695.
- (c) S. Mukhopadhyay, P.B.Chatterjee, D.Mandal, G.Mostafa, A.Caneschi, J.V.Slageren, T.J.R.Wakley, M.Chaudhury, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3413.
- [24] (a) Z-Y.Fu, P.Lin, W-X.Du, L.Cheng, C-P.Cui, W-J.Zhang, X-T.Wu, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1925.
- (b) J.Y.Baeg, S.W.Lee, *Inorg. Chem. Comm.*, 2003, **6**, 313.
- [25] L.Li, B.Chen, Y.Song, G.Li, H.Hou, Y.Fan, L.Mi, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **344**, 95.
- [26] S-I.Noro, R.Kitaura, M.Kondo, S.Kitagawa, T.Ishii, H.Matsuzaka, M.Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 2568.
- [27] (a) L.Soto, J.Garcia, E.Escriva, J.P.Legros, J.P.Tuchagues, F.Dahan, A.Fuertes, *Inorg. Chem*, 1989, **28**, 3378.
- (b) O.Castilho, I.Muga, A.Luque, J.M.Gutiérrez-Zorrilla, J.Sertucha, P.Vitoria, P.Román, *Polyhedron*, 1999, **18**, 1235.

- [28] C.B. Aakeröy, I.Hussain, S.Forbes, J.Desper, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 46.
- [29] A.N.Khlobystov, A.J.Blake, N.R.Champness, D.A.Lemenovskii, A.G.Majouga, N.V.Zyk, M.Schoröder, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **222**, 155.
- [30] R. Diniz, Tese de doutoramento, Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (2003).
- [31] C.K.Lam, T.C.W.Mark, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 6657.
- [32] R.N.Westhorpe, C.Ball, *International Congress Series*, 2002, **1242**, 57.
- [33] L.F.C. de Oliveira, Tese de doutoramento, Instituto de Química da Universidade Federal de São Paulo, São Paulo 1991.
- [34] S. Gunasekaran; R.T. Kumar; S. Ponnusamy; *Spectrochim. Acta Part A*, 2006, **65**, 1041.
- [35] P.T.Muthiah, M.Hemalini, G.Bocelli, *Struct.Chem*, 2007,**18**, 171.
- [36] L.F.C.de Oliveira, P.S.Santos, J.C.Rubim, *J.Raman Spectrosc.*,1991, **22**, 485.
- [37] J.R. Nestor, E.R. Lippincott, *J. Mol. Struct.*, 1974, **51**, 351.
- [38] M.S. Refat, S.A. El-Korashy, A.S. Ahmed, *Spectrochim. Acta Part A*, **2008**, 71, 1084.
- [39] P.V. Bernhardt, *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 3481.
- [40] D.Thetford, A.P. Chorlton, J. Hardman, *Dyes and Pigments*, 2003, **59**, 185.
- [41] P.T.Muthiah, M.Hemamalini, G.Bocelli, *Struct. Chem.*, 2007, **18**, 171.
- [42] Y.Xiong, C.He, T-C.An, C-H.Cha, X-H.Zhu, *Transition Met. Chem.*, 2003, **28**, 69.
- [43] G.S. Nichol, W. Clegg, *Acta Cryst. B*, 2005, **61**, 464.
- [44] I.B. Dmitrieva, P.P.Prokopovich, K.P. Tikhomolova, V.M.Starov, *Colloids Surf. A*, 2004, **239**, 19.
- [45] J.Y. Lu, M.A. Lawandy, J. Li, *Inorg. Chem*, 1999, **38**, 2695.

- [46] S. Mukhopadhyay, P.B. Chatterjee, D. Mandal, G. Mostafa, A. Caneschi, J.V. Slageren, T.J.R. Weakley, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3413.
- [47] X-L.Zhao, T.C.W.Mak, *Polyhedron*, 2005, **24**, 940.
- [48] Y.Wang, L.Feng, Y.Li, C.Hu, E.Wang, N.Hu, H.Jia, *Inorg. Chem*, 2002, **41**, 6351.
- [49] O.Castilho, J.Alonso, U.García-Couceiro, A.Luque, P.Román, *Inorg. Chem. Commun.* 2003, **6**, 803.
- [50] P. Atkins, I. Shriver, *Química Inorgânica*, 4ª edição, editora Bookman, 2008.
- [51] J. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4ª Ed., Harper Collins: New York, 1993.
- [52] R.F. de Farias, *Química de Coordenação: fundamentos e atualidades*, Editora átomo, 2005.
- [53] C.J. Jones, *Química Inorgânica: A química dos elementos dos blocos d e f*, Bookman:Grã-Bretanha,2002.

Capítulo 2

Técnicas Espectroscópicas

2.0 – Técnicas Utilizadas

O trabalho realizado nesta dissertação é estritamente experimental, mas para que a interpretação dos dados experimentais seja coerente com o atual conhecimento na área, é necessário conhecer os fundamentos teóricos das diversas técnicas utilizadas. Assim, serão apresentadas nesta seção discussões sucintas a respeito das principais técnicas utilizadas nesta dissertação: a espectroscopia na região do infravermelho, a espectroscopia Raman e a difração de raios X.

2.1 – Espectroscopia Molecular

A espectroscopia pode ser definida como um termo genérico que procura entender e interpretar a interação da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte luminosa ou não, com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos e moléculas. Diretamente obtêm-se as diferenças (transições) entre estes, e a partir destas medidas determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos [1]. Ao nível molecular podemos dizer que a energia que todo o sistema contém pode ser definida aproximadamente em termos dos seus graus de liberdade internos, que são obtidos levando-se em consideração três fatores, a energia eletrônica, a energia vibracional e a energia rotacional. Deste modo, a energia total de uma molécula pode ser representada por:

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

Onde n , v e J são símbolos que representam a quantização das energias eletrônica, vibracional e rotacional respectivamente.

Em uma primeira aproximação pode-se tratar separadamente cada uma das energias envolvidas na molécula, uma vez que cada um destes fenômenos ocorre em regiões específicas do espectro eletromagnético. Como pode ser visualizado com maior especificidade através da Tabela 2.1, com as constantes de tempo da técnica (τ) e a região espectral (λ) referente a cada um dos métodos físicos de análise [2]. Assim podemos dizer que as transições eletrônicas normalmente estão situadas em regiões que compreendem o ultravioleta ou visível do espectro eletromagnético, as referentes às transições vibracionais ocorrem na região do infravermelho e as rotacionais que

ocorrem na região de microondas ou infravermelho longínquo. Portanto, não levando em consideração a energia devida aos movimentos translacionais podemos dizer que a energia total de uma molécula será a soma da energia eletrônica, da vibracional e da rotacional, lembrando que esta última só estará presente em moléculas em fase fluida.

$$E(n, v, J) = E_{el.} + E_{vib.} + E_{rot.} \quad (1)$$

Na realidade podemos dizer que nas transições eletrônicas que acontecem em regiões de elevada energia, estarão envolvidas também as transições vibracionais e rotacionais. Nas transições vibracionais estará envolvida apenas a transição rotacional, uma vez que a energia de excitação utilizada não é suficiente para promover uma transição eletrônica. Assim, somente a transição rotacional pode ser chamada como pura, no sentido de que as transições ocorrem entre níveis rotacionais de um mesmo estado vibracional eletrônico [3].

Tabela 2.1. Características e aplicabilidade dos diferentes métodos físicos de análise. λ representa o comprimento de onda da radiação eletromagnética e τ a constante de tempo da técnica.

Técnica	λ/cm	τ/s	Características e aplicabilidade
Difração de raios X	10^{-7}	10^{-15}	Estrutura molecular completa. Imprecisão na determinação das posições de átomos de hidrogênio. Necessidade de amostras cristalinas
Difração de nêutrons		$<10^{-15}$	Estrutura molecular completa Átomos de hidrogênio são facilmente observados. Necessidade de amostras cristalinas.
UV/Visível (Transição Eletrônica)	10^{-4}	10^{-13}	Identificação de grupos cromóforos. Geralmente utiliza-se soluções diluídas (10^{-5} mol/L) das amostras a serem analisadas. O efeito do solvente pode ser utilizado como variável na análise conformacional.
Infravermelho/Raman (Vibração)	10^{-3}	10^{-12}	Aplicada na identificação de grupos funcionais. Estudos de análise conformacional podem ser realizados através de medidas em temperaturas variadas.
Microondas(Rotação)	10	10^{-10}	Amostras no estado gasoso. Determinação das distâncias médias das ligações moleculares.
Ressonância magnética nuclear (RMN)	10^2	10^{-8}	As diferenças magnéticas e químicas entre as conformações presentes são utilizadas na análise conformacional. As amostras podem ser sólidas, líquidas ou soluções.

2.2 – Espectroscopia Vibracional

2.2.1 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Na espectroscopia de absorção no infravermelho, a radiação utilizada é policromática, ou seja, radiações diferentes, com frequências na região do infravermelho incidem na amostra. Normalmente a fonte utilizada é de um material cerâmico que quando aquecido emite tais radiações compreendendo uma região do espectro eletromagnético que fica entre 4000 e 100 cm^{-1} . Quando esta radiação policromática que incide na molécula possui energia que compreende a diferença entre dois estados vibracionais, ocorre a absorção de luz pela amostra (Figura 2.1). Quando esta é diferente a radiação é apenas transmitida.

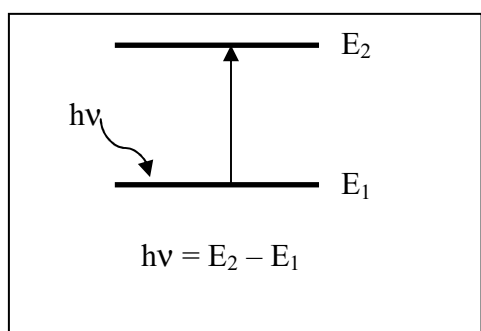


Figura 2.1. Esquema de absorção no Infravermelho.

Classicamente, o fenômeno de absorção da radiação através de um sistema molecular é referente à variação periódica de seu momento de dipolo, sendo a frequência absorvida idêntica à da oscilação do dipolo [3]. Assim, desde que o momento de dipolo μ , ou uma de suas três componentes, possa oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação. Deste modo fica explícito que para uma molécula apresentar absorção na região do infravermelho é necessário que:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0 \quad (2)$$

para ao menos uma de suas componentes μ_x , μ_y e μ_z .

O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear e quando a molécula vibra o momento de dipolo tende a sofrer variação. As componentes do momento de dipolo ao longo dos eixos de um sistema de coordenadas convencionais são em geral função das coordenadas normais q . Devido à pequena variação dessas coordenadas, é possível fazer a sua expansão através da série de Taylor em torno da posição de equilíbrio dos átomos. Apresentando a sua expansão apenas em primeira ordem [3,4,5] temos:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (3)$$

Através da mecânica quântica sabe-se que o parâmetro responsável por transições em espectroscopia eletrônica e vibracional é o momento de dipolo elétrico de transição (μ_{mn}). A probabilidade da transição de dois estados ocorrer depende somente e tão somente das funções de onda do estado vibracional inicial (ψ_i), do estado vibracional final (ψ_f) e do operador momento de dipolo elétrico da molécula (μ). Deste modo à expressão que representa o momento de transição pode ser definida como:

$$\mu_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu} \psi_n d\tau \quad (4)$$

$$(\mu_x)_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu}_x \psi_n d\tau$$

Para as três componentes: $(\mu_y)_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu}_y \psi_n d\tau \quad (5)$

$$(\mu_z)_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu}_z \psi_n d\tau$$

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

O momento de transição pode ser interpretado como a medida do dipolo associado com o movimento dos elétrons durante a transição entre os dois estados envolvidos. Os valores dessas integrais também determinam a intensidade no infravermelho, que é proporcional à probabilidade de transição $|\mu_{mn}|^2$. Para a transição ser permitida é necessário que pelo menos uma das integrais referentes às coordenadas x , y e z seja diferente de Zero.

Fazendo uma substituição trivial da expressão (3) em (4) temos que:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau + \dots \quad (6)$$

Observa-se que a primeira integral da expressão (6) é igual a zero pela ortogonalidade das funções de onda. Para que o segundo termo seja diferente de zero é necessário que algumas condições sejam satisfeitas [3]:

- $(\partial \mu / \partial q)_0 \neq 0$, como já mencionado anteriormente, é necessário que haja uma variação do momento de dipolo com a pequena vibração em relação à posição de equilíbrio. Como consequência desta condição, uma molécula diatômica homonuclear não apresenta espectro vibracional no infravermelho, pois seu momento de dipolo continua sendo nulo durante todo o processo de vibração.
- $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$, para esta integral ser diferente de zero é necessário que o produto $\psi_m q \psi_n$ seja uma função par. Como q é uma função ímpar é necessário que o produto $\psi_m \psi_n$ seja uma função ímpar, isto é, as duas funções de onda devem ter diferente paridade. A regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta v = \pm 1$, onde o sinal “+” vale para absorção e o sinal “-” para emissão. Deste modo surge outra importante regra de seleção:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (7)$$

sendo v o número quântico vibracional.

Considerando a expressão (6) com o seu truncamento em primeira ordem e o modelo do oscilador harmônico, tem-se que as transições somente serão permitidas entre dois números quânticos vibracionais (v) adjacentes. As transições que não obedecem esta regra de seleção apresentam intensidade igual ou próxima de zero e são chamadas de proibidas ou de inativas. Deve-se assinalar que embora uma transição seja teoricamente permitida, isto não implica necessariamente, que ela seja experimentalmente detectada, pois a sua intensidade ainda depende do número de moléculas envolvidas no estado inicial do processo.

2.2.2 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza como característica principal a propriedade da matéria de espalhar a luz inelasticamente. Neste processo, fótons incidentes sofrem espalhamento por moléculas e trocam com as mesmas uma determinada quantidade de energia vibracional. Este fenômeno foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 e verificado experimentalmente pelos físicos indianos Chandrasekhara Venkata Raman e K. S. Krishnan em 1928, tendo recebido o Prêmio Nobel de Física em 1930 por este feito. A partir deste momento iniciou-se a espectroscopia Raman [6].

Na espectroscopia Raman a fonte utilizada é monocromática, normalmente um laser, no qual a sua radiação incide diretamente na amostra para que se consiga perturbar os elétrons da molécula. De forma semelhante ao infravermelho, o efeito Raman fornece informações vibracionais sobre o sistema estudado. A diferença das duas técnicas espectroscópicas refere-se às características físicas utilizadas para obtenção das mesmas informações. Assim sendo cada uma das técnicas possui regras de seleção diferentes, deste modo uma vantagem da espectroscopia Raman perante o infravermelho é a de poder determinar espectros de moléculas apolares, que apresentam o seu momento de dipolo igual a zero.

Classicamente quando uma radiação monocromática incide em uma determinada amostra ocorre à interação do campo eletromagnético com a nuvem eletrônica molecular. O campo elétrico oscilante polariza um momento de dipolo (P), que pode ser decomposto em componentes que oscilam com a mesma frequência do campo elétrico alternante. O vetor momento de dipolo induzido passa a ter uma relação proporcional com o vetor campo elétrico e pode ser representado em primeira ordem [7], como:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (8)$$

sendo α a polarizabilidade da molécula.

Em geral quando se analisa a expressão em relação aos eixos cartesianos x , y e z observa-se que nem todos os vetores \vec{P} e \vec{E} são paralelos, fazendo com que α funcione como um tensor:

$$\begin{aligned}
 \vec{P}_x &= \alpha_{xx} \vec{E}_x + \alpha_{xy} \vec{E}_y + \alpha_{xz} \vec{E}_z \\
 \vec{P}_y &= \alpha_{yx} \vec{E}_x + \alpha_{yy} \vec{E}_y + \alpha_{yz} \vec{E}_z \\
 \vec{P}_z &= \alpha_{zx} \vec{E}_x + \alpha_{zy} \vec{E}_y + \alpha_{zz} \vec{E}_z
 \end{aligned} \quad (9)$$

estes vetores apresentam a propriedade de possuir certa simetria no efeito Raman, isto é, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$.

Para que seja observado no efeito Raman o fenômeno de transição entre dois números quânticos vibracionais m e n deve ser considerado cada componente referente à polarizabilidade (α). Assim, para haver atividade no Raman é necessário que pelo menos uma das componentes das 6 integrais:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \hat{\alpha}_{ij} \psi_n d\tau \quad (10)$$

seja diferente de zero, onde i e j podem ser x , y ou z .

O momento de dipolo induzido (\vec{P}) está relacionado diretamente com a radiação eletromagnética, mostrando o quanto uma molécula consegue modificar a sua nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico. Presente também na expressão 8 está a polarizabilidade α que pode ser escrita, num desenvolvimento em série da coordenada interna q (adotando-se no caso um sistema constituído por uma molécula diatômica) em primeira ordem como [3]:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (11)$$

Na equação (11) α é o tensor polarizabilidade referente aos eixos x , y e z , α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e q é a coordenada interna. Efetuando uma substituição trivial da expressão (11) em (10) temos:

$$\alpha = \alpha_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau + \dots \quad (12)$$

Utilizando uma interpretação análoga ao infravermelho, para que seja observado espalhamento no efeito Raman é necessário que pelo menos uma integral da expressão

(12) seja diferente de zero. Podemos perceber que na primeira integral o seu valor é igual a zero, devido à ortogonalidade das funções de onda Ψ_m e Ψ_n . Para que a segunda integral seja diferente de zero é necessário satisfazer algumas condições:

- $(\partial\alpha/\partial q)_0 \neq 0$, é necessário que ocorra uma variação da polarizabilidade com o deslocamento da coordenada normal q em torno da posição de equilíbrio;
- $\int \Psi_m q \Psi_n d\tau$, para que esta integral seja diferente de zero é necessário que o produto $\Psi_m q \Psi_n$ seja uma função par. Como q é uma função ímpar, é necessário que o produto $\Psi_m \Psi_n$ seja uma função ímpar, isto faz com que haja a necessidade de que as duas funções de onda apresentem diferentes paridades. Assim sendo outra importante regra de seleção para a espectroscopia Raman é:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (13)$$

Supondo que uma determinada coordenada normal q varie sua configuração com uma determinada frequência normal ν_v , e que a radiação incidente seja ν_0 , podemos escrever as expressões dependentes do tempo para a coordenada normal e para o campo elétrico (\vec{E}):

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad \text{e} \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (14)$$

onde ν_v e ν_0 são frequências relacionadas à vibração e a radiação incidente, respectivamente. Fazendo uma substituição das expressões (14) e (11) em (8) e continuando a desprezar os termos de ordem elevada, para uma pequena variação de q , temos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (15)$$

A expressão (15) descreve matematicamente três fenômenos que ocorrem simultaneamente com a matéria, quando se incide uma radiação monocromática (ν_0). Pode-se observar que o momento de dipolo induzido oscila com as seguintes frequências ν_0 , $\nu_0 + \nu_v$ e $\nu_0 - \nu_v$, ou seja, quando a molécula interage com uma radiação

eletromagnética \vec{E} , ocorre o espalhamento da radiação com as três frequências acima [7]. Dessa forma, o primeiro termo da expressão descreve somente a frequência da radiação incidente o que corresponde ao espalhamento Rayleigh. No segundo termo para que exista contribuição é necessário que seja obedecida à regra de seleção $(\partial\alpha/\partial q)_0 \neq 0$, ou seja, que haja variação da polarizabilidade com o deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio. Assim, obedecida tais condições será possível observar as radiações espalhadas com frequências $\nu_0 - \nu_v$ (espalhamento Raman Stokes) e $\nu_0 + \nu_v$ (espalhamento anti-Stokes). Os espalhamentos Rayleigh (espalhamento elástico), Stokes e anti-Stokes (espalhamento inelástico) podem ser esquematizados como mostrado na Figura 2.2.

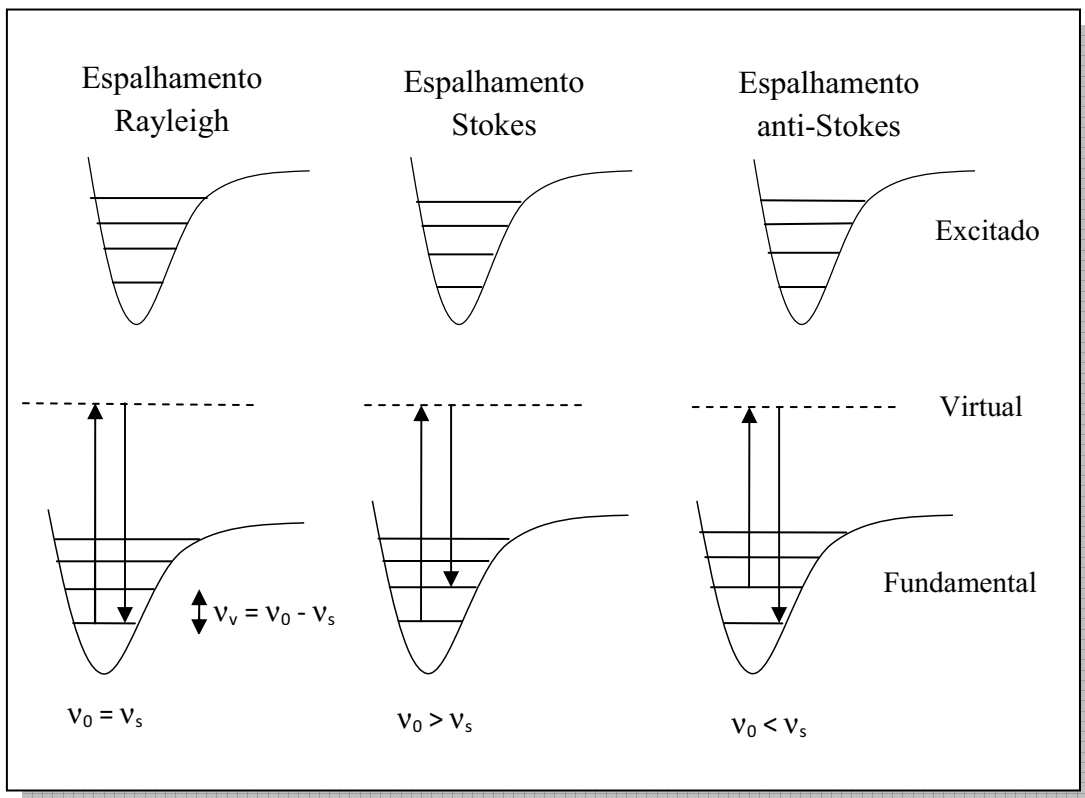


Figura 2.2. Modos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes) presentes no efeito Raman. Onde ν_0, ν_s e ν_v são frequências (ou energias) da radiação excitante, da radiação espalhada e da radiação vibracional respectivamente.

No espalhamento Rayleigh o fóton com energia $h\nu_0$ colide com a molécula no estado fundamental, passando-a para um novo estado denominado virtual (ou intermediário), voltando posteriormente para o mesmo nível de energia inicial, sem nenhuma modificação de valores na sua frequência espalhada. No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado de menor energia sofre a colisão do fóton com energia $h\nu_0$ alcançando o estado virtual. Em seguida a molécula decai para um estado excitado, de energia $h\nu_0 - e_v$, portanto o fóton passa a apresentar uma energia menor do que a incidente. Já no espalhamento Raman anti-Stokes a interação do fóton com a matéria acontece em um estado já excitado e após esta interação ocorre à transição do sistema para o estado virtual, resultando em seguida o seu decaimento para o estado fundamental. Neste efeito ocorre um acréscimo de energia para o fóton espalhado na ordem de $h\nu_0 + e_v$. O que deve ficar bem enfatizado é que o estado virtual recebe este nome justamente pelo fato do mesmo não pertencer a nenhum dos estados estacionários da molécula, sendo considerado como um novo sistema formado pela contribuição proveniente da nuvem eletrônica da molécula estudada e a radiação eletromagnética incidente.

Em resumo podemos dizer que no efeito Raman ocorre o envolvimento dos estados inicial, final e um conjunto de estados virtuais nos quais as suas energias não possuem um valor limite dificultando o cálculo da intensidade, uma vez que seria necessário considerar infinitos estados virtuais para a polarizabilidade eletrônica. Com o intuito de contornar este fato em 1934, G. Placzek [7] publicou sua obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman, baseada no desenvolvimento da teoria da polarizabilidade. Em seu trabalho, que ficou conhecido como aproximação de Placzek ou ainda como teoria da polarizabilidade do efeito Raman, o autor considera apenas a polarizabilidade do estado fundamental. Nesta aproximação são impostas algumas condições como a energia do fóton de excitação deve ser muito menor que a energia correspondente à transição eletrônica mais baixa da molécula. Para satisfazer esta imposição utilizam-se lasers de excitação distantes da região do visível, mais comumente lasers com radiação no infravermelho. Quando estas condições são satisfeitas o fenômeno de espalhamento passa a receber o nome de efeito Raman normal ou ainda efeito Raman ordinário. Dessa forma em uma transição Raman entre dois

estados inicial (i) e final (f) em um sistema espalhador, a intensidade (I_{fi}) da luz espalhada pode ser denotada pela expressão:

$$I_{fi} \propto \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2} (\nu_0 \pm \nu_{fi})^4 E_0 [\alpha]_{fi} [\alpha]_{fi}^* \quad (16)$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico da radiação incidente, ν_0 e ν_{fi} , são números de onda da radiação de excitação e da transição Raman final e inicial respectivamente, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e $[\alpha]_{fi}$ é o tensor polarizabilidade de transição. A expressão para $[\alpha]_{fi}$ é obtida através da teoria de perturbação de segunda ordem, e é conhecida como equação de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac, podendo ser expressa da seguinte maneira [7,8,9]:

$$[\alpha]_{fi} = \frac{1}{hc} \sum_r \frac{[\mu]_{fr} [\mu]_{ri}}{\nu_{ri} - \nu_0 + i\sqrt{r}} + \frac{[\mu]_{fr} [\mu]_{ri}}{\nu_{rf} + \nu_0 + i\sqrt{r}} \quad (17)$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz, ν_{ri} a frequência de uma transição eletrônica e $i\sqrt{r}$ é o fator de amortecimento, que foi introduzido por Dirac para prevenir que a expressão se tornasse infinita quando ν_{ri} se aproximasse ou se igualasse a ν_0 .

A expressão 17 representa a base para a compreensão do efeito Raman normal (ou ordinário) e também do ressonante. Quando se utiliza uma radiação eletromagnética ν_0 próxima a de uma transição eletrônica ν_{ri} ocorre uma intensificação do tensor polarizabilidade de transição e conseqüentemente através da expressão 16 ocorre um aumento na intensidade, descrevendo o efeito Raman Ressonante. Esse efeito de intensificação é seletivo e não apresenta a mesma intensificação para todas as bandas, podendo este ganho de intensidade chegar a cinco ordens de grandeza [10]. Entretanto, como o efeito de espalhamento ocorre de uma maneira muito pouco efetiva, como exemplo numérico podemos dizer que se forem incididos em uma amostra 100.000 fótons em uma amostra apenas 1 é espalhado com energia diferente, esta forma de medida não é indicada para amostras que apresentam fluorescência devido ao fato de encobrir o fóton espalhado. No espalhamento Raman Normal é utilizado uma radiação eletromagnética que apresenta uma frequência que possui energia distante de uma

transição eletrônica, por exemplo, lasers na região do infravermelho, obtendo-se desta forma modos vibracionais menos intensificados, mas garantido que efeitos como fluorescência, que podem prejudicar a medida, sejam minimizados ou até mesmo eliminados. Outra técnica também muito difundida é o espalhamento Raman intensificado pela superfície – SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) assim como o Raman Ressonante levam a medida a um aumento da sensibilidade, mas que não será demonstrado por afastar do objetivo do trabalho.

A espectroscopia Raman apresenta uma série de vantagens que a torna bastante atrativa perante as outras técnicas espectroscópicas. Por exemplo, pode-se fazer medidas em amostras em solução aquosa uma vez que a água (que é problema sério em vários tipos de análise) é um péssimo espalhador, pois possui baixa seção de choques de espalhamento. A região espectroscópica a ser analisada pode ser expandida até regiões de baixa frequência aproximadamente 50 cm^{-1} ou menos, sem a utilização de suportes (distinção do infravermelho), tornando a análise muito mais completa, envolvendo até os chamados modos de rede. E o principal, que garante o grande prestígio desta medida, é o fato de ser uma técnica não evasiva, ou seja, não destrutível o que garante a preservação da matriz analisada.

2.3 – Cristalografia

A cristalografia pode ser compreendida como uma ciência experimental que apresenta como cunho científico o estudo da disposição dos átomos em sólidos cristalinos. Um cristal pode ser definido como sendo um sólido que possui uma estrutura interna ordenada, dessa forma podemos idealizar um conceito mais amplo de cristal, como sendo um sólido homogêneo, que possui uma ordem interna tridimensional podendo manifestar-se externamente por superfícies limitantes, planas e lisas. As técnicas mais utilizadas para o reconhecimento destas estruturas a nível atômico são a difração de raios X e de nêutrons. É a partir dessas medidas que se pode conhecer o arranjo cristalino, determinando-se distâncias interatômicas, ângulos de ligação e outros aspectos importantes envolvidos, como as interações intermoleculares e a geometria molecular do sistema químico estudado no estado sólido [11,12].

2.3.1 – Difração de Raios X

O estudo da difração dos raios X teve seu início em 1912 com o físico alemão Von Laue, fazendo passar um feixe de raios X por uma amostra monocristalina e observando após a amostra, com a ajuda de um filme pontos sensibilizados pela radiação difratada. As experiências de Laue com cristais e raios X despertaram grande interesse dos físicos ingleses, W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg, que formularam, ainda em 1912, uma equação extremamente simples para prever os ângulos onde seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração, que ficou amplamente conhecida no meio cristalográfico como a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (18)$$

onde temos n como sendo um número inteiro representando a ordem de difração, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar para um conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ o ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos. Podendo ser representado de forma esquemática na Figura 2.3:

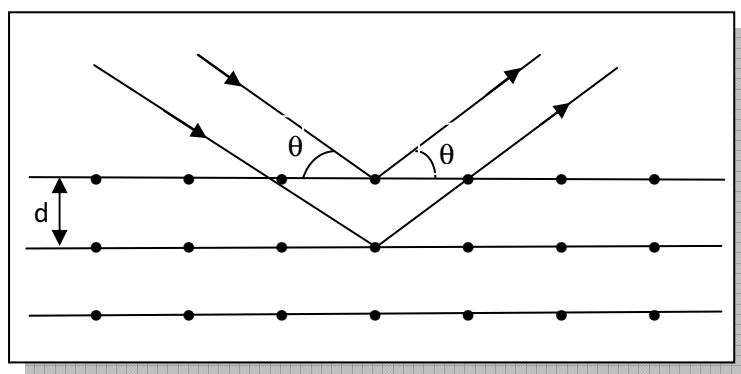


Figura 2.3. Representação esquemática de um sistema cristalino banhado pelos raios X.

Na Figura 2.3 temos que as linhas horizontais representam os planos cristalinos, e as setas representam os raios X incidentes no cristal. Quando a condição da expressão (18) é obedecida, ocorre à formação de picos de intensidade referentes aos pontos do padrão de Laue. Por conseguinte, podemos também dizer que a intensidade difratada,

dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por conseqüência, distintas para os diversos planos cristalinos [11].

Dessa forma de uma maneira que possa ser mais bem compreendida podemos dizer que os raios X são espalhados principalmente pelos elétrons, portanto em um cristal as espécies conhecidas como espalhadoras não devem ser estudadas de forma pontual, mas sim em conjunto como uma densidade eletrônica $\rho = \overline{\rho(r)}$ cuja unidade é definida como elétrons por volume. Utilizando uma expansão infinitesimal do volume dv , a carga pontual efetiva dos elétrons (densidade eletrônica) passa a ser $\rho(\overline{r})dv$. Desta maneira, faz-se com que a amplitude da onda espalhada seja $\rho(\overline{r})dv$ vezes a amplitude de um único elétron localizado na mesma posição. Para que se consiga obter a amplitude total de uma distribuição eletrônica faz-se uma integral desta quantidade sobre todo o volume do espaço onde a densidade eletrônica não é nula. A amplitude total de espalhamento devido a uma distribuição de densidade eletrônica $\rho(\overline{r})$, expressa como fração de um elétron pontual na origem, é dada por:

$$F(s) = \int_v \rho(r) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) dv \quad (19)$$

onde \vec{r} é o vetor posição referente a cada um dos átomos que compõem a estrutura, \vec{s} é o vetor espalhamento, e a integração é definida sobre um volume do espaço em que $\rho(r)$ não é nulo. Se compararmos a expressão (19) com a expressão da transformada de Fourier (equação 20), $F(s)$ é a transformada de Fourier de $\rho(r)$.

$$F(s) = \int_v f(r) \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) dv \quad (20)$$

O que mostra que a transformada inversa também é válida, ou seja, a densidade eletrônica de um cristal pode ser encontrada como uma transformada de Fourier inversa da amplitude da onda espalhada em um experimento de difração de raios X.

$$\rho(r) = \int_{v^*} F(s) \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) dV^* \quad (21)$$

Onde a integração é realizada sobre o volume do espaço recíproco no qual \vec{s} está definido. Encontrar uma relação entre a difração e a transformada de Fourier é muito útil na difração de raios X. Determinar e resolver uma estrutura cristalina é fazer a transformada de Fourier inversa dos fatores de estrutura obtidos experimentalmente. Na verdade em uma medida cristalográfica, o que é obtido experimentalmente é a intensidade da radiação espalhada com os ângulos de espalhamento. Entretanto sabe-se que a intensidade por sua vez é proporcional ao quadrado da amplitude do fator de espalhamento ($I \propto |F|^2$). Experimentalmente a intensidade da radiação espalhada por um cristal é detectada, mas a relação entre as fases das ondas espalhadas é perdida. Este fato é conhecido como o problema das fases. Para a elucidação deste problema das fases são conhecidos dois métodos, o método de Patterson ou Método do Átomo Pesado e os Métodos Diretos. A escolha do método a ser utilizado está relacionada com os átomos presentes na estrutura cristalina (cristais com metal ou sem). No entanto pela grande peculiaridade de detalhes para cada um dos métodos não iremos detalhar por divergir do objetivo do trabalho.

2.4 – Referências Bibliográficas:

- [1] L.F.C. de Oliveira, *Química Nova* (cadernos temáticos), 2001, 4, 24.
- [2] H.F. dos Santos, Tese de doutoramento, Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 1998.
- [3] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, São Paulo, Editora UNESP.
- [4] M. D. Bertoluti, *Symmetry and Spectroscopy*, New York, Oxford University Press, 1978.
- [5] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3ª edição, Academic Press, United States of America, 1990.
- [6] O. Sala, *Química Nova*, 2008, **31(4)**, 914.
- [7] L.F.C. de Oliveira, *Tese de doutoramento, Instituto de Química da Universidade de São Paulo*, São Paulo 1991.
- [8] G.F.S. Andrade, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo 2003.
- [9] R.J.H. Clark, T.J. Dines, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 131.
- [10] R.P. Millen, D.L.A. de Faria, M.L.A. Temperini, *Química Nova*, 2005, **28(2)**, 289.
- [11] S.F. Sun, *Physical Chemistry of Macromolecules*, 2ª edição, John Wiley & Sons, 2004.
- [12] R. Diniz, *Tese de doutoramento, Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais*, Belo Horizonte 2003.

Capítulo 3

Parte

Experimental

3 – Parte Experimental

Neste capítulo é apresentada a metodologia de síntese utilizada para confecção de cinco compostos supramoleculares inéditos, envolvendo metais divalentes da primeira série de transição (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}), contendo o ligante nitrogenado 4,4'-bipiridina que pode ser abreviado como 4,4'-bipi e o íon barbiturato proveniente da desprotonação do ácido barbitúrico. Também serão descritas as principais medidas e seus respectivos equipamentos utilizados para a caracterização dos produtos formados.

3.1 – Instrumentação

3.1.1 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os compostos sintetizados foram submetidos à análise de absorção na região do infravermelho em um espectrômetro Bomem FTIR MB 102, na região compreendida do espectro eletromagnético de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com um número médio de 128 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm^{-1} , utilizando como suporte pastilhas de KBr. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

3.1.2 – Espectroscopia de Espalhamento Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Bruker RFS 100, com laser $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ 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_2 líquido. Uma boa razão sinal/ruído para as medidas foi obtida a partir da realização de 2000 varreduras acumuladas por um período de aproximadamente 30 minutos, utilizando uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . Todos os espectros foram obtidos pelo menos duas vezes para fins de reprodutibilidade. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

3.1.3 – Espectroscopia Eletrônica (Reflectância)

Os espectros de Reflectância no estado sólido foram realizados em um espectrômetro Ocean Optics modelo USB 2000 na faixa de 350 – 900 nm, com resolução de 2 nm e sistema de retroespalhamento da luz refletida. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

3.1.4 – 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.

3.1.5 – 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 N₂, com fluxo de 100 mL/min.

3.1.6 – 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.

3.1.7 – Difração de raios X de Monocristal

As medidas de difração de raios X de monocristal foram realizadas em um difratômetro Bruker Kappa CCD utilizando radiação $K\alpha\text{Mo}$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente (298K). A coleta dos dados, redução e refinamento das células unitárias foram realizados utilizando os programas COLLECT, EVALCCD e DIRAX, respectivamente [1]. As estruturas foram resolvidas e refinadas usando os programas SHELX-97 [2]. O parâmetro empírico x de correção de extinção isotrópica, foi refinado de acordo com o método descrito por Larson [3]. Os complexos sintetizados foram desenhados pelos programas ORTEP-3 para o Windows [4] e Mercury [5]. Todas as medidas de difração dos complexos sintetizados foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense em Niterói – RJ.

3.2 – Reagentes e Solventes

Todos os solventes utilizados são produtos comerciais especificados como de alto teor de pureza (PA). A água utilizada nesse trabalho foi purificada por osmose reversa. Os reagentes utilizados neste trabalho foram obtidos comercialmente, sendo que o ácido barbitúrico foi sintetizado pela empresa Merck, enquanto que o ligante 4,4'-bipiridina comercializado pela Sigma Aldrich.

3.3 – Experimental

3.3.1 – Preparo das soluções de ácido barbitúrico e 4,4'-bipiridina

O primeiro procedimento de síntese realizado de forma comum para todos os complexos obtidos neste trabalho consistiu na solubilização sob agitação e aquecimento em um béquer de 41,0 mg (0,32mmol) do ácido barbitúrico (HB) em 10 mL de água, em outro recipiente foi adicionado 50,0 mg (0,32 mmol) de 4,4'-bipiridina (4,4'-bipi) que foi facilmente solubilizado em 10 mL de etanol. Em seguida as duas soluções foram colocadas em contato, o que resultou em uma mistura homogênea de coloração amarela pouco intensa. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 50°C por aproximadamente 20 minutos. Após este tempo, a mistura foi colocada sob repouso de aproximadamente 30 minutos, até a sua completa estabilização com a temperatura ambiente.

Após a realização de todas essas etapas foi obtido com o auxílio de um pHmetro o valor do pH da mistura, onde foi verificado um valor em torno de 3,12, o que resultou em um meio moderadamente ácido. A metodologia sintética está representada esquematicamente na Figura 3.1.

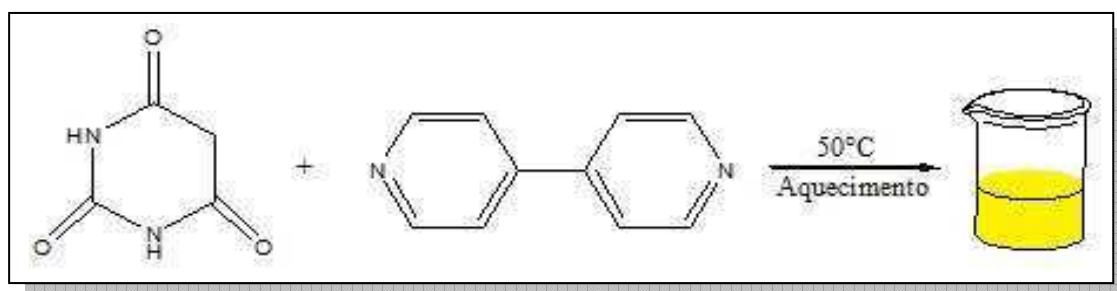


Figura 3.1. Representação esquemática da preparação das soluções de ácido barbitúrico e 4,4'-bipiridina.

3.3.2 – Síntese do complexo $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1)

Partindo do processo de preparação da mistura dos ligantes previamente descrito no item 3.3.1, foi adicionada sobre a mesma, por meio de um procedimento de síntese denominado difusão, 89 mg (0,32 mmol) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solubilizados em 5,0 mL de água. Esta adição foi realizada lentamente sobre a mistura dos ligantes com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, de tal modo a propiciar o mínimo de perturbação possível a todo o sistema. A solução final apresentou-se totalmente límpida e com a formação de duas fases visivelmente distintas, uma inferior incolor referente à solução do metal e sobre a mesma uma solução amarela proveniente da mistura dos respectivos ligantes anteriormente mencionados, representados de forma mais conveniente através da Figura 3.2.

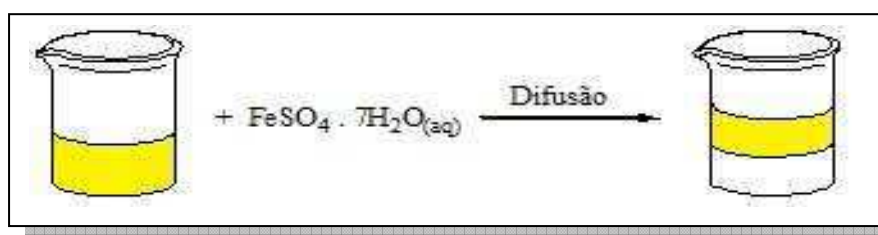


Figura 3.2. Representação esquemática da síntese do composto $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1).

Após 12 horas foi observada a homogeneização das fases e a formação de um precipitado marrom avermelhado gelatinoso, que foi filtrado da solução. A formação deste precipitado persistiu por várias semanas, sendo continuamente separado por filtração da solução, que após duas semanas passou a apresentar a coloração vermelha. Após 40 dias, quando quase todo o solvente havia sido evaporado, foi observada a formação de cristais vermelhos, apropriados para difração de raios X e para as demais técnicas de caracterização utilizadas, com um rendimento de síntese em torno de 10%. Este baixo rendimento do produto formado deve-se em sua grande maioria a formação do precipitado marrom avermelhado gelatinoso que foi posteriormente caracterizado através de informações da literatura [6] como sendo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que apresenta um K_{ps} em torno de $1,6 \times 10^{-39}$.

Dados: ponto de fusão: $190 - 195^\circ\text{C}$ (dec.). Ocorre uma perda da cristalinidade do composto em torno de 50°C , atribuído provavelmente à saída de moléculas de água da estrutura. Medidas de reflectância (estado sólido): λ_{max} em torno de 645 nm.

3.3.3 – Síntese do complexo $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2)

Utilizando o processo de preparação da mistura previamente descrito no item 3.3.1, foi adicionada sobre a mesma por meio de uma técnica denominada difusão 76 mg (0,32 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solubilizados em 5,0 mL de água. Esta adição foi realizada lentamente sobre a mistura dos ligantes com a utilização de uma pipeta de Pasteur, fazendo com que o contato entre os reagentes fosse o mais lento possível. A solução final ficou totalmente límpida apresentando-se em duas fases visivelmente distintas, uma inferior de coloração vermelha referente à solução do metal e sobre a mesma uma solução amarela referente à mistura dos respectivos ligantes anteriormente relatados, como pode ser visualizada esquematicamente através da Figura 3.3.

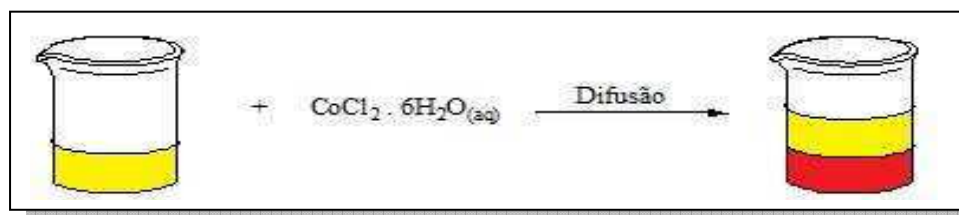


Figura 3.3. Representação esquemática da síntese do composto $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2).

Após 12 horas foi observada a completa homogeneização da mistura, resultando em uma solução laranja, que persistiu com o mesmo aspecto por quatro dias quando foi observada a formação de cristais de coloração laranja, apropriados para difração de raios X e para as demais técnicas de caracterização utilizadas, com um rendimento de síntese em torno de 27%.

Dados: ponto de Fusão: 187 – 192°C (dec.). Foi observada uma perda de cristalinidade da estrutura em torno de 50°C, sendo atribuída provavelmente à saída de moléculas de água do composto. Reflectância (estado sólido): λ_{max} em torno de 620 nm.

3.3.4 – Síntese do complexo $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3)

Com a preparação da mistura conforme mencionado no item 3.3.1, foi adicionada sobre a mesma por meio de difusão 76 mg (0,32 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solubilizado em 5,0 mL de água. Esta adição foi realizada lentamente sobre a mistura dos ligantes, fazendo com que o contato entre os reagentes fosse o mais lento possível, de modo a evitar uma perturbação abrupta do sistema. A solução final ficou totalmente límpida e com a formação de duas fases visivelmente distintas, uma inferior de coloração verde referente à solução do metal e sobre a mesma uma solução amarela proveniente da mistura dos respectivos ligantes anteriormente mencionados, como pode ser observada esquematicamente através da Figura 3.4.

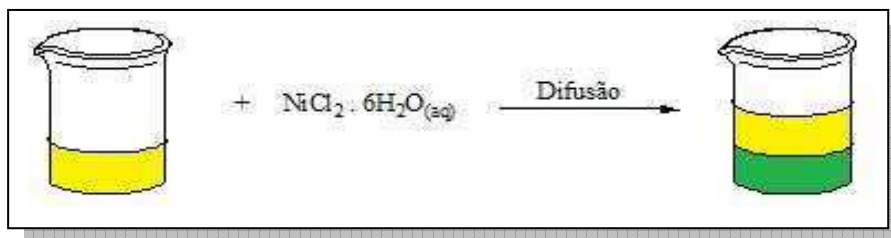


Figura 3.4. Representação esquemática da síntese do composto $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3).

Após 12 horas foi observada a completa homogeneização da mistura, resultando em uma solução totalmente verde, que persistiu da mesma forma por três dias quando foi observada a formação de cristais de coloração similar a solução final, apropriados para difração de raios X e para as demais técnicas de caracterização utilizada, com um rendimento de síntese em torno de 24%.

Dados: ponto de Fusão: 328 – 332°C (dec.). Foi observada uma perda de cristalinidade da estrutura em uma temperatura em torno de 50°C, referente provavelmente à saída de moléculas de água da estrutura. Reflectância (estado sólido): λ_{max} em torno de 550 nm.

3.3.5 – Síntese do complexo $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (4)

Com a preparação da mistura previamente descrita no item 3.3.1, foi adicionada sobre a mesma por meio de difusão uma solução de coloração azul muito intensa constituída de 77 mg (0,32 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solubilizada em 5,0 mL de água. Esta adição foi realizada lentamente sobre a mistura dos ligantes, fazendo com que o contato entre os reagentes fosse o mais lento possível. A solução final ficou totalmente límpida apresentando-se com duas fases totalmente distintas, uma inferior de coloração verde referente à solução do metal e sobre a mesma uma solução amarela referente à mistura dos respectivos ligantes anteriormente explanados, como pode ser visualizado esquematicamente através da Figura 3.5.

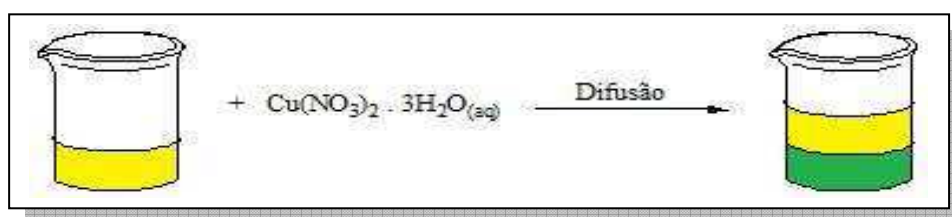


Figura 3.5. Representação esquemática da síntese do composto $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (4).

Após 12 horas foi observada a completa homogeneização entre as fases e a formação de um precipitado verde pouco cristalino em grande quantidade, que foi filtrado da solução, que passou a apresentar uma coloração verde totalmente

homogênea. Após dois dias foi novamente recolhido o mesmo precipitado verde, mas agora com a presença no filtrado de quatro cristais (unidades) que se apresentava com elevado brilho e cristalinidade, apropriados para difração de raios X e medidas vibracionais, entretanto insuficiente para a caracterização por outras técnicas utilizadas.

O precipitado verde apresentou um rendimento elevado em relação aos demais complexos de 43 %, sendo posteriormente caracterizado por análise elementar resultando em uma fórmula mínima no qual estavam presentes apenas dois íons barbiturato coordenado com o metal cobre. A estrutura cristalina desse composto já está descrita na literatura [7], o precipitado verde foi descartado, restando apenas os quatro cristais para realização das medidas mais importantes para a sua caracterização.

3.3.6 – Síntese do complexo $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5)

Com a preparação da mistura conforme previamente mencionado no item 3.3.1, foi adicionada sobre a mesma por meio de difusão 92 mg (0,32 mmol) de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solubilizado em 5,0 mL de água. Esta adição foi realizada lentamente sobre a mistura dos ligantes, fazendo com que o contato entre os reagentes fosse o mais lento possível. A solução final ficou totalmente límpida apresentando-se em duas fases pouco distintas, uma fase inferior incolor proveniente da solução do metal e sobre a mesma uma solução amarela referente da mistura dos respectivos ligantes anteriormente mencionados, podendo ser observado este procedimento de síntese através da Figura 3.6.

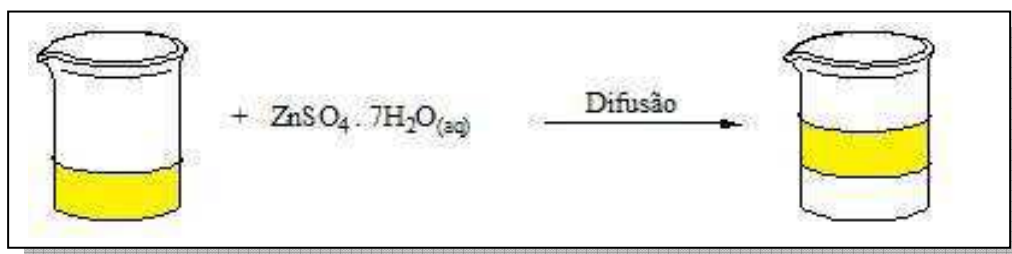


Figura 3.6. Representação esquemática da síntese do composto $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5).

Após 12 horas foi observada a completa homogeneização da mistura, resultando em uma solução amarela, que persistiu da mesma forma por dez dias quando foi observada a formação de cristais de coloração amarelo com um rendimento de síntese em torno de 30%.

Ponto de Fusão: 335 – 340°C (dec.). Foi observada a perda de cristalinidade da estrutura em uma temperatura em torno de 50°C, sendo atribuída provavelmente à saída de moléculas de água presentes no composto.

Reflectância (estado sólido): Permaneceu constante por toda a região compreendida entre 400 – 900 nm, formando uma banda larga com um $\lambda_{\text{máx.}}$ em torno de 610 nm.

3.4 – Referências Bibliográficas

- [1] (a) COLLECT, Enraf-Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1997 – 2000;
- (b) A.J.M. Duisenberg, *J. Appl. Cryst.* 1992, **25**, 92;
- (c) A.J.M. Duisenberg, L.M.J. Kroon-Batenburg, A.M.M. Schreurs, *J. Appl. Cryst.*, 2003, **36**, 220.
- [2] G.M. Sheldrick, SHELXL-97 – A Program for Crystal Structure Refinement, University of Goettingen, Germany, 1997.
- [3] A.C. Larson, *Crystallogr. Compd.* 1970, 291.
- [4] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, 30, 565.
- [5] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* 2006, **39**, 453.
- [6] A.L. Vogel, *Química Analítica Qualitativa*, 5ª edição, Editora Mestre Jou, 1981.
- [7] Y. Xiong, C. He, T-C. An, C-H. Cha, X-H. Zhu, *Transition Met. Chem.*, 2003, **28**, 69.

Capítulo 4

Resultados

e

Discussão

4 – Resultados e Discussão

4.1 – Caracterização dos Compostos $MB_2Bipi \cdot 10H_2O$

Esta sessão apresenta os principais resultados experimentais obtidos neste trabalho. Os dados analíticos fortemente sugerem a formação de complexos de mesma fórmula molecular para todos os compostos sintetizados, cuja proporção estequiométrica é de (1 : 1 : 2) para (M^{2+} : Bipi : B^-), não obedecendo a estequiometria inicialmente utilizada na reação (1 : 1 : 1), respectivamente. Adicionalmente, para confirmar os resultados espectroscópicos previamente obtidos, todos os compostos sintetizados tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristais, chegando a confirmação inequívoca dos complexos com as seguintes fórmulas moleculares $FeB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (**1**), $CoB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (**2**), $NiB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (**3**), $CuB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (**4**), e $ZnB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (**5**).

4.2 – Análise elementar (CHN)

A Tabela 4.1 apresenta as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos sintetizados, com suas respectivas fórmulas moleculares mínimas. Através dos valores contidos na Tabela 4.1, verificamos que todos os compostos apresentaram desvios entre os valores experimentais e os calculados dentro de uma faixa de erro aceitável de 5%.

Através dos resultados obtidos e apresentados podemos perceber que os valores entre o valor experimental e o calculado estão em plena concordância com as estruturas propostas. A Tabela 4.1 remonta que as estruturas sintetizadas com os íons metálicos ferro, cobalto, níquel e zinco apresentam a mesma fórmula molecular, o que sugere uma relação estequiométrica do tipo 1 : 2 : 1, ou seja, um mol do íon metálico reagindo com dois moles do íon barbituratos e um mol do ligante 4,4'-bipiridina, o que mostra uma relação reacional diferente da proposta de síntese inicialmente adotada. Além disso, percebe-se a presença de moléculas de água nos complexos, e que esta quantidade de água (coordenação e cristalização) presente em ambos os compostos são equivalentes.

Tabela 4.1. Resultados de análise elementar para os compostos sintetizados.

	FeB₂Bipi . 10H₂O (1)		CoB₂Bipi . 10H₂O (2)		NiB₂Bipi . 10H₂O (3)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
%C	33,20	33,45	33,21	33,29	33,54	33,30
%H	5,10	5,30	4,83	5,28	4,80	5,28
%N	12,20	13,00	12,70	12,94	12,53	12,95
	CuB₂Bipi . 10H₂O (4)		ZnB₂Bipi . 10H₂O (5)			
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		
%C	-	-	32,79	32,96		
%H	-	-	4,92	5,23		
%C	-	-	12,33	12,81		

Uma vez obtida a relação estequiométrica correta dos reagentes que estavam necessariamente sendo utilizados na confecção dos complexos, foi realizada como uma forma de comparação a mesma síntese na proporção (1 : 2 : 1) de (M²⁺ : B⁻ : Bip_i) respectivamente, obtendo-se como resultado o mesmo composto, que foi confirmado através de medidas de infravermelho, Raman e análise elementar. Entretanto, o rendimento obtido foi muito menor do que o observado anteriormente, e os cristais obtidos apresentaram-se de qualidade inferior em comparação com a primeira síntese.

No entanto, cabe mencionar que para a síntese realizada com o íon cobre (II) o resultado da medida de análise elementar efetuada para o precipitado verde de baixa cristalinidade, obtido como primeiro produto da síntese e recolhido após 12 horas, sugeriu que na fórmula molecular mínima apenas os dois íons barbituratos estariam presentes junto ao sítio metálico, e que o ligante 4,4'-bipiridina estaria ausente da presente estrutura, de modo diferente dos demais compostos sintetizados. Como este tipo de estrutura já havia sido descrito na literatura [1], houve de nossa parte pouco interesse no que se refere ao seu estudo, e por isso a sua omissão na Tabela 4.1. Entretanto, cabe enfatizar que nesta mesma síntese foi recolhido adicionalmente como um subproduto, junto ao precipitado verde, após a segunda filtração, quatro (unidades) cristais de alta cristalinidade que foram utilizados para medidas espectroscópicas (infravermelho e Raman) e de difração de raios X, que foram primordiais para a sua

caracterização. Através dos resultados concluímos que a sua fórmula molecular era similar aos demais compostos sintetizados.

4.3 – Análises Termogravimétricas (TGA/DTA)

As curvas termogravimétricas obtidas para os complexos $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3**) e $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**5**) estão exibidas nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 respectivamente.

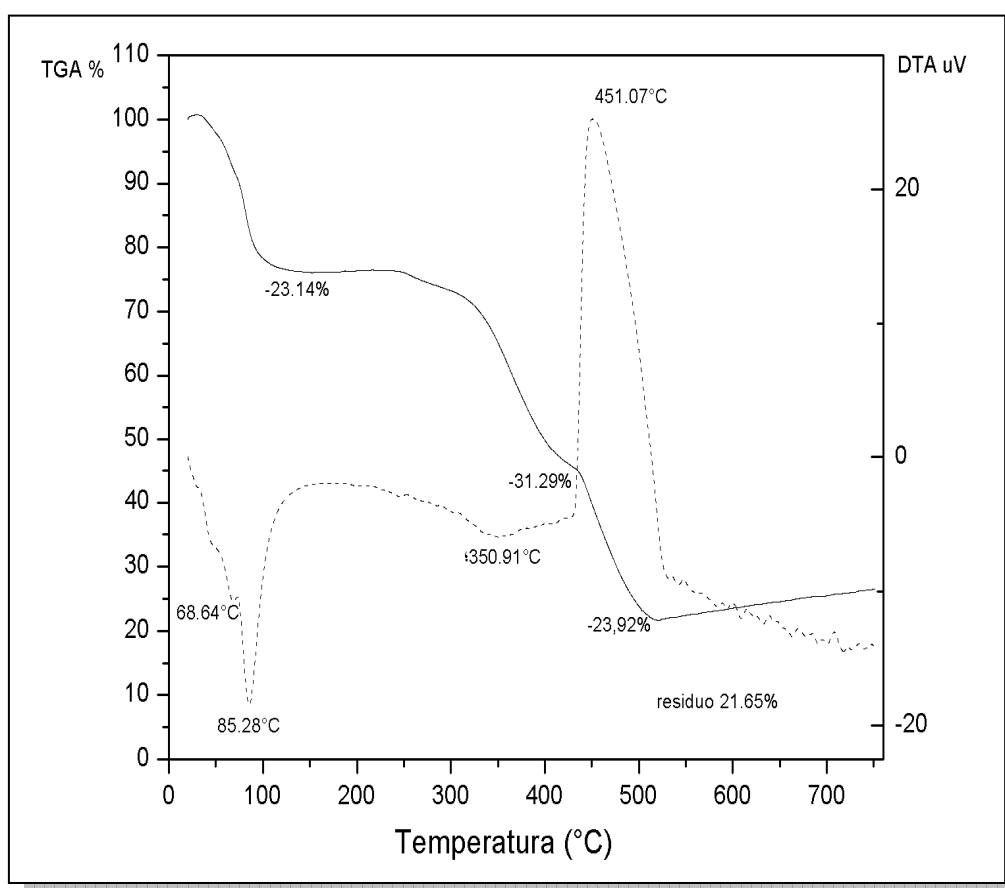


Figura 4.1. Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

A curva termogravimétrica do complexo $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (Figura 4.1) mostra uma primeira perda de massa associada a um evento endotérmico abaixo de 100°C que corresponde a 23,14% (calc. 22,17%), referente à saída de oito moléculas de água. Posteriormente uma segunda perda de massa de 31,29% (cal. 29,56%) é observada referente à saída de mais duas moléculas de água e uma molécula do ligante nitrogenado 4,4'-bipiridina. O resíduo final de 21,65% ficou definido como sendo referente a um mol do óxido do metal (calc. 11,54%) associado com um material amorfo (10,11%).

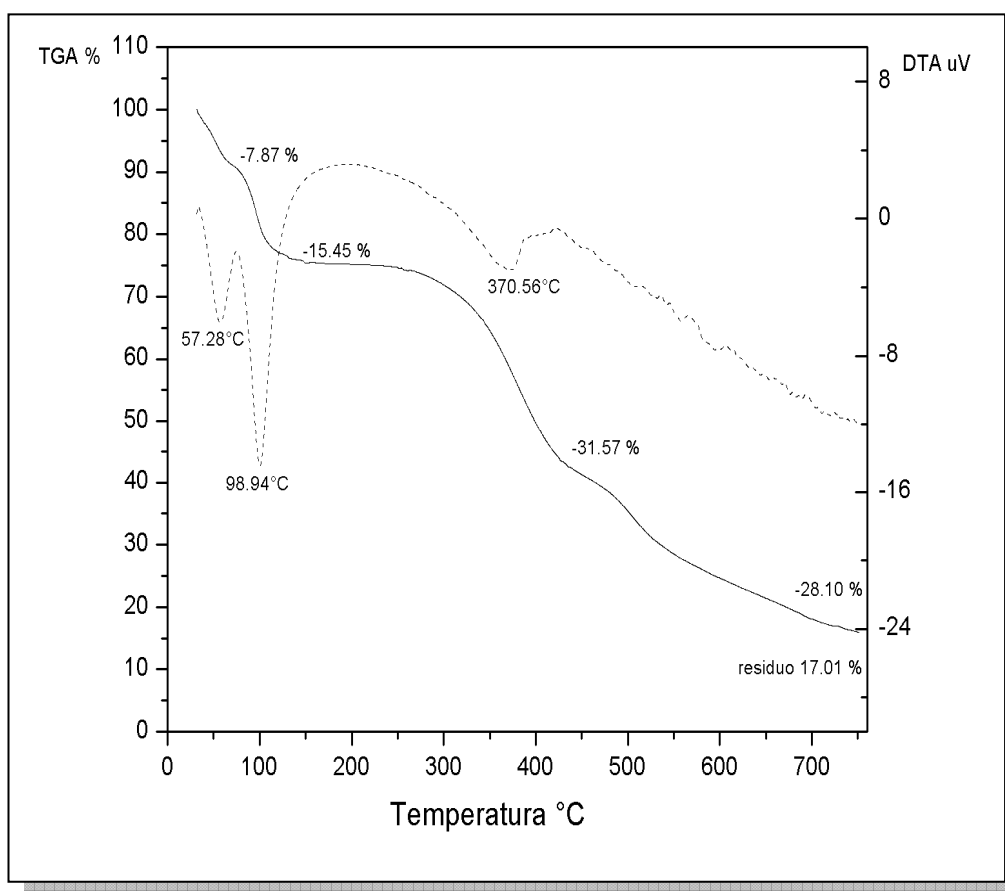


Figura 4.2. Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

A Figura 4.2 representa a curva termogravimétrica do complexo sintetizado $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3**), onde podem ser observadas duas perdas de massa abaixo de 100°C , associadas com seus respectivos eventos endotérmicos, perfazendo um total de 23,32% (calc. 22,18%), atribuída à saída de 8 moléculas de água. Outra perda de 31,57% (calc. 29,57%) posterior a esta temperatura indica a saída de duas moléculas de

água da estrutura, juntamente com uma molécula do ligante 4,4'-bipiridina. O resíduo final de 17,01% ficou definido como sendo uma associação referente ao óxido do metal (calc. 11,50%) e ainda um material amorfo (5,51%) formado.

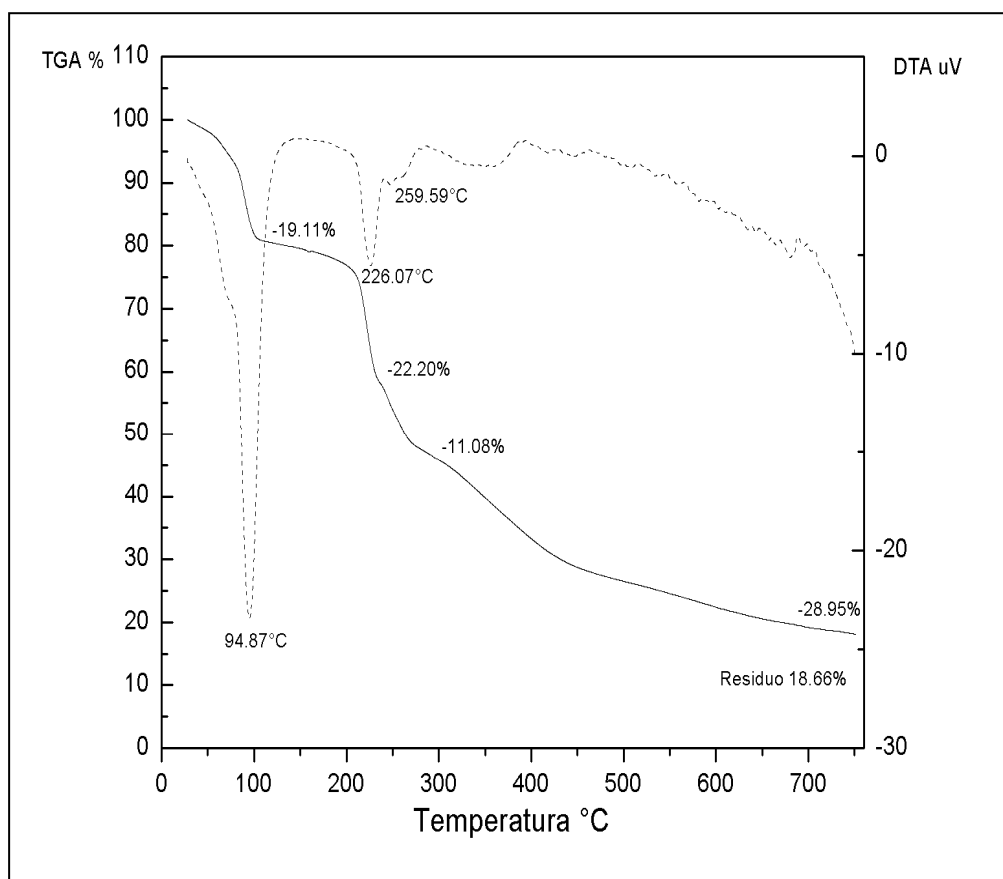


Figura 4.3. Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**5**).

A Figura 4.3 exibe a curva termogravimétrica para o complexo sintetizado $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**5**), de forma similar aos complexos anteriormente descritos pode-se perceber uma perda de massa abaixo de 100°C igual a 19,11% (calc. 19,21%) associada a um evento endotérmico referente a saída de sete moléculas de água da estrutura. Acima de 100°C observam-se duas perdas sucessivas de massa, somando 33,28% (calc. 32,01%) sendo atribuída à saída de três moléculas de água e uma molécula do ligante 4,4'-bipiridina. O resíduo final de 18,66% da medida ficou definido como sendo referente à associação de um mol do óxido do metal (calc. 12,40%) e ainda um material amorfo (6,26%).

4.4 – Espectros Eletrônicos (Visível e Reflectância)

As Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 mostram os espectros eletrônicos em estado sólido dos complexos sintetizados: $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**5**), respectivamente, em uma região compreendida entre 400 – 900 nm. Fez-se a opção desta região do espectro uma vez que a região do ultravioleta apresentou um resultado muito similar para ambos os complexos, mostrando uma transição eletrônica de elevada absortividade em torno de 250 nm (usando como solvente dimetil sulfóxido) referente à transição $\pi\text{-}\pi^*$ do ânion barbiturato que sobrepuja à transição do ligante 4,4'-bipiridina que ocorre também na mesma região do espectro.

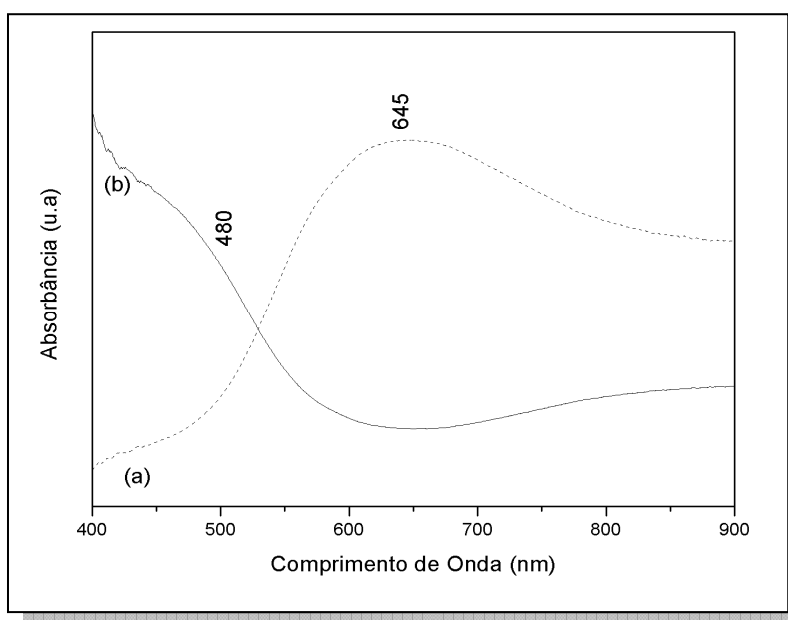


Figura 4.4. Espectro eletrônico do complexo $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**): (a) reflectância e (b) absorção.

O espectro eletrônico de absorção do complexo $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**) apresenta uma banda larga, por volta de 480 nm, região esta que compreende a cor azul do espectro eletromagnético e que é referente a uma transição $d-d$ do íon metálico. Em contrapartida o seu espectro de refletância apresenta a sua banda localizada em torno de 645 nm, região esta que se situa a cor vermelha, responsável pela coloração do complexo sintetizado.

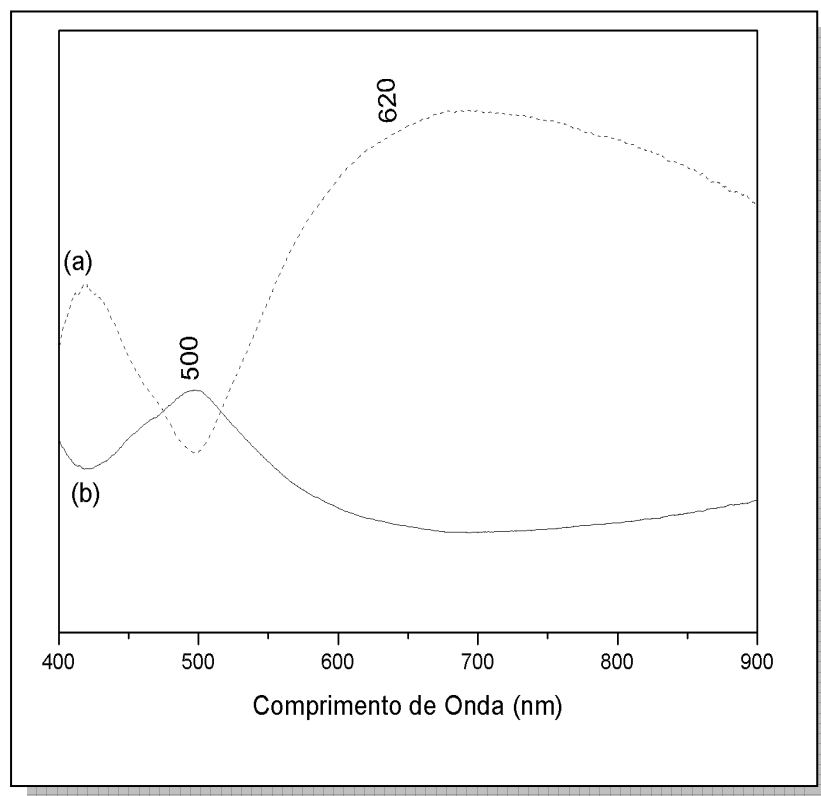


Figura 4.5. Espectro eletrônico do complexo $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**): (a) reflectância e (b) absorção.

O espectro de absorção do complexo $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**) exibe uma banda em torno de 500 nm, referente a uma transição $d-d$ do íon metálico, compreendendo a região do verde no espectro eletromagnético. O seu espectro de reflectância exibe uma banda em torno de 620 nm região esta que fica na interface entre as cores laranja e vermelha do espectro eletromagnético.

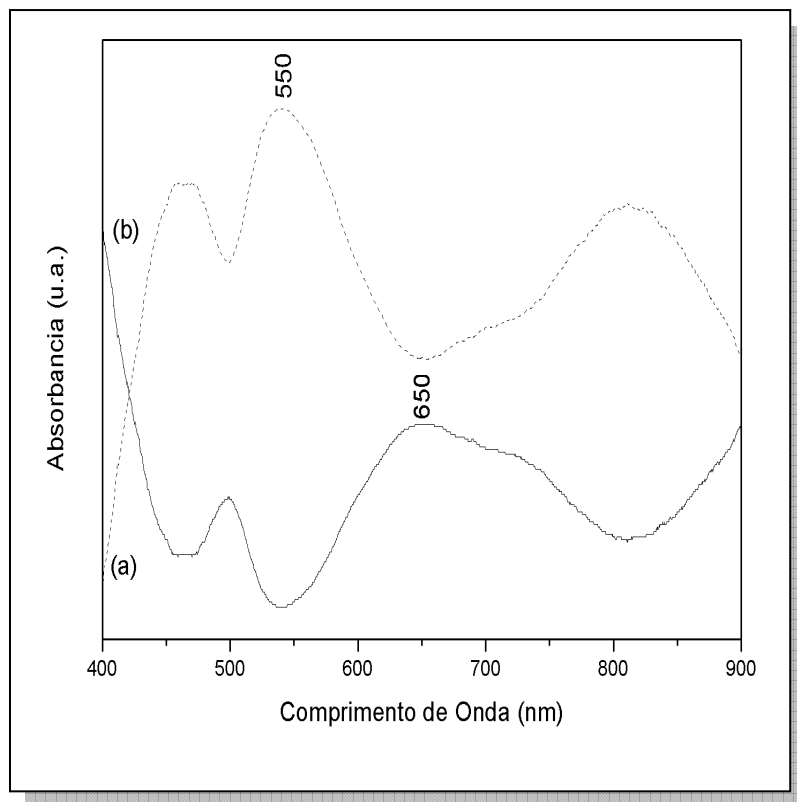


Figura 4.6. Espectro eletrônico do complexo $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3): (a) reflectância e (b) absorção.

O espectro de absorção do complexo $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3) apresenta três bandas distintas, a banda de maior intensidade, em torno de 650 nm, refere-se a uma transição do tipo $d - d$ do íon metálico em uma região que compreende a coloração vermelho do espectro eletromagnético. Seu espectro de reflectância apresenta uma banda mais intensa em torno de 550 nm, região esta que compreende a coloração verde (complementar do vermelho) do espectro eletromagnético, fornecendo assim a coloração ao complexo sintetizado.

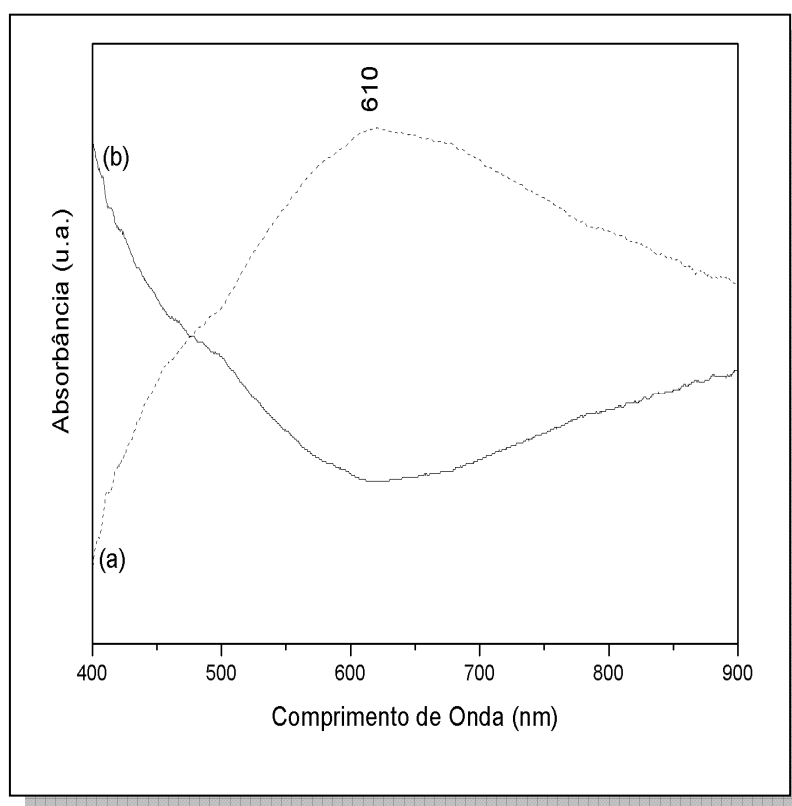


Figura 4.7. Espectro eletrônico do complexo $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5): (a) reflectância e (b) absorção.

Através da Figura 4.7 podemos perceber que o espectro de reflectância do referido complexo apresenta uma banda larga que se estende por toda a região do espectro eletromagnético, onde se observa a região de maior intensidade localizada em torno de 610 nm, que se refere a região em torno do amarelo e laranja do espectro, que também define a cor do complexo sintetizado. Para complexos de zinco que apresentam os seus orbitais d totalmente preenchidos (d^{10}) deveríamos esperar uma ausência de coloração para o complexo, entretanto este fato observado fortemente sugere que algum processo de transferência de carga do tipo metal-ligante está ocorrendo no complexo.

4.5 – Espectros Vibracionais (infravermelho e Raman)

Esta sessão é iniciada com a apresentação dos espectros vibracionais das estruturas utilizadas na confecção dos arranjos supramoleculares, terminando com a apresentação e discussão dos espectros dos complexos sintetizados.

4.5.1 – Espectros vibracionais do ácido barbitúrico e do íon barbiturato

Os espectros de absorção no infravermelho do ácido barbitúrico (HB) e do íon barbiturato (B^-) podem ser observados através da Figura 4.8, bem como uma tentativa de atribuição das bandas mais intensas, baseada principalmente na atribuição proposta por Barnes e colaboradores para o HB [2], a atribuição tentativa mais completa está apresentada com maiores detalhes na Tabela 4.2.

O ânion barbiturato foi obtido através de uma reação entre o ácido barbitúrico e o hidróxido de sódio, utilizando uma relação estequiométrica de 1 : 1.

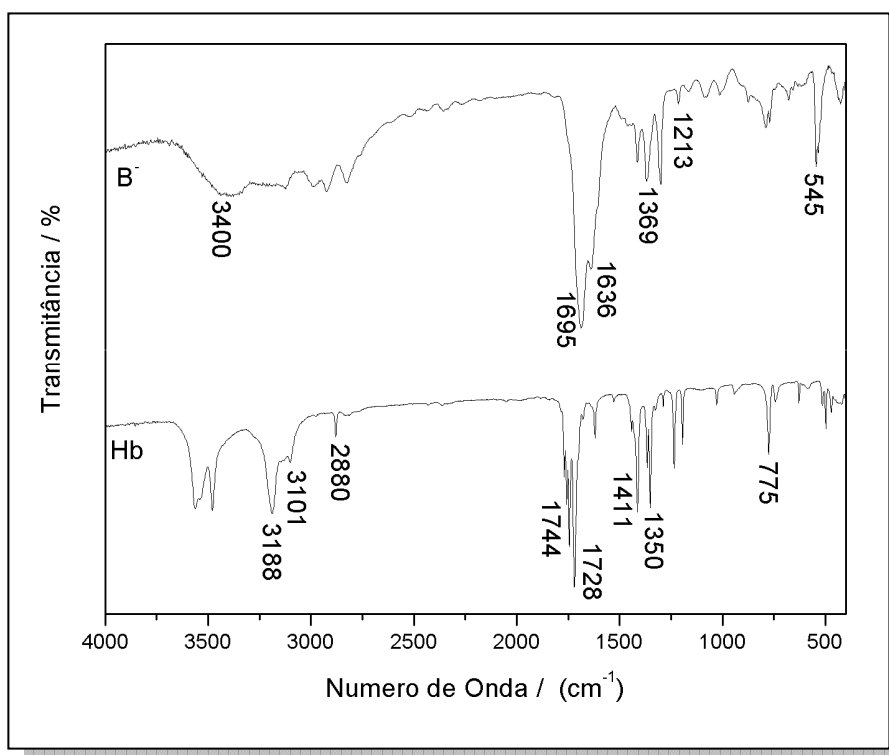


Figura 4.8. Espectro Infravermelho do ácido barbitúrico (HB) e do íon barbiturato (B^-).

Tabela 4.2. Tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais de absorção (em cm^{-1}) do ácido barbitúrico (HB) e do ânion barbiturato (B^-).

HB	B^-	Atribuição
420 m	428 m	δ_{anel}
	545 s	ν_{MO}
775 s		δ_{CO}
	1234 w	ν_{CN}
1350 s	1369 s	δ_{NH}
1411 s	1412 w	ν_{CN}
	1636 vs	$\nu_{\text{C2=O}}$
1728 vs	1695 vs	$\nu_{\text{C4,6=O}}(\text{simétrico})$
1744 vs		$\nu_{\text{C4,6=O}}(\text{assimétrico})$
2880 m		ν_{CH}
3101 m		ν_{NH}
3188 vs		ν_{NH}
3400 s		ν_{OH}

Os espectros de absorção na região do infravermelho do ácido barbitúrico e do íon barbiturato apresentam o seu perfil muito similar, com suas bandas localizadas em regiões específicas do espectro eletromagnético. Podemos perceber que mesmo após a perda de seu próton, algumas bandas do ácido ainda apresentam os seus modos localizados em uma mesma região. Entretanto, vale ressaltar algumas exceções, como no espectro infravermelho do ácido barbitúrico, que apresenta uma banda muito característica observada em torno de 1728 cm^{-1} a qual pode ser atribuída como sendo referente ao estiramento CO [$\nu_{\text{C4,6=O}}$]. Esta mesma banda para o íon barbiturato apresenta-se deslocada para um menor número de onda, sendo encontrada em torno de 1695 cm^{-1} , sugerindo a ocorrência de um enfraquecimento da ligação química. Este deslocamento é um indício da existência de uma interação entre o íon barbiturato e o sítio metálico, que consegue ser comprovado através do aparecimento de uma banda em torno de 545 cm^{-1} , presente apenas no espectro do ânion e que foi atribuída como sendo referente ao estiramento metal-barbiturato.

Além da presença da banda da carbonila localizada em 1695 cm^{-1} o ânion barbiturato apresenta ainda uma nova banda em 1636 cm^{-1} referente ao estiramento CO [$\nu_{\text{C}2=\text{O}}$] de outra carbonila que apresenta um ambiente químico diferente da anterior e por isso a ocorrência desse deslocamento acentuado de sinal. Podemos observar também a presença de uma banda larga de elevada intensidade e localizada por volta de $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$ que foi atribuída como sendo referente ao estiramento OH [ν_{OH}], devido à presença de moléculas de água na estrutura com suas interações de hidrogênio.

A Figura 4.9 apresenta os espectros de espalhamento Raman para o ácido barbitúrico (HB) e o seu ânion (NaB), bem como a sua tentativa de atribuição contida na Tabela 4.3 e proposta por de Oliveira e colaboradores [3].

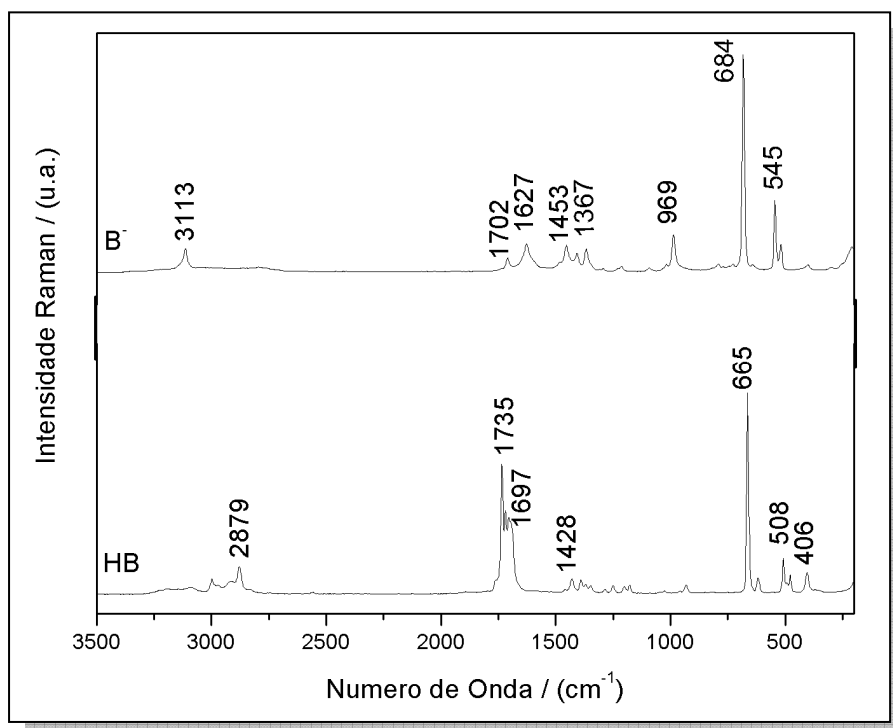


Figura 4.9. Espectros Raman do ácido barbitúrico (HB) e do íon barbiturato (B⁻).

O espectro Raman do ácido barbitúrico possui apenas duas bandas de intensidade elevada e que serão de fundamental importância para a caracterização dos complexos obtidos neste trabalho. Através da Figura 4.9 podemos observar a presença de uma banda característica em 1735 cm^{-1} , a qual foi atribuída como sendo referente ao modo de estiramento CO [$\nu_{\text{C}4,6=\text{O}}$] do ácido barbitúrico. Quando se compara este modo em relação ao ânion barbiturato é observado um deslocamento desta banda para regiões

de menores números de onda, além da observação de uma diminuição elevada na sua intensidade, que agora passa a acontecer o seu sinal em torno de 1702 cm^{-1} . Outro fato interessante acontece com o modo de respiração do anel que aparece como uma banda muito intensa em 665 cm^{-1} . Esta mesma banda aparece com a mesma intensidade e deslocada no espectro do ânion barbiturato em 685 cm^{-1} , para uma região de maior número de onda. Sugerindo a ocorrência de um fortalecimento da ligação, que será explicado com mais detalhes quando estivermos analisando os espectros Raman dos complexos obtidos. Outros sinais de média intensidade também são observados no ácido barbitúrico, como a banda em torno de 1697 cm^{-1} que foi atribuída como sendo referente ao estiramento da segunda carbonila da estrutura $[V_{C2=O}]$ e que parece deslocada para 1627 cm^{-1} quando a estrutura apresenta a forma do sal e a banda em 2897 cm^{-1} atribuída ao estiramento CH_2 $[V_{CH_2}]$ e que aparece ausente na estrutura do ânion.

Tabela 4.3. Tentativa de atribuição (em cm^{-1}) das principais bandas dos espectros Raman para o ácido barbitúrico (HB) e para o ânion barbiturato (B^-).

HB	B^-	Atribuição
406 m		δ_{CO}
508 m		δ_{anel}
	545 s	V_{MO}
665 vs	684 vs	respiração anel
	969 m	V_{anel}
	1367 m	δ_{NH}
1428 w	1453 m	respiração do anel
	1627 m	$V_{C2=O}$
1697 s		$V_{C2=O}$
1720 s		$V_{C4,6=O}(\text{simétrico})$
1735 s	1702 w	$V_{C4,6=O}(\text{assimétrico})$
2897 m		V_{CH_2}
	3113 m	V_{NH}

4.5.2 – Espectro vibracional do ligante 4,4'-bipiridina

A Figura 4.10 apresenta o espectro vibracional infravermelho e Raman do ligante nitrogenado 4,4'-bipiridina:

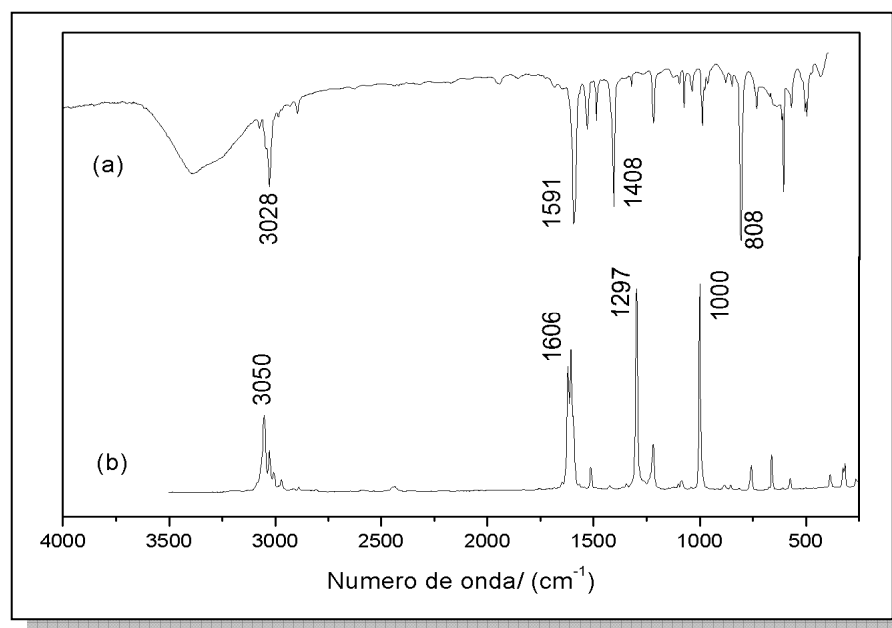


Figura 4.10. Espectro vibracional do ligante 4,4'-bipiridina: (a) infravermelho e (b) Raman.

Os espectros vibracionais do ligante 4,4'-bipiridina apresentam as suas bandas bem definidas e separadas, localizadas em regiões distintas do espectro eletromagnético. A Tabela 4.4 apresenta os principais modos vibracionais desta estrutura com suas respectivas atribuições.

Tabela 4.4. Principais modos vibracionais (infravermelho e Raman) do ligante 4,4'-bipiridina.

Infravermelho	Raman	Atribuição
	315 m	δ_{anel}
	609 s	δ_{anel}
	757 m	$\delta_{\text{anel}} + \nu_{\text{anel}}$
808 vs		δ_{CH}
990 m	1000 vs	respiração do anel
1078 w		$\nu_{\text{anel}} + \delta_{\text{CH}}$
1221 m		δ_{CH}
	1297 vs	$\nu_{\text{anel}} + \delta_{\text{CH}}$
1408 s		ν_{anel}
1489 m		$\nu_{\text{anel}} + \delta_{\text{CH}}$
1533 m	1513 w	ν_{anel}
1591 vs	1606 s	$\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$
3028 m	3050 m	ν_{CH}

No espectro infravermelho da 4,4'-bipiridina algumas características da estrutura conseguem ser observadas para o ligante livre, como por exemplo, uma banda localizada em torno de 1591 cm^{-1} , que foi atribuída ao modo de estiramento $\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$, enquanto que as bandas observadas na região de 1408 e 808 cm^{-1} são atribuídas aos modos ν_{anel} e δ_{CH} respectivamente, além da presença da banda em torno de 3028 cm^{-1} atribuída ao estiramento CH [ν_{CH}] da estrutura. No espectro Raman do ligante, outros modos característicos de elevada intensidade também são observados, como a presença de um modo vibracional em 1606 cm^{-1} atribuído ao estiramento $\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$ do anel piridil, outra banda em 1297 cm^{-1} referente a uma combinação de modos $\delta_{\text{anel}} + \nu_{\text{CH}}$, uma banda em torno de 3050 cm^{-1} referente ao estiramento CH [ν_{CH}] e por fim um modo em 1000 cm^{-1} atribuído ao ν_{anel} [4].

Na região compreendida entre 1590 e 1640 cm^{-1} para ambos os espectros há a predominância dos modos onde os estiramentos C=C e C=N; tais modos são muito importantes, pois permitem inferir através de deslocamentos dos números de ondas das bandas, as possíveis interações com os íons metálicos na formação dos complexos de coordenação.

4.5.3 – Espectros vibracionais dos complexos sintetizados

As Figuras 4.11 e 4.12 representam os espectros vibracionais infravermelho e Raman dos compostos sintetizados respectivamente. Vale ressaltar que os espectros para o complexo de cobre foram obtidos somente a partir da confirmação por difração de raios X de monocristal, uma vez que os quatro cristais previamente obtidos como subproduto da síntese anteriormente descrita (item 3.3.5 páginas 47-48) se tratavam de um complexo de mesma fórmula molecular que os demais. Desta forma conclui-se que o complexo de cobre apresentava a sua fórmula molecular $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (4) e a sua estrutura condizente com os demais compostos sintetizados neste trabalho.

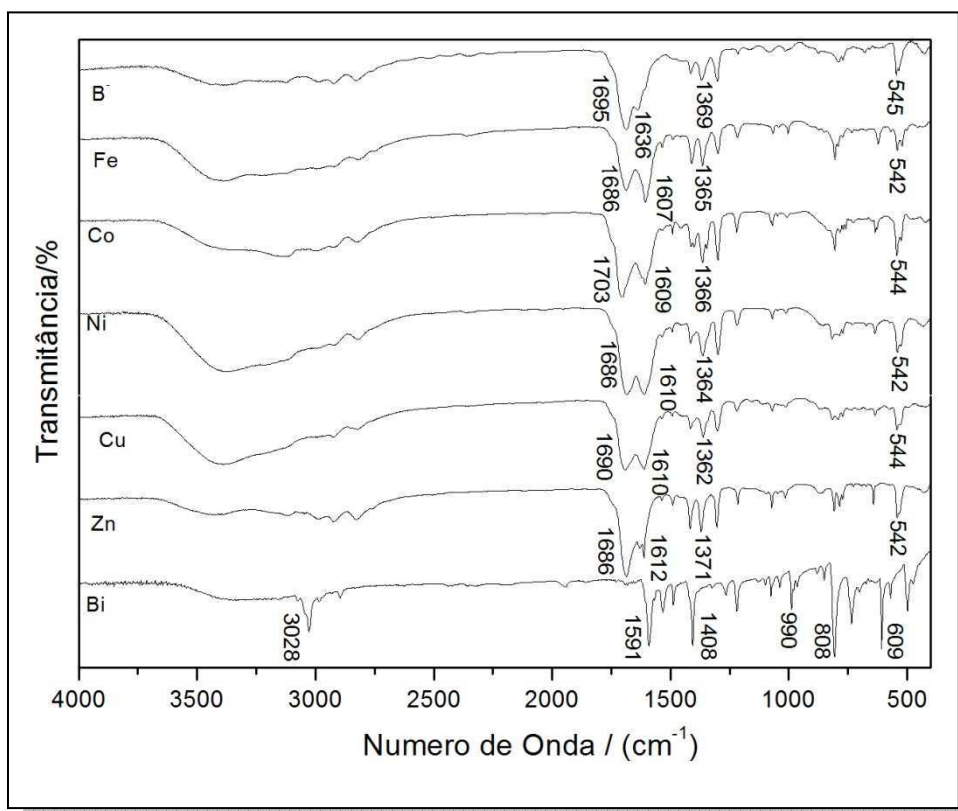


Figura 4.11. Espectros IV do íon barbiturato (B^-), 4,4'-bipiridina (Bipi) e dos complexos sintetizados: $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (4) e $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5).

Os principais modos vibracionais previamente atribuídos aos ligantes utilizados, juntamente com todos os complexos sintetizados neste trabalho estão resumidos na Tabela 4.5, bem como as atribuições tentativas baseadas em sistemas químicos similares estudados e publicados na literatura [2, 3, 4].

O espectro na região do infravermelho do íon barbiturato, como já foi dito anteriormente, apresenta uma banda característica observada em 1695 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída ao estiramento CO [ν_{CO}], de acordo com Barnes e colaboradores [2]. Outra efetiva atribuição refere-se ao modo de deformação δNH no plano, que aparece em 1369 cm^{-1} . Em todos os espectros dos complexos a presença do íon barbiturato é confirmada através da observação de bandas na região compreendida entre $1700 - 1685\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao modo ν_{CO} bem como uma banda em 1362 cm^{-1} , referente ao modo de deformação NH no plano (δNH).

Para a confirmação do ligante 4,4'-bipiridina na estrutura, foi fundamental a observação de uma banda intensa em 1591 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional $\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$ do anel piridil. Quando ocorre a coordenação deste ligante frente a um íon metálico, pode-se observar o deslocamento de variados modos do ligante, especialmente para maiores valores de número de onda. Como pode ser observado, em todos os compostos investigados, o espectro de infravermelho exibe a banda observada em 1591 cm^{-1} deslocada para valores em torno de 1610 cm^{-1} . Este resultado sugere fortemente a coordenação do ligante pelo átomo de nitrogênio. Outro fato que também corrobora primordialmente com esta suposição se refere à presença de um sinal observado somente para os complexos em torno de 540 cm^{-1} , e que pode ser atribuído ao modo de estiramento metal-nitrogênio, $\nu(\text{M} - \text{N})$.

Em todos os espectros infravermelho dos complexos sintetizados neste trabalho pode ser observada a presença de uma banda larga em torno de $2800 - 3500\text{ cm}^{-1}$ referente aos modos de estiramento OH e NH envolvidos nas interações de hidrogênio, provenientes da presença de moléculas de água na estrutura.

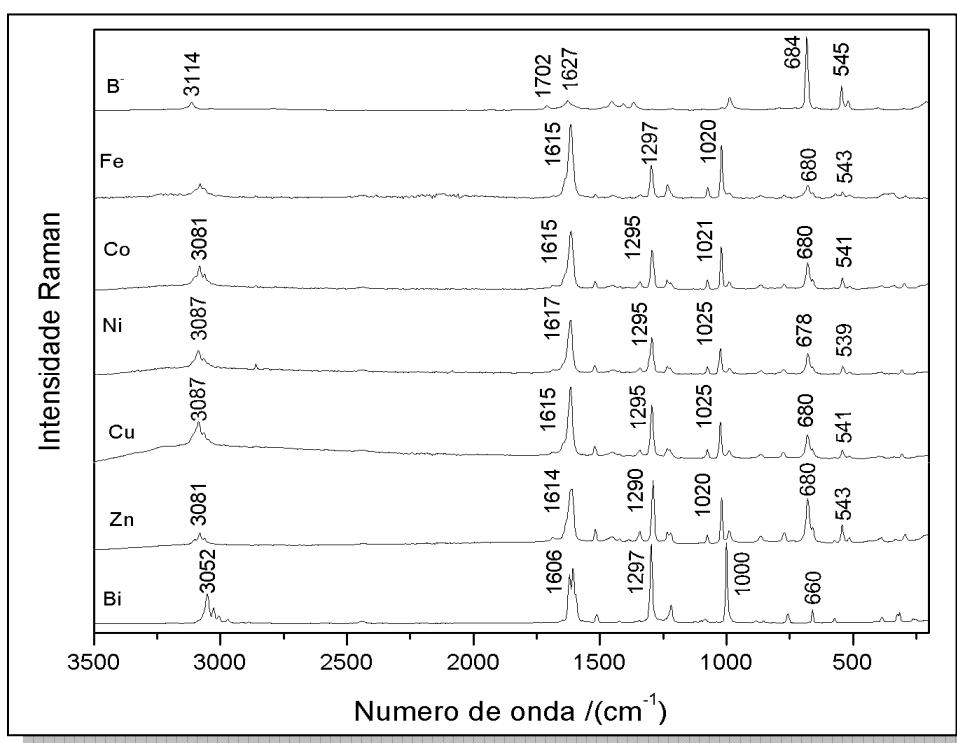


Figura 4.12. Espectros Raman do íon barbiturato (B^-), 4,4'-bipiridina (Bipi) e dos complexos sintetizados: $FeB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (1), $CoB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (2), $NiB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (3), $CuB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (4) e $ZnB_2Bipi \cdot 10H_2O$ (5).

Os espectros Raman (Figura 4.12) de todos os complexos sintetizados apresentam características muito similares. Podem ser observadas bandas de elevada intensidade em 1000 e 1606 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas aos modos ν_{anel} e $\nu_{\text{CC}}/\nu_{\text{CN}}$ do ligante 4,4'-bipiridina. Essas bandas aparecem deslocadas para maiores números de onda, sugerindo a sua coordenação ao íon metálico no complexo. Esta observação consegue ser explicada através da interação entre o íon metálico e o ligante; após a coordenação, os elétrons π do ligante produzem um fortalecimento da ligação CN, e conseqüentemente um aumento na ordem da ligação e uma diminuição no comprimento da ligação. Este resultado é consistente com a coordenação dos sítios metálicos aos átomos de nitrogênio piridínicos do referido ligante e é amplamente suportado pelos dados da literatura para compostos correlatos [5,6,7]. Outro fato que também prepondera este tipo de ligação entre o átomo de nitrogênio do anel piridil e o

íon metálico refere-se ao aparecimento de uma banda de média intensidade localizada em uma região de menor número de onda, mais precisamente em torno de 540 cm^{-1} , sendo atribuído ao modo de estiramento metal-ligante ν_{M-N} .

De Oliveira e colaboradores [3] investigaram via Raman normal e efeito SERS (do acrônimo inglês referente a “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”) os principais modos vibracionais do ácido barbitúrico; tais autores atribuíram à banda em 1735 cm^{-1} ao modo de estiramento da carbonila ν_{CO} . Outro modo vibracional efetivo aparece por volta de 665 cm^{-1} , atribuída à respiração do anel, e que aparece com um intenso sinal Raman. Devido à deslocalização eletrônica que ocorre com o ânion barbiturato (B^-) ao longo do anel, pode-se esperar um deslocamento em direção a um maior número de onda para este modo vibracional [8]. Portanto, para os produtos provenientes da síntese a partir do ácido barbitúrico este sinal é observado como uma banda de média intensidade ocorrendo por volta de 680 cm^{-1} . Este fenômeno é observado para todos os complexos através da presença da banda deslocada em relação ao ácido para esta região [9].

Outro tipo de estudo sobre o ácido barbitúrico foi o realizado por Willis e colaboradores [10] eles obtiveram o espectro Raman de vários derivados do ácido barbitúrico e seus sais de sódio, observando que os modos de estiramento da carbonila dos sais de sódio foram deslocados em torno de 30 cm^{-1} para menores valores de número de onda, quando comparados com a espécie ácida, na qual tal banda aparece por volta de 1735 cm^{-1} . Este fato é observado para o espectro do íon barbiturato, aparecendo como uma banda por volta de 1702 cm^{-1} , no entanto esta mesma banda está ausente nos espectros dos complexos sintetizados neste trabalho.

Tabela 4.5. Valores em número de onda (cm^{-1}) referentes aos principais modos vibracionais Raman e infravermelho para o íon barbiturato (B^-), 4,4'-bipiridina (Bipi) e os complexos sintetizados: $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (4) e $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5).

Íon Barbiturato	4,4'-Bipiridina		$\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		Atribuição
	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	
406m		315 m		294 w		298 w		406m		315 m		294 w	
498 m							498 m						
508 m			542 m	541 m	544 m	541 m	508 m				542 m	541 m	544 m
620 w		609 s	623 w		632 w	680 m	620 w		609 s		623 w	680 m	632 w
684 vs			684 vs		684 vs	773 w	684 vs		757 m		684 vs	770 w	632 w
969 m		808 vs	806 m		806 m	806 m	969 m		808 vs		806 m	806 m	806 m
		990 m	1067 w	1019 s	1068 w	1021 s			990 m	1000vs	1067 w	1019 s	1068 w
		1078 w	1217 w	1073 m	1221 m	1075 m			1078 w		1073 m	1073 m	1221 m
1234 m		1221 m				1222 m			1221 m		1217 w	1233 m	1221 m
				1233 m		1236 m		1234 m				1233 m	
		1297 vs	1298 m	1297 s	1300 s	1295 s			1297 vs		1298 m	1297 s	1300 s
1369 w	1367 w		1366 m		1364 s		1369 w		1408 s		1366 m	1366 m	1364 s
		1408 s	1410 m		1398 m		1412 s		1408 s		1410 m	1410 m	1398 m
1412 s													
		1489			1491 w				1489				1491 w
		1533 m		1517 w		1519 w			1533 m			1517 w	
1636 s	1627 w	1591 vs	1607 vs	1615 vs	1609 vs	1615 vs	1636 s		1591 vs	1606 s	1607 vs	1615 vs	1609 vs
1695 vs	1702 w		1686 vs		1703 vs		1695 vs		1695 vs		1686 vs	1686 vs	1703 vs
	3114 m						3114 m						

4.6 – Resultados de difração de raios X de monocristal dos complexos obtidos

A difração de raios X permitiu a obtenção e a confirmação mais detalhada (e com maior poder de resolução) das estruturas cristalinas sintetizadas. Tais resultados de certa forma já esperados, em função das informações previamente obtidas com as medidas de espectroscopia vibracional e as análises de C, H e N e termogravimétricas. Entretanto, os detalhes que vamos discutir e apresentar das estruturas investigadas, somente pôde ser obtido em função das medidas cristalográficas.

Os complexos foram classificados de acordo com a sua fórmula molecular como: $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**4**) e $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**5**). Todas as informações relativas à coleta de dados e refinamento das estruturas estão contidas na Tabela 4.6. Através dos resultados foi possível perceber que apesar de todos os complexos apresentarem a mesma fórmula molecular, informação esta previamente conhecida pelos resultados espectroscópicos discutidos anteriormente, as suas estruturas tridimensionais não apresentaram necessariamente a mesma forma. Foi verificado que os complexos **1**, **2** e **5** são isoestruturais, mas apresentam estruturas diferentes dos compostos **3** e **4**, que também são isoestruturais entre si.

A Tabela 4.7 descreve os principais parâmetros geométricos relacionados quanto à distância (Å) e os ângulos de ligação (°) formados, para os átomos que compõem os complexos sintetizados. A Tabela 4.8 apresenta as principais interações de hidrogênio, que de alguma forma estão presentes em cada um dos complexos, e que são responsáveis pela estabilização de toda a estrutura cristalina. Por fim são apresentadas as figuras dos complexos sintetizados (Figuras 4.13 a 4.20), que mostram minuciosamente detalhes da coordenação ou da interação dos blocos construtores envolvidos neste trabalho, e que de certa forma atuaram de maneira preponderante no prolongamento das estruturas cristalinas, e que serão discutidas e abordadas via os conceitos da química supramolecular.

Tabela 4.6. Dados cristalográficos dos Complexos MB₂Bipi . 10H₂O.

Composto	FeB ₂ Bipi . 10H ₂ O (1)	CoB ₂ Bipi . 10H ₂ O(2)	NiB ₂ Bipi . 10H ₂ O (3)	CuB ₂ Bipi . 10H ₂ O (4)	ZnB ₂ Bipi . 10H ₂ O (5)
Fórmula	C ₁₈ H ₃₄ FeN ₆ O ₁₆	C ₁₈ H ₃₄ CoN ₆ O ₁₆	C ₁₈ H ₃₄ NiN ₆ O ₁₆	C ₁₈ H ₃₄ CuN ₆ O ₁₆	C ₁₈ H ₃₄ ZnN ₆ O ₁₆
Peso molecular (g mol ⁻¹)	646,35	649,44	649,22	654,05	655,88
Sistema Cristalino	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Grupo Espacial	P6 ₄ 22	P6 ₄ 22	P6 ₅ 22	P6 ₅ 22	P6 ₄ 22
a (Å)	11,702 (2)	11,641(1)	11,453(2)	11,467(2)	11,669
b (Å)	11,702 (2)	11,641(1)	11,453(2)	11,467(2)	11,669
c (Å)	18,720 (8)	18,756 (2)	36,912 (4)	36,974 (3)	18,765
γ (°)	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0
V (Å ³)	2220,6 (11)	2205,0 (6)	4193 (3)	4210 (1)	2212,6
Z	3	3	6	6	3
Tamanho do Cristal	0,25 x 0,29 x 0,36	0,23 x 0,33 x 0,36	0,15 x 0,27 x 0,32	0,29 x 0,33 x 0,37	0,06 x 0,12 x 0,08
D _{calc} (g cm ⁻³)	1,450	1,467	1,543	1,548	1,477
μ(MoKα) (cm ⁻¹)	0,588	0,660	0,780	0,860	0,912
Fator de Transmissão (min/max)	0,736/0,831	0,836/0,871	0,790/0,901	0,805/0,846	0,848/0,899
Reflexões Medidas/únicas	3496/1142	17763/1674	16434/3137	26411/3141	10381/1695
Reflexões Observ. [F _o ² >2σ(F _o ²)]	922	1365	2401	2494	1399
Nº Parâmetros refinados	124	102	203	202	124
R [F _o >2σ(F _o)]	0,0338	0,0326	0,0512	0,0532	0,0422
wR [F _o >2σ(F _o) ²]	0,0840	0,0714	0,1150	0,1324	0,0969
S	1,651	1,112	1,038	1,072	1,486
RMS (e Å ⁻³)	0,053	0,037	0,056	0,069	0,047

Tabela 4.7. Seleção dos parâmetros geométricos dos complexos MB₂Bipi . 10H₂O.

Composto	FeB ₂ Bipi . 10H ₂ O (1)	CoB ₂ Bipi . 10H ₂ O(2)	NiB ₂ Bipi . 10H ₂ O (3)	CuB ₂ Bipi . 10H ₂ O (4)	ZnB ₂ Bipi . 10H ₂ O (5)
M – O1	2,091(3)	2,059(2)	2,051(3)	2,060(3)	2,062(2)
M – O2			2,071(3)	2,075(3)	
M – N1	2,269(3)	2,234(2)	2,152(4)	2,156(4)	2,225(3)
M – N2			2,140(4)	2,147(4)	
N1 – C1	1,338(4)	1,340(3)	1,343(4)	1,348(5)	1,334(3)
N2 – C4	1,360(4)	1,361(2)	1,343(4)	1,350(5)	1,360(3)
N2 – C5	1,389(5)	1,393(3)			1,393(4)
N3 – C7			1,350(4)	1,352(5)	
N3 – C8			1,392(8)	1,398(6)	
N4 – C10			1,362(4)	1,367(5)	
N4 – C11			1,406(6)	1,405(6)	
O2 – C4	1,236(5)	1,238(3)			1,245(4)
O3 – C5	1,270(4)	1,265(3)			1,264(3)
O3 – C7			1,241(7)	1,248(7)	
O4 – C8			1,268(6)	1,262(6)	
O5 – C10			1,236(6)	1,233(6)	
O6 – C11			1,244(6)	1,254(6)	
C5 – C6	1,391(4)	1,390(3)	1,392(5)	1,391(5)	1,392(3)
C8 – C9			1,390(6)	1,389(6)	
C11 – C12			1,383(6)	1,380(6)	
			Ângulos de ligação (°)		
O – M – O	90,06 (2)	90,2(1)	90,01(1)	90,01(2)	90,2 (2)
O – M – O	172,45(2)	173,3(1)	177,8(2)	177,8(2)	172,81(2)
N – M – O	90,00(1)	90,00(6)	90,01(1)	90,0(1)	90,0(1)
N – M – N	180,0	180,0	180,0	180,0	90,0

Tabela 4.8. Seleção de algumas das principais interações de hidrogênio dos complexos MB₂Bipi . 10H₂O.

Ligações de Hidrogênio	FeB ₂ Bipi . 10H ₂ O (1)	CoB ₂ Bipi . 10H ₂ O (2)	ZnB ₂ Bipi . 10H ₂ O (5)	Ligações de Hidrogênio	NiB ₂ Bipi . 10H ₂ O (3)	CuB ₂ Bipi . 10H ₂ O (4)
D ... A (Å)				D ... A (Å)		
N2 ... O3 ^{vii}	2,827(4)	2,813(4)	2,817(4)	O1 ... O3 ^v	2,787(3)	2,788(4)
O1 ... O4	2,664(5)	2,670(5)	2,670(5)	O1 ... O8 ^{vi}	2,730(9)	2,731(7)
O1 ... O2	2,768(5)	2,769(3)	2,770(1)	O2 ... O7	2,740(5)	2,749(7)
O4 ... O3 ^{vii}	2,743(4)	2,728(3)	2,728(3)	O2 ... O5 ^{vii}	2,808(3)	2,816(4)
O4 ... O5 ^x	2,744(3)	2,790(4)	2,737(4)	N3 ... O6 ^{viii}	2,789(8)	2,795(7)
O5 ... O4	2,744(3)	2,706(4)	2,737(4)	O7 ... O6	3,036(7)	3,020(8)
				O8 ... O4 ^{ix}	2,807(10)	2,819(10)
				O9 ... O8 ^x	2,706(14)	2,715(15)
				N4 ... O4 ^{xi}	2,825(8)	2,829(8)
D-H ... A (Å)				D-H ... A (°)		
N2 – H2 ... O3 ^{vii}	170	171(3)	168	O1 – H1A ... O3 ^v	172,0	172,0
O1 – H1A ... O4	171	170,0	173	O1 – H1B ... O8 ^{vi}	175,0	175,0
O1 – H1B ... O2	172	172,0	178	O2 – H2A ... O7	162,0	162,0
O4 – H4A ... O3 ^{vii}	163	168,0	165	O2 – H2B ... O5 ^{vii}	168,0	168,0
O4 – H4B ... O5 ^x	162	130,0	165	N3 – H3N ... O6 ^{viii}	164,0	164,0
O5 – H5A ... O4	104	123,0	168	O7 – H7A ... O6	179,0	179,0
				O8 – H8A ... O4 ^{ix}	177,0	177,0
				O9 – H9B ... O8 ^x	179,0	179,0
				N4 – H4N ... O4 ^{xi}	169,0	169,02,

Código de simetria: FeB₂Bipi . 10H₂O (1), CoB₂Bipi . 10H₂O (2) e ZnB₂Bipi . 10H₂O (5): (vii): 1 – x, 1 – y, z; (vi): y – x, y, – z; (x): x – 1, y, z.
NiB₂Bipi . 10H₂O (3) e CuB₂Bipi . 10H₂O (4): (v): 1 – y, – x, – z + 1/6; (vi): x – 1, y – 1, z; (vii): – y, 1 – x, – z + 1/6; (viii): x, 1 + y, z; (ix): x – y + 1, x, z – 1/6; (x): x – y, 1 – y, –1 – z; (xi): x, y – 1, z.

Através dos resultados cristalográficos tais como as células unitárias dos compostos $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**4**) e $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**5**) foi possível concluir que os compostos **1**, **2** e **5** são isoestruturais, pertencentes ao grupo espacial $P6_422$, diferentes dos complexos **3** e **4** que também são isoestruturais mas pertencendo a um grupo espacial diferente, $P6_522$. Apesar desta diferença singular observada apenas através das medidas de difração de raios X, os cinco complexos sintetizados apresentam muita similaridade, que passa a ficar mais evidente quando se compara as suas unidades poliméricas que podem ser visualizada com melhor compreensão através das Figuras 4.13 e 4.14.

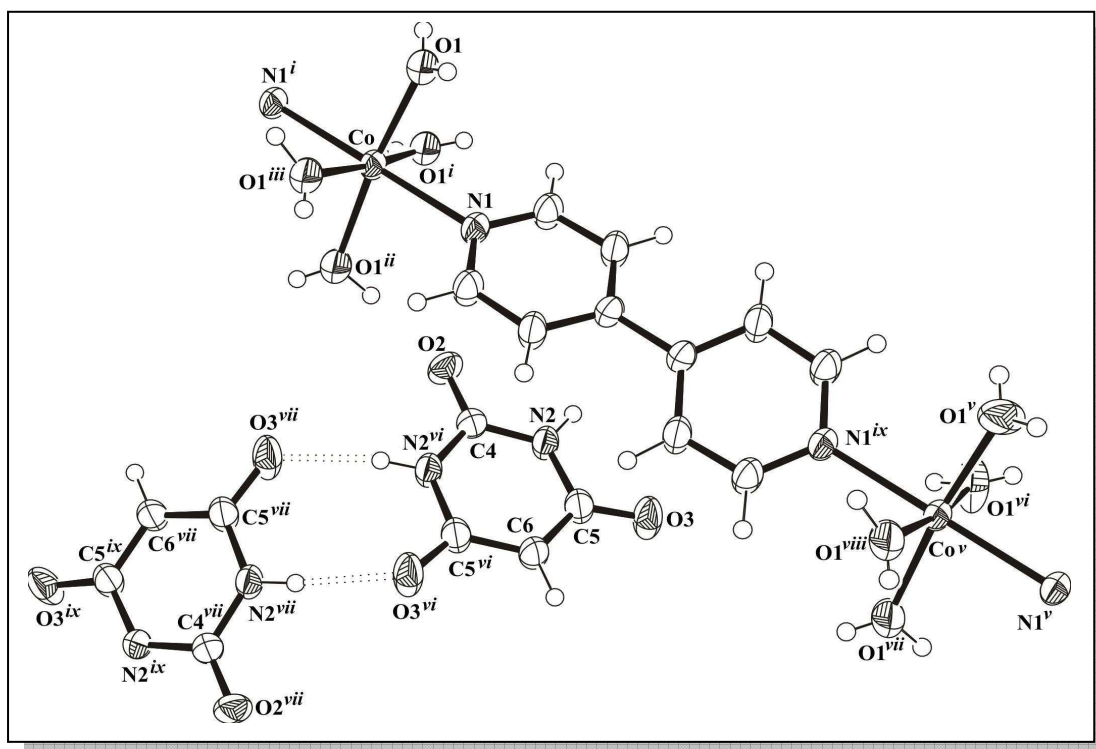


Figura 4.13. Figura ORTEP representando a cadeia covalente unidimensional e os ânions barbituratos dos compostos **1**, **2** e **5**. Código de simetria: (i): $-x, -y, z$; (ii): $-x, y-x, -z+1/3$; (iii): $x-y, x-y, -z+1/3$; (iv): $-x, 1-y, z$; (v): $x, 1+x-y, -z+1/3$; (vi) $y-x, y, -z$; (vii): $1-x, 1-y, z$; (viii): $x, 1+y, z$ e (ix): $1+x-y, 1-y, -z$.

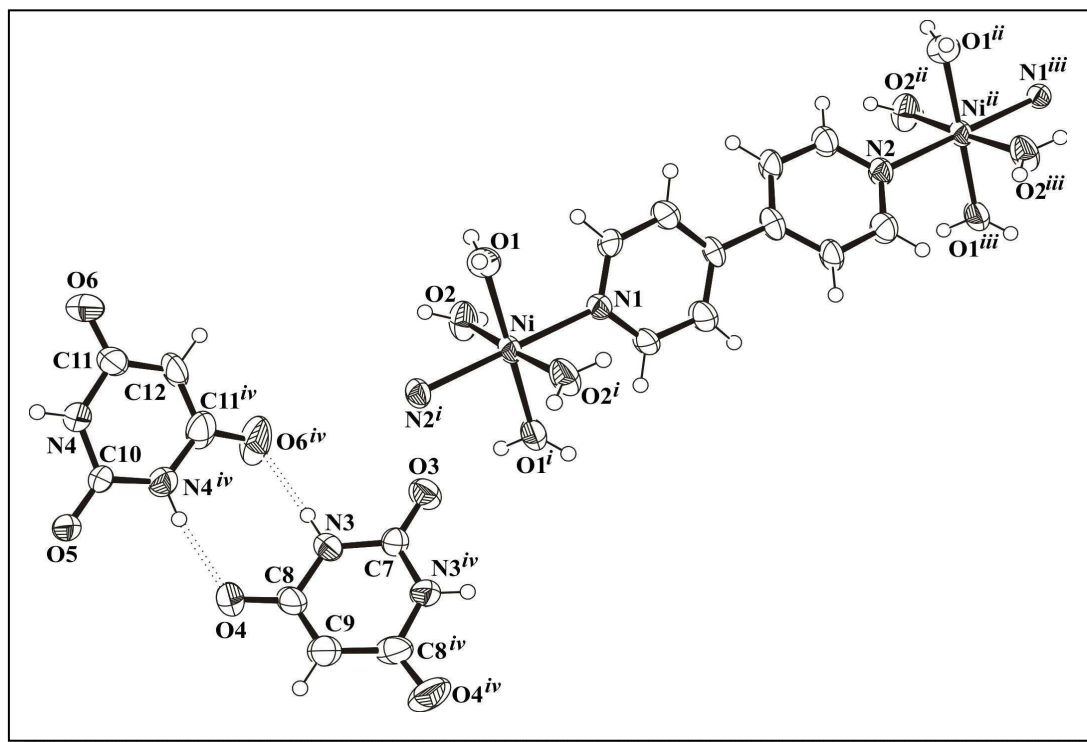


Figura 4.14. Figura ORTEP representando a cadeia covalente unidimensional e os ânions barbituratos dos compostos **3** e **4**. Código de simetria: (i): $x-y, -y, -z$; (ii): $x-1, y, z$; (iii): $-1+x-y, -y, -z$ e (iv): $1-y, 1-x, -z+1/6$.

Para os complexos **1**, **2**, **3**, **4** e **5** observamos a formação de uma cadeia polimérica que se estende de forma unidimensional (1D), formada pelo ligante nitrogenado 4,4'-bipiridina e os íons metálicos Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Também é observada a presença de duas unidades não coordenantes do íon barbiturato, atuando como contraíons aniônicos, neutralizando a carga dos compostos sintetizados. Verifica-se ainda a presença de quatro moléculas de água coordenadas ao centro metálico e seis moléculas de água de cristalização (omitidas das Figuras 4.13 e 4.14 para facilitar a visualização) em cada fragmento monomérico do complexo sintetizado.

As Figuras 4.13 e 4.14 ainda permitem visualizar que os íons metálicos apresentam uma geometria de coordenação octaédrica levemente distorcida, constituída por quatro *aqua* ligantes localizados nas posições equatoriais e dois grupos piridil provenientes de diferentes ligantes 4,4'-bipiridina localizados na posição axial. Através da Tabela 4.7 foi possível observar as principais distâncias médias de ligação para o M – O e M – N que são respectivamente 2,091(3) e 2,269(3) Å para o composto **1**, 2,059(2) e 2,234(2) Å para o composto **2**, 2,061(3) e 2,146(4) Å para o composto **3**, 2,067(3) e 2,152(4) Å para o composto **4** e 2,062(2) e 2,225(3) para o composto **5**.

Observando sua forma de coordenação, a molécula de 4,4'-bipiridina apresenta-se como um ligante bis-monodentado atuando como ponte entre dois centros metálicos adjacentes ($\text{Fe}^{\cdots}\text{Fe} = 11,705 \text{ \AA}$, $\text{Co}^{\cdots}\text{Co} = 11,641 \text{ \AA}$, $\text{Ni}^{\cdots}\text{Ni} = 11,453 \text{ \AA}$, $\text{Cu}^{\cdots}\text{Cu} = 11,467 \text{ \AA}$ e $\text{Zn}^{\cdots}\text{Zn} = 11,669 \text{ \AA}$) em uma cadeia polimérica infinita que se estende em uma dimensão. Os dois anéis piridil do mesmo ligante 4,4'-bipiridina não são coplanares e o seu ângulo de torção é 25,71, 25,19, 30,32, 30,09 e 26,16° para os complexos de **1** a **5**, respectivamente. Em todos os compostos sintetizados a distância M – N é maior que a distância M – O, sendo que a maior distância M – N é observada para o complexo de Fe^{2+} (2,269(3) Å), no entanto a distância M – O é de modo geral equivalente para todos os complexos. Resultado similar foi obtido em estudo anterior para dois complexos envolvendo os íons manganês e cobalto com o ânion esquarato e o ligante nitrogenado 1,3-bis(4-piridil)propano [11]. Em tal estudo, chegou-se a conclusão através da teoria do orbital molecular, de que há a diminuição dos raios iônicos ao longo do período, à medida do aumento do número atômico na tabela periódica, e isto ocorre até o metal Fe^{2+} (campo forte spin baixo). Nestes casos, temos o preenchimento dos orbitais t_{2g} . Quando passamos para o Co^{2+} que possui orbitais d com sete elétrons, o sétimo elétron ocupa um orbital e_g . Como o orbital e_g está orientado na direção dos ligantes, torna-se maior a repulsão eletrostática entre os ligantes e o íon metálico, resultando em um aumento do raio iônico e conseqüentemente uma diminuição das ligações para estes compostos. Desta forma, portanto, pode-se observar a presença de ligações M – N mais longas no composto Fe^{2+} e mais curtas para os demais compostos [12].

Através das medidas de difração de raios X foi possível observar que os ânions barbituratos não coordenados de todas as estruturas sintetizadas formam uma cadeia em zigzag de modo cabeça/cauda via interação de hidrogênio, a qual pode ser classificada como moderada e fraca devido a sua distância de interação [13], no qual pode ser observada através da Figura 4.15.

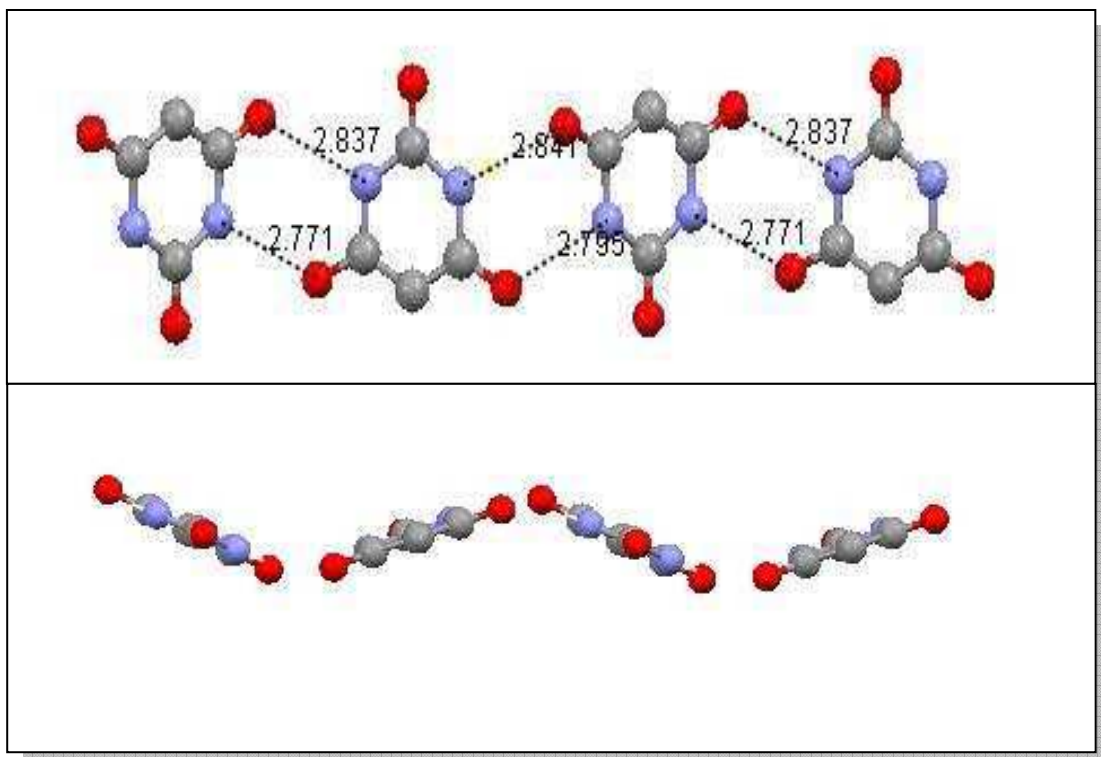


Figura 4.15. Cadeia unidimensional em zigzag dos íons barbituratos, presentes nos complexos **1**, **2**, **3**, **4** e **5**.

Através da Figura 4.15 é possível observar que este tipo de interação via ligação de hidrogênio ocorre unicamente pela característica que o ânion barbiturato possui de atuar ao mesmo tempo como um doador e receptor de prótons. Sua estrutura molecular apresenta dois grupos NH que atuam como doadores de hidrogênio, tais grupos interagem com o grupo carbonila da outra estrutura do barbiturato, que passa a atuar com receptor de prótons. Estas interações de hidrogênio apresentam distâncias N \cdots O de 2,827(3) Å (N2 \cdots O3) para o composto **1**, 2,813(3) Å (N2 \cdots O3) para o composto **2**, 2,837(5) Å (N4 \cdots O4) e 2,771(2) Å (N3 \cdots O6) para o composto **3**, 2,842(3) Å (N4 \cdots O4) e 2,780(4) Å (N3 \cdots O6) para o composto **4** e 2,816(3) Å (N2 \cdots O3) para o composto **5**.

O interessante a ser notado é que as interações de hidrogênio presentes no ânion barbiturato em apenas uma dimensão se estendem para duas, quando levamos em conta a presença de moléculas de água na estrutura. Este prolongamento pode ser visualizado através da Figuras 4.16.

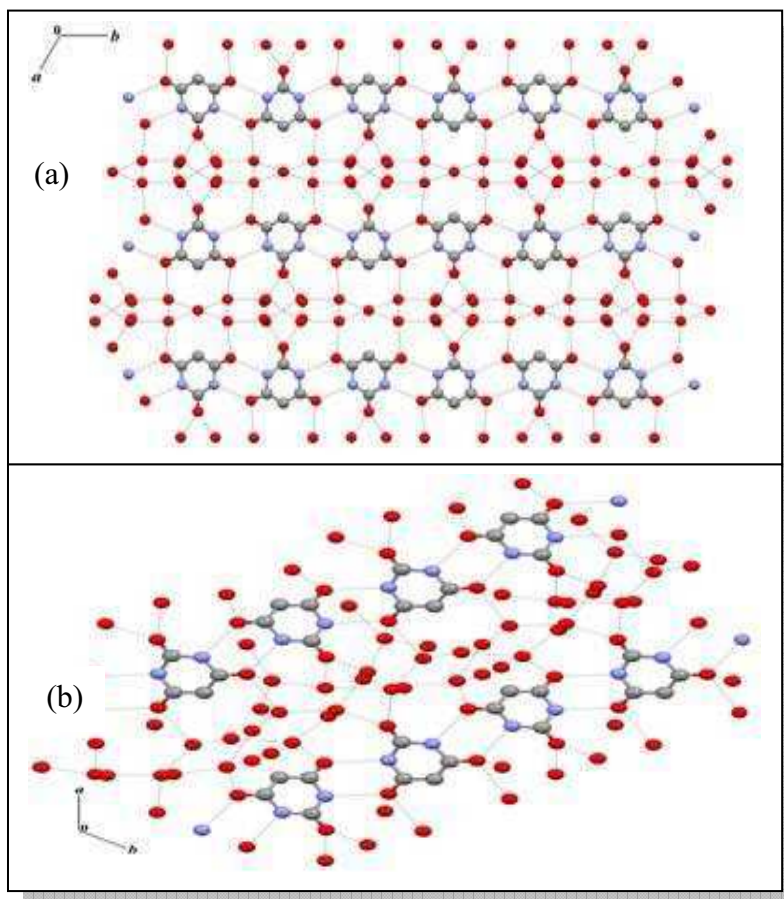


Figura 4.16. Interação de hidrogênio estendida em duas dimensões ao longo do eixo c para os complexos: (a) (1), (2) e (5) e (b) (3) e (4).

Até o momento foi possível perceber que todas as estruturas estudadas apresentaram um comportamento muito similar, quanto às medidas de caracterização envolvida neste trabalho. Entretanto a Figura 4.16 mostra uma pequena, mas fundamental diferença destes compostos quanto à disposição de suas moléculas de água de cristalização, que apresentam-se localizadas em regiões diferentes do arranjo cristalino. Portanto, a partir de agora é preciso fazer um estudo separado dos complexos sintetizados quanto aos dois tipos distintos de grupo espacial, para que seja possível obter informações distintas no que diz respeito a todo o arranjo tridimensional como um todo.

Através da Figura 4.17 podemos perceber que os complexos **1**, **2** e **5** apresentam uma cadeia polimérica unidimensional, formado por linhas que interagem com as moléculas de água de cristalização, juntamente com os íons barbituratos através de interações de hidrogênio classificadas como moderadas e fracas. Tais interações geram um arranjo tridimensional, onde a distância média de interação entre os átomos doadores e receptores de prótons O...O são 2,743(3), 2,728(4), 2,803(9), 2,805(9) e 2,729 (4) Å para os compostos de **1** a **5**, respectivamente.

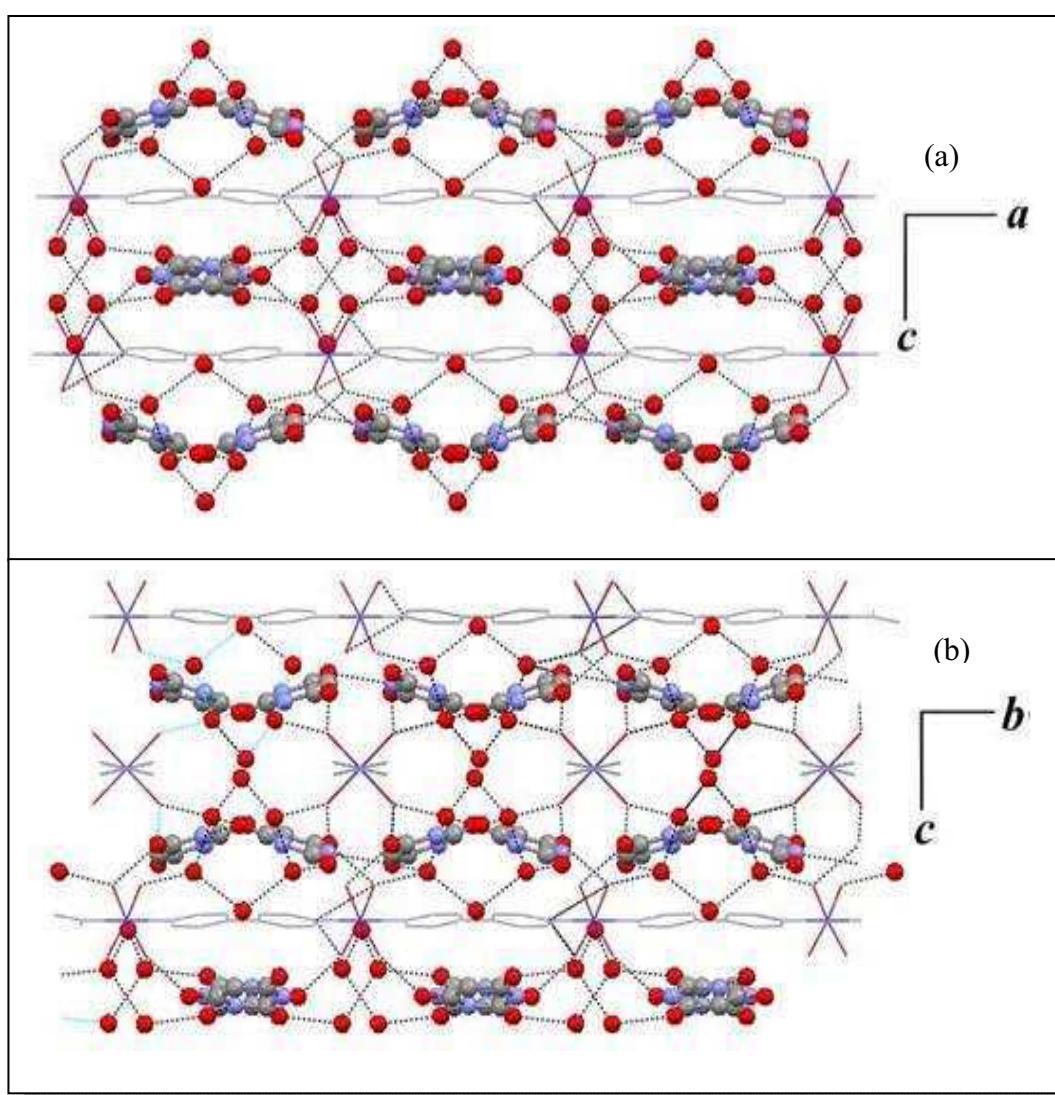


Figura 4.17. Estrutura exibindo uma rede tridimensional dos complexos (**1**), (**2**) e (**5**): (a) ao longo do eixo b e (b) ao longo do eixo a.

Analisando a Figura 4.17 é possível também perceber que o arranjo tridimensional dos complexos **1**, **2** e **5** apresentam-se divididos em camadas, compostas unicamente pelo polímero unidimensional ou pelos ânions barbituratos presentes na estrutura. Entre uma camada e outra existe a presença de moléculas de água de cristalização, que facilitam as interações de hidrogênio com os íons barbiturato, ocasionando uma maior estabilização em todo sistema supramolecular sintetizado.

A Figura 4.18 representa o arranjo cristalino tridimensional dos complexos **3** e **4**. Podemos perceber, de modo análogo a Figura 4.17 que a estrutura se divide em camadas compostas pelas cadeias poliméricas e pelos ânions barbituratos. Entre uma camada e outra existe a presença de moléculas de água de cristalização, as quais associam não covalentemente [14] via interação de hidrogênio. Em todos os complexos obtidos a distância centróide – centróide entre os anéis adjacentes do íon barbiturato e o grupo piridil ocorre com um valor maior que 4,0 Å; este fato sugere fortemente que as interações do tipo empacotamento π não estão presentes na estrutura de modo a facilitar a sua estabilização [15].

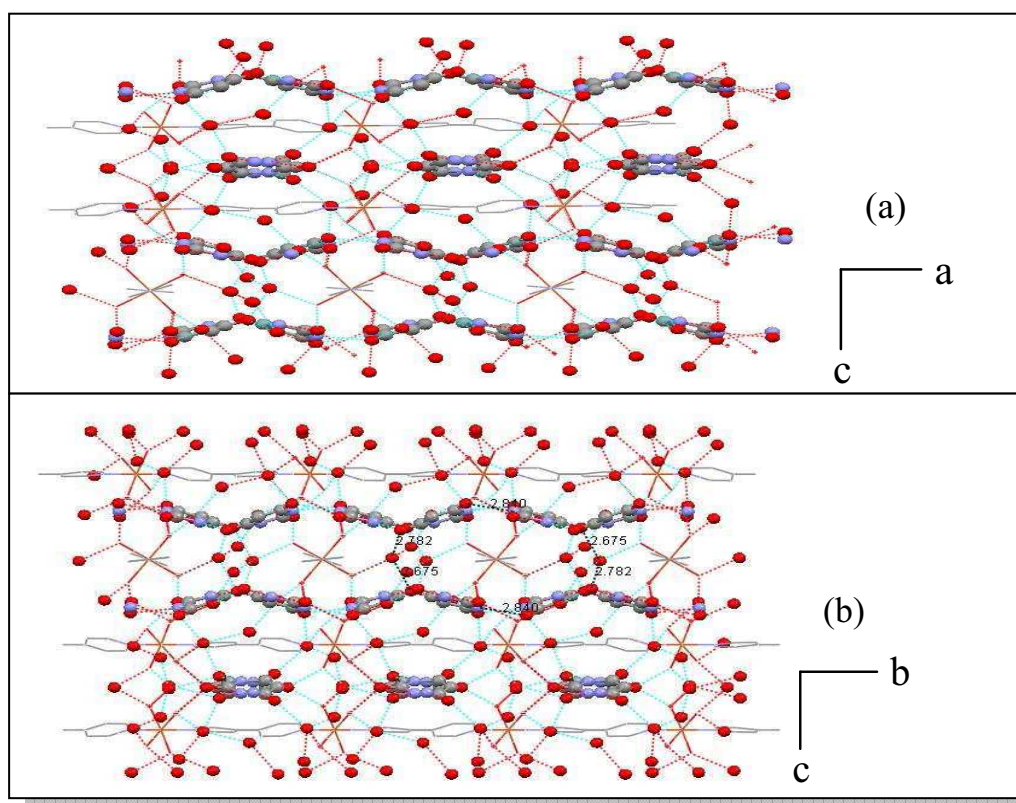


Figura 4.18. Estrutura exibindo uma rede tridimensional dos complexos **(3)** e **(4)**: ao longo do eixo b e (b) ao longo do eixo a.

Um aspecto interessante que pode ser observado na Figura 4.18 (b) para os compostos **3** e **4** e que de uma certa forma serviu como uma grande diferenciação dos complexos **1**, **2** e **5** é que a cadeia covalente linear $[M(\text{Bipi})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ está localizada em um canal formado pelos ânions barbituratos e pelas moléculas de água. Este arranjo é estabilizado por interações de hidrogênio, formadas pela interação de quatro ânions barbituratos e duas moléculas de água de cristalização, que são responsáveis pela presença de uma rede tridimensional gerada pela encapsulação da cadeia covalente unidimensional formada pelo complexo metálico, conforme disposto com maior riqueza de detalhes através da Figura 4.19 e 4.20.

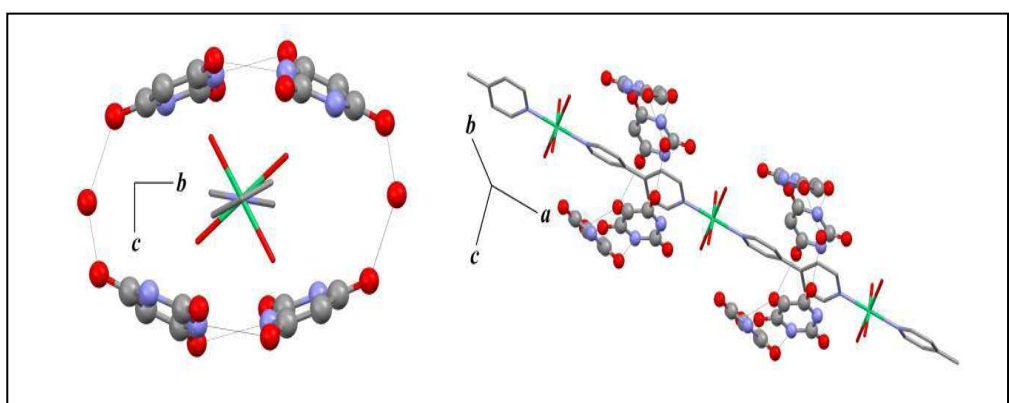


Figura 4.19. Cadeia polimérica unidimensional $[M(\text{Bipi})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ envolvida em um canal formado por ânions barbituratos e por moléculas de água via interação de hidrogênio. Estrutura exclusiva dos complexos (**3**) e (**4**).

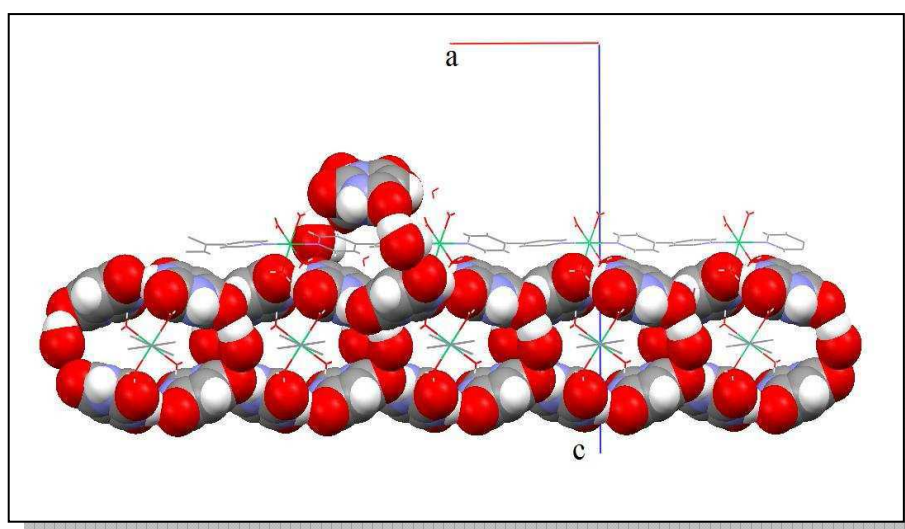


Figura 4.20. Interação de hidrogênio tipo elos de corrente entre as cavidades dos complexos (**3**) e (**4**) formando um arranjo bidimensional.

De forma similar pode-se fazer certa analogia entre as características peculiares dos complexos **3** e **4** sintetizados, com a Química de hóspede/hospedeiro [16,17]. Neste arranjo os ânions barbituratos, juntamente com as duas moléculas de água de cristalização, atuam como hospedeiros envolvendo as cadeias unidimensionais do polímero, que atuam como hóspedes. Assim, este arranjo estrutural dos complexos **3** e **4** é o responsável pela formação tridimensional do sistema. Esse sistema é constituído pela cavidade bidimensional formada pelos ânions barbituratos juntamente com as moléculas de água de cristalização, e a cadeia unidimensional formada pelo ligante 4,4'-bipiridina e os íons metálicos que passa pelo interior da cavidade. Entretanto tal composto deve ser designada como um **pseudo** hóspede/hospedeiro, uma vez que a estrutura do hóspede só apresenta esta função devido às fracas interações de hidrogênio que envolve a cavidade. No entanto cabe lembrar que os complexos **1**, **2** e **5** não apresentam a formação destas cavidade por interação de hidrogênio, devido unicamente pelo fato de as moléculas de água estão presentes em regiões diferentes do arranjo cristalino, quando comparadas com os outros compostos investigados.

A Figura 4.21 representa de forma mais didática o sistema químico anteriormente estudado para os complexos **3** e **4** constituído por uma cadeia unidimensional infinita envolvida por uma cavidade formada por interação de hidrogênio.

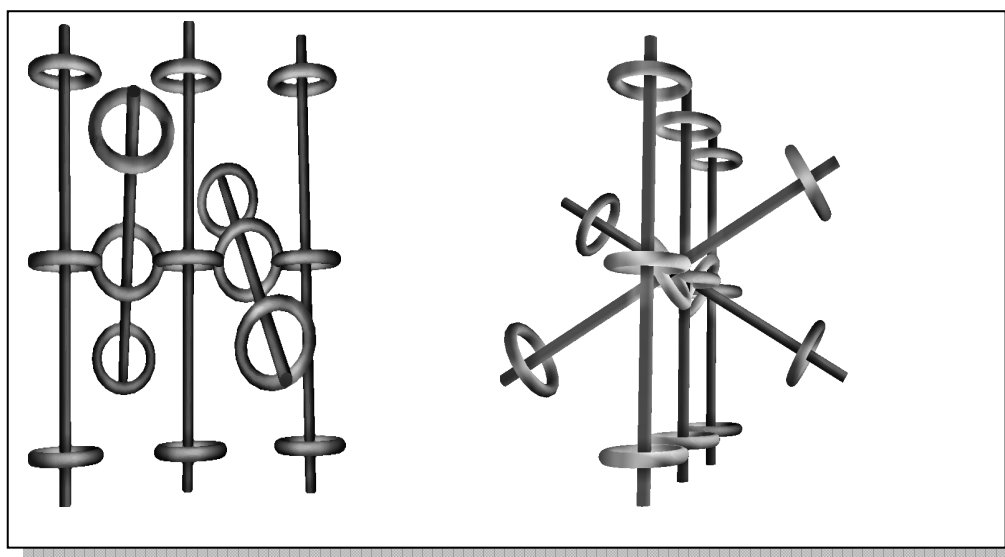


Figura 4.21. Representação esquemática dos complexos (**3**) e (**4**).

Através da Figura 4.21 foi possível obter outros parâmetros geométricos dos complexos sintetizados, tais como o ângulo entre duas camadas unidimensionais adjacentes, da ordem de $42,3^\circ$. Além disto, foi possível observar com melhor detalhe que a conexão entre os anéis ocorre pelos ânions barbituratos através de ligação de hidrogênio. E adicionalmente, foi verificado que as cadeias unidimensionais apresentam três diferentes orientações espaciais, dando origem a um arranjo hexagonal, que é quase paralelo ao eixo cristalográfico c.

4.7 – Referências Bibliográficas

- [1] Y.Xiong, C.He, T-C.An, C-H.Cha, X-H.Zhu, *Transition Met. Chem.*, 2003, **28**, 69.
- [2] A.J. Barnes, L. Legall, J. Lauransan, *J. Mol. Struct.* 1979, **56**, 15.
- [3] L.F.C. de Oliveira, P.S. Santos, J.C. Rubim, *J. Raman Spectrosc.* 1991, **22**, 485.
- [4] A. Topaçlı, S. Akyüz, *Spectrochim. Acta A*, 1995, **51**, 633.
- [5] M.J. Plater, M.R.S. Foreman, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **318**, 171.
- [6] W. M. Teles, N.G. Fernandes, A. Abras, C.A.L. Filgueiras, *Trans. Met. Chem.* 1999, **24**, 321.
- [7] R.A. Farani, W. M. Teles, C.B. Pinheiro, K. J. Guedes, K. Krambrock, M.I. Yoshida, L.F.C. de Oliveira, F.C. Machado, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 2045.
- [8] P.T. Muthiah, M. Hemamalini, G. Bocelli, *Struct. Chem.*, 2007, **18**, 171.
- [9] L.F.C. de Oliveira, Tese de doutoramento, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1991.
- [10] J.N. Willis, R.G. Cook, R. Jankow, *Anal. Chem.* 1972, **44**, 1228.
- [11] C.C. Corrêa, R. Diniz, L.H. Chagas, B.L. Rodrigues, M.I. Yoshida, W.M. Teles, F.C. Machado, H.G.M. Edwards, L.F.C. de oliveira, *Vib. Spectrosc.* 2007, **45**, 82.
- [12] J. Huheey, E. A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4^a ed., Harper Collins: New York, 1993.
- [13] R. Diniz, Tese de doutoramento, Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.
- [14] Y. Wang, L. Feng, Y. Li, C. Hu, E. Wang, N. Hu, H. Jia, *Inorg. Chem*, 2002, **41**, 6351.
- [15] D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 1804.
- [16] S. Bélanger, J.T. Hupp, C.L. Stern, R.V. Slone, D.F. Watson, T.G. Carrell, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 557.
- [17] J.Y. Lu, M.A. Lawandy, J. Li, T. Yuen, C.L. Lin, *Inorg. Chem*, 1999, **38**, 2695.

Capítulo 5

Conclusões

5 – Conclusões

Neste trabalho foram descritas as sínteses de cinco novos polímeros de coordenação, que apresentaram características supramoleculares, envolvendo o ligante nitrogenado 4,4'-bipiridina, os ânions barbituratos e os íons metálicos Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Tais compostos foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X, análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TG e DTA) e espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman). Após uma completa caracterização, os compostos foram assim designados: $\text{FeB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{CoB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{NiB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\text{CuB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**4**) e $\text{ZnB}_2\text{Bipi} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**5**). Através da difração de raios X foi possível perceber que os complexos **1**, **2** e **5** são isoestruturais, pertencendo a um grupo espacial (P6_422) diferente dos complexos **3** e **4** que também são isoestruturais, mas pertencendo ao grupo P6_522 . Para todos os complexos sintetizados foi possível perceber que os sítios metálicos estão dispostos em uma geometria octaédrica levemente distorcida, coordenados por dois nitrogênios do anel piridínico provenientes de diferentes ligantes 4,4'-bipiridina e quatro átomos de oxigênios vindos das moléculas de água. Apesar de possuírem grupos espaciais diferentes, cada estrutura sintetizada exibe uma cadeia covalente catiônica linear unidimensional e infinita designada $[\text{M}(\text{Bipi})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, que interagem com dois ânions barbituratos neutralizando a estrutura. Ainda existe em todos os compostos a presença de seis moléculas de água de cristalização por unidade polimérica (omitidas das principais figuras deste trabalho para uma melhor visualização de outras características). O que chamou a atenção nesta etapa do trabalho foi a formação de uma cavidade via interação de hidrogênio para os complexos **3** e **4**, onde no seu interior observou-se o prolongamento de uma cadeia polimérica composta pelo íon metálico e o ligante 4,4'-bipiridina. Este sistema passou a ser chamado como um **pseudo** hóspede/hospedeiro, devido a certas analogias com a química do hospede/hospedeiro. Esta mesma formação de cavidade não foi observada para os complexos **1**, **2** e **5**, uma vez que a localização das suas moléculas de água de cristalização apresentam-se em regiões diferentes dos demais complexos observados, que foram sintetizados com o mesmo procedimento.

Os espectros vibracionais de todos os complexos sintetizados apresentaram-se muito similares quanto ao deslocamento e intensidade das suas respectivas bandas, frente aos seus ligantes livres. Todos eles apresentaram bandas que identificavam a presença dos blocos construtores utilizados nesta síntese. Em todos os espectros no infravermelho observa-se uma banda de média intensidade por volta de 1690 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento CO [ν_{CO}] do ânion barbiturato. No espectro Raman as mais importantes bandas são referentes ao ligante 4,4'-bipiridina observadas em torno de 1616 , 1290 e 1020 cm^{-1} , e atribuídas aos modos $\nu_{\text{CC/CN}}$, ν_{anel} e δ_{CH} , respectivamente. Através dos espectros Raman do ligante livre e coordenado foi possível perceber deslocamentos de algumas bandas da 4,4'-bipiridina, o que fortemente sugeriu a sua coordenação ao sítio metálico, principalmente com o aparecimento de uma banda em torno de 540 cm^{-1} para todos os complexos, atribuída ao modo de estiramento metal-ligante $\nu_{\text{M-N}}$. Entretanto, para confirmação do ânion barbiturato através dos espectros Raman, foi necessária a confirmação do aparecimento de apenas uma banda de alta intensidade em torno de 680 cm^{-1} , referente a respiração do anel, deslocada para maior número de onda em relação ao ácido barbitúrico (665 cm^{-1}). Este fato consegue ser explicado através do fortalecimento das ligações do anel no referido ânion, ocasionado através das diversas estruturas de ressonância formadas com a perda de seu próton. Além disto, foi verificada uma boa equivalência entre as informações obtidas através da espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman) e os resultados cristalográficos fornecidos através da difração de raios X de monocristal.

O sucesso na síntese dos compostos **1**, **2**, **3**, **4** e **5** demonstra que a mistura de ligantes pode fornecer diferentes tipos de forças de interação como a ligação covalente e as ligações de hidrogênio, responsáveis incondicionalmente pela montagem e a confecção de uma arquitetura supramolecular. Além disto, o uso de espécies que apresentam as características do ânion barbiturato, como a de ser doador de hidrogênio através dos grupos NH e CH, mas também apresentar-se como acceptor de hidrogênio através do grupo CO, contribui significativamente com um novo realce a ser estudado e compreendido sob o foco da Química Supramolecular em nosso grupo de pesquisa.

Capítulo 6

Perspectivas

Perspectivas

A química supramolecular insere-se dentro de um contexto mais amplo da nanociência, onde pesquisadores do campo da química, física, engenharia e ciência dos materiais vêm aprimorando técnicas para o desenvolvimento de “nanomateriais”. Materiais em escala nanométrica têm sido desenvolvidos visando propriedades físico-químicas intrínsecas, diferentes dos materiais idênticos em escala macroscópica. Produtos a base de nanomateriais podem possuir vantagens: aumento da integridade estrutural, melhoria de condutividade elétrica, aumento de resistência a tensão mecânica, melhoria de proteção contra radiação UV, aumento na densidade para armazenar informação ótica ou magnética, etc. Portanto, podemos mencionar que este projeto é um passo importante para uma melhor compreensão de algumas dessas características de sistemas nano-organizados. A possibilidade de síntese de nanomateriais abre caminho para a provável utilização destes sistemas como nanosensores ou ainda em aplicações tecnológicas específicas, tais como armazenamento de informação em nanoescala, uma vez que o controle preciso pode ser obtido intrinsecamente através da rota de síntese.

Especificamente este trabalho consistiu na síntese e caracterização de novos polímeros de coordenação apresentando características supramoleculares. No entanto esse estudo está apenas no seu início. Conhecer alguns parâmetros como a afinidade entre os ligantes, o tipo de íon metálico utilizado para coordenar a um determinado ligante ou até mesmo a rota sintética são fatores ainda pouco conhecidos e difíceis de serem dominados. Seria uma proposta interessante na direção deste tipo de estudo fazer a modificação dos ligantes, como por exemplo, o uso de ligantes espaçadores, para que se possa verificar como um novo sistema se comporta a medida que se aumenta um determinado bloco construtor, para que seja possível fazer uma comparação e um estudo mais aprofundado de suas principais propriedades supramoleculares.

Por fim, busca-se neste trabalho o início da sistematização do processo de obtenção de sistemas supramoleculares; entretanto, as variáveis são muitas (por exemplo, metais, ligantes nitrogenados, ligantes coordenantes, condições termodinâmicas e cinéticas, etc.), e os resultados aqui apresentados são apenas o início da tentativa de sistematização, como mencionado no início deste parágrafo.

ANEXOS

- Monitoria:

Monitor de Química Analítica Qualitativa sob a orientação da professora Rosana Colombara por um período compreendido entre 04/05 e 06/06.

- Comunicação Científica Apresentada em Congresso:

Garcia, H.C., da Silva, C.E., “Caracterização por Espectroscopia Vibracional e Difração de Pó de Raios X das Formas Anidra e Hidratada do Croconato de Potássio”. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia – SP, 19 a 22 de maio de 2006.

Garcia, H.C., “Caracterização Qualitativa de Drogas Ilícitas Utilizando a Espectroscopia Vibracional (Infravermelho e Raman)”. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia – SP, 26 a 29 de maio de 2008.

- Artigo Científico Publicado

da Silva, C.E. Garcia, H.C. Diniz, R. Speziali, N.L. Yoshida, M.I. Edwards, H.G.M. de Oliveira, L.F.C., 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 Physical Chemical A 2007, **111**, 11990.

- Artigo Científico aceito proveniente deste trabalho de dissertação de mestrado:

Garcia, H.C. Diniz, R. Yoshida, M.I. de Oliveira, L.F.C., An intriguing hydrogen Bond arrangement of polymeric 1D chains of 4,4'-bipyridine coordinated to Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions having barbiturate as counterions in a 3D network, CrystEngComm, 2009, **11**, 881 – 888.

An intriguing hydrogen bond arrangement of polymeric 1D chains of 4,4'-bipyridine coordinated to Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions having barbiturate as counterions in a 3D network†

Humberto C. Garcia,^a Renata Diniz,^a Maria I. Yoshida^b and Luiz Fernando C. de Oliveira^{*a}

Received 5th November 2008, Accepted 9th January 2009

First published as an Advance Article on the web 3rd February 2009

DOI: 10.1039/b819693a

In this work, four new transition metal complexes of general formula $\{[\text{M}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{B})_2\}(\text{H}_2\text{O})_6$ (where $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} , B is barbiturate anion and bipy is 4,4'-bipyridine) were obtained and investigated by means of single crystal X-ray diffraction and vibrational (Raman and infrared) spectroscopic techniques. The $\text{CoB}_2\text{bipy} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiB}_2\text{bipy} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuB}_2\text{bipy} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ basic units give rise to polymers, where Ni(II) and Cu(II) compounds are isomorphous, however all compounds present the same molecular structure. The metal sites appear in a distorted octahedral geometry coordinated by two pyridine nitrogen atoms and four oxygen atoms from coordinated water molecules. Each structure showing one covalent linear $[\text{M}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ chains one-dimensional, which interact by hydrogen-bonding with the barbiturate anion and crystallization water resulting in a 3D arrangement. The analysis of the Ni^{2+} and Cu^{2+} complexes' structures show flexible 2D hydrogen bonded networks being constructed by the barbiturate anions and the crystallization waters molecules, which may be deemed to be the host, while the robust 1D $[\text{M}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ chains may be deemed to be the guest, in a very intriguing and interesting structure. The vibrational spectra of the compounds are very similar, in agreement to the crystal data. In all infrared spectra a medium band at 1690 cm^{-1} has been observed, assigned to the CO stretch of the barbiturate anion. In the Raman spectra the most important bands referring to 4,4'-bipyridine are the ones at 1616 , 1290 and 1020 cm^{-1} , assigned to $\delta_{\text{CC}/\text{CN}}$, δ_{ring} and δ_{CH} modes, respectively. The vibrational results strongly suggest the Zn^{2+} compound presents the same molecular arrangement, based on the fact that the spectra of all complexes are similar.

Introduction

Over the last decade, the search for a new supramolecular structure based on metal and organic building blocks has become a very interesting focus of investigation by several research groups.¹ The preparation of ordered functional crystalline solids, which display a variety of well defined supramolecular networks, is controlled by non-covalent interactions such as hydrogen bonds, hydrophobic interaction, π - π stacking and electrostatic interaction.² These weaker non-covalent interactions, especially the hydrogen bond,³ play a crucial role in fundamental biological processes, as for instance, the transfer of genetic information and molecular recognition between receptors and substrates. In supramolecular chemistry, they are responsible for the construction of complicated extended arrays of molecular self-organization.⁴ In the supramolecular chemistry studies the

intermolecular interaction result from the association of several chemical entities organized in higher complexity,⁵ giving rise to compounds with a wide range of applications in biological,⁶ optic, electronic, catalytic and microporous materials.⁷

Recent literature attests the great interest in the study of new supramolecular structures.⁸ Among several different types of candidates, barbituric acid⁹ (Fig. 1) appears as building blocks to be used in ordered organic supramolecular hydrogen networks. Barbituric acid and several of its derivatives have been synthesized and widely studied in terms of their pharmacological activity, being used as anticonvulsants and hypnotics.^{10,11} They have also been used as disperse dyes with strong fluorescent properties, as charge generation agents for electrophotography and photoreception, as well as non-linear optical materials (NLO).¹² However, investigation concerning the crystal structures was restricted and mainly focused on barbiturates and their derivatives.^{13,14} The crystal structure of the coordination compounds of barbiturates with transition metal ions has been

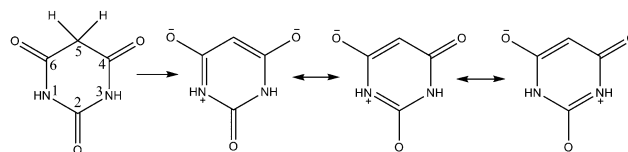


Fig. 1 Molecular structure of barbituric acid and its resonance forms.

^aNúcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário s/n, Martelos, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brazil. E-mail: luiz.oliveira@ufjf.edu.br; Fax: +55 (32) 3229-3310; Tel: +55 (32) 3229-3310

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

† Electronic supplementary information (ESI) available: TGA and DTA analyses of the complexes studied. CCDC reference numbers 702329–702331. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b819693a

the subject of only a few reports.^{15,16} Barbituric acid appears as an acidic compound due to the ability of the CH₂ group to lose one of the hydrogen atoms, which gives to this specie extra stabilization by resonance delocalization, as can be seen in Fig. 1. In the barbiturate anion, there are carbonyl oxygen atoms acting as hydrogen bond acceptors, and the two imino groups can act as hydrogen bond donors.¹⁷

Another well-known ligand in supramolecular chemistry is 4,4'-bipyridine (bipy), due the great ability for acting as rigid organic building blocks, employed for the construction of infinite one- (1D), two- (2D), or 3D (3D) coordination polymeric frameworks.^{18,19} Bipy is also a very interesting ligand because of its potential application in the preparation of non-linear optical materials (NLO), sensor objects, coatings and catalysis.²⁰

In the present work the synthesis, crystal structure and vibrational spectroscopic analysis of coordination polymers containing barbiturate ion and 4,4'-bipyridine as building blocks and transition metal ions (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺) are described. The correlation between crystal data and vibrational spectra is also investigated, aiming to understand the possible types of interaction which are present in the solid state of these compounds, as well as the influence of such interactions in the crystal packing. From our knowledge, this is the first work in literature describing the barbiturate ion acting as counter-ion in the crystal structure of coordination compounds.

Experimental

Synthesis

In general, the compounds were prepared as follows: 10 mL of an aqueous solution containing 41.0 mg (0.32 mmol) of barbituric acid (HB) and 10 mL of an ethanolic solution containing 50.0 mg (0.32 mmol) of 4,4'-bipyridine (bipy) were mixed. The resulting mixture was stirred and heated to 50 °C for 20 min. After the mixture reached room temperature, the aqueous solution containing the metal ion was added.

MB₂bipy·10H₂O. To the ligands solution was added slowly 5.0 mL of an aqueous solution containing 0.32 mmol of MCl₂·xH₂O (where M=Co²⁺ and Ni²⁺) or Cu(NO₃)₂·3H₂O or ZnSO₄·7H₂O by diffusion. After a few days suitable single crystals were obtained, being orange for the Co(II) [yield = 27%], green for Ni(II) [yield = 24%], green for Cu(II) and yellow for Zn(II) [yield = 43%]. Elemental analysis: CoB₂bipy·10H₂O (**1**): Calc.: C, 33.29%; H, 5.28%; N, 12.94; Found: C, 33.21%; H, 4.83%; N, 12.70%; NiB₂bipy·10H₂O (**2**): Calc.: C, 33.30%; H, 5.28%; N, 12.95; Found: C, 33.54%; H, 4.80%; N, 12.53%. ZnB₂bipy·10H₂O (**4**): Calc.: C, 32.96%; H, 5.23%; N, 12.81; Found: C, 32.79%; H, 4.92%; N, 12.33%. For the CuB₂bipy·10H₂O (**3**) compound there is no elemental analysis since only a few crystals were obtained.

Measurements

Thermogravimetric measurements (TG/DTA) were done using a Shimadzu TG-60 thermo balance. Samples were heated at 10 °C min⁻¹ from room temperature to 750 °C in dynamic nitrogen atmosphere, with a flow rate equal to 100 mL min⁻¹. Infrared

spectra were obtained using a Bomem MB-102 spectrometer fitted with a CsI beam splitter, with the samples dispersed in KBr disks and a spectral resolution of 4 cm⁻¹. Good signal-to-noise ratios were obtained from accumulation of 128 spectral scans. Fourier-transform Raman spectroscopy was carried out using a Bruker RFS 100 instrument, Nd³⁺/YAG laser operating at 1064 nm in the near-infrared and CCD detector cooled with liquid N₂. Good signal-to-noise ratios were obtained from 2000 scans accumulated over a period of about 30 min, using 4 cm⁻¹ as spectral resolution. All spectra were obtained at least twice to show the reproducibility, and no changes in band positions and intensities were observed.

Single crystal X-ray data were collected using a Bruker Kappa CCD diffractometer with Mo K α (λ = 0.71073 Å) at room temperature (298 K). Data collection, reduction and cell refinement were performed by COLLECT, EVALCCD and DIRAX programs.²¹ The structures were solved and refined using SHELXL-97.²² An empirical isotropic extinction parameter x was refined, according to the method described by Larson.²³ A multiscan absorption correction was applied.²⁴ The structures were drawn by ORTEP-3 for windows²⁵ and Mercury²⁶ programs. CCDC 702329, 702330 and 702331 contain the supplementary crystallographic data for compounds **1**, **2** and **3**, respectively.†

Results and discussions

The four transition metal complexes of general formula {[M(bipy)(H₂O)₄](B)₂}(H₂O)₆ (where M=Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺) were obtained by slow diffusion of metal aqueous solutions into a solution containing barbituric acid and bipy. In all compounds the analytical data (which can be seen in the Experimental section) suggest the complex stoichiometry as 1 : 1 : 2 [M²⁺ : bipy : B⁻].

The thermogravimetric curves of compounds **1**, **2** and **4** are deposited as supplementary material (Fig. S1 to S3).† All curves show mass losses below 100 °C which can be attributed to the loss of eight (calculated/experimental: 22.17%/23.14%), eight (calcd./exp.: 22.18%/23.32%) and seven (calcd./exp.: 19.21%/19.11%) water molecules for compounds **1**, **2** and **4**, respectively. A second weight loss is observed above 100 °C which corresponds to the removal of one bipy molecule and other two (calcd./exp.: 29.56%/31.29%), two (calcd./exp.: 29.57%/31.57%) and three (calcd./exp.: 32.01%/33.28%) water molecules for compounds **1**, **2** and **4**, respectively. Moreover, all curves display other weight loss steps which can be attributed to thermal decomposition. The final residue can be identified as one mol of metal oxide associated with carbonized organic residues; for instance for compound **1** the metal oxide residue can be calculated as 11.54%, whereas the total observed residue is 21.6%, which makes a difference of 10.06% in mass corresponding to the amorphous residue. For compound **2**: calcd./exp.: 11.50%; the amorphous residue is 5.51% and (3) calcd./exp.: 12.40% and the amorphous residue is 6.26%.

The polymeric structures of compounds **1**, **2** and **3** were revealed by X-ray single crystal analysis. All compounds crystallize in a hexagonal crystal system, however only compounds **2** and **3** are isomorphous. Compound **1** crystallizes in *P*6₄22 space group, and compounds **2** and **3** in *P*6₅22. These space groups are

chiral and the analysis of the Flack parameters of all compounds is almost zero, indicating the absence of racemic twinning species. The crystallographic data, main geometrical parameters and hydrogen bond interactions for compounds **1**, **2** and **3** are presented in Tables 1, 2 and 3, respectively. Compound **4** was not able to produce suitable single crystals for X-ray diffraction analysis; nevertheless the unit cell of this compound ($a = 11.54(1)$ Å, $b = 11.54(2)$ Å, $c = 36.81(1)$ Å, $\sigma = \beta = 90.00^\circ$ and $\gamma = 120.00^\circ$) could be obtained and is the same for compounds **2** and **3** (see Table 1), suggesting that this compound is also isomorphous to complexes **2** and **3**. The results indicate that compounds **1**, **2** and **3** are formed by the same molecular arrangement; despite they crystallizing in different space groups, the structural differences lie in the molecular symmetries, since all compounds have the same ligands and counterions in the same stoichiometry. All metal sites are in special positions, 222 for Co^{2+} and rotation axis 2 for Ni^{2+} and Cu^{2+} ; the bipy ligand is also located in all compounds in the same special position of the respective metal sites.

For complexes **1**, **2** and **3**, extended 1D (1D) chains are observed which are formed between the 4,4'-bipyridine ligands and the metal ions Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} (Fig. 2a and 2b). Besides the addition of barbituric acid in the reaction system, for all compounds only the anion (barbiturate ion) appears to be present. Two uncoordinated barbiturate ions act as anions, neutralizing the charge of the 1D polymeric chain; four coordinated water molecules and six crystallization water molecules are also present for each monomeric fragment to fulfil the unit cell structure. The Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} metal centers exhibit slightly distorted octahedral coordination geometry, defined by four aqua ligands in the equatorial positions and two pyridyl nitrogen donors from two different 4,4'-bipyridine ligands in the apical position. The average of M–O and M–N bond distances are, respectively, 2.059(2) and 2.233(2) Å for compound **1**, 2.064(3) and 2.153(5) Å for compound **2** and 2.069(3) and 2.158(5) Å for compound **3**. The 4,4'-bipyridine groups act as bis-monodentate ligands and bridge-adjacent metallic centers ($\text{Co}\cdots\text{Co} = 11.641$

Å, $\text{Ni}\cdots\text{Ni} = 11.453$ Å, $\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 11.467$ Å) into 1D infinite chains. The two pyridyl rings in the 4,4'-bipyridine moiety are not coplanar, and the torsion angle is 24.82, 30.24 and 30.13° for **1**, **2** and **3**, respectively. In all compounds the distance M–N is bigger than the M–O, and the biggest distance M–N is observed in the Co^{2+} complex but the M–O distance is almost equal among them (see Table 2). Similar results are obtained in the crystal structure of the cobalt complex with squarate and 1,3-bis(4-pyridyl)propane.²⁷ This fact could be explained by the difference in the ionic radius of the metallic site and the molecular symmetry in the solid state.

In each compound the uncoordinated barbiturate anions generate a 1D zigzag chain *via* hydrogen bonds, which can be classified as moderate and weak, in a head-to-tail way as shown in Fig. 3. The NH group of one barbiturate ion serves as an H-donor and interacts with the H-acceptor carbonyl group of other barbiturate. These medium to weak hydrogen bonds present O \cdots N distances of 2.813(3) (N2 \cdots O3) for compound **1**, 2.789(8) (N3 \cdots O6) and 2.835(8) (N4 \cdots O4) Å for compound **2** and 2.779(8) (N3 \cdots O6) and 2.840(8) (N4 \cdots O4) Å for compound **3**. The water molecules and barbiturate ions are connected by hydrogen bonds, giving rise to a supramolecular 2D arrangement parallel to the *c*-axis, as can be seen in Fig. 3a and 3b. The average O \cdots O bond distance is 2.731(5) Å in compound **1**, 2.803(9) Å in **2** and 2.805(9) Å in **3**. The hydrogen bond design in compound **1** is quite different to that observed in compounds **2** and **3**. In Co^{2+} , the barbiturate layers are connected by hydrogen bonds with water molecules, as hydrated and coordinated ones. This pattern can be described as graph set networks $\text{N}_1 = \text{C}(5)\text{R}_3^2(8)$ and $\text{N}_2 = 2\text{R}_3^3(12)4\text{R}_3^3(9)2\text{R}_6^6(18)$. These graph sets' representation²⁸ describes the hydrogen bonds design, where the symbols C and R are related to an infinite chain and ring set, respectively, whereas the numbers indicate the quantities of donor (subscript) and acceptor (superscript) in each set. On the other hand, in compounds **2** and **3**, the interactions between barbiturate layers, done by water molecules, give rise to the ring cavities. These hydrogen bond arrangements for both Ni^{2+} and

Table 1 Crystal data of $\text{MB}_2\text{bipy}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ complexes

Compound	$\text{CoB}_2\text{bipy}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiB}_2\text{bipy}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuB}_2\text{bipy}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{CoN}_6\text{O}_{16}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NiN}_6\text{O}_{16}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{CuN}_6\text{O}_{16}$
Formula weight/g mol ⁻¹	649.44	649.22	654.05
Crystal system	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Space group	$P6_422$	$P6_522$	$P6_522$
<i>a</i> /Å	11.641(1)	11.453(2)	11.467(2)
<i>b</i> /Å	11.641(1)	11.453(2)	11.467(2)
<i>c</i> /Å	18.756(2)	36.912(4)	36.974(3)
<i>V</i> /Å ³	2205.0(6)	4193(3)	4210(1)
<i>Z</i>	3	6	6
Crystal size/mm	0.23 × 0.33 × 0.36	0.15 × 0.27 × 0.32	0.29 × 0.33 × 0.37
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.467	1.543	1.548
$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	0.660	0.780	0.860
Transmission factors (min/max)	0.836/0.871	0.790/0.901	0.80439/0.84635
Reflections measured/unique	17763/1674	16434/3137	26411/3141
Observed reflections [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	1365	2401	2494
No. of parameters refined	102	203	202
<i>R</i> [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0.0326	0.0512	0.0532
<i>wR</i> [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	0.0714	0.1150	0.1324
<i>S</i>	1.112	1.038	1.072
RMS peak/e Å ⁻³	0.037	0.056	0.069

Table 2 Selected geometrical parameters of MB₂bipy·10H₂O

	CoB ₂ bipy·10H ₂ O	NiB ₂ bipy·10H ₂ O	CuB ₂ bipy·10H ₂ O
Bond distance/Å			
M–O1	2.059(2)	2.051(3)	2.060(3)
M–O2		2.071(3)	2.075(3)
M–N1	2.234(2)	2.152(4)	2.156(4)
M–N2		2.140(4)	2.147(4)
N1–C1	1.340(3)	1.343(4)	1.348(5)
N2–C4	1.361(2)	1.343(4)	1.350(5)
N2–C5	1.393(3)		
N3–C7		1.350(4)	1.352(5)
N3–C8		1.392(8)	1.398(6)
N4–C10		1.362(4)	1.367(5)
N4–C11		1.406(6)	1.405(6)
O2–C4	1.238(3)		
O3–C5	1.265(3)		
O3–C7		1.241(7)	1.248(7)
O4–C8		1.268(6)	1.262(6)
O5–C10		1.236(6)	1.233(6)
O6–C11		1.244(6)	1.254(6)
C5–C6	1.390(3)	1.392(5)	1.391(5)
C8–C9		1.390(6)	1.389(6)
C11–C12		1.383(6)	1.380(6)
Average of bond angles/°			
O–M–O	90.2(1)	90.02(1)	90.01(2)
O–M–O	173.3(1)	177.8(2)	177.8(2)
N–M–O	90.00(6)	90.01(1)	90.0(1)
N–M–O	180.0	180.0	180.0

Table 3 Selected geometrical parameters of MB₂bipy·10H₂O taking into account the hydrogen interaction^a

	CoB ₂ bipy·10H ₂ O	NiB ₂ bipy·10H ₂ O	CuB ₂ bipy·10H ₂ O
D···A/Å			
N2···O3 ^{vii}	2.813(4)	O1···O3 ^v	2.787(3)
O1···O4	2.670(5)	O1···O8 ^{vi}	2.730(9)
O1···O2	2.769(3)	O2···O7	2.740(5)
O4···O3 ^{vii}	2.728(3)	O2···O5 ^{vii}	2.808(3)
O4···O5 ^x	2.790(4)	N3···O6 ^{viii}	2.789(8)
O5···O4	2.706(4)	O7···O6	3.036(7)
		O8···O4 ^{ix}	2.807(10)
		O9···O8 ^x	2.706(14)
		N4···O4 ^{xi}	2.825(8)
D–H···A/°			
N2–H2···O3 ^{vii}	171(3)	O1–H1A···O3 ^v	172.0
O1–H1A···O4	170.0	O1–H1B···O8 ^{vi}	175.0
O1–H1B···O2	172.0	O2–H2A···O7	162.0
O4–H4A···O3 ^{vii}	168.0	O2–H2B···O5 ^{vii}	168.0
O4–H4B···O5 ^x	130.0	N3–H3N···O6 ^{viii}	164.0
O5–H5A···O4	123.0	O7–H7A···O6	179.0
		O8–H8A···O4 ^{ix}	177.0
		O9–H9B···O8 ^x	179.0
		N4–H4N···O4 ^{xi}	169.0

^a Symmetry code: CoB₂bipy·10H₂O: (vii) 1 – x, 1 – y, z; (vi) y – x, y, – z; (x) x – 1, y, z. NiB₂bipy·10H₂O and NiB₂bipy·10H₂O: (v) x, –1 + y, z; (vi) x – 1, y – 1, z; (vii) –1 + x, y, z; (viii) x, 1 + y, z; (ix) x – y + 1, x, z – 1/6; (x) x – y, 1 – y, –z; (xi) x, y – 1, z.

Cu²⁺ complexes have the graph set representation as N₁ = C(5)R₂³(8) and N₂ = 2R₄³(10)R₆²(18).

The barbiturate anions are interacting with both coordination and crystallization water molecules, and the geometric descriptions of these interactions are listed in Table 3. Another

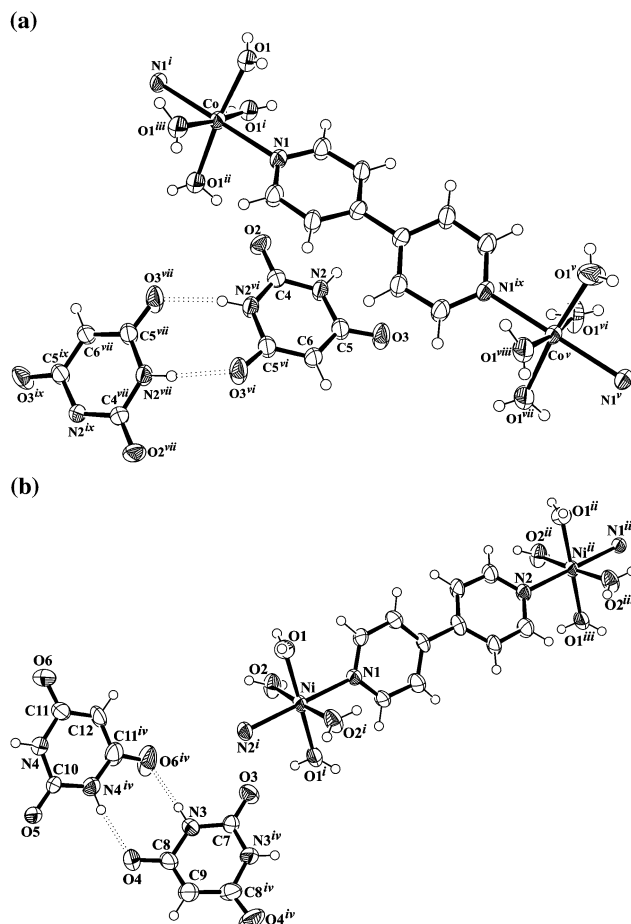


Fig. 2 ORTEP²⁵ representation of the 1D covalently bonded chain and barbiturate anion. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level: (a) compound (1) and (b) compounds (2) and (3). The water molecules are omitted for clarity. Symmetry code: compound 1: (i): –x, –y, z; (ii): –x, y – x, –z + 1/3; (iii): x – y, x – y, –z + 1/3; (iv): –x, 1 – y, z; (v): x, 1 + x – y, –z + 1/3; (vi) y – x, y, –z; (vii) 1 – x, 1 – y, z; (viii) x, 1 + y, z and (ix) 1 + x – y, 1 – y, –z; compound 2 and 3: (i) x – y, –y, –z, (ii) x – 1, y, z, (iii) –1 + x – y, –y, –z and (iv) 1 – y, 1 – x, –z + 1/6.

interesting aspect is that the covalent [M(bipy)(H₂O)₄]²⁺ linear chains in compounds 2 and 3 are located in the channels formed by the barbiturate anions and the water molecules (Fig. 4). This arrangement is stabilized by hydrogen bonds which are formed by the interaction between four barbiturate anions and two crystallization water molecules, which are responsible for the appearance of a 3D network generated by the encapsulation of the 1D covalent chains, displayed in Fig. 4. In this arrangement the barbiturate anions are the host and the 1D chain is the guest, with the host cavity volume of about 1000 Å³; this volume was calculated by considering this cavity as an ellipsoid, using the ellipsoid volume approximation. This motif is schematically represented in Fig. 5, where the 1D chains, comprised by the [M(bipy)(H₂O)₄]²⁺ units, are threaded into the rings of barbiturate anions and water molecules of other 1D motifs. The angle between the ring cavities of the 1D chains is 42.3° and they are connected by the barbiturate anions *via* hydrogen bonds (Fig. 5a). Furthermore, the 1D chain presents three different

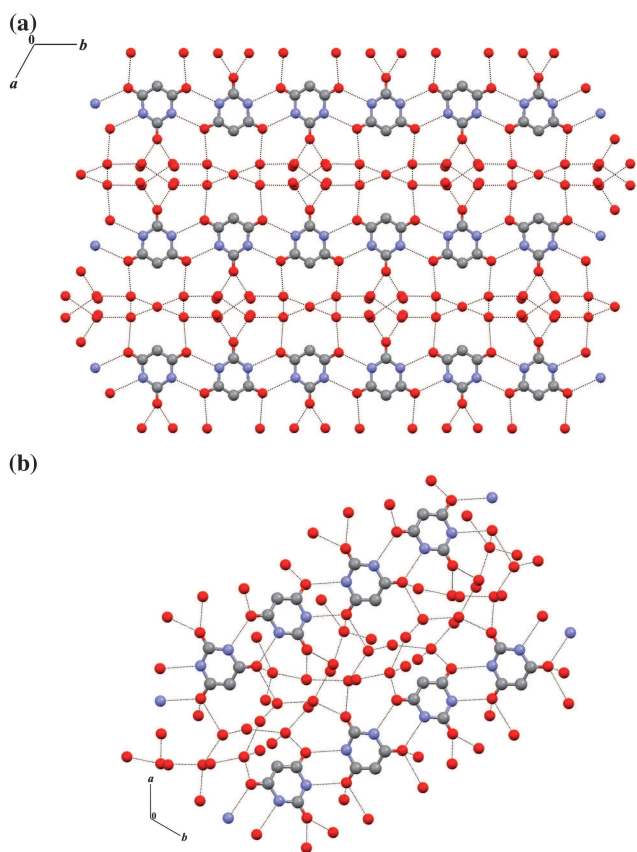


Fig. 3 Diagram showing the hydrogen-bonded 2D network view along the *c*-axis for compound **1** (a), and for compounds **2** and **3** (b).

spatial orientations, giving rise to a hexagonal arrangement which is almost parallel to the *c*-crystallographic axis (Fig. 5b). In all complexes the centroid-centroid distances between adjacent rings of barbiturate and pyridyl are larger than 4.0 Å, strongly suggesting that π -stacking interactions are not observed.²⁹ It is worth mentioning that Fig. 5a is a pictorial representation of the chemical structure of the compounds, where the barbiturate anions give rise to the circles, and the 1D polymeric chains of the coordination complexes are the lines passing through the circles.

The vibrational spectra of all ligands and complexes investigated in this work are displayed in Fig. 6 and 7 (infrared and Raman, respectively). All spectra are very similar and in agreement with the crystal data, which indicates the same molecular arrangement for all compounds. The main vibrational modes are

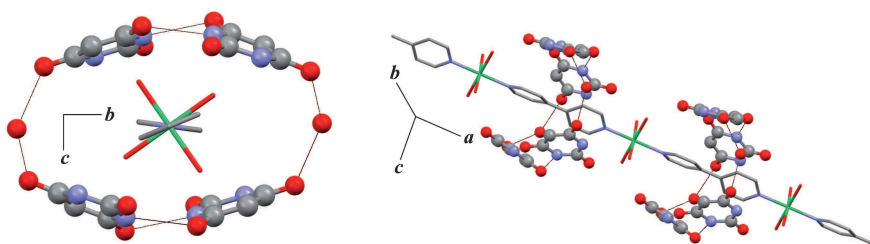


Fig. 4 Two different views of the 1D covalent linear $[M(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ chains between the barbiturate anion channels in compounds **2** and **3**.

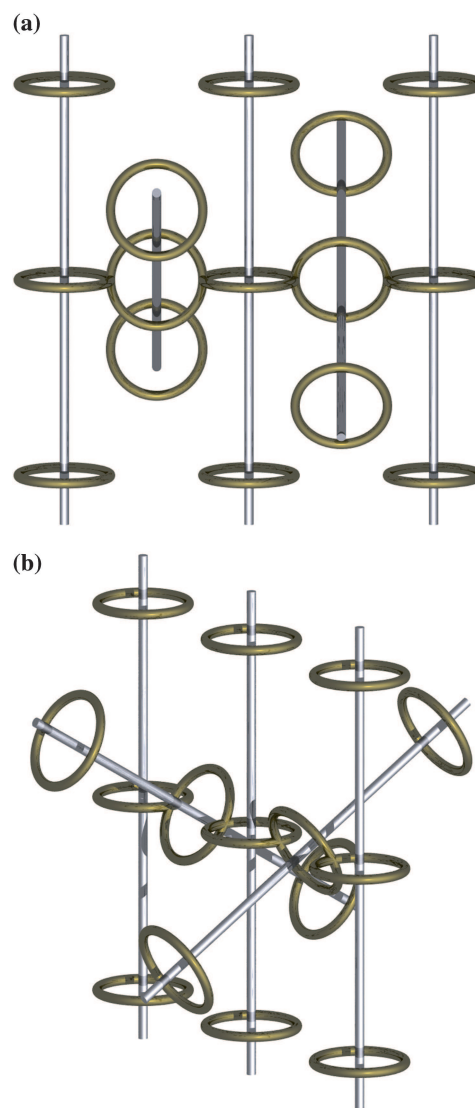


Fig. 5 Schematic representation of host-guest structure for compounds **2** and **3** views: (a) the ring connection and (b) the 3D hexagonal arrangement.

summarized in Table 4, as well as the tentative assignment based on similar chemical systems.^{11,30,31}

In the infrared spectrum of the barbiturate anion is observed a characteristic band at 1695 cm^{-1} , which can be assigned to the CO stretching mode $[\delta_{\text{CO}}]$, according to Barnes and coworkers;³¹ another effective mode which refers to the δ_{NH} in-plane bending

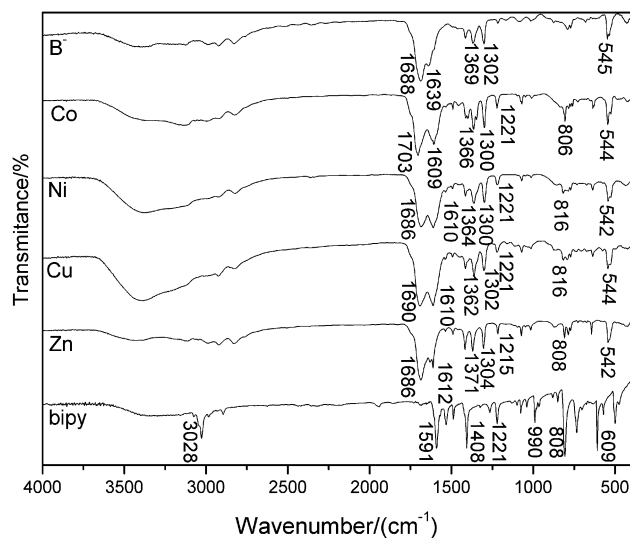


Fig. 6 Infrared spectra of $\text{MB}_2\text{bipy} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (where $\text{M}=\text{Ni}$, Co , Cu and Zn , B^- is the barbiturate anion and bipy is 4,4'-bipyridine); for comparison purposes the spectra of the ligands (bipy and B^-) are also displayed.

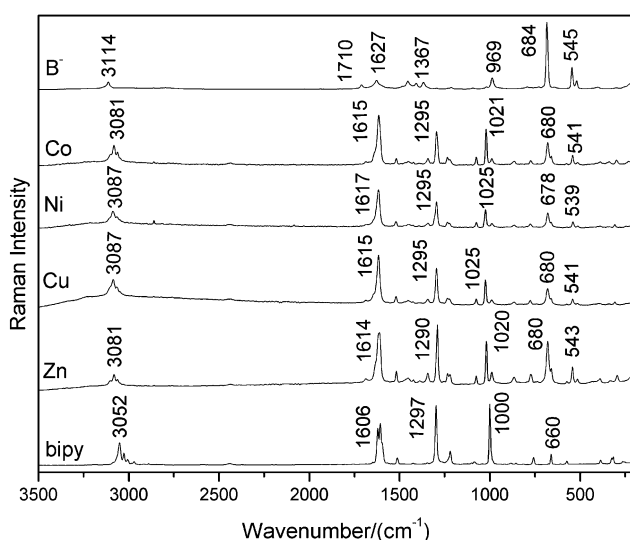


Fig. 7 Raman spectra (excited at 1064 nm) of $\text{MB}_2\text{bipy} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (where $\text{M}=\text{Ni}$, Co , Cu and Zn , B^- is the barbiturate anion and bipy is 4,4'-bipyridine); for comparison purposes the spectra of the ligands (bipy and B^-) are also displayed.

appears at 1369 cm^{-1} . De Oliveira *et al.*¹¹ investigated *via* ordinary Raman and SERS (surface-enhanced Raman effect) the main vibrational modes of barbituric acid; they assigned the feature at 1735 cm^{-1} to the CO stretching, and the ring breathing mode was observed at 665 cm^{-1} as a very strong Raman feature. Due to the delocalization of the electronic charge of the barbiturate anion (B^-) along the ring, there should be expected a shift to higher wave numbers for the vibrational modes involved in the ring. Therefore the medium Raman signal observed around 680 cm^{-1} , a significant decrease in intensity in the spectrum of products, is assigned to the ring breathing mode. Willis *et al.*³² obtained the Raman spectra of several derivatives of HB and of

their sodium salts. They observed that the carbonyl stretching modes in the sodium salts were shifted by *ca.* 30 cm^{-1} to lower wavenumbers when compared to the acid species appearing at 1735 cm^{-1} . This last fact supports the mode being assigned to the feature at 1702 cm^{-1} in the barbiturate anion spectrum (Table 4) and is not present in the synthesized compounds.

In the infrared spectrum of 4,4'-bipyridine some characteristic bands can also be observed, as for instance the one at 1591 cm^{-1} , assigned to $\delta_{\text{CC}}/\delta_{\text{CN}}$ stretching, whereas the bands at 1408 and 808 cm^{-1} are attributed to the δ_{ring} and δ_{CH} modes, respectively. In the Raman spectrum other characteristic modes are observed at 1606 cm^{-1} attributed to $\delta_{\text{CC}}/\delta_{\text{CN}}$ stretching of the pyridyl ring, the band at 1297 cm^{-1} referring to the combination modes $\delta_{\text{ring}} + \delta_{\text{CH}}$ and the band at 1000 cm^{-1} , assigned to δ_{ring} .³⁰ The spectral region between 1590 and 1640 cm^{-1} , where $\text{C}=\text{C}$ and $\text{C}=\text{N}$ stretching modes are expected, is very important in the analysis of 4,4'-bipyridine ligand coordination. This band shows up at 1591 cm^{-1} for the free ligand, and shifts at higher wavenumbers when the 4,4'-bipyridine is coordinated to metal ions. In all the investigated compounds the infrared spectra display this mode around 1610 cm^{-1} , strongly suggesting the coordination of the ligand by the nitrogen atom. Another fact that corroborates this assumption is the signal observed in both the Raman and infrared spectra around 540 cm^{-1} assigned to the $\text{M}-\text{N}$ stretching mode. In the metal complexes spectra (Fig. 6) characteristic broad bands can be observed around 3300 cm^{-1} which are referred to the OH stretching modes [δ_{OH}] involved in hydrogen interactions, due to the presence of water molecules previously confirmed by thermogravimetric and X-ray diffraction analysis. All complexes spectra confirm the presence of the barbiturate ion species, with the observation of bands around $1703\text{--}1686\text{ cm}^{-1}$, which is attributed to δ_{CO} , as well as the bands around 1362 cm^{-1} , which can be assigned to the in-plane bending [δ_{NH}] mode.

The Raman spectra (Fig. 7) of all compounds are also very similar. The high intensity features at 1000 and 1606 cm^{-1} , which can be assigned to the δ_{ring} and $\delta_{\text{CC/CN}}$ bipy modes, appear shifted to high wavenumbers in the coordination complexes. This observation can be understood on the basis of the bonding involved in the interaction between the metal and the ligands. The ligand π -electrons involved in the bond imply strengthening of the CN bond, and consequently an increase in the bond order and a decrease in the bond length. This result is in good agreement with the coordination of the pyridine moiety by the nitrogen atoms of the 4,4'-bipyridine to the metal ions, and is supported by correlation with other analogous compounds reported in the literature.^{33,34} Other Raman features can also be discussed in terms of the ligand coordination, as for instance the band at 1297 cm^{-1} , assigned to $\delta_{\text{ring}} + \delta_{\text{CH}}$ mode of the pyridine ring, and another band at 680 cm^{-1} , attributed to the ring breathing mode of the barbiturate anion, also appearing shifted to higher wavenumbers with a significant increase in intensity when compared to the free ligand, mainly in the Zn complex spectrum. The vibrational results (Fig. 6 and 7, and Table 4) strongly suggest the Zn^{2+} compound presents the same molecular arrangement of $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ compounds, due to the fact that the spectra of all complexes are very similar. All these facts strongly suggest the presence of charge transfer process occurring in the Zn complex, which would be the main contribution for the colour of the crystal (yellow).

Table 4 Raman (R) and infrared (IR) wavenumbers (in cm^{-1}) and tentative assignment of the most important bands observed in the $\text{MB}_2\text{bipy} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ spectra^a

Barbiturate anion		bipy		CoB ₂ bipy · 10H ₂ O		NiB ₂ bipy · 10H ₂ O		CuB ₂ bipy · 10H ₂ O		ZnB ₂ bipy · 10H ₂ O		Tentative assignment
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	
498 m	406 m 508 m		315 m		298 w		306 w		306 w		306 w	δ_{ring} $\delta_{\text{CO}_{\text{i.p.}}}$ bending $\delta_{\text{ring}_{\text{i.p.}}}$ bending $\delta_{\text{ring}_{\text{i.p.}}}$ bending
			609 s	544 m	541 m	542 m	539 m	544 m	541 m	542 m	543 m	δ_{MN} δ_{ring}
	620 w 684 vs			632 w		635 w		635 w		640 m		$\delta_{\text{o.p.}}$ CO Ring breathing
		808 vs	757 m	806 m	773 w	806 m	777 w	816 m	777 m	808 m	777 m	$\delta_{\text{ring}} + \delta_{\text{ring}}\delta_{\text{CH}}$
	969 m											δ_{ring}
		990 m	1000 vs		1021 s		1025 m		1025 m		1020 s	δ_{ring}
		1078 w		1068 w	1075 m	1068 w	1075 m	1070 w	1075 m	1072 m	1075 m	$\delta_{\text{ring}} + \delta_{\text{CH}}$
		1221 m		1221 m	1222 m	1221 m	1224 m	1221 m	1224 m	1215 m	1220 m	δ_{CH}
1234 m					1236 m		1234 m		1234 m		1234 m	δ_{CN}
			1297 vs	1300 s	1295 s	1300 s	1295 s	1302 s	1295 s	1304 s	1290 vs	$\delta_{\text{ring}} + \delta_{\text{CH}}$
1369 w	1367 w			1364 s		1364 s		1362 s		1371 s		$\delta_{\text{i.p.NH}}$
1412 s		1408 s		1398 m		1414 m		1414 m		1418 s		$\delta_{\text{ring}}\delta_{\text{CN}}$
		1489 m		1491 w		1493 w		1493 w		1491 w		$\delta_{\text{ring}} + \delta_{\text{CH}}$
		1533m	1513 w		1519 w		1521 w		1519 w		1519 m	δ_{ring}
1636 s	1627 w	1591 vs	1606 s	1609 vs	1615 vs	1610 vs	1617 vs	1610 vs	1615 vs	1612 vs	1614 vs	$\delta_{\text{CC}}/\delta_{\text{CN}}\delta_{\text{C}=\text{O}}$
1695 vs	1702 w 3114 m			1703 vs		1686 vs		1690 vs		1686 vs		$\delta_{\text{C}_{4,6}=\text{O}}$ δ_{NH}

^a Abbreviations: vs, very strong; s, strong; m, medium; w, weak; B, barbiturate anion.

Summing up, taking into account the host–guest chemistry point of view, the flexible 2D hydrogen bonded network which is constructed by the barbiturate anions and the crystallization waters molecules may be deemed to be the host, while the robust 1D $[\text{M}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ chains may be deemed to be the guest, which is a somewhat interesting phenomenon in this field.

Conclusions

The synthesis of four new coordination polymers involving Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} metal ions, barbiturate ions and 4,4'-bipyridine are described and characterized by X-ray diffraction, elemental analysis and vibrational techniques. The $\text{CoB}_2\text{bipy} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{NiB}_2\text{bipy} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{CuB}_2\text{bipy} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3**) give rise to polymers, where (**2**) and (**3**) are isomorphous. The metal sites appear in a distorted octahedral geometry coordinated by two pyridine nitrogen and four others oxygen atoms from coordinated water molecules. All structures showing one covalent linear $[\text{M}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ chain one-dimensional, interact by hydrogen-bonding interactions with the barbiturate anion and the crystallization water, resulting in a 3D arrangement, which can be described as a pseudo host–guest interaction. The vibrational spectra of the compounds are very similar, in agreement to the crystal data. In all infrared spectra a medium band at 1690 cm^{-1} has been observed, assigned to the CO stretch of the barbiturate anion. In the Raman spectra the most important bands attributed to 4,4'-bipyridine are the ones at 1616 , 1290 and 1020 cm^{-1} , assigned to $\delta_{\text{CC}/\text{CN}}$, δ_{ring} and δ_{CH} modes, respectively. The vibrational results strongly suggest the Zn^{2+} compound presents the same molecular arrangement, based on the fact that the spectra of all complexes are similar.

The successful synthesis of (**1**), (**2**), (**3**) and (**4**) compounds demonstrates that the introduction of mixed ligands may provide multiple binding forces such as coordinated covalent and hydrogen bonding interactions, which may endow an enormous potential for assembling multidimensional supramolecular architectures. Furthermore, the use of the barbiturate species, which act as H-donors by the NH and CH moieties, and H-acceptors by the CO groups, contributes through new features and arrays to the rapidly expanding area of supramolecular chemistry.

Acknowledgements

The authors thank CNPq, CAPES, FAPEMIG (PRONEX 526/07), FINEP (PROINFRA 1124/06) for financial support and LDRX (Instituto de Física – Universidade Federal Fluminense) for X-ray facilities.

References

- 1 R. A. Farani, W. M. Teles, C. B. Pinheiro, K. J. Guedes, K. Krambrock, M. I. Yoshida, L. F. C. de Oliveira and F. C. Machado, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 2045.
- 2 T. Jiao and M. Liu, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 2532.
- 3 C. B. Aakeroy, I. Hussain, S. Forbes and J. Desper, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 46.
- 4 W. M. Teles, R. A. Farani, M. I. Yoshida, A. J. Bortoluzzi, M. Hörner, L. F. C. de Oliveira and F. C. Machado, *Polyhedron*, 2007, **26**, 1469.
- 5 H. E. Toma, *An. Acad. Bras. Ci.*, 2000, **72**, 5.
- 6 M. L. C. Montanari, C. A. Montanari, D. Piló-Veloso, A. E. Beezer and J. C. Mitchell, *Quim. Nova*, 1998, **21**, 470.
- 7 (a) A. N. Kholbystov, A. J. Blake, N.-R. Champness, D. A. Leminoreskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk and M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **222**, 155; (b) A. Erxleben, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **246**, 203; (c) S. C. Manna, E. Zangrando, J. Ribas and

- N.-R. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 4497; (d) A. K. Ghosh, D. Ghoshal, T.-H. Lu, G. Mostafa and N.-R. Chaudhuri, *Cryst. Growth Des.*, 2004, **4**, 851; (e) M. T. Bufaci, X. T. Wang, S. J. Li and C. Zheng, *Inorg. Chem. Acta*, 2002, **333**, 152.
- 8 (a) C. C. Corrêa, R. Diniz, L. H. Chagas, B. L. Rodrigues, M. I. Yoshida, W. M. Teles, F. C. Machado and L. F. C. de Oliveira, *Polyhedron*, 2007, **26**, 989; (b) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, N. Marino, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 1284; (c) A. S. Kumbhar, M. S. Deshpande and R. J. Butcher, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 1520; (d) B. Piotrkowska, A. Wasilewska, M. Gdaniec and T. Połński, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 1421.
- 9 G. S. Nichol and W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2005, **61**, 464.
- 10 R. N. Westhorpe and C. Ball, *International Congress Series*, 2002, **1242**, 57.
- 11 L. F. C. de Oliveira, P. S. Santos and J. C. Rubim, *J. Raman Spectrosc.*, 1991, **22**, 485.
- 12 D. Thetford, A. P. Chorlton and J. Hardman, *Dyes Pigments*, 2003, **59**, 185.
- 13 D. Braga, M. Cadoni, F. Grepioni, L. Maini and J. V. Streek, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 1935.
- 14 K. Noguchi, T. Tamura, H. Yuge and T. K. Miyamoto, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 2000, **56**, 171.
- 15 M. S. Refat, S. A. El-Korashy and A. S. Ahmed, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2008, **71**, 1084.
- 16 Y. Xiong, C. He, T.-C. An, C.-H. Cha and X.-H. Zhy, *Trans. Met. Chem.*, 2003, **28**, 69.
- 17 P. T. Muthiah, M. Hemalini and G. Bocelli, *Struct. Chem.*, 2007, **18**, 171.
- 18 J. Y. Lu, M. A. Lawandy and J. Li, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 2695.
- 19 Y. Wang, L. Feng, Y. Li, C. Hu, E. Wang, N. Hu and H. Jia, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 6351.
- 20 Z.-X. Zhang, Y. Li, K.-C. Li, W.-D. Song and Q.-S. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, **10**, 1276.
- 21 (a) COLLECT, Enraf-Nonius, Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1997–2000; (b) A. J. M. Duisenberg, *J. Appl. Crystallogr.*, 1992, **25**, 92; (c) A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg and A. M. M. Schreurs, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 220.
- 22 G. M. Sheldrick, *SHELXL-97 – A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Goettingen, Germany, 1997.
- 23 A. C. Larson, *Crystallogr. Compd.*, 1970, 291.
- 24 R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. A*, 1995, **51**, 33.
- 25 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.
- 26 C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, **39**, 453.
- 27 C. C. Corrêa, R. Diniz, L. H. Chagas, B. L. Rodrigues, M. I. Yoshida, W. M. Teles, F. C. Machado, H. G. M. Edwards and L. F. C. de Oliveira, *Vib. Spectrosc.*, 2007, **45**, 82.
- 28 (a) J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni and N.-L. Chang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1555; (b) M. C. Etter, J. C. MacDonald and J. Bernstein, *Acta Crystallogr. B*, 1990, **46**, 256.
- 29 D. Braga, L. Maini and F. Grepioni, *Chem.–Eur. J.*, 2002, **8**, 1804.
- 30 A. Topaçlı and S. Akyüz, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1995, **51**, 633.
- 31 A. J. Barnes, L. Legall and J. Lauransan, *J. Mol. Struct.*, 1979, **56**, 15.
- 32 J. N. Willis, R. B. Cook and R. Jankow, *Anal. Chem.*, 1972, **44**, 1228.
- 33 M. J. Plater, M. R. S. Foreman, T. Gelbrich and M. B. Hursthouse, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **318**, 171.
- 34 W. M. Teles, N. G. Fernandes, A. Abras and C. A. L. Filgueiras, *Trans. Met. Chem.*, 1999, **24**, 321.