

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL-MG

**NATHÁLIA RODRIGUES DE CAMPOS**

**DESENVOLVIMENTO DE ROTA SINTÉTICA DE NOVOS MATERIAIS  
HÍBRIDOS ENVOLVENDO O ESTUDO DOS PARÂMETROS SINTÉTICOS**

**Alfenas/MG**

**2022**

**NATHÁLIA RODRIGUES DE CAMPOS**

**DESENVOLVIMENTO DE ROTA SINTÉTICA DE NOVOS MATERIAIS  
HÍBRIDOS ENVOLVENDO O ESTUDO DOS PARÂMETROS SINTÉTICOS**

Tese apresentada como parte dos requisitos para  
obtenção do título de doutor em Química da  
Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL-MG.  
Área de concentração: Química Inorgânica  
Orientação: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Vanda Marinho  
Co-orientação: Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto

**Alfenas/MG**

**2022**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

Campos, Nathália Rodrigues de.

Desenvolvimento de rota sintética de novos materiais híbridos  
envolvendo o estudo dos parâmetros sintéticos / Nathália Rodrigues de  
Campos -- Alfenas/MG, 2022.

123 f. : il. --

Orientador: Maria Vanda Marinho.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, 2022.  
Bibliografia.

1. Complexos de cobalto(II). 2. Ligante oxamato. 3. Metodologia  
sintética. 4. Ligante nitrogenado. I. Marinho, Maria Vanda. II. Título.

Ficha Catalográfica elaborada por Fátima dos Reis Goiatá  
Bibliotecária-Documentalista CRB/6-425

**NATHÁLIA RODRIGUES DE CAMPOS**

**DESENVOLVIMENTO DE ROTA SINTÉTICA DE NOVOS MATERIAIS POROSOS  
HÍBRIDOS ENVOLVENDO O ESTUDO DOS PARÂMETROS SINTÉTICOS**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em 25 de fevereiro de 2022

Profa. Dra. Maria Vanda Marinho  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Wdeson Pereira Barros  
Instituição: Universidade Estadual de Campinas

Profa. Dra. Danielle Cangussu de Castro Gomes  
Instituição: Universidade Federal de Goiás - UFG

Profa. Dra. Márcia Regina Cordeiro  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL

Dr. Leonildo Alves Ferreira  
Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais.



Documento assinado eletronicamente por **Maria Vanda Marinho, Professor do Magistério Superior**, em 25/02/2022, às 16:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Leonildo Alves Ferreira, Usuário Externo**, em 25/02/2022, às 16:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Danielle Cangussu de Castro Gomes, Usuário Externo**, em 03/03/2022, às 10:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Márcia Regina Cordeiro, Professor do Magistério Superior**, em 03/03/2022, às 18:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Wdeson Pereira Barros, Usuário Externo**, em 04/03/2022, às 21:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0684206** e o código CRC **61C9B9D7**.

## AGRADECIMENTOS

Na árdua trajetória de desenvolvimento deste trabalho, durante vários anos tive o prazer, a sorte e a benção de ter comigo grandes e importantes companhias, pessoas com quem pude contar pessoal e profissionalmente, que permitiram e me ajudaram a progredir. Portanto, este é o momento de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que estiveram ao meu lado em toda essa jornada.

Agradeço primeiramente a Deus, meu refúgio e minha fortaleza, por me guiar e me amparar por todo caminho percorrido, pela presença constante iluminando minha vida, orientando meus caminhos e me dando sabedoria para seguir em frente mesmo nos momentos mais difíceis dessa caminhada!

A Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria Vanda Marinho, que me recebeu de braços abertos desde o mestrado, e que sempre foi uma orientadora dedicada, atenciosa, extremamente presente, amiga e muitas vezes minha mãe aqui em Alfenas. Agradeço as extensas horas que passou comigo, cada etapa que vencemos juntas, cada conselho, cada bronca, agradeço a confiança, sempre me incentivando e com uma palavra amiga para animar! Agradeço de coração a amizade, que com certeza, levarei pra sempre em minha vida, a atenção, paciência e principalmente os conhecimentos transmitidos! Você me inspira a buscar ser melhor todos os dias! Foram anos que valeram muito a pena! Escolheria você como orientadora mais mil vezes se fosse preciso! Obrigada por nunca ter desistido de mim e por sempre acreditar que eu seria capaz!

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto, pela coorientação, pelo aprendizado, e por ter contribuído para o desenvolvimento deste trabalho, com discussões e opiniões que enriqueceram e que foram de grande importância para os resultados finais! Obrigada!

Ao Professor Guilherme Guedes pela dedicação, compromisso e por me receber sempre de braços abertos no laboratório de cristalografia da UFF. A sua participação foi de fundamental importância para o bom resultado deste trabalho.

Aos Professores: Humberto Osório Stumpf (UFMG) e Miguel Julve (Universidade de Valência) pela efetiva colaboração e dedicação em discussões científicas que foram de fundamental importância para a publicação deste trabalho.

Ao Prof. Felipe Terra (UFG) pela determinação estrutural dos compostos 1-4 e pelas figuras cristalográficas utilizadas nesta tese.

Aos professores: Cynthia Lopes (UFMG), Wallace Doti (CEFET-MG), Tatiana Renata G. Simões (UFPR), Wallace Nunes (UFF) pelas discussões realizadas na construção do artigo científico.

A Profa. Dra. Marisi Gomes Soares, por ter me apresentado a minha orientadora, pelas conversas, desabafos e por todo carinho desde a graduação. Seu jeito animado e positivo sempre nos transmitiu força.

Aos meus pais, Antônio Rodrigues de Campos e Wânia Maria Rodrigues de Campos, pela dedicação, confiança, compreensão, por acreditarem em minha capacidade e a minha querida irmã Andréia, pelo companheirismo, pelo estímulo e pela paciência. Agradeço por serem meu porto seguro e pela presença constante em minha vida.

Ao meu marido Rafael Mendes, que me acompanhou durante parte da realização deste trabalho, pela torcida, incentivo, paciência, amor, atenção e por entender os momentos de ausência e nervosismo, tudo isso me fortaleceu nesta caminhada e com certeza também deixou mais leve. Obrigada por tudo!

À minha amiga e irmã Cintia Simosono por estar sempre ao meu lado me apoiando, incentivando, torcendo e sempre mostrando que há sim muito a agradecer por tudo que conquistamos até aqui. Você é luz e me ilumina mesmo estando distante fisicamente, hoje em dia. Você foi peça fundamental nessa caminhada.

À minha amiga Iara M. Landre pela amizade, horas de conversa no laboratório, incentivo quando parecia estar tudo meio bagunçado e ajuda incansável na descrição/discussão cristalográfica dos compostos do artigo, desde pequenos detalhes até a discussão dos dados.

À minha amiga Rafaela Ribeiro que conheço desde o primeiro dia que pisou no laboratório e a empatia já foi imediata. Obrigada por acreditar em mim, em meu trabalho e principalmente na nossa amizade. Pode ter certeza que sua presença diária em minha vida e no laboratório tornou meus dias bem mais leves e produtivos.

Ao amigo Leonildo Ferreira, pela amizade, companheirismo, pelos finais de semana de testes no laboratório, sugestão de novas ideias e pelas palavras de ânimo, sempre solícito e disposto a ajudar.

À minha amiga Mariane Silva pelo tempo que convivemos juntas no laboratório. Sempre que você estava lá adorava as nossas conversas, risadas, cafés da tarde e também aprendizado mútuo.

Às minhas amigas e companheiras da pós-graduação, Cristiane Batista Gonçalves, Elba Gois, Laís Folquitto, e ao meu amigo Welton Rosa, pelo carinho, paciência, conselhos e principalmente pela convivência.

Aos amigos do grupo LaPI, Fábio Paiva, Augusto Costa, Carina Negreti, Jésio Tempesta, Ana Cláudia Espíndola, Isabelli, Larissa, pela convivência, pela troca mútua de conhecimentos no laboratório e principalmente pela amizade que fomos construindo ao longo da caminhada.

Aos professores, a coordenação e aos técnicos do Instituto de Química da UNIFAL-MG, que desde o primeiro período foram essenciais para minha formação acadêmica.

À Universidade Federal de Alfenas pelos recursos oferecidos e pela oportunidade de realização deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite e pela contribuição em meu trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, CEX - APQ-01597-17).

Agradeço o apoio financeiro da FAPEMIG pelo bolsa de estudo durante os anos de doutorado.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e que me auxiliaram durante esta trajetória.

“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.”

(Dalai Lama)

## RESUMO

Neste trabalho relatamos a síntese de um bloco construtor (denominado **Pre-I**), bem como de quatro novos compostos de coordenação contendo Co(II) e o ligante  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  de fórmulas:  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{DMSO}$  (**1**),  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{dpss}$  (**2**),  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4_n\text{H}_2\text{O}$  (**3**) e  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0,5_n\text{H}_2\text{O} \cdot 2_n\text{dpss}$  (**4**) com  $\text{H}_4\text{mpba}$  = ácido 1,3-fenilenobis(oxâmico) e dpss = dissulfeto de di(2-piridila). Para os compostos **1-4**, foram utilizadas duas metodologias sintéticas distintas, nas quais a reação do sal *N,N'*-1,3-fenilenobis (oxamato) de potássio ( $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ ) com cloreto de cobalto (II) hexahidratado proporcionou os compostos **1** e **3**, enquanto a reação do bloco construtor **Pre-I** com sal  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$  produziu os compostos **2** e **4**. A elucidação da estrutura cristalina mostrou que o **Pre-I** é um complexo mononuclear de cobalto(II) cujo centro metálico é tetracoordenado a dois átomos de nitrogênio do ligante dpss e dois átomos de cloreto, resultando em uma geometria tetraédrica. De acordo com as medidas de difração de raios X para **1** e **2**, existem dois centros metálicos de cobalto(II) cristalograficamente independentes, coordenados com três ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  formando o complexo dinuclear  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$  com a carga negativa sendo balanceada pelo complexo de coordenação catiônico  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Em **3** e **4**, uma cadeia polimérica linear e uma em zigue-zague, respectivamente, é observado centros metálicos de cobalto(II) coordenados por átomos de oxigênio de ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ . Além disso, estudos cristalográficos para **2** e **4** mostraram moléculas dpss não coordenadas e o empacotamento cristalino regido por ligações de hidrogênio. No composto **2**, é observada uma relação hóspede-hospedeiro uma vez que a molécula dpss está hospedada na vacância estrutural. Assim, neste trabalho, são detalhados os estudos de síntese, caracterização e correlação magneto-estrutural do **Pre-I** e de quatro novos compostos de cobalto(II).

**Palavras-chave:** Complexos de cobalto(II); ligante oxamato; metodologia sintética; ligante nitrogenado.

## ABSTRACT

Herein, we report the synthesis of a uncommon secondary building block (hereinafter called **Pre-I**) as well as four new Co(II) coordination compounds containing the  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  ligand of formula:  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{DMSO}$  (**1**),  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{dpss}$  (**2**),  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4_n\text{H}_2\text{O}$  (**3**) e  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5_n\text{H}_2\text{O} \cdot 2_n\text{dpss}$  (**4**) with  $\text{H}_4\text{mpba} = 1,3$ -phenylenebis(oxamic) acid and  $\text{dpss} = \text{di}(2\text{-pyridyl})\text{disulfide}$ . For the compounds **1-4** two distinct synthetic methodologies were used, where the reaction of the  $N,N'$ -1,3-phenylenebis(oxamate) potassium salt ( $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ ) with cobalt(II) chloride hexahydrate afforded the compounds **1** and **3** while the reaction of the **Pre-I** building block with  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$  salt yielded the compounds **2** and **4**. The crystal structure elucidation showed that the **Pre-I** is a mononuclear cobalt(II) complex whose metal center is four-coordinated to two nitrogen atoms from the  $\text{dpss}$  ligand and two chloride atoms resulting in an unusual tetrahedral geometry. According to X-ray diffraction measurements for **1** and **2**, there are two independent crystallography cobalt(II) centers coordinated to three  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  ligands forming the triple-stranded dinuclear complex  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$  with negative charge balanced by the cationic coordination complex  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . For **3** and **4**, a linear and a zigzag polymeric chain, respectively, is observed with cobalt(II) centers coordinated by  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  ligands. Furthermore, crystallographic studies for **2** and **4** showed non-coordinated  $\text{dpss}$  molecules and the crystal packing driven by hydrogen bonds. In compound **2**, a host-guest relationship is observed, since the  $\text{dpss}$  molecule is hosted in a structural hole. Thus, in this work, are detailed the synthesis and full characterization, and magneto-structural correlation studies of the **Pre-I** and of four new compounds based on cobalt(II).

**Keywords:** cobalt(II) complexes. Oxamate ligand. Synthetic methodology. Nitrogen ligand.

## LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS E SMBOLOS

v-	Estiramento
$\delta$ -	Deformao angular
dpss -	Dissulfeto de di(2-piridila)
K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mpba -	N,N'-1,3-fenilenobis(oxamato) de potássio
DMSO-	Dimetilsulfóxido
TG -	Análise Termogravimétrica
DTA -	Análise Térmica Diferencial
IV -	Infravermelho
DRX-	Difração de raios X
CHN-	Análise percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio
K-	Kelvin
PC's -	Polímeros de coordenação
MOF's-	Redes metal-orgânicas
1D-	Unidimensional
2D-	Bidimensional
3D-	Tridimensional
vs-	muito forte (do inglês very strong)
s-	forte (do inglês strong)
m-	médio (do inglês medium)
w-	fraco (do inglês weak)
vw-	muito fraco (do inglês very weak)
$\alpha$ -	alfa
$\beta$ -	beta
$\gamma$ -	gama
V-	volume

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Representação das bases nitrogenadas do ADN.....	21
Figura 2-	Exemplos de blocos construtores mais utilizados na preparação de novos compostos.....	22
Figura 3-	Representação esquemática do processo de formação de polímeros de coordenação.....	23
Figura 4 -	Comparação entre um ligante oxamato e um ligante oxalato.....	39
Figura 5 -	Alguns derivados de ácidos oxâmicos.....	31
Figura 6 -	Exemplos de blocos construtores derivados oxamatos.....	31
Figura 7 -	Algumas possibilidades de crescimento de polímeros de coordenação.....	33
Figura 8 -	Exemplo de complexo unidimensional.....	34
Figura 9-	Exemplo de complexo bidimensional.....	35
Figura 10-	Complexo 3D envolvendo o ligante $K_2H_2mpba$ .....	36
Figura 11-	Polímeros de coordenação construídos a partir do metaloligante $[Cu(opba)]$ .....	36
Figura 12-	Estrutura de $Mn_2Cu(opba)_3$ dos compostos 3 e 4. ....	37
Figura 13-	Composto 1.....	38
Figura 14-	Visão Ortep dos compostos 3, 4 e 5.....	39
Figura 15-	Exemplo de rede metalo orgânica envolvendo ligantes oxamatos.....	40
Figura 16-	Mesocatos formados pela coordenação de três ligantes $H_2mpba^{2-}$ duplamente desprotonados para $Co^{II}$ ou $Ni^{II}$ , gerando os correspondentes metalociclos $[M_2(H_2mpba)_3]^{2-}$ (esquerda) ou $mpba-tppz$ (direita).....	41
Figura 17-	Principais modos de coordenação do ligante 1,3 fenilenobis(oxamato).....	42
Figura 18-	Esquema representando a síntese convencional.....	54
Figura 19-	Cristalizadores usados na técnica para evaporação lenta do solvente.....	54
Figura 20-	Representação do método de difusão utilizado no crescimento de cristais.....	55
Figura 21-	Esquema de síntese representando o método hidro/solvotérmico.....	57
Figura 22-	Esquema de síntese do pré-ligante $Et_2H_2mpba$ e do sal $K_2H_2mpba$ .....	58
Figura 23 -	Representação do ligante 2,2'-dpss e do precursor $[Co(dpss)Cl_2]$ .....	62
Figura 24-	Esquema de síntese do complexo (1).....	62
Figura 25-	Esquema de síntese do complexo (2).....	64
Figura 26-	Esquema de síntese do complexo (3).....	65
Figura 27 -	Esquema de síntese do complexo (4).....	66

Figura 28-	Espectro vibracional de absorção na região do do pré-ligante dietiléster Et <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mpba com o respectivo sal K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mpba.....	68
Figura 29-	Curvas TG e DTA para o sal de potássio K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mpba.....	71
Figura 30-	Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante dpss e do bloco construtor [Co(dpss)Cl <sub>2</sub> ].....	73
Figura 31-	Curvas TG e DTA para o bloco construtor.....	75
Figura 32 -	Vista da estrutura apresentada pelo bloco construtor.....	76
Figura 33 -	Sistema supramolecular 1D.....	78
Figura 34 -	Difratogramas experimental e simulado do <b>Pre I</b> .....	78
Figura 35 -	Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho de <b>1</b> .....	79
Figura 36-	Curvas TG e DTA para o composto <b>1</b> .....	81
Figura 37 -	Visão ORTEP do composto <b>1</b> .....	83
Figura 38 -	Empacotamento cristalino de <b>1</b> .....	85
Figura 39-	Difratogramas experimental e simulado de <b>1</b> .....	87
Figura 40-	Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho de <b>2</b> .....	88
Figura 41-	Curvas TG e DTA para o composto <b>2</b> .....	90
Figura 42 -	Superposição entre as moléculas do complexo principal presente em <b>1</b> e <b>2</b> .....	92
Figura 43-	Visão ORTEP do composto <b>2</b> .....	94
Figura 44-	Empacotamento cristalino de <b>2</b> através de ligações de hidrogênio.....	95
Figura 45-	Difratogramas experimental e simulado de <b>2</b> .....	96
Figura 46-	Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho de <b>3</b> .....	97
Figura 47-	Curvas TG e DTA para o composto <b>3</b> .....	99
Figura 48-	Visão ORTEP do composto <b>3</b> .....	100
Figura 49-	Vista da cadeia polimérica zigue zague de <b>3</b> por ligações de hidrogênio.....	102
Figura 50-	Difratogramas experimental e simulado de <b>3</b> .....	103
Figura 51-	Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho de <b>4</b> .....	103
Figura 52-	Curvas TG e DTA para o composto <b>4</b> .....	106
Figura 53-	Visão ORTEP do composto <b>4</b> .....	107
Figura 54-	Visão geral do empacotamento cristalino de <b>4</b> .....	108
Figura 55-	Difratogramas experimental e simulado de <b>4</b> .....	110
Figura 56-	Material diamagnético e paramagnético em campo H.....	111
Figura 57-	Perfil das curvas de susceptibilidade em função da temperatura para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos <sup>21</sup> .....	115
Figura 58-	Dependência da temperatura do produto $\chi_{MT}$ para Pré-I (H = 1 kOe) .....	113

Figura 59- Dependência da temperatura do produto  $\chi_{MT}$  ( $H = 1\text{kOe}$ ) para (a) **1** e (b) **2**, (c) **3** e **4** (d): (o) experimental; (---) curvas de melhor ajuste através da eqn (1) (**2** e **4**) e (2) (**1** e **3**).....114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Lista de reagentes e solventes utilizados.....	51
Tabela 2 -	Resultados de análise elementar para o composto $K_2H_2mpba$ .....	70
Tabela 3 -	Tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do sal $K_2H_2mpba$ .....	72
Tabela 4 -	Resultados de análise elementar para o <b>Pré I</b> .....	74
Tabela 5 -	Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do <b>Pré I</b> .....	77
Tabela 6-	Resultados de análise elementar para o composto <b>1</b> .....	80
Tabela 7-	Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em $cm^{-1}$ ) do composto <b>1</b> .....	82
Tabela 8-	Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de <b>1</b> .....	84
Tabela 9 -	Resultados de análise elementar para o composto <b>2</b> .....	89
Tabela 10-	Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em $cm^{-1}$ ) do composto <b>2</b> .....	91
Tabela 11 -	Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de <b>2</b> .....	93
Tabela 12-	Resultados de análise elementar para o composto <b>3</b> .....	98
Tabela 13-	Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em $cm^{-1}$ ) do composto <b>3</b> .....	99
Tabela 14 -	Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de <b>3</b> .....	101
Tabela 15-	Resultados de análise elementar para o composto <b>4</b> .....	104
Tabela 16-	Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em $cm^{-1}$ ) do composto <b>4</b> .....	105
Tabela 17 -	Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de <b>4</b> .....	109

## SUMÁRIO

1	<b>Capítulo 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	20
2	<b>Capítulo 2 – REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	29
2.1	OBJETIVOS.....	49
3	<b>REAGENTES E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	51
3.1	REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS.....	51
3.2	TÉCNICAS DE CARCTERIZAÇÃO.....	51
3.2.1	<b>Ponto de fusão</b> .....	51
3.2.2	<b>Análise Elementar</b> .....	52
3.2.3	<b>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</b> .....	52
3.2.4	<b>Análise térmica - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</b> .....	52
3.2.5	<b>Difração de raios X por monocristal</b> .....	53
3.2.6	<b>Difração de raios X por pó</b> .....	53
3.3	TÉCNICAS DE CRISTALIZAÇÃO.....	54
3.4	PROPORIEDADES MAGNÉTICAS.....	55
4	<b>METODOLOGIA</b> .....	61
4.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	61
4.1.1	<b>Síntese do pré-ligante Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(mpba) e do sal K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba</b> .....	62
4.1.2	<b>Síntese do bloco construtor [Co(dpss)Cl<sub>2</sub>]</b> .....	62
4.1.3	<b>Sínteses dos complexos contendo o ligante N, N'-1,3-fenilenebis oxamato</b> .....	63
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	70
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mpba.....	70
5.1.1	<b>Análise Elementar</b> .....	70
5.1.2	<b>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</b> .....	70
5.1.3	<b>Análise Térmica - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</b> .....	73
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO BLOCO CONSTRUTOR [Co(dpss)Cl <sub>2</sub> ].....	74
5.2.1	<b>Análise Elementar</b> .....	74
5.2.2	<b>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</b> .....	74

5.2.3	<b>Análise Térmica - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</b> .....	75
5.2.4	<b>Difração de raios X por monocristal</b> .....	76
5.2.5	<b>Difração de raios X por pó</b> .....	79
5.3	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS CONTENDO O LIGANTE 1,3 FENILENOBIS (OXAMATO)</b> .....	79
5.3.1	<b>Caracterização do complexo <math>[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 0,5\text{DMSO}</math> (1)</b> .....	80
5.3.1.1	Análise Elementar.....	80
5.3.1.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	81
5.3.1.3	<b>Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</b> .....	83
5.3.1.4	Difração de raios X por monocristal.....	84
5.3.1.5	Difração de raios X por pó.....	87
5.3.2	<b>Caracterização do complexo <math>[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 0,5\text{dpss}</math> (2)</b> .....	88
5.3.2.1	Análise Elementar.....	88
5.3.2.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	89
5.3.2.3	<b>Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</b> .....	91
5.3.2.4	Difração de raios X por monocristal.....	92
5.3.2.5	Difração de raios X por pó.....	96
5.3.3	<b>Caracterização do complexo <math>[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{nH}_2\text{O}</math> (3)</b> .....	97
5.3.3.1	Análise Elementar.....	97
5.3.3.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	98
5.3.3.3	<b>Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</b> .....	99
5.3.3.4	Difração de raios X por monocristal.....	101
5.3.3.5	Difração de raios X por pó.....	103
5.3.4	<b>Caracterização do complexo <math>[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n\cdot 0,5\text{nH}_2\text{O}\cdot 2\text{ndpss}</math> (4)</b> .....	104
5.3.4.1	Análise Elementar.....	104
5.3.4.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	104
5.3.4.3	<b>Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</b> .....	107

5.3.4.4	Difração de raios X por monocristal.....	108
5.3.4.5	Difração de raios X por pó.....	111
5.3.5	<b>Propriedades Magnéticas.....</b>	<b>112</b>
6	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>116</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>118</b>
	<b>ANEXO.....</b>	<b>124</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o constante avanço tecnológico de mais diferentes setores da sociedade moderna tem promovido incessantes buscas por novos materiais. Neste contexto, estudos relacionados a área da ciência conhecida como Química Supramolecular têm apresentado resultados revolucionários em termos de descoberta, caracterização e estudo de aplicabilidade efetiva de inúmeras estruturas associadas a materiais inéditos.<sup>1-3</sup> A química supramolecular, é também conhecida como a química além da molécula, como definida pelo ganhador do prêmio Nobel em Química no ano de 1987 Jean-Marie Lehn, é a subdivisão da química que atua na formação de supramoléculas por meio de interações mais fracas, mas não menos importantes, enquanto interações mais fortes pertencem a química clássica como as ligações covalentes.<sup>4-5</sup>

Seu desenvolvimento relaciona-se intimamente com diversas áreas sendo, portanto, considerada de natureza multidisciplinar por explorar conhecimentos originários das grandes áreas da Físico-química, Química de coordenação, Química do estado sólido, Química Inorgânica, Química Orgânica e Química de Materiais em prol da obtenção de sistemas que apresentem aplicabilidades úteis ao desenvolvimento científico de nossa sociedade.<sup>6-7</sup> Trata-se portanto, de um campo promissor por englobar pesquisas relacionadas ao estudo da arquitetura molecular visando a obtenção de materiais multifuncionais e dispositivos inteligentes com aplicações singulares por apresentarem características específicas e relevantes para diversos tipos de pesquisas, tendo se mostrado de grande relevância principalmente quando utilizados em processos de natureza catalítica, eletroquímica e magnética.<sup>8,9</sup>

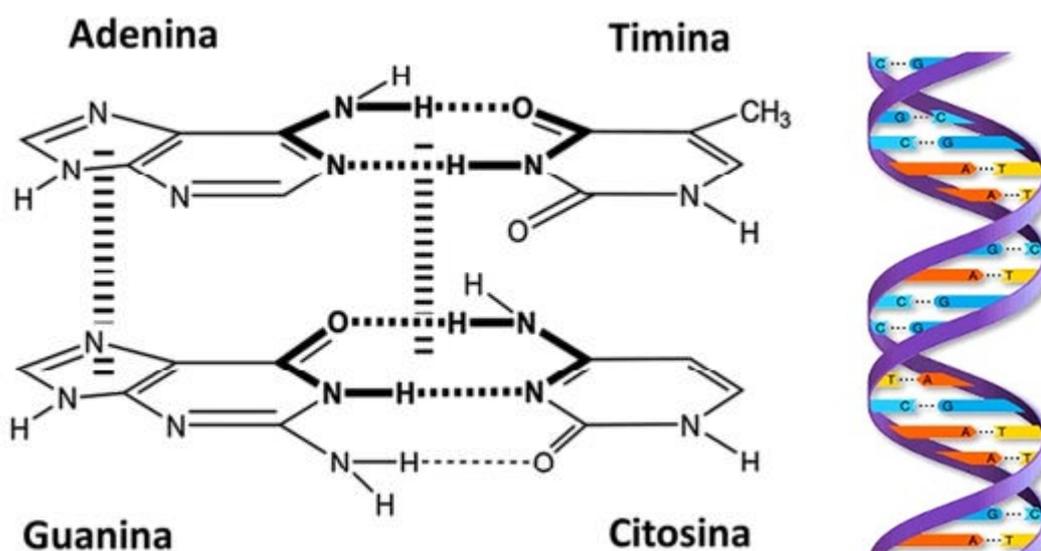
Essa área em questão, a química de coordenação é construída em termos de compostos de coordenação de alta complexidade e sua capacidade de auto-organização regida pela ação de interações intermoleculares nestes sistemas, como ligações de hidrogênio, interações  $\pi$ - $\pi$  e ligações metal-ligante<sup>4</sup>. Sendo considerada dinâmica devido a labilidade das interações não covalentes que unem os componentes moleculares na formação dos chamados blocos construtores, onde as interações supramoleculares são responsáveis pelo grande número de empacotamentos cristalinos passíveis de obtenção partindo-se dos mesmos precursores, havendo assim, uma variedade significativa de possíveis produtos e conformações resultantes a serem adotadas.<sup>10-13</sup>

É possível observar na natureza uma infinidade de exemplos que simulam esses processos de auto-organização e que de certa forma são inspiração para os químicos

sintéticos, como a estrutura do DNA (ácido desoxirribonucleico), em que a formação da estrutura de dupla hélice se dá por meio de ligações de hidrogênio e interações do tipo  $\pi \cdots \pi$  *stacking*<sup>14</sup>, como mostrado na Figura 1.

Vários exemplos característicos de estruturas supramoleculares são encontrados em abundância nos sistemas biológicos. Um exemplo clássico de como a natureza se utiliza da química supramolecular está na formação da dupla hélice das moléculas de DNA. Além do processo de auto-organização, a química hóspede-hospedeiro também é regida por interações do tipo não-covalentes que englobam uma gama de forças atrativas e repulsivas. Dentre elas destacam-se as ligações de hidrogênio<sup>15</sup>, as interações do tipo  $\pi \cdots \pi$  *stacking*<sup>16</sup> e as forças de van der Waals, interações essas que influenciam na montagem supramolecular de moléculas.

Figura 1 – Bases nitrogenadas conectadas por ligações de hidrogênio formando a dupla hélice do DNA.



Fonte: KARABYK *et al.*, 2014.

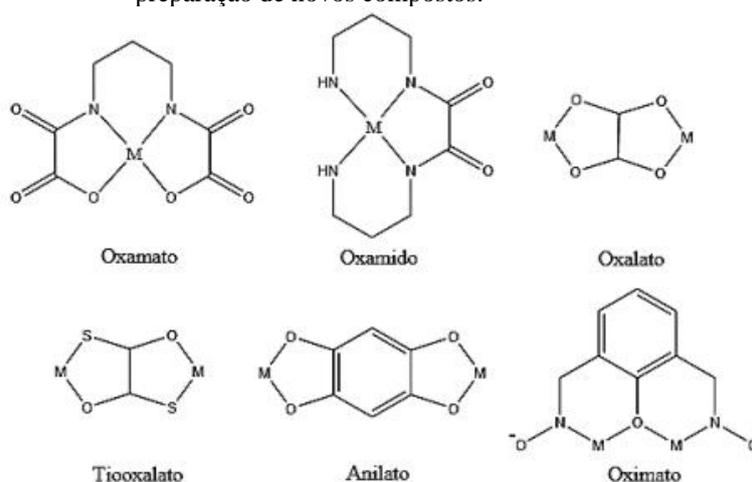
Nota: ligações de hidrogênio representadas pelo tracejado e interações do tipo  $\pi \cdots \pi$  *stacking* (vertical).

Os ligantes orgânicos combinados com íons metálicos baseados na interação metal-ligante é um recurso muito utilizado para a obtenção de blocos construtores, como é feito na química de coordenação clássica. O termo “química metalosupramolecular” foi utilizado pela primeira vez por Edwin C. Constable, em 1994, para descrever a obtenção de compostos supramoleculares pelo uso de ligantes que atuam como pontes entre diferentes centros metálicos.<sup>17,18</sup>

Dessa maneira, a síntese de compostos que tem como base a utilização de “blocos construtores”,<sup>19</sup> é uma estratégia que está sendo cada dia mais explorada. A formação dos

blocos construtores se dá por um ligante com no mínimo dois sítios de coordenação sendo que um desses é coordenado a um centro metálico e o outro que se encontra livre para coordenação com outro metal, podendo assim obter a formação de compostos de diferentes dimensionalidades. Abaixo, na Figura 2, estão representados alguns exemplos de diferentes blocos construtores que vem sendo mais utilizados na preparação de novos compostos.

Figura 2 - Exemplos de blocos construtores mais utilizados na preparação de novos compostos.



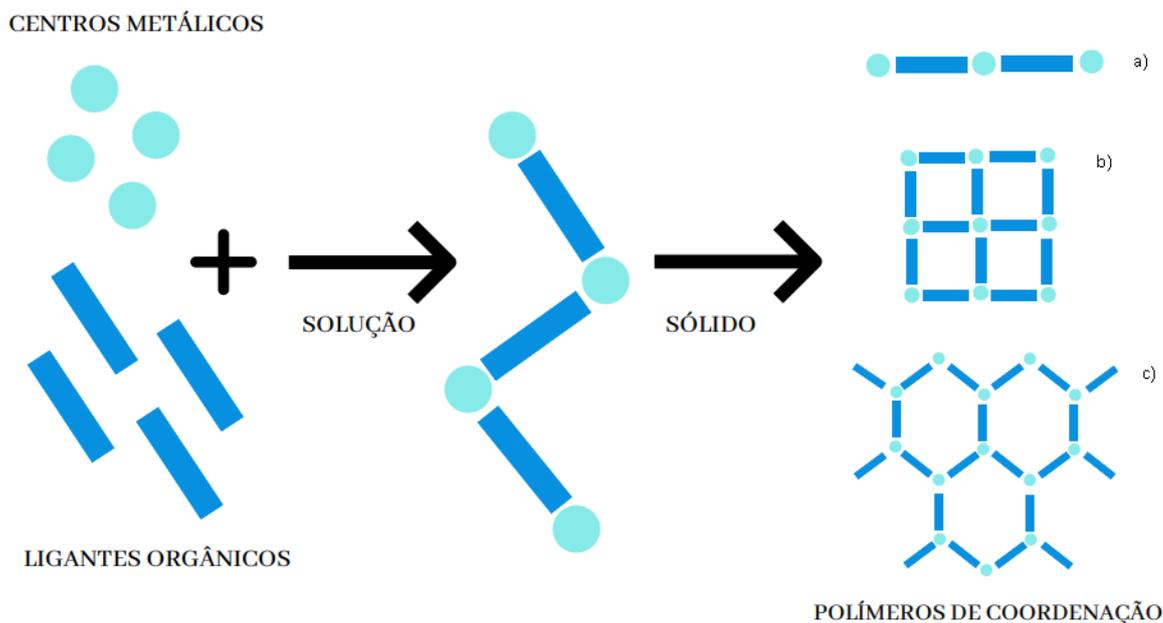
Fonte: Adaptado de GUEDES *et al.*, 2010.

Nas últimas décadas, foram obtidos uma grande variedade de compostos devido ao avanço da Química Supramolecular, sendo assim, surgiu a necessidade do estabelecimento de novas terminologias para a classificação de cada tipo de complexo resultante, em prol da diferenciação desses compostos.<sup>20</sup> Os complexos formados pela combinação de íons metálicos/blocos construtores (complexos metálicos capazes de atuar como ligantes) a ligantes orgânicos (átomos doadores), podem ser classificados segundo guia de terminologia desenvolvido pela IUPAC. Assim, polímeros de Coordenação (PCs) são compostos uni, bi ou tridimensionais e Redes Metal-orgânicas (MOFs – do inglês *Metal-Organic Frameworks*) são compostos cristalinos com poros em potencial.<sup>20-21</sup> A Figura 3 ilustra a formação destes compostos bem como as dimensionalidades.

O desenvolvimento e produção dos PCs e MOFs recebeu notável atenção não apenas devido à alta gama de estruturas interessantes fornecidas, mas também pelas variadas aplicações em inúmeros campos da ciência e da indústria, podendo assim ser observado um extenso crescimento na pesquisa destes materiais nas últimas décadas, em que se pode

observar um crescimento exponencial, sendo hoje, uma das subdivisões mais estudadas na Química Supramolecular e Inorgânica<sup>22</sup>.

Figura 3- Representação esquemática do processo de formação de polímeros de coordenação.



Fonte: Adaptada de ROBIN; FROMM, 2006.

Notas: ● centros metálicos    ─ ligantes orgânicos  
 a) polímeros unidimensionais,  
 b) polímeros bidimensionais,  
 c) polímeros tridimensionais

Em função dessa complexidade, estudos apontam que o controle mínimo destes sistemas pode ser efetivado através da avaliação de alguns parâmetros de influência sintética como: pressão, temperatura, pH, natureza do solvente, estequiometria e metodologia sintética. Tais fatores podem reger a arquitetura estrutural base do composto, coordenando através de interações fortes e fracas os diferentes modos de associação de cada componente, permitindo ao pesquisador um direcionamento na previsão parcial dos compostos resultantes, influenciando de forma direta nas propriedades singulares estruturais e conseqüentemente, na aplicabilidade final.

Tanto o ligante quanto o metal possuem características intrínsecas, inerentes de cada um, o que pode gerar estruturas uni (1D), bi (2D) ou tridimensionais (3D) a partir dos diferentes tipos de interações entre o metal e o ligante, levando o material obtido a possuir diferentes funcionalidades. Estruturas que possuem poros em potencial para armazenamento

de gases<sup>23,24,25</sup> e presença de propriedades magnéticas<sup>2</sup> constituem bons exemplos de função metalosupramolecular.

Os sítios de coordenação livres nos complexos precursores do tipo oxamato atuam como metaloligantes, permitindo a construção de compostos com uma arquitetura mais complexa, também chamada de estrutura supramolecular<sup>27</sup>. Os metaloligantes podem ser denominados como compostos de coordenação, com centros metálicos, capazes de se ligarem à um segundo íon metálico<sup>27</sup>. Desta maneira, ligantes do tipo oxamato podem atuar como pontes e possuem sítios de coordenação livres capazes de se ligarem à um segundo íon metálico, como citado anteriormente, admitindo assim, a transferência de elétrons entre centros metálicos<sup>26</sup>. Então, a ponte oxamato permite a transmissão das interações entre os íons metálicos fazendo com que o polímero de coordenação então, possua propriedade magnética<sup>28</sup>.

De fato, as qualidades desse tipo de ligante, aliadas à sua versatilidade de coordenação, fazem dele um ligante promissor para uso na química da coordenação e, conseqüentemente, na química metalosupramolecular.<sup>29</sup>

Entre os diferentes ligantes à base de oxamato, o ânion 1,3-fenilenobis(oxamato) ( $H_2mpba^{2-}$ ) é uma boa opção para construir estruturas com cavidades e ímãs porosos<sup>30</sup>. No intuito de continuar investigando a química de coordenação do ácido  $H_4mpba$ , nesta tese foi detalhada a síntese e a caracterização de quatro novos híbridos orgânico-inorgânicos de cobalto(II) contendo o ligante oxamato  $H_4mpba$  e o ligante nitrogenado dissulfeto de di(2-piridila) (dpss), a partir da variação de metodologia sintética e parâmetros de síntese.

## REFERÊNCIAS

- 1 YAGHI, O. M. *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, p. 705-714, 2003.
- 2 PARDO, E. *et al.* Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective. **Dalton Transactions**, v. 21, p. 2780-2805, 2008.
- 3 BAZZICALUPI, C. *et al.* Metals in supramolecular chemistry. **Inorganica Chimica Acta**, v. 417, p. 3-26, 2014.
- 4 LEHN, J. M. **Supramolecular chemistry, concepts and perspectives**. Weinheim: Wiley-VCH, 1995.
- 5 STEED, J. W.; TURNER, D. R.; WALLACE, K. J. Core. **Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanotechnology**, West Sussex: Jhon Wiley, 2007.
- 6 BATTEN, S. T. *et al.* Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, p. 3001-3004, 2012.
- 7 HUANG, F.; ANSLYN, E. V. Introduction: Supramolecular Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 6999–7000, 2015.
- 8 DUL, M. C. *et al.* Supramolecular coordination chemistry of aromatic polyoxalamide ligands: A metallosupramolecular approach toward functional magnetic materials. **Coord. Chem. Rev.**, v. 254, p. 2281-2289, 2010.
- 9 MARINHO, M. V. *et al.* Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic Characterization of *trans*-Bis[( $\mu$ -1,3-bis(4-pyridyl)propane)( $\mu$ -(3-thiopheneacetate-*O*))(3-thiopheneacetate-*O*)]dicopper(II), {[Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)<sub>4</sub> $\mu$ -(BPP)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub>: From a Dinuclear Paddle-Wheel Copper(II) Unit to a 2-D Coordination Polymer Involving Monatomic Carboxylate Bridges. **Inorg. Chem.**, v. 43, p. 1539-1547, 2004
- 10 DESIRAJU, G. R. Designer crystals: intermolecular interactions, network structures and supramolecular synthons, **Chem. Commun.**, v. 37, p. 1475-1482, 1997.

- 11 MOULTON, B.; ZAWOROTKO, M. J. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids, **Chem. Rev.**, v. 101, p. 1629-1658, 2001.
- 12 DESIRAJU, G. R. Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders, **Acc. Chem. Res.**, v. 35, p. 565-573, 2002.
- 13 DESIRAJU, G. R.; GAUTAM, R. Crystal Engineering: A Holistic View. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 8342-8356, 2007.
- 14 KARABYK, H. *et al.* **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 29, p. 15527-15538, 2014.
- 15 MARTIN, T. W.; DEREWENDA, Z. S. The name is bond – H Bond. **Nat Struct Mol Biol**, v. 5, p. 403-406, 1999
- 16 HUNTER, C. A.; SANDERS, J. K. M. The nature of pi-pi interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 5525-5534, 1990.
- 17 CONSTABLE, E. C. Metal-Ions: A Self-Assembly Motif in Supramolecular Oligomers. Metallosupramolecular chemistry. **Chem. Ind.**, v. 45, p. 56–59, 1994.
- 18 STEEL, P. J. Metallosupramolecular Chemistry -What Is It ? **Chem. New Zeal**, v. 67, p. 57–60, 2003.
- 19 VERDAGUER, M. Rational synthesis of molecular magnetic materials: a tribute to Olivier Kahn. **Polyhedron**, v. 20, p. 1115-1128, 2001.
- 20 BATTEN, S. R. *et al.* Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, p. 1715–1724, 2013.
- 21 ROBIN, A. Y.; FROMM, K. M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made, **Coord. Chem. Rev.**, v. 250, p. 2127–2157, 2006.

22 SRIVASTAVA, S.; KUMAR, V.; GUPTA, R. A carboxylate-rich metalloligand and its heterometallic coordination polymers: Syntheses, structures, topologies, and heterogeneous catalysis. **Crystal Growth and Design**, v. 16, p. 2874–2886, 2016.

23 ALEZI, D. *et al.* MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based soc-MOF for CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> Storage. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, p. 13308–13318, 2015.

24 BORAH, B.; ZHANG, H.; SNURR, R. Q. Diffusion of methane and other alkanes in metal-organic frameworks for natural gas storage. **Metal-Organic Frameworks for Emerging Chemical Technologies**, v. 124, p. 135–143, 2015.

25 MONDAL, S. S.; THOMAS, A.; HOLDT, H.-J. In situ synthesis of amide-imidateimidazolate ligand and formation of metal-organic frameworks: Application for gas storage. Special Issue: **New Generations of Porous Metal-Organic Frameworks**, v. 216, p. 2–12, 2015.

26 CASTRO, I. *et al.* Dicopper(II) pyrazolenophanes: Ligand effects on their structures and magnetic properties. **Coord. Chem. Ver.**, v. 315, p. 135–152, 2016.

27 KUMAR, G.; GUPTA, R. Molecularly designed architectures-the metalloligand way. **Chem. Soc. Rev.**, v. 24, p. 9403–9453, 2013.

28 RUIZ-GARCIA, R., JOURNAUX, Y. *et al.* New Metal-Organic Systems with a Functionalized Oxamate-Type Ligand and MnII, FeII, CuII and ZnII. **Coord. Chem. Ver.** v. 193, p. 1069-1075, 1999.

29 OLIVEIRA, W. X. C. *et al.* Palladium(II)–Copper(II) Assembling with Bis(2-pyridylcarbonyl)amidate and Bis(oxamate) Type Ligands. **Cryst. Growth Des.** v. 15, p. 1325-1329, 2015.

30 FERNANDES, T. S. *et al.* Dicopper(II) Metallacyclophanes with *N,N'*-2,6-Pyridinebis(oxamate): Solution Study, Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties. **Inorg. Chem.** v. 55, p. 2390-2398, 2016.

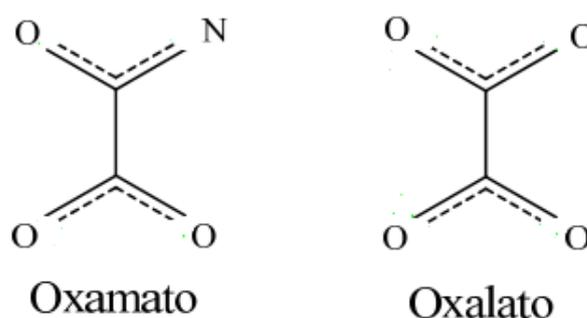
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Na área da engenharia de cristais, o processo de construção tem início na escolha ou no desenvolvimento dos ligantes orgânicos. Grupos de pesquisas de diversos países vem estudando e analisando os parâmetros de influência sintética na busca pelo controle de dimensionalidade e topologia nestes sistemas supramoleculares<sup>1</sup>. Nas pesquisas relacionadas a obtenção destes materiais híbridos orgânico/inorgânicos, o uso de ligantes orgânicos rígidos é interessante por possuírem o número de modos de coordenação a centros metálicos limitado em relação aos ligantes mais flexíveis, permitindo assim um certo grau de previsibilidade da estrutura final. Com isso, uma das técnicas mais difundidas nos estudos de engenharia de cristais na busca pelo controle sintético envolve a utilização dos chamados “*Blocos Construtores*” ou “*Unidades de Construção Secundárias – SBU’s*” que são complexos de coordenação metálicos capazes de atuar como ligantes por possuírem sítios de ligação livres.<sup>2</sup>

Uma classe de ligantes capazes de formarem as SBU’s são os ligantes do tipo oxamato, amplamente relatados na literatura, devido a versatilidade em seus modos de coordenação resultante dos sítios de ligação livres em suas estruturas,<sup>3</sup> e, devido a sua capacidade de transmitir o momento magnético entre os centros metálicos paramagnéticos no sistema, originando os chamados sistemas moleculares magnéticos (MMM) destacando-se na área do magnetismo molecular.<sup>4-5</sup>

O oxamato ( $C_2H_2NO_3$ ) é um ligante que vem sendo muito utilizado e que se assemelha ao oxalato ( $C_2O_4^{2-}$ ), (Figura 4) sendo que no oxalato, o átomo de oxigênio é substituído por um átomo de nitrogênio permitindo a incorporação de grupos orgânicos. Esse artifício concede várias funcionalidades ao ligante, de acordo com as propriedades do substituinte orgânico coordenado ao grupo oxamato.<sup>6,7</sup>

Figura 4 - Comparação entre um ligante oxamato e um ligante oxalato.



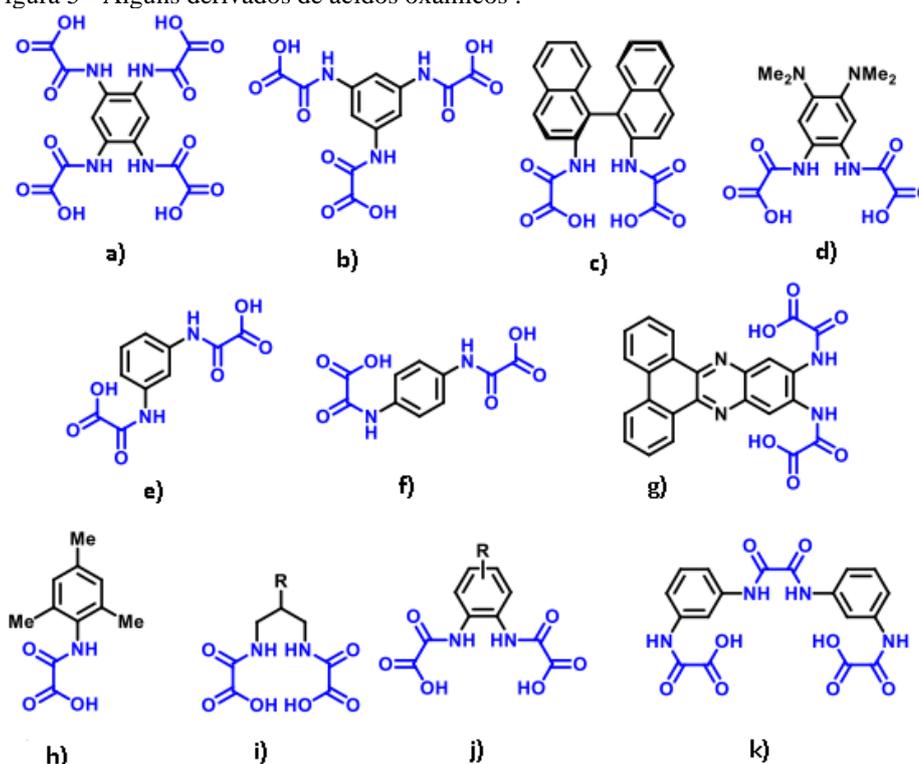
Fonte: Da Autora.

Como sabido, é possível encontrar na literatura, uma diversidade de compostos de coordenação contendo ligantes oxamatos com o objetivo de obter, magnetos moleculares<sup>8-12</sup> e estruturas metalorgânicas<sup>13,14</sup>. Uma área que ainda não é tão explorada é o estudo da atividade biológica desses complexos, o que pode vir aumentar ainda mais a eficiência e a variedade de aplicação desses compostos. Já existem na literatura alguns estudos que mostram compostos de coordenação contendo ligantes oxamatos que apresentam propriedades antialérgicas<sup>15,16</sup>, antimaláricas<sup>17</sup> e no tratamento de doenças metabólicas<sup>18</sup>. Aplicações essas que são possíveis pelos ligantes à base de oxamato, terem muita versatilidade, além de sua capacidade de estabelecer interações supramoleculares.<sup>19</sup>

Trata-se de ligantes dissimétricos (ausência de rotação e reflexão) que podem atuar na formação de materiais moleculares magnéticos multifuncionais (MMMMs), incluindo compostos de coordenação discretos polinucleares zero-dimensionais, bem como polímeros homometálicos (uni, bi ou tridimensionais) e polímeros heterobimetálicos<sup>20-23</sup>. Algumas das características dessa classe de ligantes é a notável capacidade em mediar interações magnéticas entre os centros paramagnéticos, e a possibilidade de funcionalização do ligante oxamato *N*-substituído<sup>5,20-23</sup> com funções adicionais, tais como quiralidade, atividade redox, condutividade e luminescência.<sup>20-24</sup>

Outro fator importante é a versatilidade nos modos de coordenação dos ligantes que funcionam como “pontes”. Em destaque na Figura 5, há uma seleção de alguns derivados de ácidos oxâmicos, a serem usados como ligantes após a desprotonação, que pode apresentar os modos de coordenação monodentado, bidentado, tetraquismodontado, bismodontado e bisbidentado, entre outros, de acordo com os seus respectivos sítios de coordenação.

Figura 5 - Alguns derivados de ácidos oxâmicos .

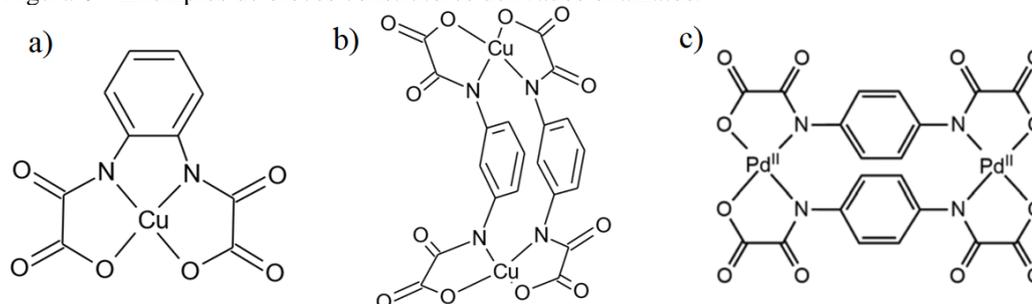


Fonte: JOURNAUX *et al.*, 2018.

Nota: (a) bidentado, (b) tetradentado, (c) quiral, (d,e) ativo para redox, (f,g) bis-bidentado, (h) bis-tetradentado, (i) tris-bidentado, (j) ditópico, (k) tris-bidentado.

Pesquisas recentes têm explorado a versatilidade que estes ligantes exibem promovendo a construção de sistemas complexos, onde a natureza dos blocos gerados exerce influência direta na dinamicidade do sistema, configurando ao mesmo a capacidade de auto-organização e adaptação estrutural dependendo das condições de reação e gerando estruturas de dimensionalidades variadas<sup>25,26,27</sup>. Alguns exemplos de blocos construtores à base de oxamato são apresentados na Figura 6.

Figura 6 – Exemplos de blocos construtores derivados oxamatos.



Fonte: JOURNAUX *et al.*, 2018.

Leganda: a)  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  em que  $\text{H}_4\text{opba}$  = ácido- $N,N'$ -1,2-propilenobis(oxâmico)

b)  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  em que  $\text{H}_4\text{mpba}$  = ácido  $N,N'$ -1,3fenilenobis(oxâmico).

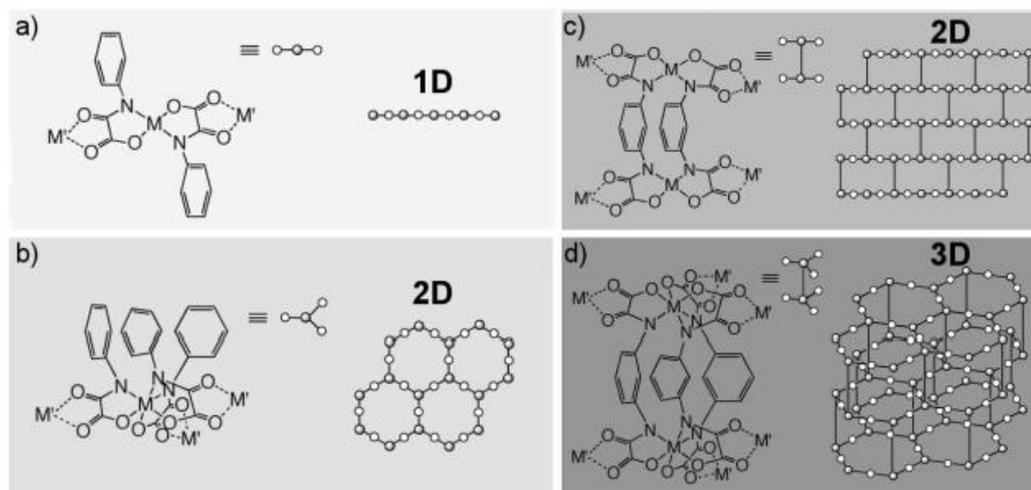
c)  $[\text{Pd}_2(\text{ppba})_2]^{4-}$  em que  $\text{H}_4\text{ppba}$  = ácido  $N,N'$ -1,4-fenilenobis(oxâmico).

Essas séries permitem estudar a diversidade estrutural além do mecanismo das interações magnéticas e propriedades de maneira geral.

O conceito de dimensionalidade tem sido amplamente explorado nas pesquisas relacionadas a química metalosupramolecular onde pode-se observar diferentes tipos de sistemas. O termo “sistema estendido” pode ser entendido juntamente com o conceito dimensionalidade de rede<sup>20</sup>, que na Química de Coordenação Supramolecular diz respeito à direção de crescimento ou de extensão dos sistemas. Sistemas discretos ou de baixa dimensionalidade, caracterizados por sua estrutura não polimérica são conhecidos como sistemas zero dimensionais (0D). Um sistema que se estende infinitamente em apenas uma direção é denominado sistema unidimensional (1D). Quando o sistema se estende em duas ou três direções ele pode ser chamado de bi- (2D) ou tridimensional (3D). Alguns exemplos de estruturas com diferentes dimensionalidades podem ser visualizados na Figura 7.<sup>28</sup>

O uso de blocos construtores do tipo oxamato coordenados aos metais de transição, como nos casos clássicos dos  $[\text{Cu}(\text{pma})_2]^{2-}$  (onde pma é referente ao ligante fenil(oxamato)) e  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  (onde mpba é referente ao ligante *N,N'*-1,3-fenilenobis(oxamato)), favorecem a obtenção de estruturas com diferentes dimensionalidades.<sup>29-31</sup> Na Figura 7 estão representados em (a), a reação do precursor  $[\text{Cu}(\text{pma})_2]^{2-}$  (pma = fenil(oxamato)) com íons  $\text{Co}^{2+}$ , o que leva a formação de uma cadeia linear em uma configuração do ligante *trans*.<sup>31</sup> Em (b), tem-se o precursor  $[\text{M}(\text{pma})_3]^{4-}$  (M = cátion divalente da terceira série de transição) que exibe uma configuração *cis*, forma um sistema 2D quando ocorre adição de  $\text{Co}(\text{II})$ <sup>32</sup>. Já em (c) e (d), tem-se o precursor  $\text{H}_4\text{mpba}$  = ácido 1,3-fenilenobis(oxâmico), sendo que (c) a configuração do tipo  $[\text{M}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  e a formação de um sistema bidimensional<sup>29</sup>, e (d) a configuração do tipo  $[\text{M}_2(\text{mpba})_3]^{8-}$  e a formação de um sistema tridimensional.<sup>29-34</sup>

Figura 7- Algumas possibilidades de crescimento de polímeros de coordenação.



Fonte: PARDO *et al.*, 2008.

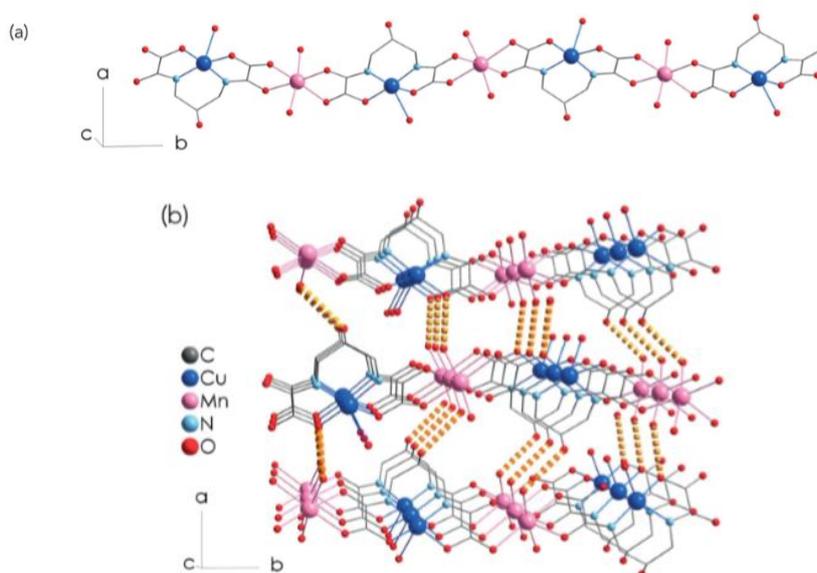
Legenda: a) estrutura 1D contendo dois ligantes pma (pma = feniloxamato) coordenados a um único centro metálico de forma *trans*;  
 b) Estrutura 2D contendo três ligantes pma coordenados à um único centro metálico de forma *cis*;  
 c) Estrutura 2D contendo dois ligantes mpba (mpba = 1,3-fenilenobis(oxamato)) e dois centros metálicos M coordenados;  
 d) Estrutura 3D contendo três ligantes mpba coordenados a dois centros metálicos. Em todos os casos, um segundo centro metálico M' promove o crescimento nas respectivas direções.

Quanto ao comportamento magnético dos compostos, o mesmo está muito relacionado com a dimensionalidade e a estrutura dos sistemas moleculares. Para que um composto possa ser considerado um magneto é necessário que o mesmo tenha elétrons desemparelhados e que os spins destes elétrons possam se acoplar pela aplicação de um campo magnético. Para que isso aconteça é necessário que os ligantes entre os centros metálicos tenham a capacidade de transportar este momento magnético fazendo com que haja acoplamento entre os spins. Este acoplamento pode ocorrer com os spins alinhados em paralelo (ferromagnético) ou em antiparalelo (antiferromagnético).

Journaux, Y. e colaboradores, relatam como os ligantes oxamato do tipo bis(bidentado) são apropriados para a construção de polímeros unidimensionais, uma vez que a presença de substituintes alquil; aril nos átomos de nitrogênio promove restrições estéricas.<sup>20</sup> Resultados relatados desde 1986 mostram a grande vantagem na utilização de ligantes do tipo oxamato associada a possibilidade de modificação de substituintes conectados ao átomo de nitrogênio da função oxamato em prol da introdução de impedimento estérico e de outras propriedades.<sup>20</sup>

Nesse sentido, o primeiro exemplo de magneto molecular descrito abaixo foi sintetizado na década de 80, envolvendo polímeros de coordenação (PCs) unidimensionais (1D) contendo ligantes oxamato foi reportado por Yu Pei *et.al* (Figura 8)<sup>35a</sup> sendo a cadeia  $[\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , onde  $[\text{pbaOH}] = 2\text{-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato)}$ . Apesar de ser um sistema que se estende em apenas uma direção (1D), as cadeias bimetálicas não estão isoladas, interagem umas com as outras através de ligação de hidrogênio (grupos OH no ligante). O bloco construtor utilizado neste trabalho foi o  $[\text{Cu}(\text{pbaOH})]^{2-}$  em que  $\text{pbaOH} = 2\text{-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato)}$ . O composto foi obtido pelo processo de difusão lenta em um sistema envolvendo o precursor  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pbaOH})]$  e  $\text{Mn}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em solução aquosa. O precursor  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pbaOH})]$  já havia sido publicado uma década antes deste sistema bimetálico<sup>35b</sup>.

Figura 8- Exemplo de complexo unidimensional.



Fonte: Adaptada de JOURNAUX, 2018.

Legenda: a) Vista de um fragmento da estrutura da cadeia de  $[\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ .

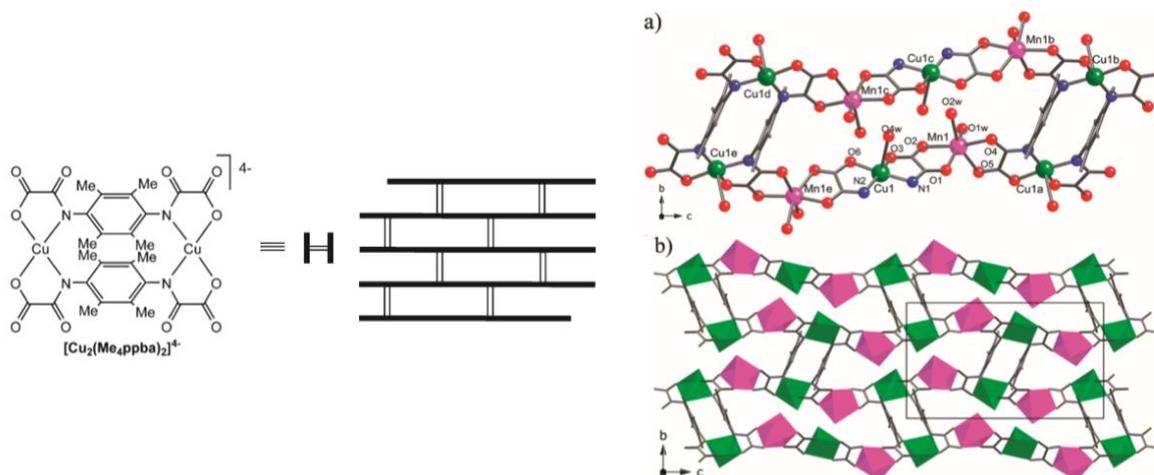
b) Vista em perspectiva das ligações de hidrogênio.

Ainda na exploração de propriedades magnéticas associadas às pesquisas envolvendo ligantes oxamato, temos que após o amadurecimento do conhecimento relacionado aos sistemas 1D, a obtenção de redes bidimensionais mostrou-se o próximo passo rumo ao entendimento dessa classe de ligantes.

Como pode ser visualizado na Figura 9, em um trabalho de 2011, Soria *et al.* reportou a obtenção de polímeros de coordenação heterobimetálicos de fórmulas  $[\text{Mn}_2\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (A) e  $[\text{Mn}_2\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (B) [onde

Me<sub>3</sub>mpba=2,4,6-trimetil-*N,N*-1,3-fenilenobis(oxamato) e Me<sub>4</sub>ppba=2,3,5,6-tetrametil-*N,N*-1,4-fenilenobis(oxamato) com complexos de dicobre(II) atuando como blocos construtores, obtendo estruturas do tipo “*parede de tijolos*” composta por camadas neutras de Mn<sup>II</sup>/Cu<sup>II</sup> ligadas por pontes oxamato através de espaçadores *meta*-(A) e *para*-(B) substituídos.<sup>36</sup>

Figura 9 – Exemplo de complexo bidimensional.



Fonte: Adaptado de SORIA *et al.*, 2011

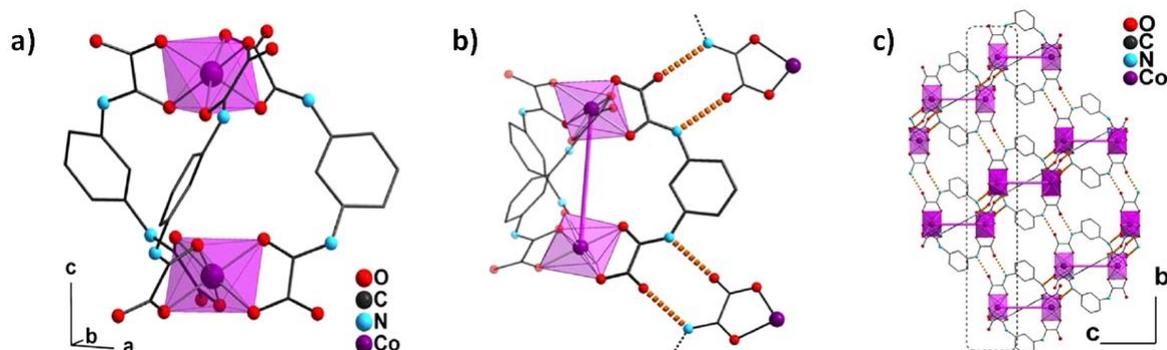
Legenda: a) Vista da cela unitária do complexo B.

b) Projeção das redes bidimensionais do composto B.

Já nos últimos anos, os estudos relacionados aos complexos bidimensionais contendo derivados oxamatos levaram à possibilidade de formação de estruturas com nós de conectividade tripla<sup>37</sup>, promovendo assim o uso dessa classe na obtenção de estruturas tridimensionais, motivados pela alta gama de possíveis aplicações em setores relevantes da pesquisa atual.

Outro trabalho relevante<sup>37</sup> descreve um complexo de fórmula geral (HNEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Co<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>mpba)<sub>3</sub>].6DMF.5H<sub>2</sub>O (Figura 10) obtido a partir da metodologia sintética solvotérmica, onde foram colocadas em uma autoclave de Teflon soluções em DMF de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, o ligante H<sub>4</sub>mpba.3H<sub>2</sub>O e NEt<sub>3</sub>. Após o tratamento térmico a 100°C por 12 horas, e resfriamento a temperatura ambiente, foram coletados cristais vermelho-amarronzados cuja estrutura cristalina pode ser observada a seguir (figura 10). Através do processo de auto-organização, os autores descrevem a obtenção de um complexo dinuclear com o ligante oxamato, e que este complexo, por interações fracas (ligações de hidrogênio) compõe uma rede cristalina hexagonal 3D (tridimensional).

Figura 10 - Complexo 3D envolvendo o ligante 1,3-fenilenobis(oxamato).



Fonte: Adaptada de LISNARD *et al.*, 2012.

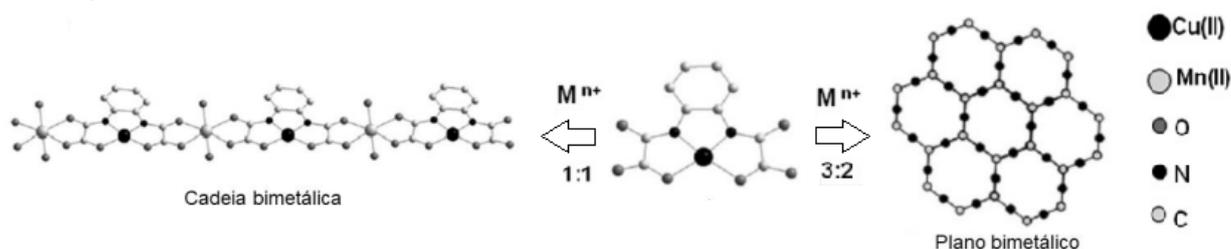
Legenda: a) Estrutura do complexo aniônico  $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 6\text{DMF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;

b) Representação da ligação  $\text{N}(-\text{H}) \cdots \text{O}$  (linhas pontilhadas alaranjadas) entre moléculas adjacentes;

c) Empacotamento cristalino mostrando as ligações de H, constituindo uma rede 3D hexagonal.

Como já discutido anteriormente, a utilização de ligantes oxamato, tem direcionado a formação de polímeros de coordenação com diferentes dimensionalidades.<sup>28,38</sup> Em um exemplo da literatura, temos um trabalho que exhibe a formação de cadeia e plano a partir de uma alteração na estequiometria da reação utilizando o bloco construtor  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ , que é um bom exemplo e primeiro na classe dos fenileno bis oxamatos, por ter a possibilidade em gerar cadeias unidimensionais (1D) ou planos bidimensionais (2D)<sup>39,40</sup>. Este ligante já vem sendo explorado desde 1993, onde foi descrito um importante composto bimetálico 3D envolvendo íons  $\text{Cu}(\text{II})$  que será relatado abaixo<sup>41</sup>.

Figura 11- Polímeros de coordenação construídos a partir do ligante  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ .<sup>42</sup>

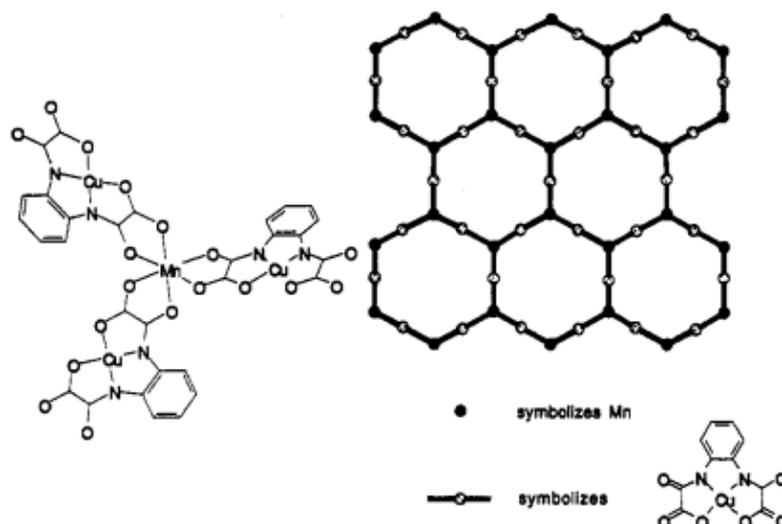


Nota: Adaptada de GUEDES *et al.*, 2010.

De fato, como citado no exemplo acima, o íon complexo  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ , é um exemplo clássico de metaloligante do tipo oxamato por poder gerar compostos de diferentes dimensionalidades. STUMPF e colaboradores, em 1993, conseguiram obter quatro compostos cujas fórmulas são  $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{DMSO})$  (C),  $\text{MnCu}(\text{opba}) \cdot 0,7\text{DMSO}$  (D),  $(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 6\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (E) e  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mn}_2\text{Cu}(\text{opba})]_3$  (F) sendo que os

compostos C e D formaram uma rede bidimensional  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ , na qual o átomo de manganês é cercado por três grupos  $\text{Cu}(\text{opba})$ , como representado na Figura abaixo.<sup>43</sup>

Figura 12 - Estrutura de  $\text{Mn}_2\text{Cu}(\text{opba})_3$  dos compostos E e F.

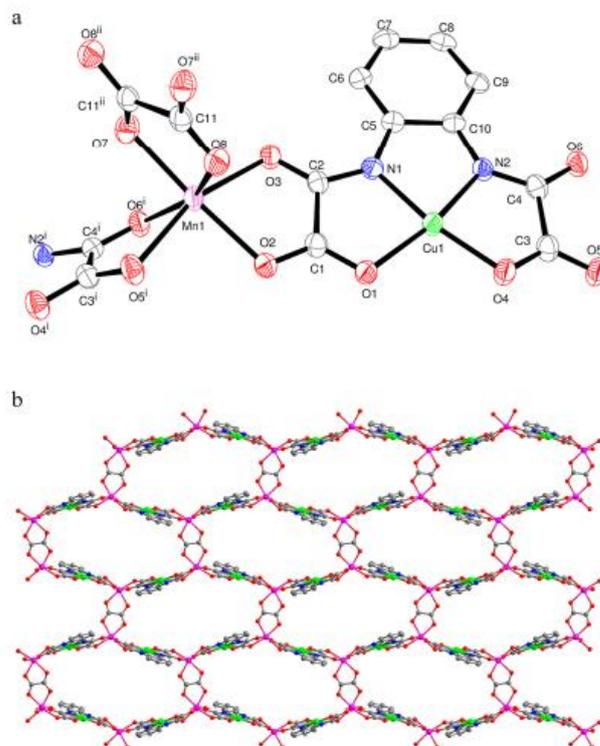


Fonte: Adaptada de LISNARD *et al.*, 2012.

Nota: A esquerda é o ambiente do átomo de Mn e a direita a rede bidimensional.

Um outro exemplo da literatura de 2013 se refere a um novo composto de fórmula  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{ox}]$  (G) [ $\text{Bu}_4\text{N}^+$  = cátion tetra-*n*-butilamônio,  $\text{H}_4\text{opba}$  = 1,2-fenilenobis(oxâmico), e  $\text{H}_2\text{ox}$  = ácido oxálico]. A reação do acetato de manganês(II),  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  e  $\text{ox}^{2-}$  em DMSO rendeu cristais de G e sua estrutura consiste em pontes oxamato heterobimetálicas de cadeias  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$  que são conectados através de oxalato bis-bidentado coordenado ao íons de manganês(II) para fornecer camadas heterobimetálicas. Cada íon de cobre(II) em 1 está tetracoordenado em um ambiente quadrado planar definido por dois amideto-nitrogênio e dois átomos de carboxilato-oxigênio dos dois grupos oxamato proveniente do ligante opba. O íon manganês(II) está hexacoordenado exibindo uma geometria octaédrica, como demonstrado na Figura abaixo.<sup>44</sup>

Figura 13- Representação da estrutura cristalina de  
 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{ox}]$  (G).



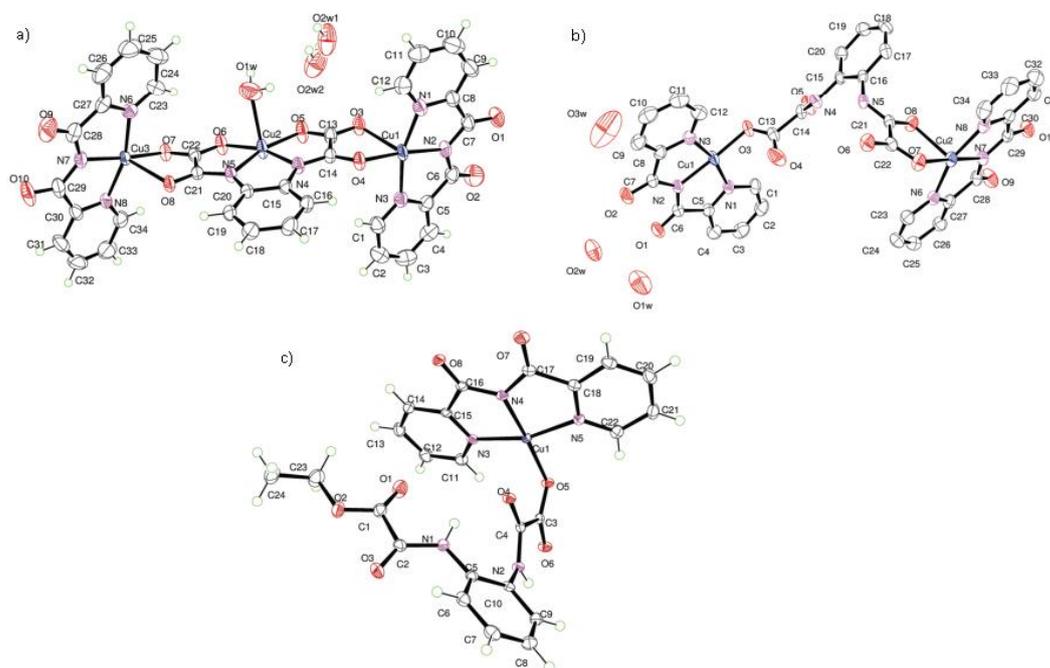
Fonte: MARINHO *et al.*, 2013.

Nota: a) vista da estrutura cristalina mostrando os íons metálicos.

b) Vista de um fragmento de  $[\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\text{ox}]_n^{2+}$ .

Em outro relato da literatura também de 2013, foram apresentados cinco novos compostos envolvendo diferentes ligantes sendo que os compostos H, I e J envolvem oxamatos e apresentam as seguintes fórmulas:  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (H),  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{H}_2\text{opba})\}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (I) e  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{EtH}_2\text{opba})]_n$  (J), onde bpca = bis(2-piridilcarbonil)amidato,  $\text{H}_4\text{opba}$  = *N,N'*-1,2 fenilenobis(oxâmico) e  $\text{EtH}_3\text{opba}$  = derivado de éster monoetílico do  $\text{H}_4\text{opba}$ . O composto H gerou um composto trinuclear contendo dois blocos de construção sendo estes  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  e  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ , um composto tetranuclear que e o I envolvendo  $\text{H}_2\text{opba}^{2-}$  e unindo unidades de  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  e por fim o composto J que gerou uma cadeia em ziguezague incomum. As estruturas H, I e J estão apresentadas abaixo.<sup>45</sup>

Figura 14 - Visão ORTEP dos compostos H, I e J.



Fonte: SIMÕES *et al.*, 2013.

Nota: a) A estrutura H consiste em uma unidade neutra de três cobre(II) de fórmula  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2[\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})]\}$  e moléculas de água de cristalização.

b) A estrutura cristalina I consiste na fórmula  $\{[\text{Cu}(\text{bpca})]_2(\text{H}_2\text{opba})\}_2$  e possui águas de cristalização.

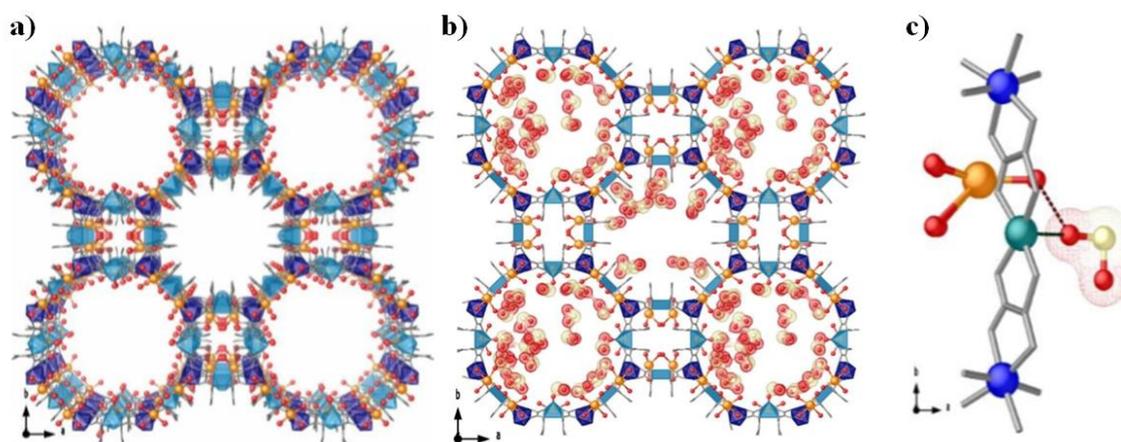
c) A estrutura cristalina J é composta de cadeias neutras em ziguezague de íons de cobre(II) onde as unidades  $[\text{Cu}(\text{bpca})]$  são conectadas através do ligante  $\text{EtH}_2\text{opba}^-$  que adota um modo de ponte bidentado/monodentado.

Outros compostos semelhantes aos citados anteriormente e um interessante relato da literatura de 2019 de Simões<sup>46</sup> e colaboradores envolvendo também o ligante opba com os centros metálicos de Cu(II) e diferentes ânions. Foram 4 compostos sintetizados sendo estes: a  $[\{\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_{1,2}\}\{\text{Cu}(\text{dmphen})(\text{SCN})\}_2] \cdot \text{DMF}(\text{K}), [\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\{\text{Cu}(\text{dmphen})\text{Cl}\}_4] \cdot 1,5\text{D MF} \cdot 2,5\text{dmsol}(\text{L}),$   $[\{\text{Cu}(\text{opba})\}_2\{\text{Cu}(\text{dmphen})\text{Br}\}_4] \cdot \text{DMF} \cdot 2,3\text{DMSO}$  (M) e  $[\{\text{Cu}(\text{opba})\}\{\text{Cu}(\text{dmphen})(\text{dca})\}_2]_n$  (N), sendo  $[\text{H}_4\text{opba} = N,N'$ -1,2-fenilenobis(ácido oxâmico), dmphen = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina e dca = ânion dicianamida. Neste trabalho foi explorado o uso do bloco de construção  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  como um metaloligante para as espécies pré-formadas  $[\text{Cu}(\text{dmphen})]^{2+}$  na presença de ânions tiocianato (K), cloreto (L), brometo (M) e dicianamida (N).

A coordenação desses ânions, proporciona diferentes compostos polinucleares: uma estrutura trinuclear neutra com o tiocianato atuando como o ligante monodentado em direção aos íons de cobre(II) periféricos (K), dois compostos hexanucleares feitos pela montagem de duas unidades de três cobres (II) através de cloro- (L) pontes de bromo (M) e uma cadeia de entidades trinucleares com grupos dca monodentados (N).

Exemplos também atuais evidenciam a importância dos estudos de arquitetura molecular e da relevância da química supramolecular para a sociedade moderna. As conhecidas redes metal-orgânicas referente a sigla em inglês MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) vêm se destacando como uma classe de materiais promissora por apresentar diversas aplicações, onde têm se destacado suas funcionalidades em propósitos que incluem cuidados ambientais (química verde/ ambiental)<sup>47-48</sup>, transporte de medicamentos em sistemas orgânicos (biomedicina/farmacêutica)<sup>49</sup> e síntese de novos materiais (química sintética/ eletrônica/ magnética)<sup>50,51</sup>. No trabalho recentemente publicado por Mon et. Al<sup>52</sup>, foi explicitada a eficácia da utilização de MOFs na adsorção de moléculas de SO<sub>2</sub>, onde ambas as estruturas Ni<sup>II</sup><sub>2</sub>{Ni<sup>II</sup><sub>4</sub>[Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>-(Me<sub>3</sub>mpba)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>}·54H<sub>2</sub>O (O) e [Ba<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>1.5</sub>[Ba<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sub>0.5</sub>{Ni<sup>II</sup><sub>4</sub>[Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>mpba)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>}·57.5H<sub>2</sub>O (P) foram construídas a partir da utilização do ligante Me<sub>3</sub>mpba<sub>4</sub> = *N,N'*-2,4,6-trimetil-1,3-fenilenobis(oxamato) (Figura 15).

Figura 15 - Exemplo de rede metal-orgânica envolvendo ligantes oxamato.



Fonte: Adaptada de MON *et al.*, 2018.

Legenda: a) Vista perspectiva da estrutura cristalina de P.

b) Modelo teórico com a perspectiva tridimensional de P com 36 moléculas de SO<sub>2</sub> preenchendo os poros.

c) Representação da interação da molécula de SO<sub>2</sub> com fragmentos da rede.

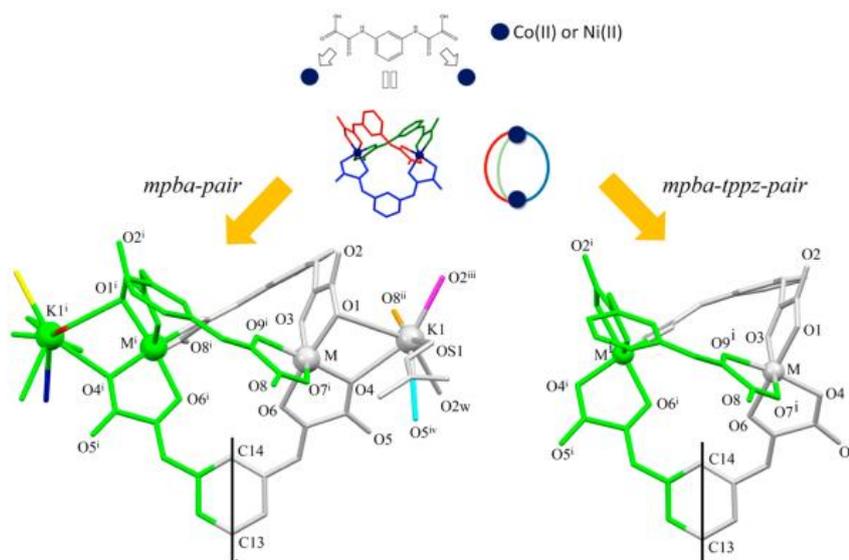


Dessa forma, entre os diferentes ligantes do tipo oxamato, têm-se o ácido 1,3-fenilenobis(oxâmico) (H<sub>4</sub>mpba) que pode ser classificado como sendo de natureza rígida, e tem sido explorado em diferentes trabalhos focados na obtenção de estruturas inéditas. Foi sintetizado pela primeira vez em meados de 2001 e documentado no artigo de mesma data pelo grupo de pesquisa da Universidade de Valencia<sup>46a</sup>. No artigo citado<sup>46b</sup>, o grupo obteve um complexo dinuclear de cobre(II), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>20</sub>, cujo mesocato mostrou ser um dos

raros exemplos de mesocatos paramagnéticos, sendo o começo da investigação do ligante quanto a suas propriedades magnéticas. Neste trabalho de Valência, características singulares do mesmo foram exploradas sob sua utilização na construção de SBUs obtidos por sua associação a íons cobalto(II) na forma de  $[\text{Co}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  contendo o ligante totalmente desprotonado.

Mostrando a versatilidade do ligante  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  um relato recente da literatura<sup>53</sup>, evidencia a partir do mesmo, a formação de quatro novos compostos envolvendo o  $\text{H}_4\text{mpba}$  de fórmulas:  $\{[\text{K}_2(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Q),  $\{[\text{K}_2(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (R),  $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (S) e  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2] \cdot [\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (T), onde ( $\text{H}_4\text{mpba}$  = ácido 1,3-fenilenobis(oxâmico),  $\text{tppz}$  = 2,3,5,6- tetraquis(2-piridil)pirazina). Os pares Q/R e S/T são compostos isomorfos. Q e R  $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$  exibem uma rede tridimensional com mesocatos interligados por íons de potássio(I). S e T apresentam uma rede de tijolo e argamassa, onde o “tijolo” é  $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-} + [\text{M}(\text{tppz})_2]^{2+}$  e a “argamassa” refere-se a moléculas de água, onde a eletroneutralidade do complexo é alcançada pelo complexo catiônico  $[\text{M}(\text{tppz})_2]^{2+}$ .

Figura 16 - Mesocatos formados pela coordenação de três ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  duplamente desprotonados para  $\text{Co}^{\text{II}}$  ou  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , gerando os correspondentes metalociclos  $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$  (esquerda) ou  $\text{mpba-tppz}$  (direita).

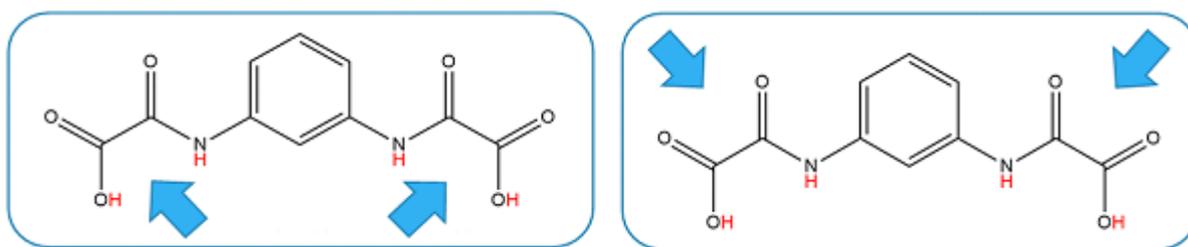


Fonte: MARIANO *et al.*, 2020.

Nota: A parte cinza representa a unidade assimétrica, e a parte verde é relacionada pelo eixo de simetria. Dois dos seis íons de potássio(I) adjacentes/conectando os mesocatos de pares mpba (esquerda) também são mostrados.

Motivados em continuar a estudar a química deste derivado oxamato, no presente trabalho, o ligante aniônico 1,3-fenilenobis(oxamato) ( $H_2mpba^{2-}$ ) foi escolhido para a formação de novos complexos/redes de coordenação devido à variedade de modos de coordenação que apresenta, onde o ânion parcialmente desprotonado  $H_2mpba^{2-}$  pode coordenar-se a centros metálicos através dos átomos de oxigênio das porções carboxilato e amida ou até mesmo através dos átomos de nitrogênio quando o ligante se encontra completamente desprotonado ( $mpba^{4-}$ ). Para ilustrar a versatilidade deste ligante, a Figura 17 exibe os modos de coordenação tanto pela porção amida quanto pela porção carboxilato, os quais são os mais comumente relatados.<sup>6</sup>

Figura 17 - Principais modos de coordenação do ligante 1,3-fenilenobis oxamato.



Fonte: Da autora.

Considerando estas características e para organizar as interações coordenativas metal-ligante, além de interações cooperativas entre o ligante e os componentes metálicos (interações eletrostáticas,  $\pi$ - $\pi$ , e ligações de hidrogênio), bem como para controlar a dimensionalidade do sistema, investigamos também o papel do ligante nitrogenado neutro dissulfeto de di(2-piridil) (2-dpss) no processo de automontagem. Ligantes heterocíclicos doadores de nitrogênio como 2,2'-bipiridina (bipy), 2,2'-bipirimidina (bpm), 2,3,5,6-tetra(2-piridil)pirazina (tppz), sulfeto di(2-piridil) (dps) e dissulfeto di(2-piridil) (dpss) normalmente atuam como ligantes bis(quelantes) bidentados e podem se coordenar nos íons metálicos formando blocos construtores discretos.<sup>54-57</sup>

Assim, nossa estratégia para obter novos materiais moleculares de cobalto(II) é baseada no estudo de reatividade do ligante *N,N'*-1,3-fenilenobis(oxamato) de potássio ( $K_2H_2mpba$ ) com sais de íons de cobalto(II) com o bloco construtor  $[Co(dpss)Cl_2]$  o qual merece ser destacado pois até o momento o ligante dpss foi pouco explorado.<sup>58</sup>

## REFERÊNCIAS

- 1 ROBIN, A. Y.; FROMM, K. M. Coordination polymer networks with *O*- and *N*-donors: What they are, why and how they are made, **Coord. Chem. Rev.**, v. 250, p. 2127–2157, 2006.
- 2 CAMPOS, N. R. *et al.* Magneto-structural versatility of copper(II)-3- phenylpropionate coordination polymers with *N*-donor coligands. **Dalton Trans.**, v. 45, p. 172-189, 2016
- 3 MARINHO, M. V. *et al.* A Two-Dimensional Oxamate- and Oxalate-Bridged Cu<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup> Motif: Crystal Structure and Magnetic Properties of (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mn<sub>2</sub>{Cu(opba)}<sub>2</sub>ox]. **Inorg. Chem.**, v. 52, p. 8812-8819, 2013.
- 4 PIM, W. D. *et al.* Influence of Copper(II) and Nickel(II) Ions in the Topology of Systems Based on a Flexible Bis-Oxamate and Bipyridine Building Blocks. **Crystal Growth & Design**, v. 14, p. 5929-5937, 2014.
- 5 FERNANDES, T. S. *et al.* Dicopper(II) Metallacyclophanes with N,N'-2,6-Pyridinebis(oxamate): Solution Study, Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties. **Inorg. Chem.**, v. 55, p. 2390-2401, 2016.
- 6 DUL, M. C. *et al.* Supramolecular coordination chemistry of aromatic polyoxalamide ligands: A metallosupramolecular approach toward functional magnetic materials. **Coord. Chem. Rev.**, v. 254, p. 2281-2286, 2010.
- 7 PARDO, E. *et al.* Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective. **Dalton Trans.**, v. 21, p. 2769-2773, 2008.
- 8 CANGUSSU, D. C. *et al.* Slow Magnetic Relaxation in CoIICuII Coordination Oligomer Built into Mesoporous Material. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 21, p. 3802-3805. 2008.
- 9 CASTELLANO, M. *et al.* Photoswitching of the antiferromagnetic coupling in an oxamato-based dicopper(II) anthracenophane . **Chem. Commun.**, v. 47, p. 11035-11043, 2011.
- 10 DEY, S. *et al.* An oxamato bridged trinuclear copper(II) complex: Synthesis, crystal structure, reactivity, DNA binding study and magnetic properties. **Inorg. Chim. Acta**, v. 376, p. 129-137, 2011.

- 11 PARDO, E. *et al.* Ligand design for heterobimetallic single-chain magnets: Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of (MCuII)-C-II (M=Mn, Co) chains with sterically hindered methyl-substituted phenyloxamate bridging ligands **Chem. Eur. J.** v. 13, p. 2054-2059, 2007.
- 12 MARINHO, M.V. *et al.* A Two-Dimensional Oxamate- and Oxalate-Bridged CuIIMnII Motif: Crystal Structure and Magnetic Properties of (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mn<sub>2</sub>{Cu(opba)}<sub>2</sub>ox]. **Inorg. Chem.**, v. 52, p. 8812-8818., 2013.
- 13 FERRANDO-SORIA, J. *et al.* Reversible Solvatomagnetic Switching in a Spongelike Manganese(II)-Copper(II) 3D Open Framework with a Pillared Square/Octagonal Layer Architecture **Chem. Eur. J.**, v. 18, p. 1608-1614, 2012.
- 14 FERRANDO-SORIA, J. *et al.* Highly Selective Chemical Sensing in a Luminescent Nanoporous Magnet **Adv. Mat.**, v. 24, p. 5625-5632, 2012.
- 15 WRIGHT, J.B., JOHNSON, H. G. (2-Carboxy- 1,4-di hydro-4-oxoquinolyl)oxamic Acids and (2-Carboxy- 1,4-dihydro-4-oxobenzo[h]quinolyl)oxamic Acids as Antiallergy Agents; **J. Med. Chem.**, v. 20, p. 166-177, 1977.
- 16 SELLSTEDT, J.H. *et al.* Oxanilic Acids, a New Series of Orally Active Antiallergic Agents **J. Med. Chem.**, v. 18, p. 926-935, 1975.
- 17 CHOI, S.-R. *et al.* Generation of oxamic acid libraries: antimalarials and inhibitors of plasmodium falciparum lactase dehydrogenase. **J. Comb. Chem.**, v. 9, p. 292-301, 2007.
- 18 J. MALMAN, O. P., Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective . **Curr. Pharm. Design**, v. 10, p. 3525-3530, 2004.
- 19 RAMÍREZ-MILANÉS, E. G. *et al.* Positional Isomerism and Steric Effects in the Self-Assemblies of Phenylene Bis-Monothiooxalamides. **Cryst. Growth Des.**, v. 17, p. 2513-2518, 2017.
- 20 JOURNAUX, Y. *et al.* Design of Magnetic Coordination Polymers Built from Polyoxalamide Ligands: A Thirty Year Syory. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 2, p. 228-247, 2018.

- 21 CUNHA, T. T. *et al.* Alkaline Ion-Modulated Solid-State Supramolecular Organization in Mixed Organic/Metallorganic Compounds Based on 1,1'-Ethylenebis(4-aminopyridinium) Cations and Bis(oxamate)cuprate(II)Anions. **Cryst. Growth Des.**, v. 16, p. 900-907, 2016.
- 22 OLIVEIRA, W. X. C. *et al.* Crystal Engineering Applied to Modulate the Structure and Magnetic Properties of Oxamate Complexes Containing the [Cu(bpca)]<sup>+</sup> Cation. **Cryst. Growth Des.**, v. 16, p. 4094-4099, 2016.
- 23 OLIVEIRA, W. X. C. *et al.* Palladium(II)–Copper(II) Assembling with Bis(2-pyridylcarbonyl)amidate and Bis(oxamate) Type Ligands. **Cryst. Growth Des.**, v. 15, p. 1325-1334, 2015.
- 24 SÁFAR, G. A. M. *et al.* A luminescent supramolecular assembly composed of a single-walled carbon nanotube and a molecular magnet precursor. **J Nanopart Res.**, v. 15, p. 1436-1445, 2013.
- 25 VAZ, M. G. F. *et al.* New properties of the [3-MeRad]2[Mn2{Cu(opba)}3] system[3-MeRad+=radical cation, opba=*ortho*-phenylenebis(oxamato)]:a molecule-based magnet with two-dimensional behavior, **Inorg. Chim. Acta**, v. 1, p. 65-72, 2001.
- 26 PARDO, E. *et al.* Molecular-Programmed Self-Assembly of Homo- and Heterometallic Penta- and Hexanuclear Coordination Compounds: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Ladder-Type Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>M<sup>II</sup><sub>x</sub> (M = Cu, Ni; x= 3, 4) Oxamato Complexes with Cu<sup>II</sup><sub>2</sub> Metallacyclopentane Cores. **Inorg. Chem.**, v. 46, p. 4504-4514, 2007.
- 27 OLIVEIRA, W. X. C. *et al.* Crystal engineering applied to modulate the structure and magnetic properties of oxamate complexes containing the [Cu(bpca)]<sup>+</sup> cation. **Cryst. Growth Des.**, v. 16, p. 4094-4099, 2016.
- 28 PARDO, E. *et al.* Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective. **Dalton Trans.**, v. 21, p. 2780-2805, 2008.
- 29 VERDAGUER, M. Spin Control in Oxamato-Based Manganese(II)–Copper(II) Coordination Polymers with Brick-Wall Layer Architectures. **Polyhedron**, v. 20, p. 1115-1128, 2001.
- 30 PARDO, E. *et al.* A metallacryptand-based manganese (II)-Cobalt(II) ferrimagnet with a three-dimensional honeycomb open-framework architecture. **Angew. Chemie-International Edition**, v. 22, p. 4211-4216, 2008.

- 31 PEREIRA, C. L. M. *et al.* A (CuCoII)-Co-II metallacyclophane-based metamagnet with a corrugated brick-wall sheet architecture. **Angew. Chemie-International Edition**, v. 43, p. 955-958, 2004
- 32 PEREIRA, C. L. M. *et al.* Cluster glass-like behavior in a 2D bimetallic molecule-based magnet. **Polyhedron**, v. 14, p. 2387-2390, 2003.
33. PARDO, E. *et al.* Ligand design for heterobimetallic single-chain magnets: Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of (MCuII)-C-II (M= Mn, Co) chains with sterically hindered methyl-substituted phenyloxamate bridging ligands. **Chemistry a European Journal**, v. 7, p. 2054-2066, 2007
- 34 PARDO, E. *et al.* Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective. **Dalton Trans.**, v. 21, p. 2780- 2805, 2008.
- 35a PEI, Y. *et al.* Ferromagnetic transition in a bimetallic molecular system. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 108, p. 7428–7430, 1986.
- 35b NONOYAMA, K., OJIMA, H., NONOYAMA, M. Synthesis of copper(II) and nickel(II) complexes of several *N*-monosubstituted oxamide derivatives. **Inorg. Chim. Acta**, v. 20, p. 127–132, 1976.
- 36 J. FERRANDO-SORIA, *et al.* Spin Control in Oxamato-Based Manganese(II)–Copper(II) Coordination Polymers with Brick-Wall Layer Architectures. **Inorg. Chem.**, v. 50, p. 8694–8696, 2011.
- 37 LISNARD, Laurent *et al.* Solvothermal Synthesis of Oxamate-Based Helicate: Temperature Dependence of the Hydrogen Bond Structuring in the Solid. **Crystal Growth & Design**, v. 10, p. 4955-4962, 2012.
- 38 GRANCHA, T. *et al.* Oxamato-based coordination polymers: recent advances in multifunctional magnetic materials. **Chemical Comm.**, v. 50, p. 7569–85, 2014.
- 39 PEREIRA, C. L. M. *et al.* A Crystalline Phase Transition and Optical 131 Properties in a CoIICuII Oxamato-Bridged Ferrimagnetic Chain. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 24, p. 5018–5025, 2005.

40 STUMPF, H.; PEI, Y.; KAHN, O. Dimensionality of manganese (II)-copper (II) bimetallic compounds and design of molecular-based magnets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 15, p. 6738–6745, 1993.

41 STUMPF, H. O. *et al.* A Molecular-Based Magnet with a Fully Interlocked Three-Dimensional Structure. **Science**, v. 261, p. 447–449, 1993.

42 GUEDES, G. P. *et al.* Compostos Magnéticos moleculares - O desenvolvimento de novos materiais magnéticos nanoestruturados. **Química Nova**, v. 33, p. 1756–1764, 2010.

43 STUMPF, H. O. *et al.* Dimensionality of MnIICuII Bimetallic Compounds and Design of Molecular-Based Magnets, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 6738, 1993.

44 MARINHO, M.V. *et al.* A Two Dimensional Oxamate- and Oxalate-Bridged CuIIMnII Motif: Crystal Structure and Magnetic Properties of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2\{\text{Cu}(\text{opba})_2\text{ox}]$ , **Inorg. Chem.**, v. 52, p. 8812-8819, 2013.

45 SIMÕES, T.R.G., *et al.* Copper(II) assembling with bis(2-pyridylcarbonyl)amidate and N,N'-2,2- phenylenebis(oxamate), **Dalton Trans.**, v. 42, p.5778-5783, 2013..

46 a) T. SIMÕES, T.R.G. *et al.* On the magneto-structural role of the coordinating anion in oxamate-bridged copper(II) derivatives, **Dalton Trans.**, v.48, p.10260-10269, 2019. b) FERNANDEZ, I.; *et al.* Ferromagnetic coupling through spin polarization in a dinuclear copper(II)metallacyclophane. **Angewandte Chemie**, v. 16, p. 3039-3042, 2001.

47 REN, J. *et al.* Green synthesis of chromium-based metal-organic framework (Cr-MOF) from waste polyethylene terephthalate (PET) bottles for hydrogen storage applications, **Dalton Trans.**, v. 18, p. 18141-18146, 2016.

48 DELEU, W. P. R. *et al.* Waste PET (bottles) as a resource or substrate for MOF synthesis. **J. Mater. Chem.**, v. 4, p. 9519–9525, 2016.

49 HORCAJADA, P. *et al.* Metal-Organic Frameworks in Biomedicine, **Chem. Rev.**, v. 112, p. 1232–1268, 2012.

50 a) JAIN, A.; GEORGE, S. J. New directions in supramolecular electronics. **Materials Today**, v.18, p.206-214, 2015. b) FERNANDEZ, I.; *et al.* Ferromagnetic coupling through spin polarization in a dinuclear copper(II)metallacyclophane. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 16, p. 3039-3042, 2001.

51 FALCARO, P. *et al.* Application of Metal and Metal Oxide Nanoparticles MOFs, **Coord. Chem. Rev.**, v. 307, p. 237-254. 2015.

52 a) MON, M. *et al.* Post-Synthetic Approach Trigger Selective and Reversible Sulphur Dioxide Adsorption on a Metal-Organic Framework. **J. Name.**, v. 0, p. 1-3, 2013. b) GRANCHA, T. *et al.* Postsynthetic Improvement of the Physical Properties in a Metal–Organic Framework through a Single Crystal to Single Crystal Transmetallation. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 54, p. 6521 –6525, 2015. c) SERRANO, T. M. *et al.* Isolated Fe (III)–O Sites Catalyze the Hydrogenation of Acetylene in Ethylene Flows under Front–End Industrial Conditions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 9, p. 1-8, 2018.

53 MARIANO L.S. *et al.* Polymorphic Derivatives of NiII and CoII Helicates with 3D Networks and “Brick and Mortar” Structures: Preparation, Structural Characterization, and Cryomagnetic Investigation of New Single-Molecule Magnets, **Cryst. Growth Des.**, v.20, p.2462-2465, 2020.

54 TSILIOU, S. *et al.* Cobalt(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drug tolfenamic acid: Structure and biological evaluation. **Eur. J. Med. Chem.**, v. 48, p. 132-145, 2012.

55 TRESOLDI, G.; LANZA, S.; DI PIETRO, S.; Drommi, D. Dynamic Stereochemical Behaviour of Congested Ruthenium (II) Complexes Containing Asymmetric Thioether Ligands Based on Pyridine and Pyrimidine. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 30, p. 4807-4815, 2008.

56 KONTECKA, E.G. *et al.* Crystal structure of *N*-hydroxy-quinoline-2-carboxamide monohydrate. **Inorg. Chem.**, v. 52, p. 7633-7644, 2013.

57 RIBEIRO, E. O. *et al.* Study of the complex formation between the [Cubpca]<sup>+</sup> secondary building unit and the aromatic *N* donors 2,3,5,6-tetra2-pyridyl pyrazine (tppz) and 1,3-bis4-pyridyl)propane (bpp). **CrystEngComm.**, v. 19, p. 5460-5471, 2017.

58 KADOOKA, M. M.; WARNER, L. G.; SEFF, K. Crystal and Molecular Structure of Dichloro[bis(2-pyridyl) disulfide] cobalt(II), **Inorg. Chem.**, v. 15, p. 812-814, 1976.

## 2.1 OBJETIVOS

Neste trabalho teve-se como objetivo geral a síntese e a caracterização de novos híbridos orgânico-inorgânicos de cobalto (II) contendo o sal  $K_2H_2mpba$  e o ligante dpss, a partir da variação da metodologia sintética e dos parâmetros de síntese.

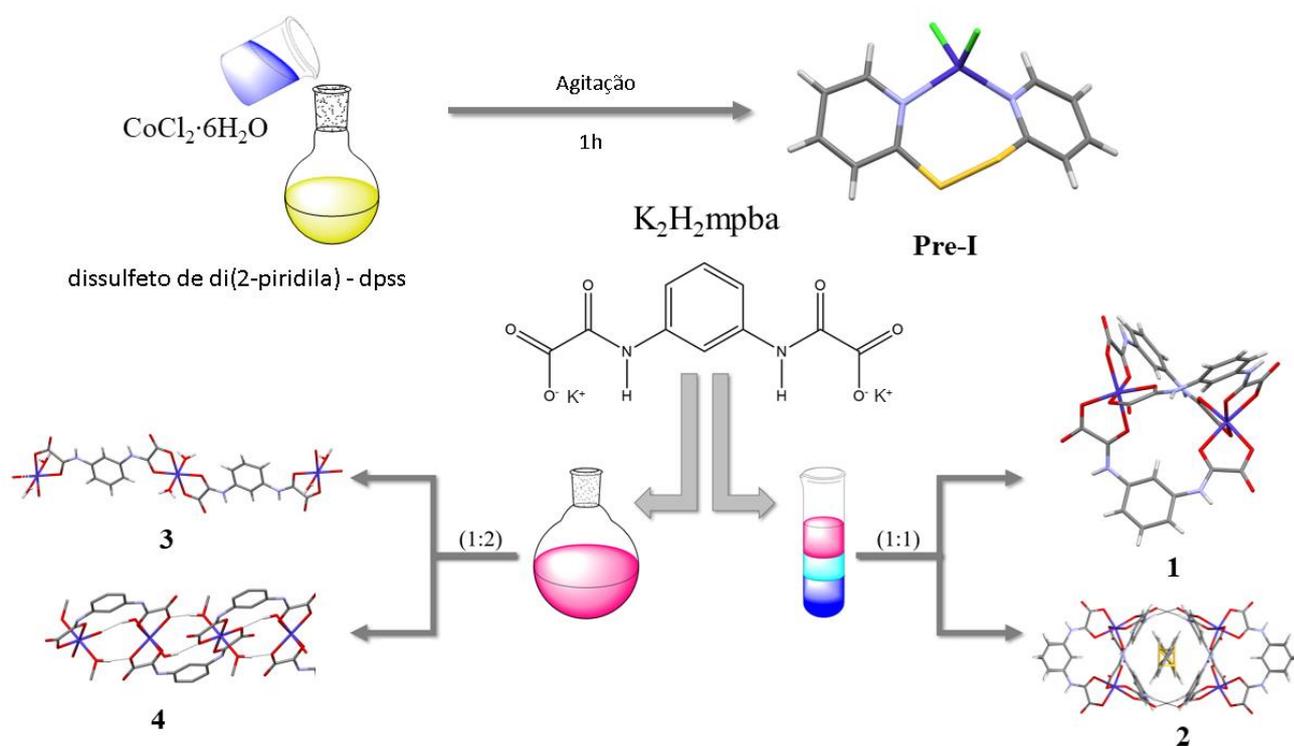
Dos objetivos específicos deste trabalho podemos destacar as seguintes etapas:

- síntese do ligante  $N,N'$ -1,3-fenilenebis(oxamato) através da reação do seu éster ( $Et_2H_2mpba$ ) e o do hidróxido de potássio;
- síntese do precursor  $[Co(dpss)Cl_2]$  a partir do ligante dpss = dissulfeto de di(2-piridila);
- otimização de metodologia de síntese para obtenção dos complexos com bom rendimento e pureza.
- caracterização por análise elementar (CHN), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), análises térmicas (TG e DTA) e difração de raios X por pó.
- otimização dos parâmetros sintéticos para a obtenção de monocristais adequados para difração de raios X por monocristal e assim elucidar as estruturas cristalinas dos compostos obtidos.
- estudo das propriedades magnéticas.

Portanto, relatamos a síntese, caracterização espectroscópica e térmica, estudos de difração de raios X por pó e monocristal de um complexo mononuclear  $[Co(dpss)Cl_2]$  (**Pre-I**) e quatro novos compostos de coordenação de fórmula:  $[Co(H_2O)_6][Co_2(H_2mpba)_3] \cdot 2H_2O \cdot 0.5dmsO$  (**1**),  $[Co(H_2O)_6][Co_2(H_2mpba)_3] \cdot 3H_2O \cdot 0.5dpss$  (**2**),  $[Co_2(H_2mpba)_2(H_2O)_4]_n \cdot 4nH_2O$  (**3**) e  $[Co_2(H_2mpba)_2(CH_3OH)_2(H_2O)_2]_n \cdot 0.5nH_2O \cdot 2ndpss$  (**4**) com  $H_2mpba^{2-} = N,N'$ -1,3-fenilenebis(oxamato) e dpss = dissulfeto de di(2-piridila), onde **2** e **4** foram obtidos usando  $[Co(dpss)Cl_2]$  (**Pre-I**) como fonte do íon metálico cobalto(II). Todos os quatro compostos são estáveis e foram preparados a temperatura ambiente. Os compostos **1** e **2** foram obtidos pelo método de difusão lenta [cobalto(II): $H_2mpba^{2-}$  razão molar usada 1:1] e tem em comum a presença de  $[Co_2(H_2mpba)_3]_2$  cuja carga é balanceada pelos cátions  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ , exibindo estruturas tridimensionais supramoleculares.

Curiosamente, uma rede em favo de mel supramolecular entre os helicatos, ocorre em **2** hospedando uma molécula dpss co-cristalizada. Por outro lado, pela primeira vez, cadeias lineares **3** e zigzague **4** de cobalto(II) foram isoladas por evaporação lenta à temperatura ambiente por agitação de solventes mistos com cobalto(II) e ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  em ponte. O método de difusão lenta forneceu sistemas hóspede-hospedeiro (**1** e **2**), enquanto o método de agitação resultou em cadeias (**3** e **4**). Para melhor entendimento segue esquema abaixo.

Esquema 1- Rotas sintéticas para **Pre-I** e **1-4**.



Fonte: Da autora

### 3 REAGENTES E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo relata os reagentes e solventes utilizados nas sínteses, a metodologia de sínteses dos complexos, assim como as técnicas de caracterização.

#### 3.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

A Tabela 1 apresenta a fórmula química e a procedência dos reagentes e solventes utilizados na elaboração deste trabalho. Todos foram utilizados sem prévia purificação.

Tabela 1 - Lista de reagentes e solventes utilizados.

Reagente	Fórmula	Procedência
Cloreto de cobalto(II) hexaidratado	CoCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	Aldrich
dissulfeto de di(2-piridila)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Aldrich
<i>m</i> -fenilenodiamina	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Aldrich
Clorooxoacetato de etila		Aldrich
Et <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mpba (dietiléster)	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Et <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-
<i>N, N'</i> -1,3-fenilenobis(oxamato) de potássio	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> K <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-
Hidróxido de potássio	KOH	Aldrich
Tetraidrofurano	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Aldrich
Dimetilsulfóxido	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Vetec
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Vetec
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Vetec

Fonte: Da autora.

#### 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Após a síntese, os compostos foram caracterizados por: ponto de fusão, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, análise elementar e difração de raios X por pó e por monocristal.

##### 3.2.1 Ponto de fusão

O ponto de fusão foi medido no equipamento Marte (PFM II), com temperatura máxima de operação de 320°C. A amostra foi triturada e empacotada em tubo capilar para registrar a faixa de temperatura por evidência visível do sólido até a sua fusão ou decomposição. As medidas foram realizadas em triplicata na Universidade Federal de Alfenas.

### **3.2.2 Análise Elementar**

As medidas de análise elementar para detectar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos na amostra foram realizadas com a utilização do Analisador Elementar da Leco Instrumentos LTDA, modelo Truspec CHNS-O. Os resultados foram obtidos utilizando como padrão acetanilida e EDTA sendo usado aproximadamente 1,7 mg de cada amostra. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de Alfenas.

### **3.2.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho**

Os espectros vibracionais foram obtidos utilizando o equipamento Nicolet iS50 FT-IR–Thermo Scientific, pela técnica de refletância total atenuada (ATR–sigla inglesa para Attenuated total reflectance). Neste, há o contato direto da amostra sob o cristal (feixe de infravermelho). Os resultados obtidos estão descritos a seguir. Os espectros foram adquiridos entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , que compreende a região dos grupos funcionais (região de maior número de onda) e impressão digital da molécula (região de menor número de onda). A região de número de onda menores, ou seja, infravermelho distante, não foi explorada devido a limitações instrumentais. A coleta de dados foi realizada na Universidade Federal de Alfenas.

### **3.2.4 Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)**

As medidas termogravimétricas foram realizadas na Universidade Federal de Alfenas. As curvas TG e DTA foram obtidas de modo simultâneo utilizando o equipamento EXSTAR

SII TG/DTA 7300. As análises foram realizadas em um porta amostra de alumina, utilizando ar sintético como gás de arraste (100mL/min), razão de aquecimento 20°C/min e intervalo de temperatura de 20-1100°C.

### 3.2.5 Difração de Raios X por monocristal

A coleta de dados de difração de raios X por monocristal para o complexo precursor [Co(dpss)Cl<sub>2</sub>] (**Pre-I**) foi realizada no Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal Fluminense usando um difratômetro Bruker D8 Venture com radiação MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073\text{\AA}$ ). Para os complexos **1-4** a coleta dos dados de difração foi realizada no Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Goiás usando um difratômetro Bruker APEX-II com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54178\text{\AA}$ ) para **1** e radiação MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073\text{\AA}$ ) para **2, 3 e 4**. As Figuras relacionadas foram feitas usando os programas Mercury<sup>1</sup>.

### 3.2.6 Difração de Raios X por pó

As medidas de difratometria de raios X por pó foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo ULTIMA IV pertencente ao laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas. Durante os experimentos foi empregado a radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$ ) usando ótica instrumental de feixe paralelo. A varredura foi no modo *step scan*, usando uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

## 3.3 TÉCNICAS DE CRISTALIZAÇÃO

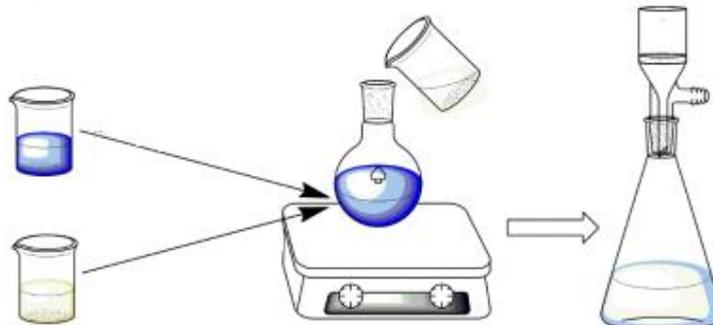
Existem variados métodos de síntese para obtenção de monocristais adequados para o experimento de difração de raios X, ou seja, é uma tarefa um tanto quanto desafiadora uma vez que além de serem cristais, eles devem possuir tamanho e dimensões adequadas, serem bem formados e sem geminações para obter êxito na realização de posteriores caracterizações bem como as medidas difração de raios X por monocristal, podendo assim determinar a

estrutura cristalina do composto. Conhecer a temperatura em que o sistema reacional será submetido é de extrema importância, bem como o tipo de recipiente e sua dimensão. Diferentes métodos de síntese e cristalização podem influenciar diretamente no tempo de reação, rendimento ou tamanho do cristal<sup>3</sup>, e podem também levar a formação de diferentes produtos (complexos moleculares, conformações ou dimensionalidades diferentes), mesmo partindo dos mesmos reagentes<sup>4</sup>.

Dentre os métodos de síntese, existem alguns mais comumente empregados na obtenção de monocristais de compostos de coordenação, como por exemplo o método convencional/evaporação lenta e método por difusão os quais foram utilizados neste trabalho na tentativa de obtenção de monocristais.

A síntese convencional baseia-se na mistura de reagentes para a obtenção de um produto, sendo tal processo realizado em condições ambientes, sob agitação constante.

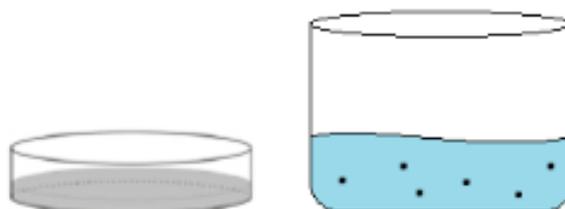
Figura 18 - Esquema representando a síntese convencional.



Fonte: Da autora

Após agitação, na tentativa de obtenção de monocristais, a mistura reacional, é filtrada e transferida para um cristalizador. A técnica de evaporação lenta consiste em dissolver os reagentes em um solvente suficientemente volátil de modo que a evaporação ocorra lentamente, concentrando a solução.

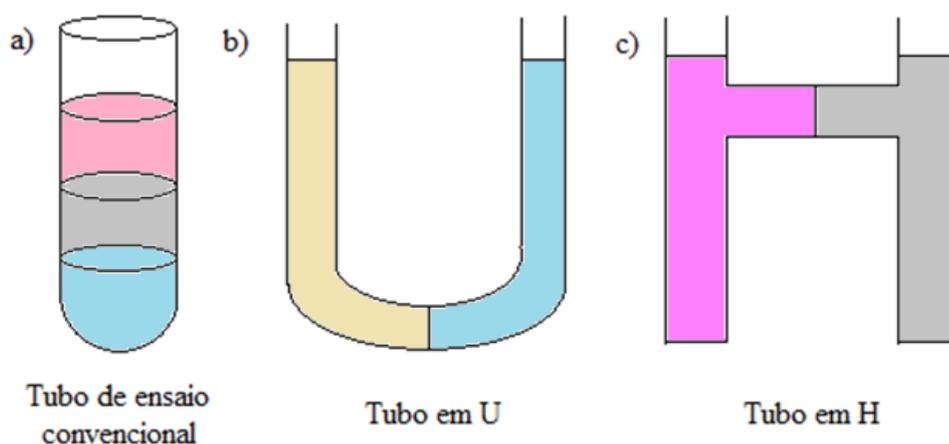
Figura 19- Cristalizadores usados na técnica para evaporação lenta do solvente.



Fonte: Da autora.

Já a técnica de difusão pode ser feita em tubos verticais (tubos de ensaio de diferentes diâmetros) ou tubos em H, utilizando solventes com densidades diferentes onde a adição de cada camada no tubo deve ser realizada de maneira lenta permitindo a formação de fases distintas. A mesma tem como princípio básico a dissolução dos reagentes de partida (sal do metal e o ligante orgânico) em um solvente apropriado com certa volatilidade, como pode ser visualizado na Figura 20. Este método é largamente utilizado a fim de evitar formação de policristais, proporcionando a formação de monocristais apropriados para difração de raios X<sup>6</sup>. A síntese por difusão é considerada lenta, podendo levar dias, semanas, e até meses para obtenção do produto final.<sup>4</sup>

Figura 20 - Representação do método de difusão utilizado no crescimento de cristais.



Fonte: Da autora

Nota: a) Tubo de ensaio convencional,  
b) Tubo em U,  
c) Tubo em H.

### 3.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Todas as substâncias possuem propriedades magnéticas, ou seja, são afetadas de alguma maneira pela aplicação de um campo magnético. Quando uma substância é colocada em um campo magnético (H), a densidade de linhas de força na substância, ou a indução magnética (B) é dada pelo valor do campo mais a contribuição devido à própria substância como mostra equação abaixo:<sup>7</sup>

$$B = H + 4\pi M$$

onde M = magnetização por unidade de volume na substância.

Porém a resposta da substância frente ao campo magnético aplicado, geralmente é medida em termo de suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) ao invés de magnetização (M) e a suscetibilidade é definida como:<sup>7-9</sup>

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

Quando H tem um valor pequeno, M varia linearmente em função de H e a relação acima pode ser escrita como:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Como a magnetização, a suscetibilidade,  $\chi$ , também é expressa por unidade de volume. Porém na prática, ela é normalmente expressa por unidade de mol ( $\chi M$ ). Usando a definição de suscetibilidade, a equação ( $B = H + 4\pi M$ ) pode ser escrita como:

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi\chi$$

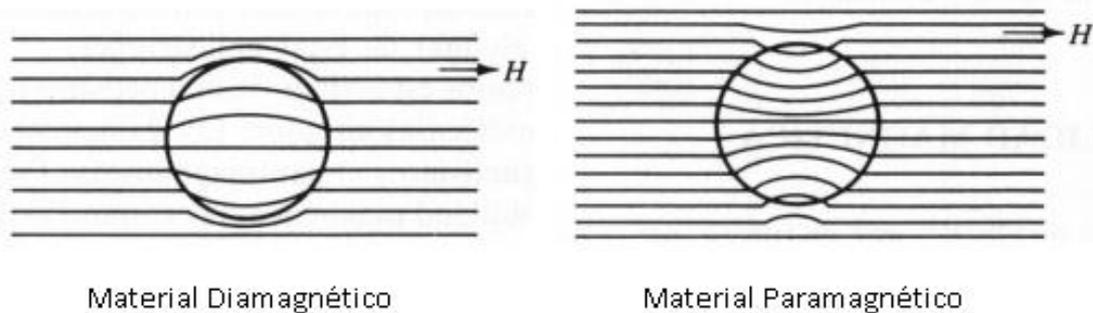
Quando  $B/H < 1$  significa que  $\chi$  é negativo e ocorre uma redução na densidade das linhas de força (Figura 56). Neste caso a substância é chamada diamagnética. Isto equivale a dizer que a substância produz um fluxo oposto ao campo. Experimentalmente, nos materiais diamagnéticos, os valores de  $\chi$  são da ordem de  $1 \times 10^{-6}$  e são independentes da temperatura e do campo aplicado.<sup>7</sup>

O diamagnetismo é uma propriedade que existe em todos os materiais e surge da interação dos elétrons emparelhados com o campo magnético. Até mesmo as substâncias que possuem elétrons desemparelhados, possuem camadas preenchidas que participam com uma contribuição diamagnética na suscetibilidade. A suscetibilidade magnética diamagnética é uma propriedade aditiva, ou seja, é igual à soma algébrica da suscetibilidade dos átomos, íons e moléculas que constituem o material. A tabela de Pascal contém valores empíricos de suscetibilidade diamagnética para átomos, íons e moléculas e com ela é possível estimar a suscetibilidade diamagnética total do composto desejado.<sup>7-9</sup>

Quando  $B/H > 1$ , significa que  $\chi$  é positivo e ocorre um aumento na densidade das linhas de força (Figura 21). Neste caso a substância é denominada paramagnética. O paramagnetismo é uma propriedade resultante dos elétrons desemparelhados em um material quando submetidos a um campo magnético. Isto equivale a dizer que a substância produz um fluxo na mesma direção do campo. Experimentalmente, nos materiais paramagnéticos, os

valores de  $\chi$  são muito mais altos que nos materiais diamagnéticos ( $1$  a  $100 \times 10^{-6}$ ) e embora seja independente do campo, neste caso  $\chi$  é fortemente dependente da temperatura.<sup>7</sup>

Figura 21 - Material diamagnético e paramagnético em campo H.



Fonte: Calliester, Rethwisch, 2013.

O paramagnetismo é uma propriedade de materiais que possuem elétrons desemparelhados e então neste caso, os spins desses materiais ou compostos tendem a sempre se alinhar na direção do campo aplicado e então aproximam as linhas de campos como pode ser visualizado na figura acima.<sup>10</sup>

A temperatura influencia diretamente no alinhamento dos spins de materiais paramagnéticos. Em temperaturas elevadas, a energia térmica pode ser suficiente para impossibilitar o alinhamento dos spins na direção do campo externo aplicado.

A dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura foi proposta por P. Curie (1895) e é dada pela equação a seguir.

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

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3KT}$$

onde  $C$  = constante de Curie,  $N$  = constante de Avogadro;  $g$  = fator de Landé;  $S$  = spin da espécie considerada;  $k$  = constante de Boltzmann;  $\beta$  = magnéton de Bohr e  $T$  = temperatura em Kelvin.

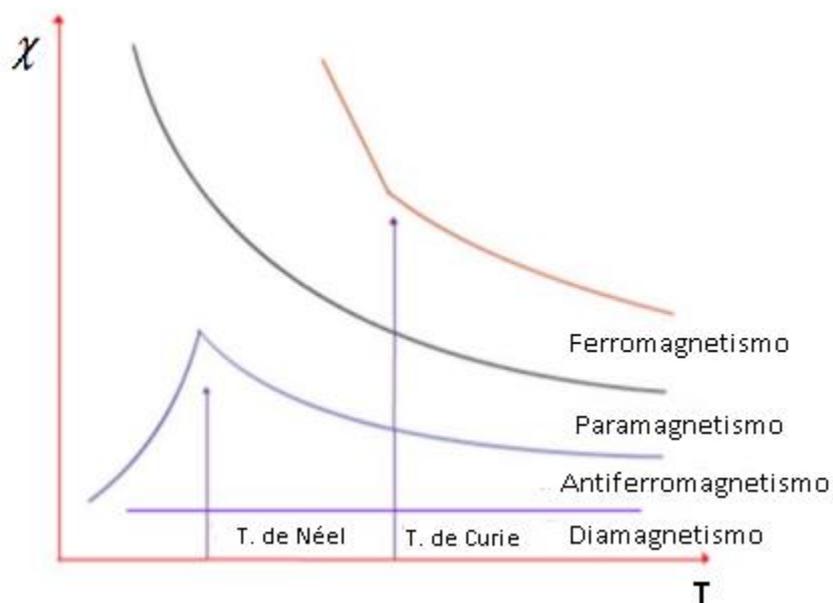
A energia térmica diminui, à medida que temperatura também abaixa e então por consequência a agitação térmica, os spins da amostra tornam-se mais susceptíveis ao campo magnético externo, de forma que a susceptibilidade de compostos e materiais paramagnéticos aumentam com a diminuição da temperatura.

As propriedades diamagnéticas ou paramagnéticas são características de átomos individuais. Já as propriedades como ferromagnetismo e o antiferromagnetismo, depende das interações entre os momentos magnéticos de spin de muitos átomos, efeito cooperativo. Nas formas de magnetismo cooperativo o ligante possui grande importância na mediação da interação entre as espécies portadoras de spin.

Se os momentos magnéticos de um dado composto estão todos alinhados espontaneamente de forma paralela (mesmo sentido), então o estado ordenado é o ferromagnético. Não é necessária a aplicação de um campo externo para acontecer este ordenamento magnético. São características desses materiais a remanência, ou seja, o momento magnético permanece o mesmo ao remover o campo externo, diz-se que a amostra está magnetizada. Uma das maneiras de desmagnetizar o material é aquecer acima da  $T_c$ .<sup>11</sup>

Se por outro lado houver um alinhamento antiparalelo, um acoplamento antiferromagnético é observado entre os momentos magnéticos. Nesse caso a temperatura em que o material passa do tipo paramagnético para antiferromagnético é chamada de Temperatura de Néel ( $T_N$ ). Com o abaixamento da temperatura a susceptibilidade aumenta devido a orientação dos spins em direção ao campo. Quando alcança a  $T_N$  os spins se alinham antiparalelamente e a susceptibilidade tende ser nula quando  $T \rightarrow 0$ .

Figura 22 - Perfil das curvas de susceptibilidade em função da temperatura para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos<sup>12</sup>



Fonte: ORCHAD, 2003.

No magnetismo molecular o ligante pode atuar como o mediador da interação entre os centros metálicos. Um exemplo é o efeito de polarização de spin observada nos complexos derivados dos ligantes oxamatos onde a polarização dos spins ocorre através do anel aromático leva a um acoplamento antiferromagnético entre os íons Cu(II) <sup>12</sup>

Os polímeros de coordenação podem apresentar ordenamento magnético unidimensional (cadeias), bidimensional ou tridimensional, dependendo da capacidade do ligante transmitir a interação magnética. Quando a interação magnética entre dois centros metálicos ocorre através de um ligante envolvendo os mesmos orbitais do ligante, essa interação é chamada de supertroca<sup>9</sup>. Desta maneira, a escolha do ligante é muito importante tanto para a arquitetura das unidades moleculares (dímeros, trímeros, SMM, SIM, cadeias e etc.) como também na quantificação das interações magnéticas, ampliando a possibilidade de estudo das propriedades físicas e químicas, entre outras, destes materiais.

## REFERÊNCIAS

- 1 MACRAE, F. *et al.* Mercury: visualization and analysis of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 39, p. 453-457, 2006.
- 2 JOHNSON, C. K. **In crystallographic computing**. Copenhagen: Denmark, 1970..
- 3 STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chem. Rev.**, v. 12, p. 933–969, 2011.
- 4 ROBIN, A. Y.; FROMM, K. M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. **Coord. Chem. Rev.**, v. 25, p. 2127 – 2157, 2006.
- 5 LISNARD, Laurent *et al.* Solvothermal Synthesis of Oxamate-Based Helicate: Temperature Dependence of the Hydrogen Bond Structuring in the Solid. **Crystal Growth & Design**, v. 10, p. 4955-4962, 2012.
- 6 COOK, T. R.; ZHENG, Y.-R.; STANG, P. J. Metal–organic frameworks and selfassembled supramolecular coordination complexes: comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal–organic materials. **Chem. Rev.**, v. 113, p. 734–777, 2012.
- 7 EARNSHAW, A. **Introduction to magnetochemistry**. London: Academic Press, 1968.
- 8 CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
- 9 KAHN, O. **Molecular magnetism**. New York: VCH Publishers , 1993.
- 10 CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- 11 ORCHARD, A. F. **Magnetochemistry**. New York: Oxford University Press, 2003.
- 12 DUL, M. C. *et al.*, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Coord. Chem. Rev.** v. 254, p. 2281-2289, 2010.
- 13 MURRIE, M. Cobalt(II) single-molecule magnets, **Chem. Soc. Rev.**, 2010, 39, 1986.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas as sínteses: *N, N'*-1,3-fenilenobis (oxamato) de potássio ( $K_2H_2mpba$ ) e do precursor utilizado  $[Co(dpss)Cl_2]$  durante o desenvolvimento deste trabalho (com dpss= sulfeto de di(2-piridila). Nesta seção será apresentado a síntese do sal  $K_2H_2mpba$ , o qual foi necessário sintetizar primeiramente o pré-ligante dietil éster  $Et_2H_2mpba$ , conforme descrito na literatura<sup>1</sup> (Figura 22).

#### 4.1.1 Síntese do pré-ligante $Et_2H_2(mpba)$ e do sal $K_2H_2mpba$

Primeiramente, a uma solução contendo 7,82 g de *m*-fenilenodiamina 99% solubilizada em 350 mL de THF são adicionados 16,5 mL de cloreto de etiloxalila (ou cloroacetato de etila) gota a gota. Após esse procedimento a solução obtida foi colocada em refluxo a 70°C durante 30 minutos sob constante agitação. Em seguida, filtrou-se desprezando o filtrado de cor rosa obtido, e evaporou-se o filtrado completamente. Foi obtido um sólido branco, o mesmo foi lavado com éter etílico e seco ao ar.

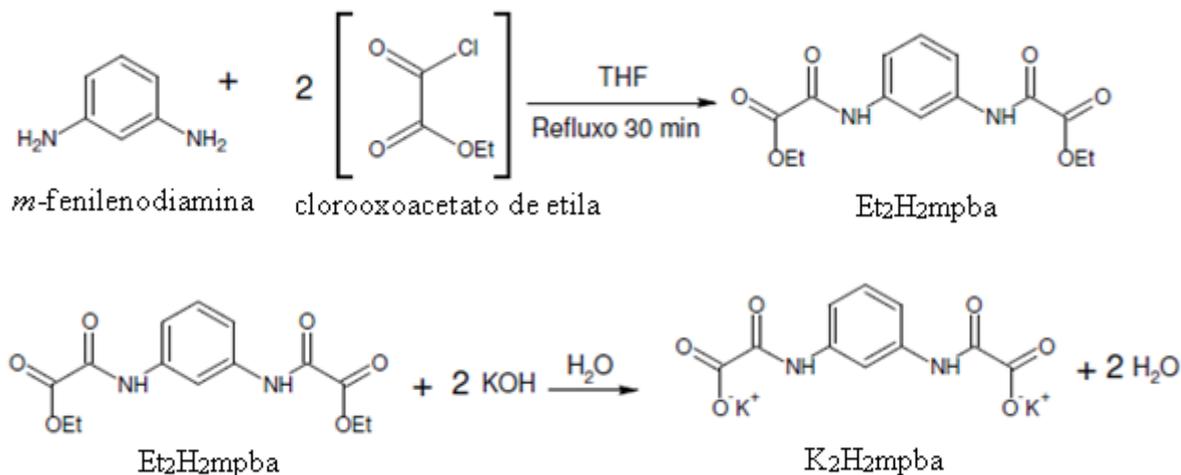
Rendimento: 82%

O sal  $K_2H_2mpba$  é obtido conforme descrição: uma solução de KOH (0,36 g, 6,4 mmol) foi adicionada gota a gota a uma suspensão de  $Et_2H_2mpba$  (1,0 g, 3,2 mmol) em 20,0 mL de água. Após 60 min de agitação, foram adicionados 100,0 mL de acetona, levando à formação de um precipitado branco. O sólido foi recolhido em um filtro de vidro sinterizado, lavado e seco em temperatura ambiente. O processo reacional é representado pela reação explicitada na Figura 23.

Rendimento para o  $K_2H_2mpba$ : 87%.

P.F.: 310 °C

Figura 23 – Esquema de síntese do pré-ligante Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba e do sal K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba.



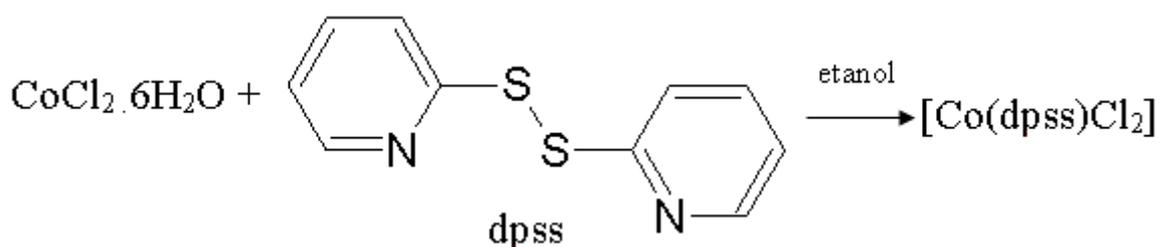
Fonte: Da Autora

#### 4.1.2 Síntese do bloco construtor [Co(dpss)Cl<sub>2</sub>]

A preparação e caracterização estrutural do [Co(dpss)Cl<sub>2</sub>] (**Pre-I**) já foi previamente descrita na literatura.<sup>2</sup> Porém, a metodologia sintética utilizada na obtenção deste composto no trabalho em questão, difere bastante da metodologia já descrita na literatura. Neste trabalho o complexo [Co(dpss)Cl<sub>2</sub>] foi sintetizado pela adição de uma solução etanólica saturada a quente de LiCl à outra solução etanólica de Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e dpss [razão molar 1:1 Co(II):dpss].

No presente trabalho, este composto foi preparado com um rendimento razoável pela reação direta entre o CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e dpss (1:1) em etanol à temperatura ambiente. A metodologia sintética utilizada para obtenção do **Pre-I**, do presente trabalho pode ser visualizada na Figura 24.

Figura 24- Representação do ligante dpss e esquema de síntese do bloco construtor.

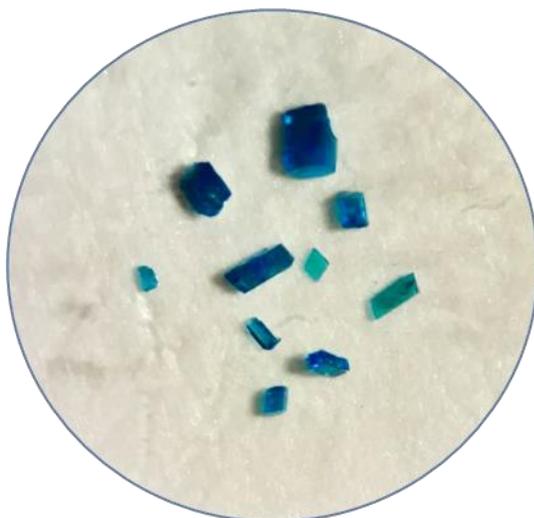


Fonte: Da autora

Em um balão de fundo redondo (100 mL) contendo uma solução etanólica de CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,200 g, 0,84 mmol), acrescentou-se lentamente o ligante dpss (0,184 g, 0,84

mmol) previamente solubilizado em etanol. A mistura reacional foi deixada por agitação em temperatura ambiente por 2 horas. Após este tempo observou-se a formação de um precipitado azul intenso, o qual foi recolhido em um filtro de vidro sinterizado, lavado com etanol e seco durante várias horas ao ar. Adicionalmente, o filtrado foi reservado em tubos de ensaio e após o período de 20 dias sob repouso e temperatura ambiente, foram observados a formação de monocristais azuis do próprio bloco construtor (foto 1).

Foto1 - Cristais azuis do **Pré I**.



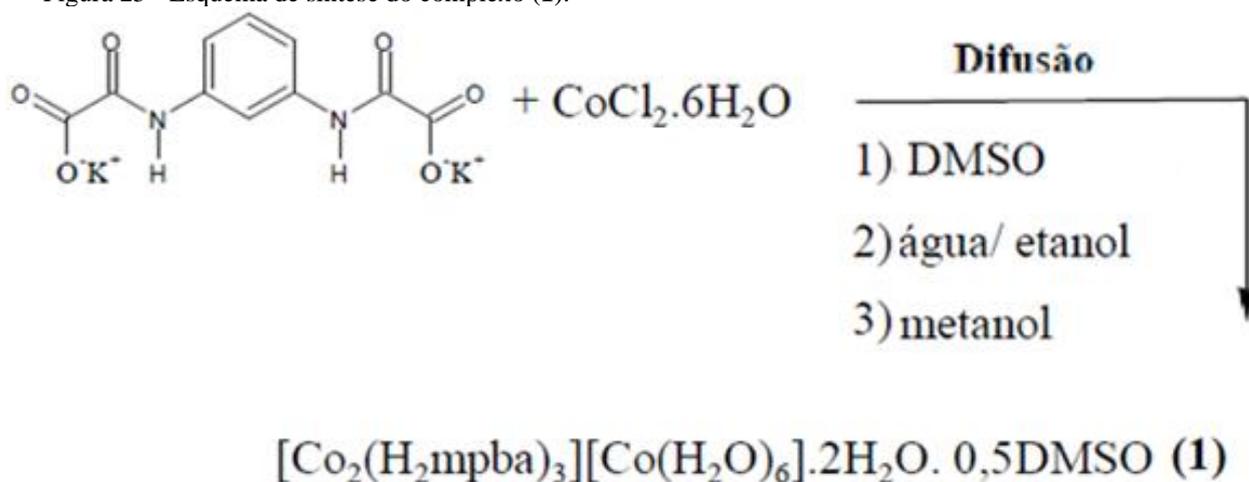
Fonte: Da autora.

#### 4.1.3 Sínteses dos complexos contendo o ligante *N, N'*-1,3-fenilenobis(oxamato):

- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{dmsO}$  (**1**)

O complexo (**1**) foi sintetizado por difusão lenta em tubo de ensaio (1,5 cm de diâmetro interno e 18 cm de altura) conforme pode ser visualizado na Figura 25 com a descrição detalhada no esquema abaixo.

Figura 25 - Esquema de síntese do complexo (1).



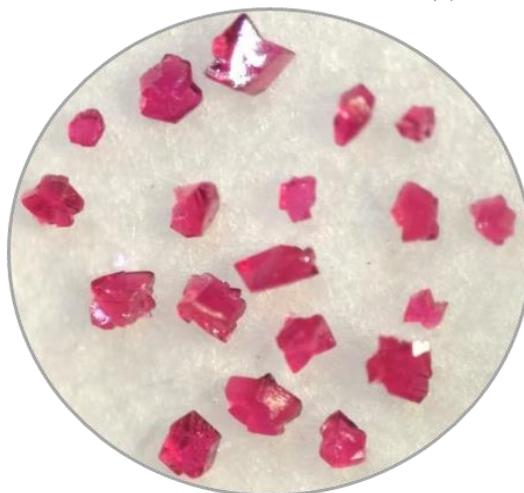
Fonte: Da autora.

Primeiramente foi transferida para o tubo de ensaio 3 mL de DMSO, em seguida adicionou-se lentamente mais 2 mL de água. Após a formação dessas duas camadas, solubilizou-se 0,025 g (0,08 mmol) do sal  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$  em 5 mL de água e a solução foi transferida para o tubo de ensaio. Sequencialmente, foi adicionado lentamente uma mistura de solventes ( $\text{H}_2\text{O}$ :etanol/1:1). Seguidamente, foram adicionados 0,018 g (0,08 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  previamente dissolvidos em 3 mL de metanol, resultando em uma interface intermediária de coloração rosa. O tubo foi coberto com parafilm e esta solução foi mantida em repouso a temperatura ambiente. Após 27 dias foi observado a formação de cristais rosas na forma de cubos de **1**, adequados para difração de raios X por monocristal. Rendimento: 25%.

Após os cristais rosas serem retirados da solução e a solução resultante da filtração for mantida em repouso no cristalizador, observa-se a formação de cristais rosas em forma de agulhas que ainda não foram caracterizados. Rendimento: 17%.

P.F.: 300°C (d).

Foto 2 - Foto dos cristais rosas de (1).

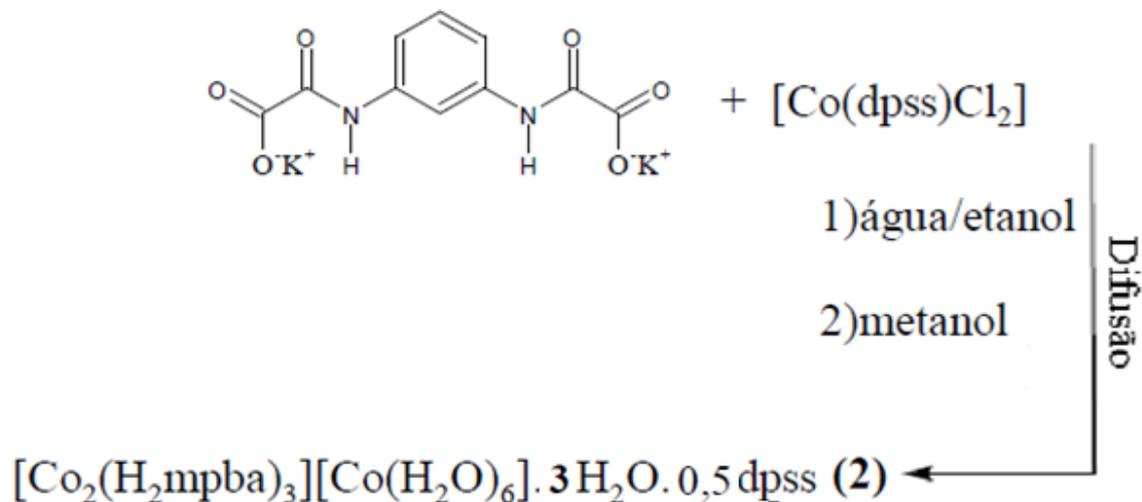


Fonte: Da autora.

- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{dpss}$  (2)

O complexo **2** foi sintetizado de forma similar ao procedimento descrito para o complexo **1**, como pode ser notado pelo esquema apresentado na Figura 26.

Figura 26 - Esquema de síntese do complexo (2).

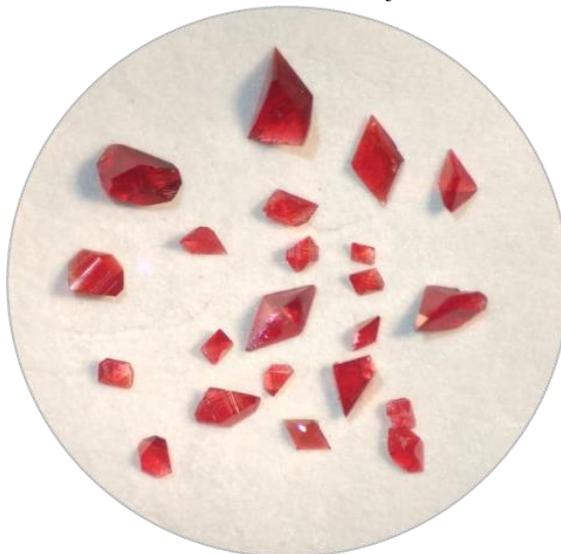


Fonte: Da autora.

De modo análogo à síntese do composto **1**, primeiramente solubilizou-se 0,025 g (0,08 mmol) do sal  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$  em 8 mL de água e, em seguida, a solução foi transferida para o tubo de ensaio. Sequencialmente, adicionou-se ao tubo uma mistura de solventes ( $\text{H}_2\text{O}$ :etanol/1:1). Por fim, neste sistema, foram adicionados 0,028 g (0,08 mmol) do complexo precursor

[Co(dpss)Cl<sub>2</sub>] previamente dissolvidos em 3 mL de metanol, resultando em uma interface intermediária de coloração rosa. Este tubo de ensaio foi coberto com parafilm e foi mantido em repouso a temperatura ambiente. Após 12 dias foi observado a formação de cristais laranjas na forma de octaedros, adequados para difração de raios X por monocristal. Rendimento: 35%. P.F.:330°C (d)

Foto 3 - Foto dos cristais laranjas de (2).

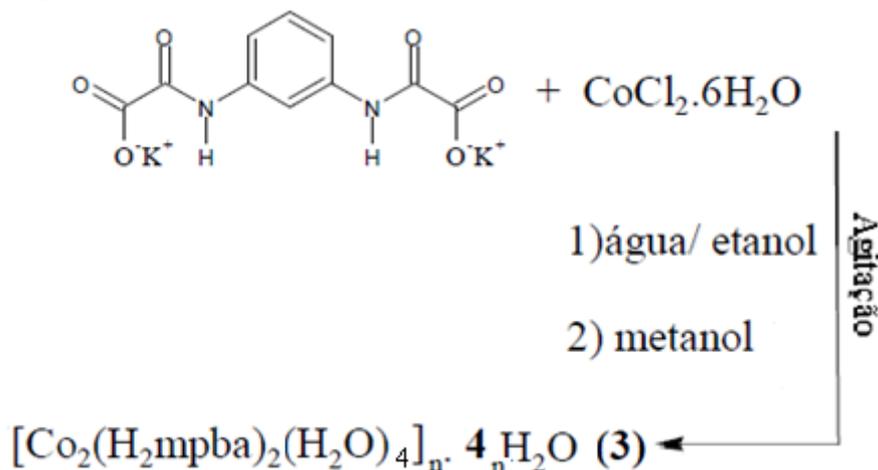


Fonte: Da autora.

- [Co<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>mpba)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>·4nH<sub>2</sub>O (3)

O complexo **3** foi sintetizado por agitação seguido de evaporação lenta do solvente.

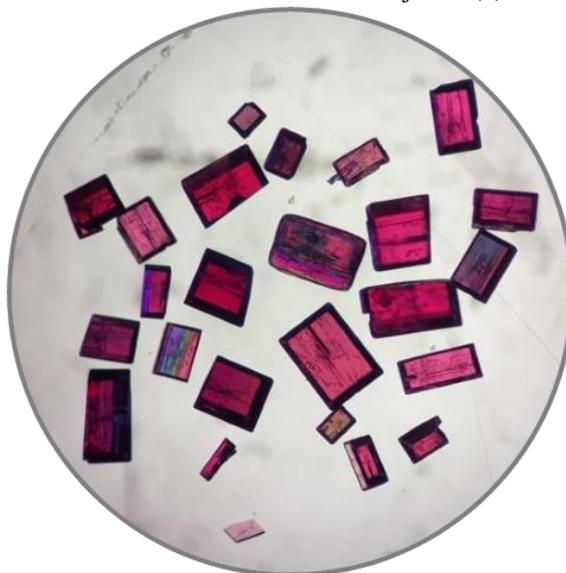
Figura 27 - Esquema de síntese do complexo (3).



Fonte: Da autora.

Em um balão de fundo redondo (100 mL) contendo 2 mL de água acrescentou-se lentamente o  $K_2H_2mpba$  0,026g (0,08 mmol) previamente solubilizado em água (3 mL). Em seguida, adicionou-se ao sistema uma mistura de solventes ( $H_2O$ :etanol/1:1) (2 mL) e por fim adicionou-se 0,009 (0,04 mmol) de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  previamente solubilizado em 3 mL de metanol. A mistura reacional, foi deixada por agitação em temperatura ambiente por 2 horas. Após este tempo observou-se a formação de uma solução límpida rósea que foi transferida para uma placa de petri e deixada em repouso. Após 20 dias observou-se a formação de cristais laranjas no formato quadrado adequados para difração de raios X por monocristal. Rendimento: 28%  
P.F.: 320°C (d)

Foto 4- Foto dos cristais laranjas de (3).

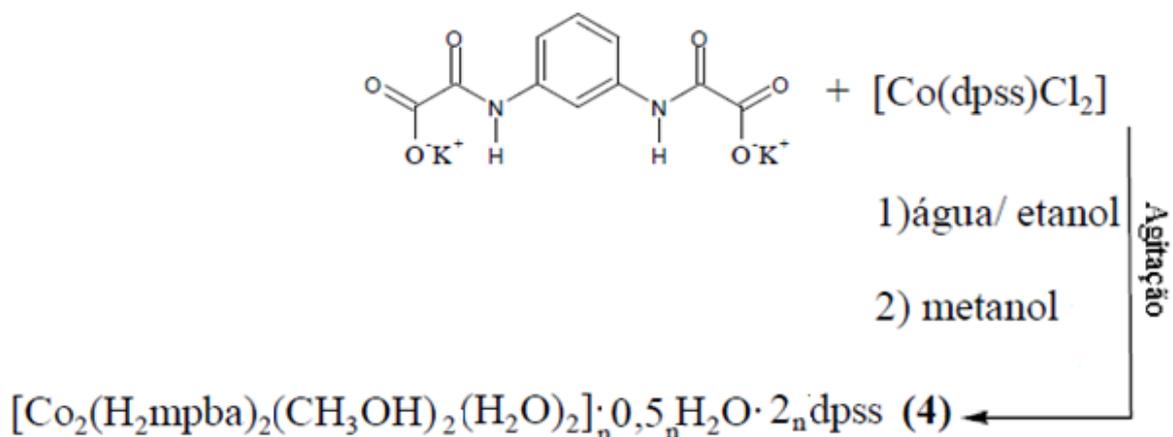


Fonte: Da autora.

- $[Co_2(H_2mpba)_2(CH_3OH)_2(H_2O)_2]_n \cdot 0.5nH_2O \cdot 2ndpss$  (4)

O complexo 4 foi sintetizado de forma similar ao procedimento descrito para o complexo 3, como pode ser notado pela Figura 28.

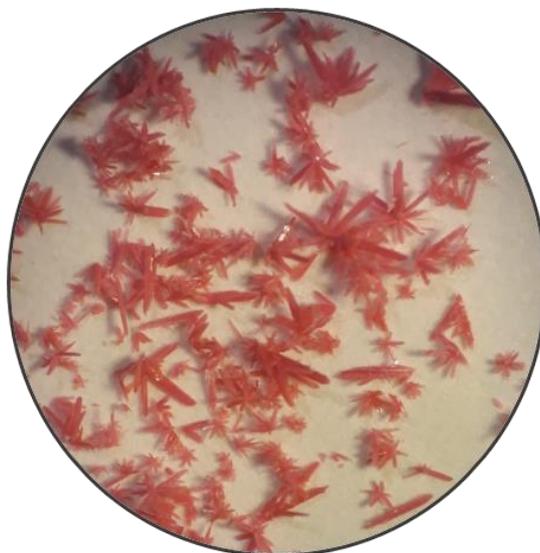
Figura 28 - Esquema de síntese do complexo **4**.



Fonte: Da autora.

O composto **4** foi sintetizado utilizando o mesmo procedimento de **3** mas substituindo o  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pelo complexo precursor  $[\text{Co}(\text{dpss})\text{Cl}_2]$  (0,014 g, 0,04 mmol), na mesma mistura de solventes. A mistura reacional resultante foi reservada para cristalização, em uma placa de petri e após 20 dias, pela evaporação lenta do solvente, foi observado a formação de agulhas rosas à temperatura ambiente. Os cristais formados foram adequados para difração de raios X por monocristal. Rendimento: 24% P.F.: 300°C.

Foto 5- Foto das agulhas rosas de **(4)**.



Fonte: Da autora.

## REFERÊNCIAS

1 FERNANDEZ, I. *et al.* Ferromagnetic coupling through spin polarization in a dinuclear copper(II)metallacyclophane. **Angewandte Chemie**, v. 16, p. 3039-3042, 2001.

2 KADOOKA, M. M.; WARNER, L. G.; SEFF, K. Crystal and Molecular Structure of Dichloro[bis(2-pyridyl)disulfide] cobalt(II), **Inorg. Chem.**, v. 15, p. 1976-1984, 812.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SAL K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba

O sal K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba foi caracterizado por análise elementar, análise térmica e espectroscopia vibracional na região do IV.

#### 5.1.1 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de análise elementar para o ligante K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba.

Fórmula proposta		%C	%H	%N
C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> K <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> MM= 328,36g/mol	Calculado	36,64	1,80	8,50
	Experimental	36,40	1,76	8,71
	Erro	0,65 %	2,22%	2,47%

Fonte: Da autora.

Os valores obtidos e calculados apresentados nesta Tabela estão em boa concordância com a formulação proposta para o ligante K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba. A equação utilizada para obtenção do erro relativo percentual é:  $\% \text{erro} = |\text{Valor}_{\text{exp}} - \text{Valor}_{\text{calc}}| / \text{Valor}_{\text{calc}} \times 100$ . Esse resultado representa a magnitude da diferença entre os valores experimental e calculado. O ideal é que este valor seja de no máximo até 4%,

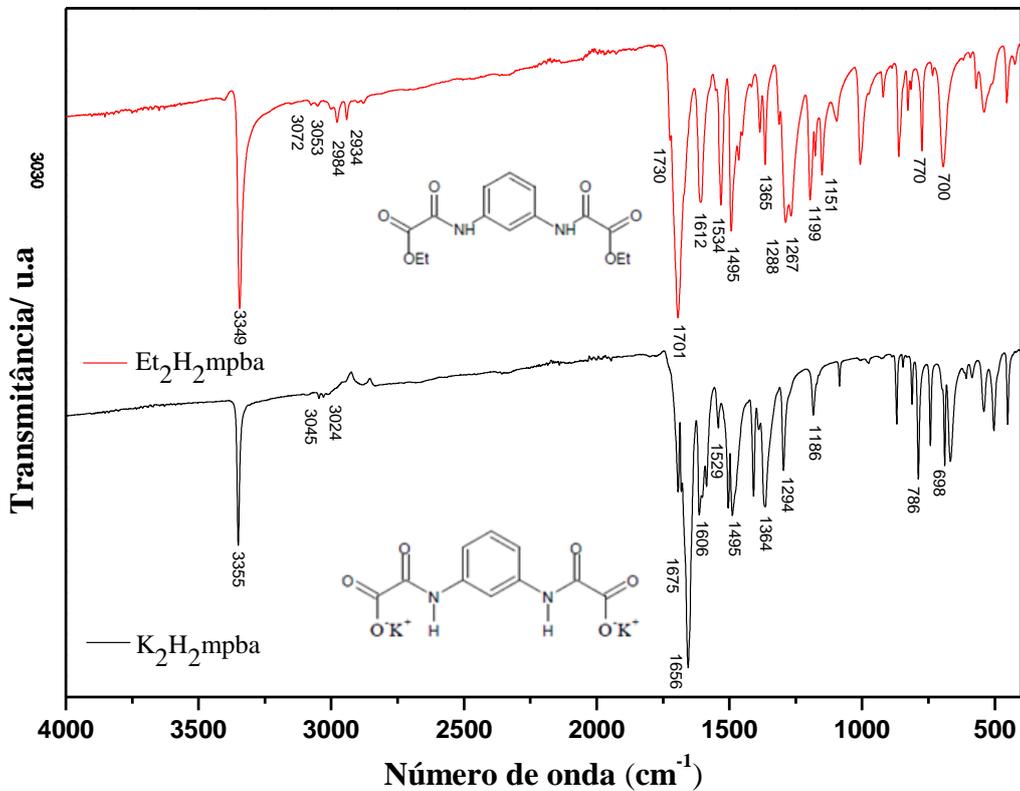
#### 5.1.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho do pré-ligante dietil éster Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba com o respectivo sal K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba pode ser visualizado na Figura 29 e na Tabela 3 é apresentada uma tentativa de atribuição das principais bandas.

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de suma importância para inferir sobre a presença de grupos funcionais e as respectivas coordenações adotadas na estrutura de um composto. A partir dos espectros apresentados na Figura 28, percebe-se que

tanto para o pré-ligante  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{mpba}$  quanto para o sal  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ , são exibidas várias bandas pertencentes a mesma região devido à similaridade dos mesmos. Assim, analisando detalhadamente os espectros é possível destacar a banda de absorção em  $3349\text{ cm}^{-1}$  para o dietiléster e em  $3355\text{ cm}^{-1}$  para o sal  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ , as quais podem ser atribuídas ao estiramento N-H. A presença deste estiramento indica que o ligante encontra-se parcialmente desprotonado na forma de  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ . Outros estiramentos como por exemplo, C-H aromático e C=O também são observados em ambos espectros.

Figura 29 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do pré-ligante dietiléster  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{mpba}$  com o respectivo sal  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ .



Fonte: Da autora.

Tabela 3 - Atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho do sal  $K_2H_2mpba$ .

Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Atribuições
$Et_2H_2mpba$	$K_2H_2mpba$	
3349vs	3355vs	$\nu N-H$
3072vw, 3053vw	3045vw, 3024vw	$\nu(C-H)$ aromático
2984vw, 2934vw	-	$\nu(C-H)$ alifático
1730vw	-	$\nu(C=O)$ éster
1701vs	1690vw, 1675vw, 1656vs	$\nu(C=O)$
1612m	1606s	$\nu(C=O)$ amida
1534m, 1495s	1529w, 1495s	$\nu(C=C)$
1365w	1364s	$\nu(C-N)$ amida
1288s, 1267s	1294m	C-O
1199m, 1151w	1186w	deformação C-H no plano
770m, 700m	786m, 698m	deformação C-H fora do plano

Fonte: Da autora.

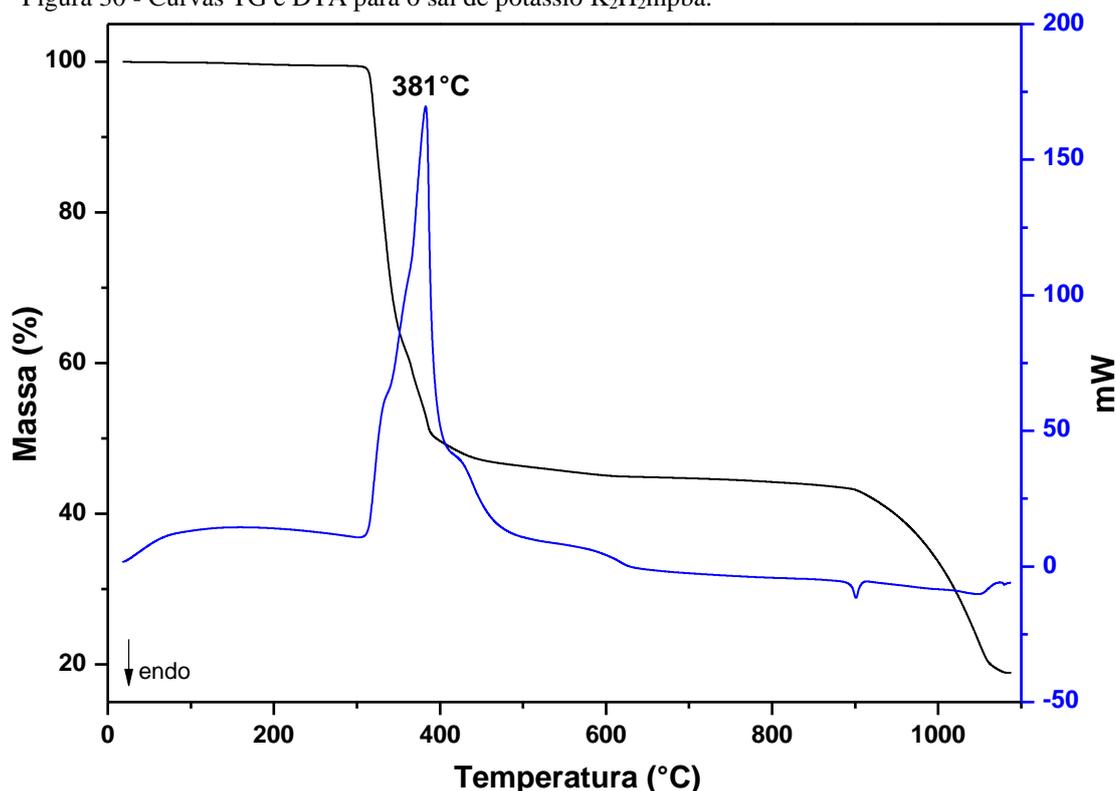
Intensidade: vs, very strong (muito forte); s, strong (forte); m, medium (médio); w, weak (fraco); vw, very weak (muito fraco).

É possível verificar também a ausência de algumas bandas no espectro do sal quando comparado ao espectro do dietiléster, tais como, estiramentos C-H alifáticos e C=O de éster o que indica ter ocorrido substituição no grupo etil do pré ligante. Adicionalmente, foi observado no espectro do sal um deslocamento das bandas referente ao estiramento C=O, no pré ligante a banda encontra-se com estiramento de  $1700\text{ cm}^{-1}$  e no sal, a mesma encontra-se em  $1651\text{ cm}^{-1}$ . Este deslocamento pode ser justificado pela presença do grupo etil do pré ligante, onde o mesmo, por ser considerado um bom doador de densidade eletrônica, pode exibir menor ressonância estrutural quando comparado ao grupo carboxilato do sal  $K_2H_2mpba$ . Sendo assim, temos que quanto maior o caráter ressonante, maior o caráter de ligação simples responsável pelo deslocamento da banda C=O para menores números de onda como descrito na literatura.

### 5.1.3 Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na Figura 30 encontra-se a curva termogravimétrica para o sal  $K_2H_2mpba$ , onde as perdas ocorridas em função do aumento da temperatura serão discutidas abaixo.

Figura 30 - Curvas TG e DTA para o sal de potássio  $K_2H_2mpba$ .



Fonte: Da autora.

Nota: intervalo de 30 a 1100°C em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20°C/min.

Os resultados obtidos na análise térmica do ligante  $K_2H_2mpba$  mostra uma estabilidade térmica até 300°C, o que indica a ausência de moléculas de água no sal. É observado também uma perda após esta temperatura até 1000°C (observado 69,77%, calculado 71,31%) atribuída a termodecomposição do ligante, esta perda é acompanhada de um evento exotérmico que aparece na temperatura de 381°C. A partir de 1010°C podemos inferir que começa a formação do resíduo que pode ser atribuído a um mol  $K_2O$  (observado 30,23, calculado 31,71%).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BLOCO CONSTRUTOR [Co(dpss)Cl<sub>2</sub>]

O bloco construtor formado pelo centro metálico de Co<sup>+2</sup> e o ligante dpss apresenta a fórmula [Co(dpss)Cl<sub>2</sub>] (**Pre-I**) o qual foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do IV, análise térmica, difração de raios X por pó e difração de raios X por monocristal.

### 5.2.1 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados de análise elementar para o Pre-I.

Fórmula proposta		%C	%H	%N
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Calculado	34,27	2,28	7,99
MM= 350,13g/mol	Experimental	35,04	2,34	7,76
	Erro	2,24 %	2,63%	2,87%

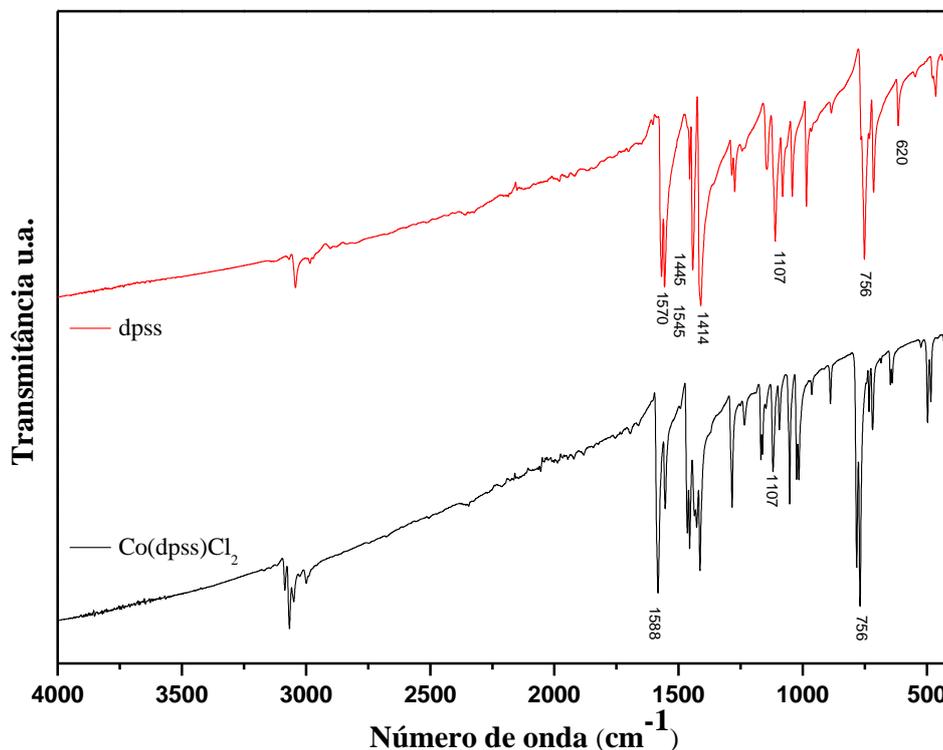
Fonte: Da autora.

Os valores obtidos e calculados apresentados nesta Tabela estão em boa concordância com a formulação proposta do **Pre-I**.

### 5.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho do bloco construtor [Co(dpss)Cl<sub>2</sub>] é apresentado na Figura 31.

Figura 31 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante dpss e do bloco construtor [Co(dpss)Cl<sub>2</sub>].



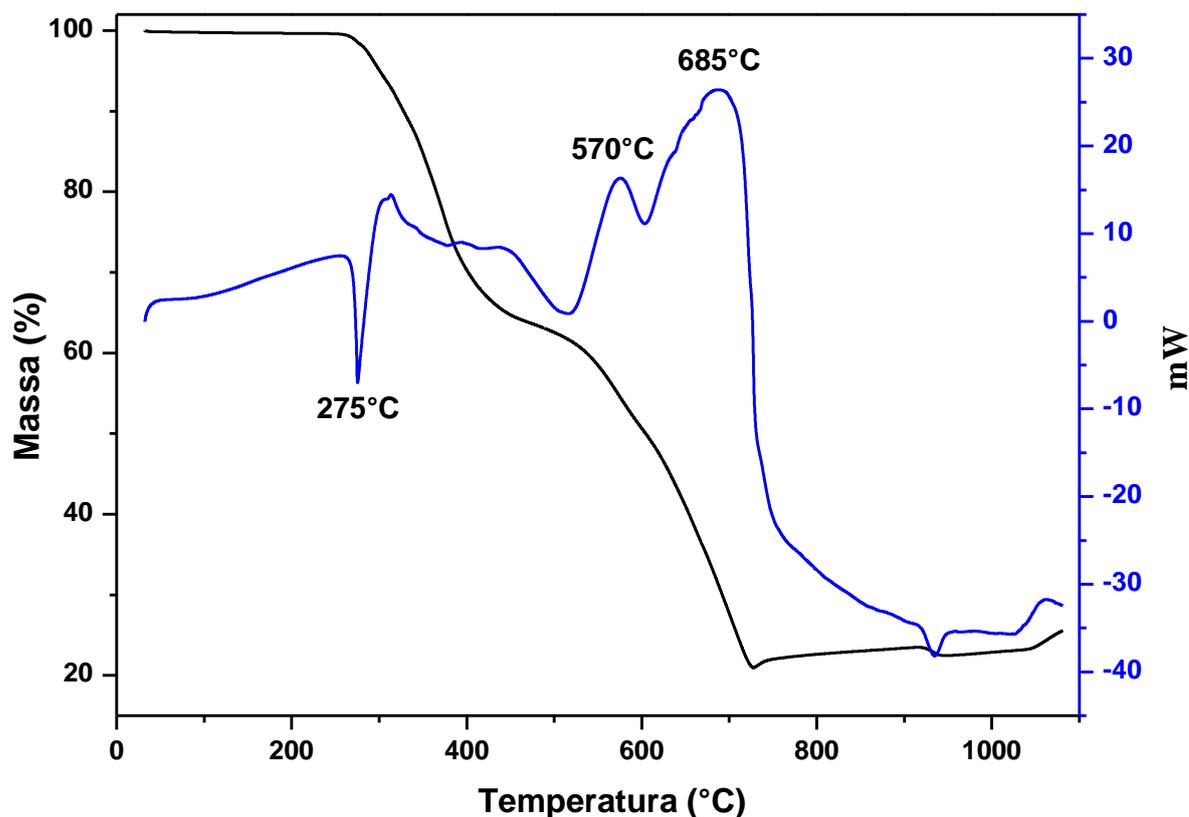
Fonte: Da autora.

O espectro na região do infravermelho do ligante dpss livre e do bloco construtor é exibido na Figura 23. O ligante dpss livre, apresenta quatro bandas fortes no intervalo entre 1570 – 1414  $\text{cm}^{-1}$ , devido aos modos de estiramento CC/CN dos anéis piridínicos. Observando o espectro de infravermelho do bloco construtor, o deslocamento da principal banda de absorção em 1570  $\text{cm}^{-1}$  do dpss livre para maiores números de onda, em 1588  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser atribuído à coordenação dos nitrogênios piridínicos ao centro metálico<sup>2,3</sup>.

### 5.2.3 Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na Figura 32 encontra-se a curva termogravimétrica para o **Pre-I**, em atmosfera oxidante, onde as perdas ocorridas em função do aumento da temperatura serão discutidas abaixo.

Figura 32- Curvas TG e DTA para o bloco construtor.



Fonte: Da autora.

Nota: intervalo de 30 a 1100°C em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20°C/min.

A curva termogravimétrica do **Pre-I** exibiu uma estabilidade térmica até 270°C, o que indica a ausência de moléculas de água no composto. É observado também uma perda entre 270-730°C, (observado 79,89%, calculado 83,91%) atribuída a termodecomposição do ligante dpss e de dois cloretos presentes, esta perda é acompanhada de dois eventos exotérmicos que aparece nas temperaturas de 570°C e 685°C. A partir de 730°C é possível observar o início da formação do resíduo que pode ser atribuído a um mol de CoO (observado 20,12%, calculado 21,02%).

#### 5.2.4 Difração de raios X por monocristal

Apesar de todas as evidências fornecidas pelas técnicas supracitadas, a técnica decisiva para a elucidação estrutural é a difração de raios X por monocristal.

Através da metodologia por difusão lenta envolvendo  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e o ligante dpss, monocristais azuis no formato de cubos foram obtidos sob temperatura ambiente. O experimento de difração de raios X foi realizado à temperatura de 293 K. As principais informações sobre as condições experimentais e do refinamento da estrutura podem ser visualizadas na Tabela 5.

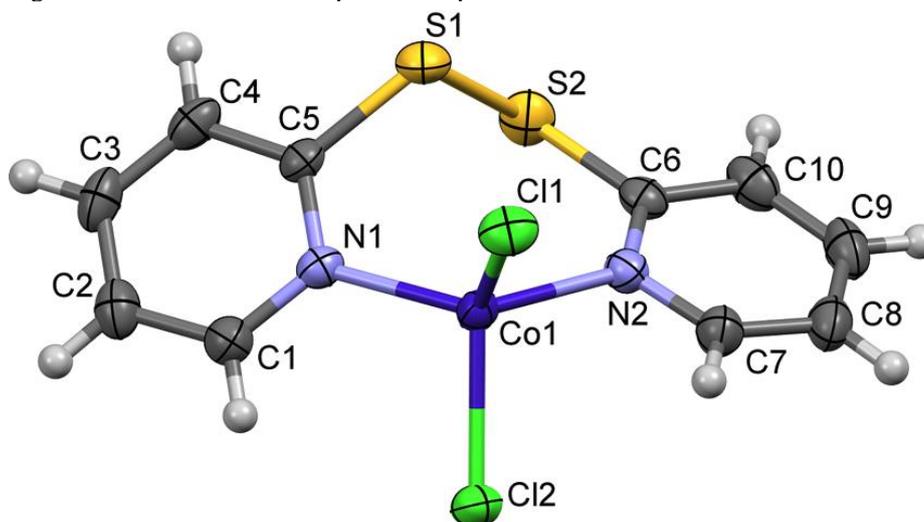
Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura do **Pre-I**.

Fórmula	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{S}_2$
Tamanho do cristal/ mm	$37 \times 17 \times 0,13$
Massa molar/ $\text{g mol}^{-1}$	350,13
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
$a/\text{Å}$	7,815 (4)
$b/\text{Å}$	8,146 (4)
$c/\text{Å}$	12,074 (5)
$\alpha^\circ$	94,45 (2)
$\beta^\circ$	107,185 (15)
$\gamma^\circ$	114,890 (19)
$V/\text{Å}^3$	647,7 (5)
Z	2
$\lambda/\text{Å}$	0,71073
T/K	293
No. parâmetros	154
Reflexões coletadas	2286
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	8230
S	1,077
$R^a$ , $wR^b$	0,0266
$R^a$ , $wR^b$ (todos os dados)	0,0339

Fonte: Da autora

Como pode ser visualizado na Figura 33 é apresentado a estrutura do **Pre-I**  $[\text{Co}(\text{dpss})\text{Cl}_2]$ . Como já inferido pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho, o ligante dpss coordenou-se ao centro metálico de  $\text{Co}(\text{II})$  através dos nitrogênios piridínicos.

Figura 33- Vista da estrutura apresentada pelo bloco construtor.

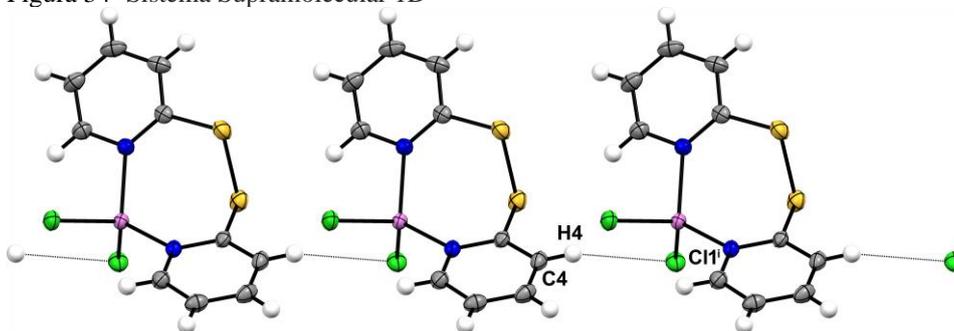


Fonte: Da autora

O átomo de Co1 está tetracoordenado exibindo uma geometria tetraédrica. É possível observar que o centro de Co(II) está coordenado por dois átomos de nitrogênio (N1 e N2) provenientes dos anéis piridínicos do ligante com distâncias Co1-N1= 2,028(2) Å e Co1-N2= 2,062(2) Å e por dois ligantes cloreto com distâncias Co1-Cl1= 2,2345(13) Å e Cl2 (Co1-Cl2= 2,2495 Å). Os ângulos N1-Co1-Cl2, N2-Co1-Cl2, N1-Co1-Cl1 e Cl1-Co1-Cl2 são: 111,95°(8), 100,52°(7), 113,53°(7) e 118,46°(5), respectivamente.

Na estrutura cristalina do **Pre-I** pode ser observado também interações fracas do tipo C-H...Cl, as quais são responsáveis pela formação de um sistema supramolecular 1D ao longo do eixo cristalográfico *b* (C4...Cl1= 3,635(4) Å), (C2...Cl2 = 3,774(3) Å) e (C8...Cl2 = 3,661(4) Å).

Figura 34- Sistema Supramolecular 1D



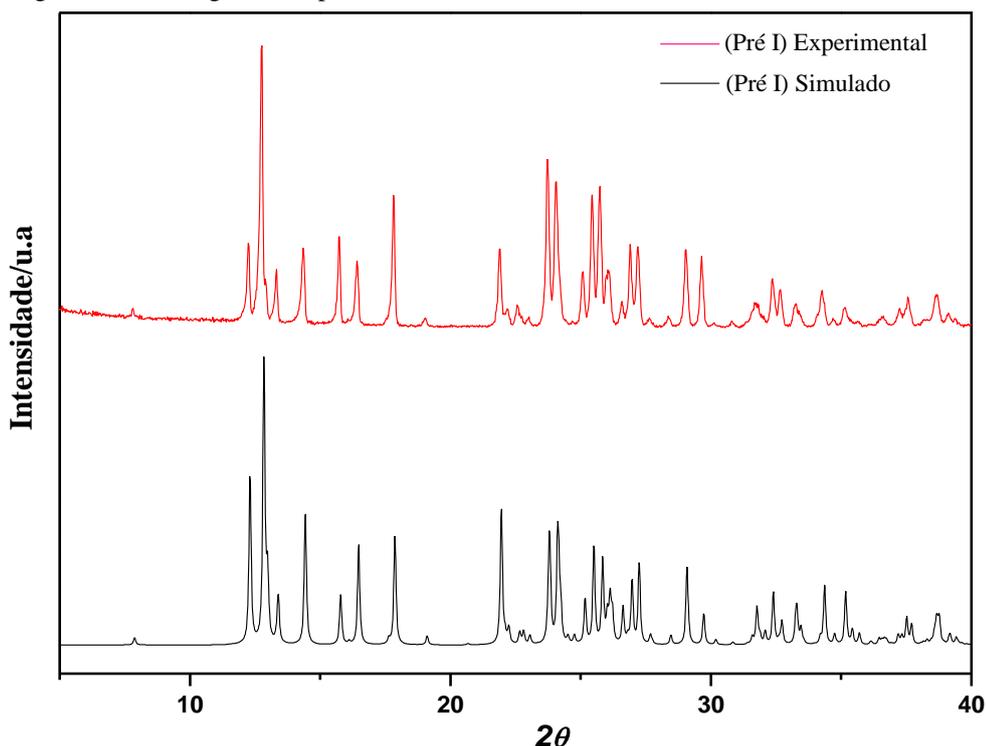
Fonte: Da autora.

A pureza dos cristais e a repetibilidade das sínteses foi confirmada por difração de raios X por pó, conforme descrito abaixo.

### 5.2.5 Difração de Raios X por pó

O difratograma de raios X por pó para bloco construtor, mostra picos agudos que indicam a natureza cristalina do composto.

Figura 35- Difratogramas experimental e simulado do **Pre-I**.



Fonte: Da autora.

Nota: Foi utilizado o programa Mercury® para geração do padrão de difração simulado.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS CONTENDO O LIGANTE 1,3 FENILENOBIS(OXAMATO).

Os quatro complexos obtidos na realização deste trabalho foram caracterizados por análise elementar, análise térmica, espectroscopia vibracional na região do IV, difração de raios X por monocristal e difração de raios X por policristal.

A reação do sal de potássio de *N, N'*-1,3-fenilenobis(oxamato) ( $K_2H_2mpba$ ) com cloreto de cobalto(II) hexahidratado propiciou a obtenção dos compostos **1** e **3** enquanto a reação do bloco construtor  $[Co(dpss)Cl_2]$  com o sal  $K_2H_2mpba$  produziu os compostos **2** e **4**. Os compostos **1** e **3** foram sintetizados seguindo estequiometrias e solventes diferentes. Em **1**

foi utilizado uma estequiometria 1:1 e em **3** foi utilizado metade da quantidade de sal de cloreto de cobalto (II), originando uma estequiometria 1:2. Em **4** também foram utilizadas metade das quantidades estequiométricas em relação a **2**. **1** e **2** foram obtidos pelo método de difusão lenta e possuem em comum a presença de helicatos de  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$  cuja carga é equilibrada por cátions  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . **3** e **4** foram sintetizados pelo método de agitação e suas estruturas consistem em cadeias lineares (**3**) e em ziguezague (**4**) de cobalto(II) com ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  em ponte.

As diferenças estruturais observadas entre os pares (**1** e **3**) ou (**2** e **4**) se devem principalmente à metodologia sintética e são cruciais para determinar o papel dos ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ , com formação de helicatos de dicobalto(II) em **1** e **2** e cadeias lineares neutras (**3**)/ziguezague (**4**).

Abaixo será descrito detalhadamente as caracterizações realizadas para cada complexo obtido neste trabalho.

### 5.3.1 Caracterização do complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{dmsO}$ (**1**)

O composto (**1**) formou-se por difusão lenta em meio de mistura dos solventes água/etanol/metanol/DMSO como descrito anteriormente. Na Tabela 6 pode ser visualizada a caracterização por análise elementar (CHN).

#### 5.3.1.1 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar para o complexo (**1**) são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados de análise elementar para o composto (**1**).

Fórmula proposta		%C	%H	%N
$\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{Co}_6\text{N}_{12}\text{O}_{53}\text{S}$	Calculado	33,50	3,33	7,84
MM= 2220,97g/mol	Experimental	33,90	3,26	7,59
	Erro	1,19 %	2,10%	3,18%

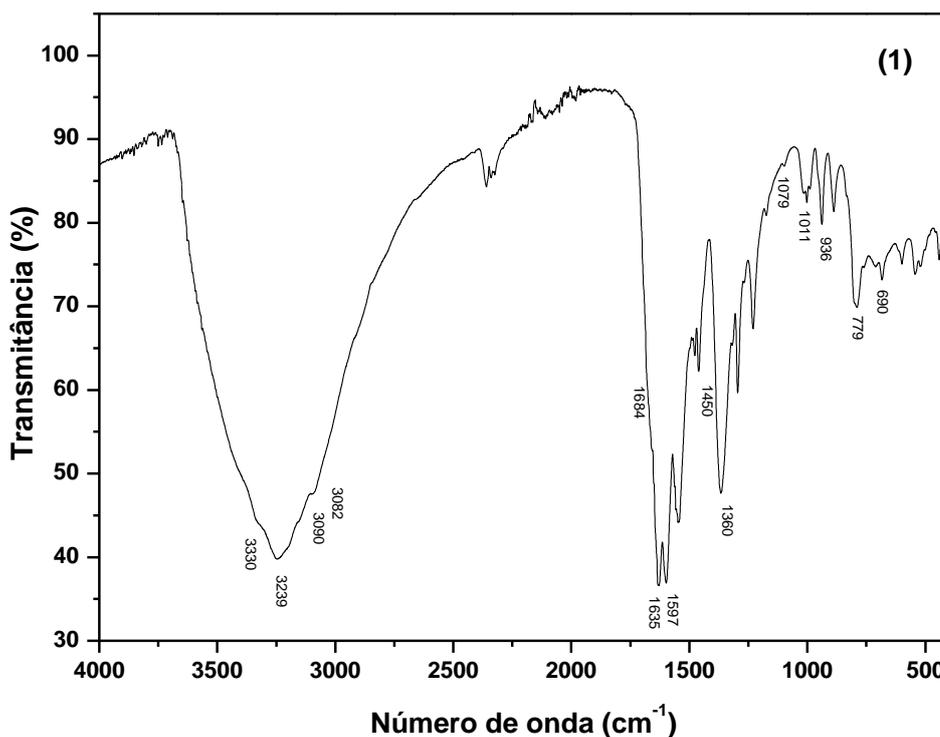
Fonte: Da autora.

Os valores obtidos e calculados apresentados nesta Tabela estão em boa concordância com a formulação proposta de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{dmsO}$  ( $\text{Co}^{2+} : \text{H}_2\text{mpba}^{2-} / 1 : 1$ ).

### 5.3.1.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{dmsO}$  (**1**) é apresentado na Figura 36.

Figura 36 - Espectro de absorção na região do infravermelho de **1**.



Fonte: Da autora.

Na Tabela 7 é apresentada uma tentativa de atribuição das principais bandas presentes no composto **1**.

Tabela 7 - Tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do composto **1**.

Composto 1	Atribuições
3330vs	$\nu\text{N-H}$
3239vs	$\nu\text{O-H}$
3090s, 3082w	$\nu\text{C-H}$
1684m	$\nu\text{C=O}$ amida
1635vs	$\nu\text{C=O}$ carboxilato
1597vs	$\nu\text{C=C}$
1450w	$\text{O-C=O}$
1360s	$\nu\text{C-N}$
1079vw	$\delta\text{C-H}$ no plano
1011w, 942w	$\nu\text{S=O}$
779m	$\delta\text{C-H}$ meta substituído
690vw	$\delta\text{C-H}$ fora do plano

Fonte: Da autora.

Intensidade: vs, very strong (muito forte); s, strong (forte); m, medium (médio); w, weak (fraco); vw, very weak (muito fraco).

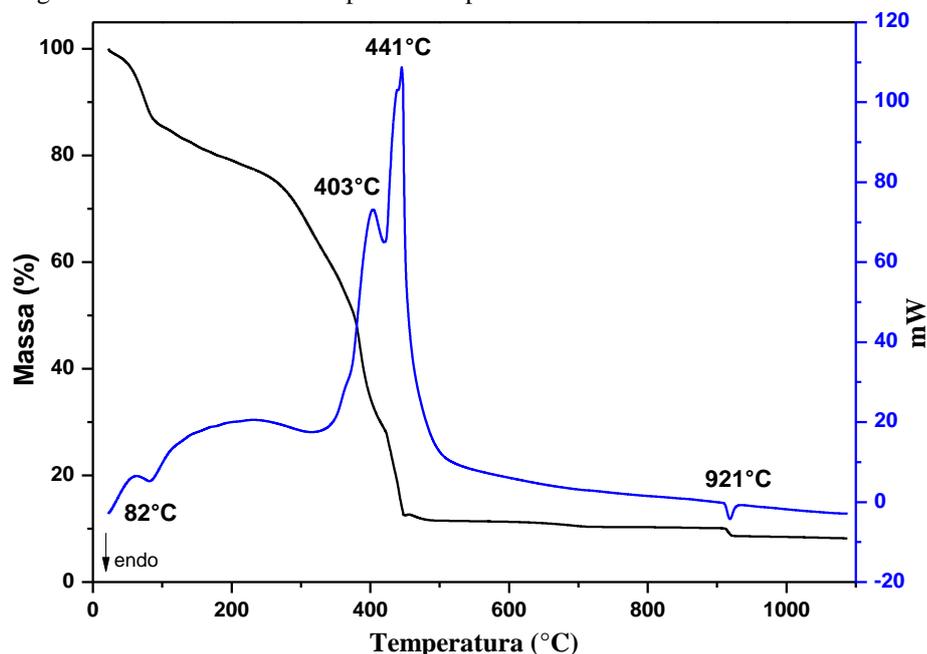
Na Figura 35 pode ser verificado as bandas atribuídas aos estiramentos do composto **1**, onde pode ser observado um certo deslocamento das bandas  $\text{C=O}$  em relação aos espectros tanto ao  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{mpba}$  quanto do sal  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ , indicando a coordenação do ligante ao centro metálico<sup>4</sup>.

O espectro vibracional na região do infravermelho do composto **1** apresenta uma banda larga com um máximo em  $3585\text{ cm}^{-1}$ , a qual pode ser atribuída ao estiramento  $\text{O-H}$  de moléculas de água presentes no composto. Há também uma banda que pode ser observada em  $3239\text{ cm}^{-1}$ , a qual pode ser atribuído ao estiramento  $\text{N-H}$  do ligante  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  indicando que o ligante encontra-se parcialmente desprotonado. As bandas referentes ao estiramento  $\text{C-H}$  aromático ( $3095, 3084\text{ cm}^{-1}$ ) e estiramentos do grupo  $\text{C=O}$  ( $1675, 1629\text{ cm}^{-1}$ ) são evidências da presença do ligante  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ . Devido a presença do solvente DMSO também é possível identificar no espectro bandas referentes ao estiramento  $\text{S=O}$ , identificadas em  $1011$  e  $936\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.3.1.3 Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A curva TG de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{dmsO}$  (**1**) (Figura 37) apresenta uma primeira perda de massa na faixa de temperatura de 25 a 175°C, acompanhada por um processo endotérmico em 82° C, que pode ser atribuído a perda de seis moléculas de água coordenadas e duas moléculas de água de cristalização. A segunda perda de massa ocorreu até 470 ° C e foi atribuída à decomposição do ligante orgânico (três mols de  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ ) e 0.5 molécula de dmsO (observado 68,06%; calculado 70,04%). A faixa que corresponde ao intervalo de 912 a 921°C pode evidenciar a redução de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  a  $\text{CoO}$  e é acompanhada por um evento endotérmico, correspondendo a uma perda de massa de 1,25%. Embora a atmosfera utilizada de ar sintético favoreça preferencialmente a oxidação, a redução é referenciada em outros trabalhos<sup>5-8</sup>. A faixa de temperatura acima de 881°C, correspondendo a 16,09% (observado) pode ser atribuída ao resíduo final, sendo este,  $3\text{CoO}$  (calculado 20,92%).

Figura 37 - Curvas TG e DTA para o composto **1**.



Fonte: Da autora.

Nota: intervalo de 25 a 1100 °C em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20°C/min.

Na curva DTA para o composto (**1**), além do evento endotérmico em 82°C, há outro que ocorre na temperatura de 921°C. É também observado dois eventos exotérmicos que aparecem na temperatura de 403 e 441 °C, de acordo com a decomposição térmica do composto (**1**).

Os resultados obtidos estão de acordo com a proposta de um composto de fórmula  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{dmsO}$  (**1**) a qual foi confirmada por análise de difração de raios X por monocristal.

#### 5.3.1.4 Difração de raios X por monocristal

Após várias tentativas de obtenção de monocristais para o composto **1**, estes foram obtidos em solução de uma mistura de solventes já citados anteriormente e pelo método da difusão lenta. O experimento de difração de raios X foi realizado à temperatura de 296 K.

Tabela 8 - Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de (**1**).

Fórmula	$\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{Co}_6\text{N}_{12}\text{O}_{53}\text{S}$
Tamanho do cristal/ mm	0,32 × 0,24 × 0,11
Massa molar/ g mol <sup>-1</sup>	2220,97
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub>
<i>a</i> / Å	17,5580 (7)
<i>b</i> / Å	17,5972 (6)
<i>c</i> / Å	18,1414 (7)
$\alpha^\circ$	90,00
$\beta^\circ$	117,958 (2)
$\gamma^\circ$	90,00
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4951,0 (3)
<i>Z</i>	2
$\lambda/\text{Å}$	1,54178 Cu
<i>T</i> /K	296
No. parâmetros	1208
Reflexões coletadas	12490
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$ ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	8124
<i>S</i>	0,955
<i>R</i> <sup>a</sup> , <i>wR</i> <sup>b</sup>	0,0638
<i>R</i> <sup>a</sup> , <i>wR</i> <sup>b</sup> (todos os dados)	0,1758

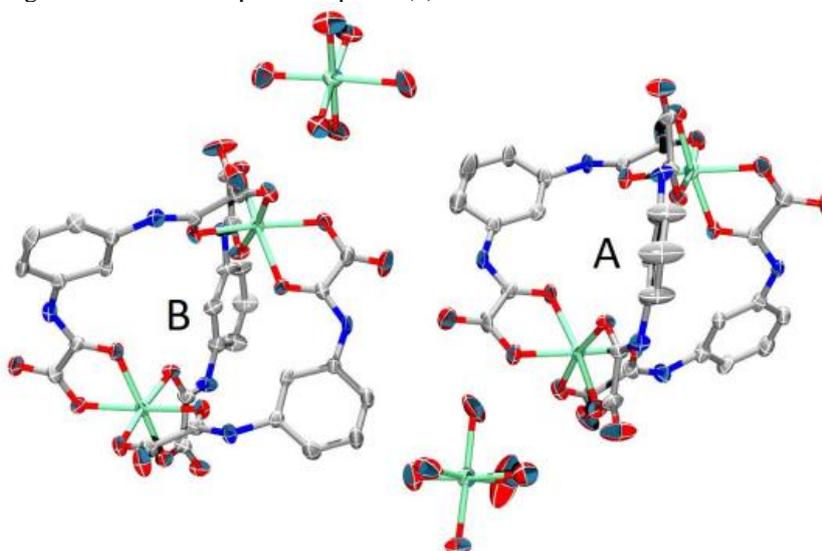
Fonte: Da autora

As principais informações sobre as condições experimentais e do refinamento da estrutura podem ser visualizadas na Tabela acima.

Como pode ser visualizado na Tabela 8, a análise de difração de raios X por monocristal de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{dmsO}$  (**1**) revela que o mesmo cristaliza no grupo espacial monoclínico  $P2_1$ . O empacotamento cristalino de (**1**) é estabilizado principalmente por ligações de hidrogênio intermoleculares entre grupos oxamato vizinhos, envolvendo o hidrogênio dos grupos amida como doadores de ligações de hidrogênio intermoleculares, em vez de sofrer desprotonação e coordenação com o íon metálico. As distâncias intermoleculares  $\text{N} \cdots \text{O}$  encontradas na estrutura de (**1**) variam de 2,801(1) a 3,036(1) Å com valor médio de 2,91 Å. Os helicatos são paralelos ao longo do eixo cristalográfico  $c$ , formando uma cadeia supramolecular -A-B-A- que é estabilizada pelas forças de Van der Waals.

A Figura 38 revela a formação de dois complexos dinucleares de cobalto(II) aniônicos  $[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]^{-2}$  (A e B) com a carga balanceada por dois complexos catiônicos  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ . A estrutura cristalina de **1** ainda apresenta moléculas de dmsO e duas moléculas de água de cristalização.

Figura 38- Visão Ortep do complexo (**1**).



Fonte: Da autora.

Nota: Moléculas de DMSO, moléculas de água e todos os átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.

Em geral, quando o *m*-fenilenebis (oxamato) atua como ligante hexaquis(bidentado) pode ser observada a formação do complexo de cobalto(II) dinuclear do tipo  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{-2}$  [ $\text{H}_2\text{mpba} = 1,3\text{-fenilenebis(oxamato)}$ ]. Assim, em (**1**) também foi observada

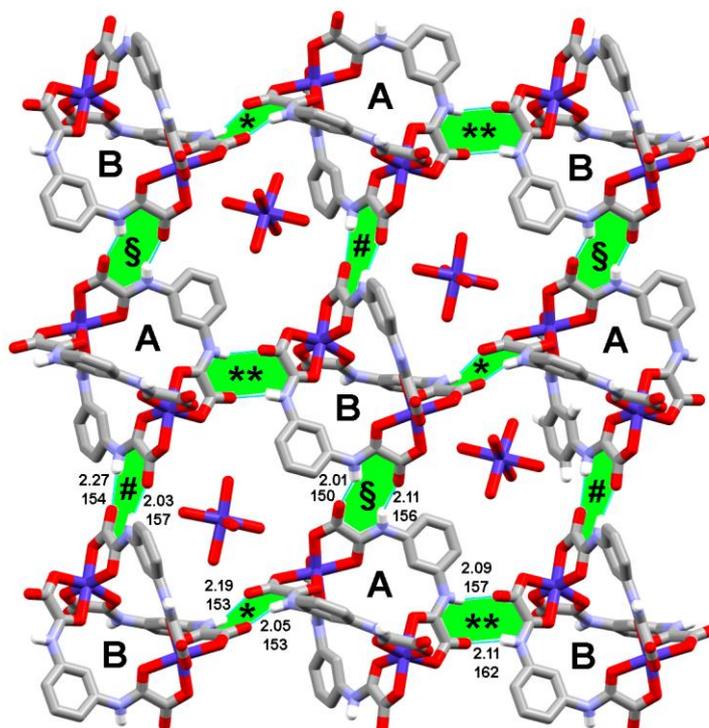
a formação de uma unidade dinuclear constituída de dois íons Co(II) conectado por três ligantes parcialmente desprotonados ( $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ ) através de seis átomos de oxigênio dos grupos oxamato com os três grupos carbonila e três porções amidas não coordenadas (Figura 38). Cada Co(II) encontra-se hexacoordenado por seis átomos de oxigênio conferindo assim uma geometria octaédrica distorcida. Como representação temos as seguintes distâncias Co1-O2= 2,083(1) Å, Co1-O3= 2,097(7) Å, Co1-O15= 2,098(8) Å, Co1-O8= 2,061(8) Å, Co1-O14= 2,054(9) Å, Co1-O9= 2,117(8) Å. Ângulos *trans* O3-Co1-O8= 168,3(6) Å, O14-Co1-O9= 169,6(3) Å, O15-Co1-O2= 170,2(3) Å. Ângulos *cis* O2-Co1-O3= 78,7(3) Å, O14-Co1-O15= 79,8(3) Å, O8-Co1-O9= 78,3(3) Å.

Os valores das distâncias de ligação entre Co-O ( $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ ) variam na faixa de 2,054 (9) - 2,117 (8) Å e são relativamente maiores que as distâncias médias correspondentes Co-O [2,073 a 2,078 Å] no respectivo composto dinuclear  $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 6\text{DMF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{10}$  mas são comparáveis a outras distâncias Co-O( $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ ) descritas na literatura como por exemplo em  $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{10}$  com distância Co-O de 2,033 a 2,14 Å.

Em **1**, a carga aniônica do complexo dinuclear  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$  está sendo contrabalanceada pelo complexo hexaaquacobalto(II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . No complexo  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , o íon Co(II) está coordenado a seis átomos de oxigênio provenientes de moléculas de água exibindo uma geometria octaédrica perfeita com um valor de ângulo de O1W-CoO2-O3W de 179,20°(6) assim como todos os outros ângulos *trans* O-Co-O restantes. As distâncias observadas são: Co5-O1W= 2,086(11) Å, Co5-O2W = 2,097(12) Å, Co5-O3W = 2,053(10) Å, Co5-O4W = 2,106(11) Å, Co5-O5W = 2,117(10) Å, Co5-O6W = 2,066(11) Å. O comprimento da ligação Co6-O8W da distância axial [2,064(15) Å] é semelhante a um dos comprimentos de ligação Co6-O11W e Co6-O12W basais [2,065(14) Å e 2,022(12) Å], respectivamente.

Na rede cristalina também foi observada ligações de hidrogênio intermolecular do tipo N-H...O [ $d(\text{H} \dots \text{O}) = 0,860(6)$  Å] e N-H...O = [154,91° e 163,26(6)°] com [ $d(\text{N} \dots \text{O}) = 2,8853(7)$  e 2,976 (11) Å] envolvendo átomos de nitrogênio (amida) de uma unidade dinuclear e átomos de oxigênio (grupo carbonila) de outra unidade (Figura 39).

Figura 39- Empacotamento cristalino de (1).



Fonte: Da autora.

Nota: É possível observar a construção de camadas bidimensionais pela presença de interações de hidrogênio representadas por linhas pontilhadas. As letras maiúsculas representam as moléculas cristalograficamente independentes do complexo.

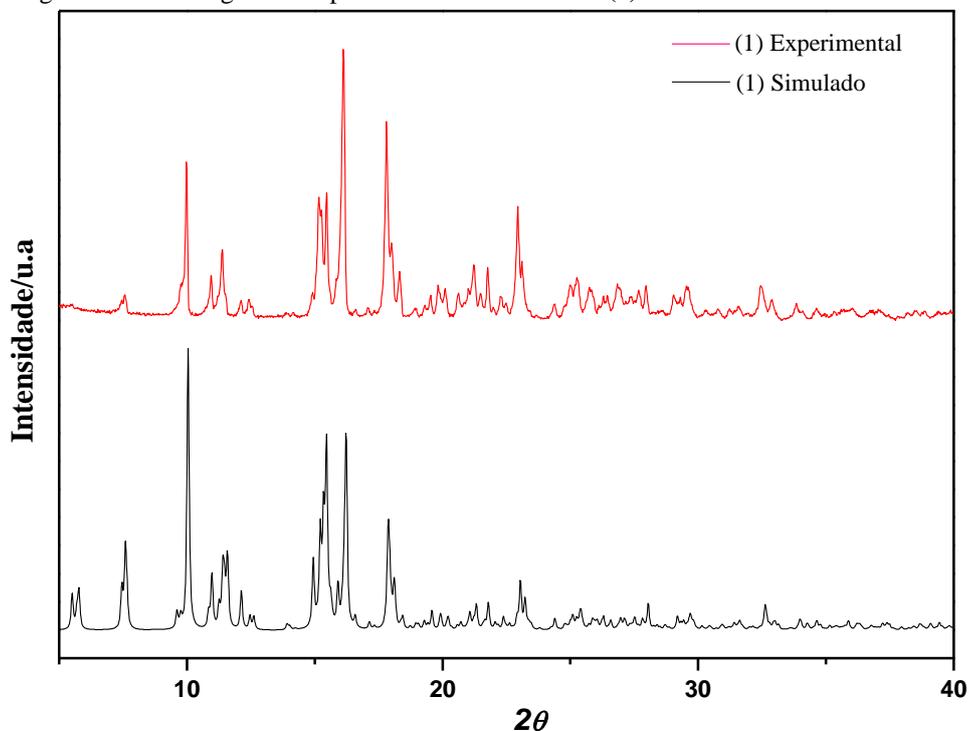
Adicionalmente, foi observada a formação de camadas que são estabilizadas na estrutura por outras ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio (O2W) de moléculas de água não coordenadas e átomos de oxigênio do grupo carbonila, com distâncias de O2W... O025 = 2,662(11), O007... O022 = 2,959 (11) e O016... O016 = 2,82332(12) Å, envolvendo assim, um ciclo de ligações de hidrogênio resultando em um arranjo bidimensional para o complexo (1).

### 5.3.1.5 Difração de raios X por pó

Realizou-se o experimento de difração de raios X por pó a fim de comparar os resultados obtidos para diferentes sínteses, visto que estruturas cristalinas idênticas, fornecem o mesmo padrão de difração, enquanto estruturas cristalinas diferentes, mesmo que tenham a mesma estrutura molecular (como no caso dos diferentes polimorfos), irão fornecer padrões

distintos. O difratograma de raio X por pó (calculado) de **(1)** foi obtido a partir do software Mercury<sup>51</sup>, mostra picos agudos, que indicam a natureza cristalina.

Figura 40 - Difratogramas experimental e simulado de **(1)**.



Fonte: Da autora.

Ao comparar o difratograma calculado com o difratograma experimental, exposto na Figura 40, observa-se uma boa correlação entre os picos de difração, levando a conclusão de que o “bulk” é representativo do monocristal.

### 5.3.2 Caracterização do complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{dpss}$ (**2**)

Para a síntese do complexo **(2)** foi utilizado o sal de potássio  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$  e o **Pre-I**  $[\text{Co}(\text{dpss})\text{Cl}_2]$ . Este complexo também foi caracterizado por todas as técnicas supracitadas.

#### 5.3.2.1 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de análise elementar para o composto (2).

Fórmula proposta		%C	%H	%N
C <sub>35</sub> H <sub>42</sub> Co <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O <sub>27</sub> S	Calculado	38,08	3,25	8,67
MM= 1199,59g/mol	Experimental	37,74	3,34	8,74
	Erro	0,90 %	2,77%	0,80%

Fonte: Da autora.

Os valores obtidos e calculados apresentados nesta Tabela estão em boa concordância com a formulação proposta de Co<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup>:dpss (3:3:1)

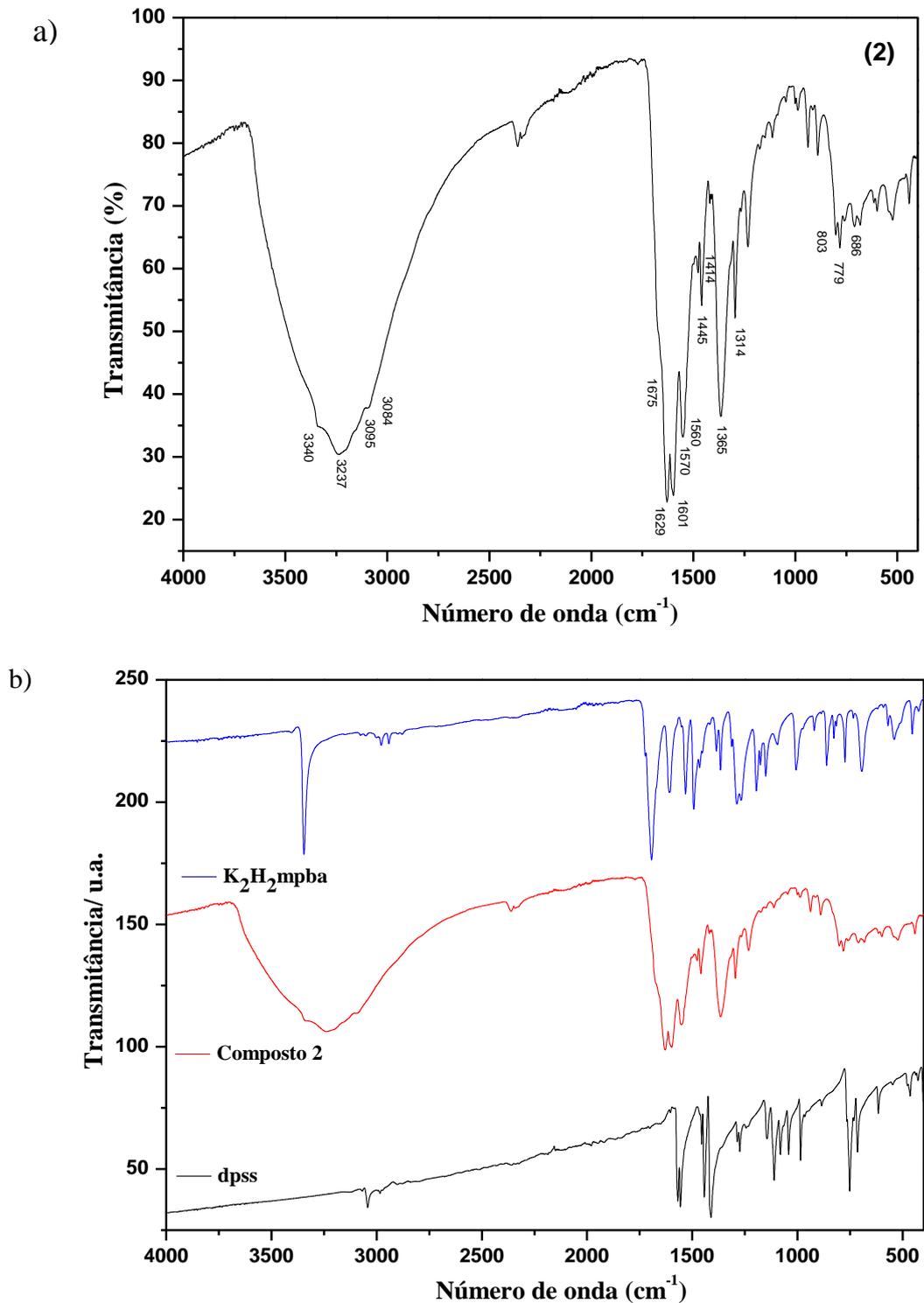
### 5.3.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto (2) é apresentado abaixo. Na Figura 40b pode ser visualizado o espectro de absorção na região do infravermelho do sal K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba, do complexo (2) e do ligante dpss. Na Tabela 10 é apresentada uma tentativa de atribuição das principais bandas.

Na Figura 41a pode ser verificado que as bandas atribuídas aos estiramentos C=O do composto (2), exibem um certo deslocamento em relação ao espectro do sal K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>mpba, indicando a coordenação do ligante ao centro metálico.

O espectro vibracional na região do infravermelho do composto (2) é similar ao do composto (1) e indica que o ligante H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup> encontra-se parcialmente desprotonado exibindo uma banda em 3237 cm<sup>-1</sup>, a qual pode ser atribuído ao estiramento N-H do ligante H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup>. Apresenta uma larga banda com um máximo em 3340 cm<sup>-1</sup>, a qual pode ser atribuída ao estiramento O-H de moléculas de água presentes no composto. As bandas referentes ao estiramento C-H aromático (3095, 3084 cm<sup>-1</sup>) e estiramentos do grupo C=O (1675, 1629 cm<sup>-1</sup>) evidenciam a presença do ligante H<sub>2</sub>mpba<sup>2-</sup>.

Figura 41- Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho de **(2)**.



Fonte: Da autora.

Legenda: (a) composto **2**.

(b) Espectros de absorção na região do infravermelho para o  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ , composto **2** e dpss.

Interessantemente, no espectro do composto **(2)** são encontradas bandas de absorção  $\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N}$  referentes ao ligante nitrogenado dpss. Essas bandas são bastante relevantes pois

poderiam fornecer informações importantes sobre a coordenação desse ligante ao centro metálico caso este estivesse coordenado. No entanto, o composto (**2**), apresenta bandas de estiramento C=C + C=N nas regiões de 1570, 1560, 1545, 1414  $\text{cm}^{-1}$ , os quais são estiramentos do ligante livre indicando fortemente que o ligante dpss não está coordenado ao centro metálico.

Tabela 10 - Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do composto (**2**).

Composto 2	Atribuições
3340vs	$\nu\text{O-H}$
3237vs	$\nu\text{N-H}$
3095s, 3084s	$\nu\text{C-H}$
1675vw	$\nu\text{C=O}$ amida
1629vs	$\nu\text{C=O}$ ácido carboxílico
1600vs	$\nu\text{C=C}$
1570s, 1560s, 1545w, 1414vw	$\nu\text{CC/CN}$
1445m	O-C=O
1314s	$\nu\text{C-N}$
803vw	$\nu\text{C-S}$
779w	$\delta\text{C-H}$ meta substituído
686vw	$\delta\text{C-H}$ fora do plano

Fonte: Da autora.

Intensidade: vs, very strong (muito forte); s, strong (forte); m, medium (médio); w, weak (fraco); vw, very weak (muito fraco).

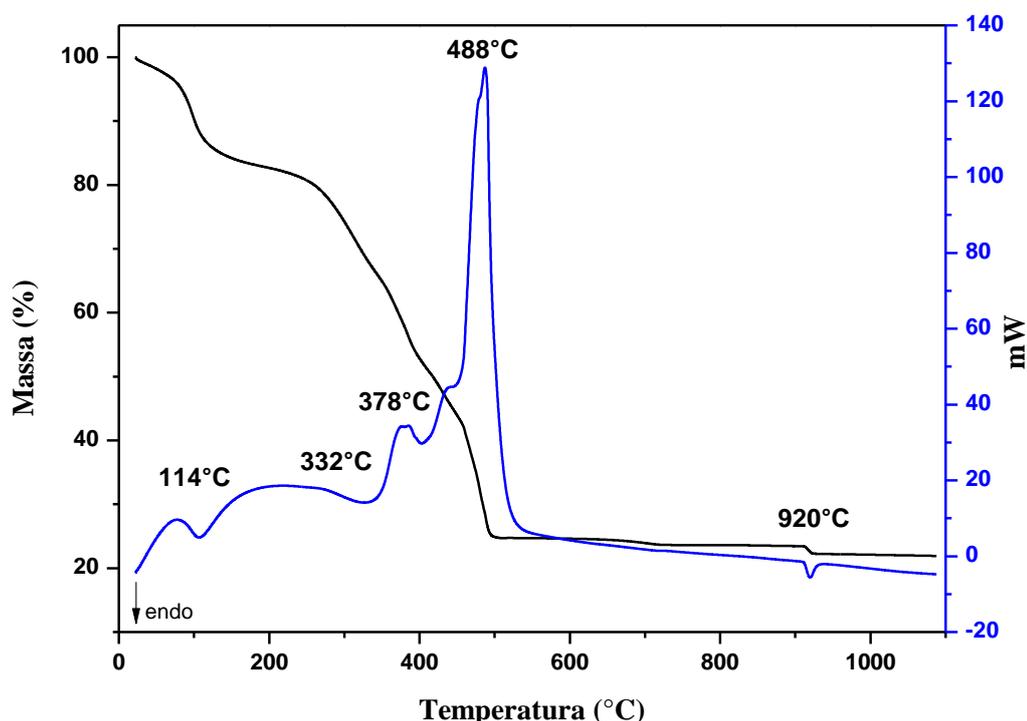
### 5.3.2.3 Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A curva termogravimétrica para o composto  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{dpss}$  (**2**) é apresentada na Figura 42 e revela sucessivas perdas, onde a primeira perda de massa ocorre em 115 °C podendo ser atribuída a seis águas de coordenação, três águas de hidratação (teor. 13,50%; exp.13,2%), acompanhando a curva DTA com um evento endotérmico em 115 °C. As perdas de massa subsequentes evidenciam etapas de termod decomposição do composto com uma perda de massa na faixa de temperatura de (115-122°C) que foi atribuída a saída de 2 ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  e meio ligante dpss

(teor. 61,40%; exp. 62,20%), com evento endotérmico em 332°C e dois eventos exotérmicos em 378 e 488°C, processos associados com a decomposição dos ligantes.

Acima de 907 °C o resíduo resultante representa 23,0% da massa inicial, o que pode estar relacionado à formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (teor. 20,1%), associado a material carbonizado. É também observado uma redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$  na curva TG, acompanhada de um evento endotérmico em 920°C (curva DTA), embora a atmosfera seja oxidante.

Figura 42 - Curvas TG e DTA para o composto (2).



Fonte: Do autor.

Nota: intervalo de 30 a 1100 °C em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20°C/min.

Os resultados obtidos estão de acordo com a proposta de um composto de fórmula  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{dpss}$  (2) a qual foi confirmada por análise de difração de raios X por monocristal.

#### 5.3.2.4 Difração de raios X por monocristal

A análise de difração de raios X por monocristal para o composto (2) confirma os resultados apresentados pelas técnicas utilizadas, estando em acordo com a fórmula proposta. Os dados cristalográficos referentes ao refinamento da estrutura podem ser visualizados na Tabela 11.

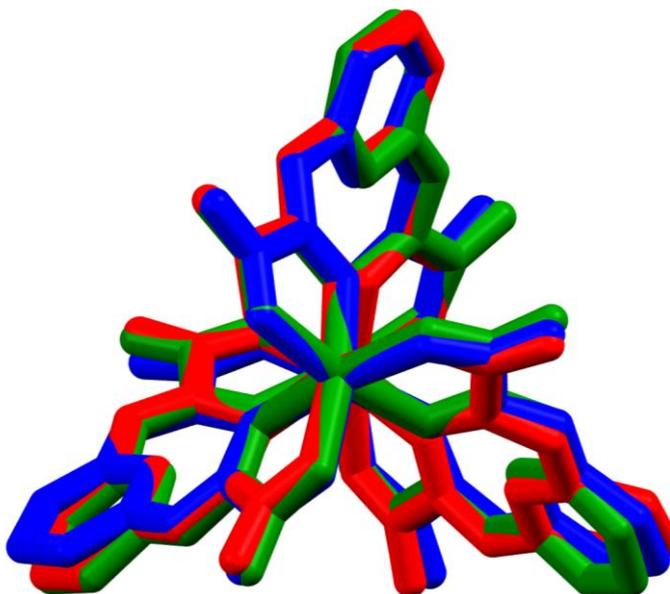
Tabela 11 - Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de **(2)**.

Fórmula	$C_{35}H_{42}Co_3N_7O_{27}S$
Tamanho do cristal/ mm	0,44 × 0,30 × 0,26
Massa molar/ g mol <sup>-1</sup>	1199,59
Sistema cristalino	ortorrômbico
Grupo espacial	Fddd
<i>a</i> / Å	18,683 (5)
<i>b</i> / Å	31,423 (10)
<i>c</i> / Å	36,377 (12)
$\alpha$ /°	90,00
$\beta$ /°	90,00
$\gamma$ /°	90,00
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	21356 (11)
<i>Z</i>	16
$\lambda$ /Å	0,71073
$\rho$ / mg m <sup>-3</sup>	1,492
<i>T</i> /K	296
No. parâmetros	368
Reflexões coletadas	20210
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{int}$ )	3247
<i>S</i>	1,08
$R^a$ , $wR^b$	0,0640; 0,2064
$R^a$ , $wR^b$ (todos os dados)	0,1043; 0,2854

Fonte: Da autora

Como pode ser visualizado através da Figura 43, a estrutura do composto  $[Co(H_2O)_6][Co_2(H_2mpba)_3] \cdot 3H_2O \cdot 0.5dpss$  **(2)** é muito similar ao composto **(1)** podendo apresentar assim, uma superposição entre as moléculas cristalograficamente independentes do complexo principal presente em **(1)** e em **(2)**.

Figura 43- Superposição entre as moléculas do complexo principal presente em 1 e 2. <sup>12</sup>



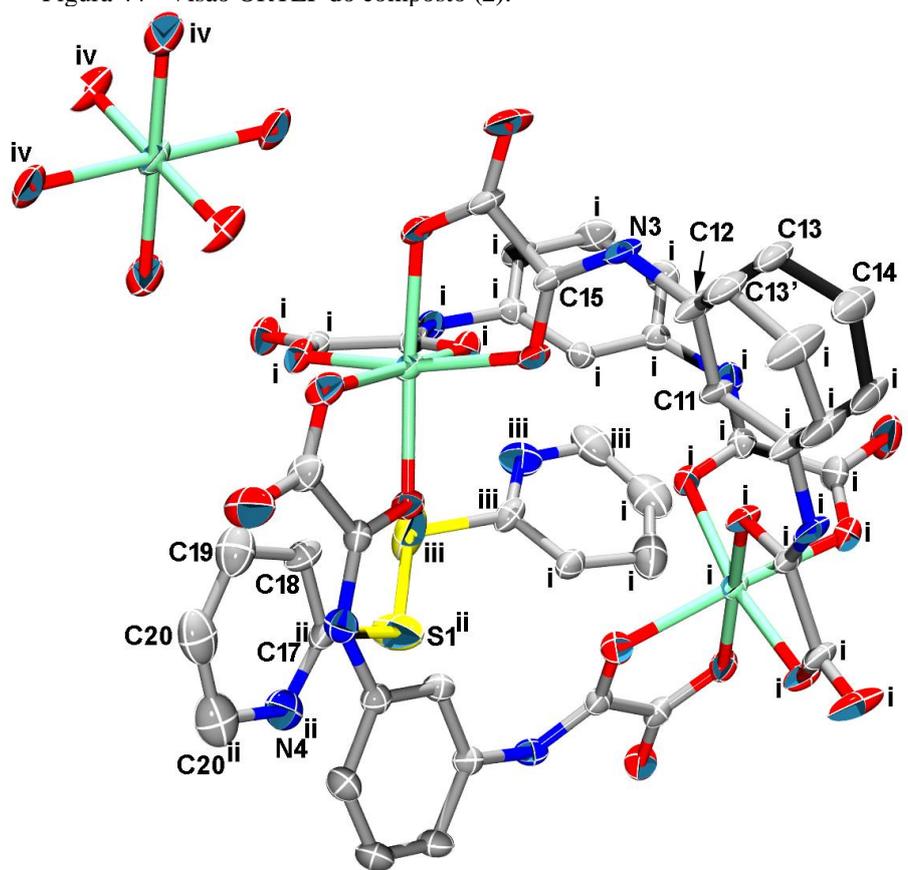
Fonte: Dalton, 2021.

Nota: 1 (as moléculas A e B são coloridas em azul e verde) e 2 (vermelho).

A estrutura cristalina de **2** foi resolvida no grupo espacial ortorrômbico  $Fddd$  contendo a unidade aniônica  $[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]^{2-}$ , e uma unidade do complexo catiônico  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , três moléculas de água de cristalização, e meia molécula de dpss livre.

Na Figura 44 pode ser visualizada a estrutura de (**2**) onde os átomos de oxigênio referente a unidade catiônica  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  são gerados através da operação de simetria de inversão. Além disso, houve também a presença da unidade aniônica  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$ , diferenciando apenas da estrutura do composto (**1**) por apresentar 0,5 mol do ligante dpss livre. As distâncias observadas em  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$  foram  $\text{Co1-O1} = 2,088(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co1-O2} = 2,086(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co1-O4} = 2,080(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co1-O5} = 2,095(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co1-O7} = 2,132(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co1-O8} = 2,072(4) \text{ \AA}$  com distâncias variando de  $2,072(4) \text{ \AA}$  a  $2,132(4) \text{ \AA}$  e ângulos de coordenação *cis* e *trans* variando de  $78,0(2)^\circ$  a  $99,2(2)^\circ$  e de  $168,0(2)^\circ$  a  $170,3(2)^\circ$ . E do complexo catiônico temos distâncias de ligação  $[\text{Co2-O1W} = 2,094(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co2-O1W}^{\text{ii}} = 2,095(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co2-O2W} = 2,049(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co2-O2W}^{\text{ii}} = 2,049(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co2-O3W}^{\text{ii}} = 2,085(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co2-O3W} = 2,086(5) \text{ \AA}$ , com  $\text{ii} = (\text{ii}) = 1.5-x, -y, 0.5-z$ )

Figura 44 - Visão ORTEP do composto (2).



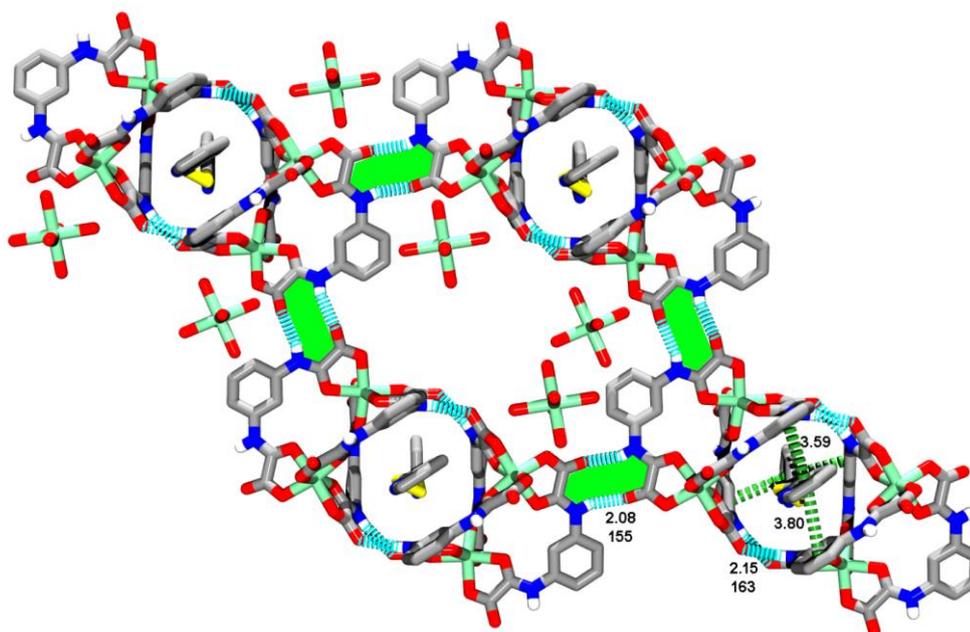
Fonte: Da autora.

Nota: Códigos de simetria: i 2,25-x, 0,25-y, z; ii 2,25-x, y, 0,25-z; iii x, 0,25-y, 0,25-z; iv 1,5-x, -y, 0,5-z. Todos os hidrogênios foram omitidos.

No que diz respeito ao empacotamento cristalino de **2**, os helicatos também interagem entre si através da ligação de hidrogênio do tipo N3–H3N $\cdots$ O9. Isso gera uma cadeia em ziguezague supramolecular com ligantes antiparalelos. Essas cadeias são ainda conectadas de forma direta através de ligação de hidrogênio, via N1–H1N $\cdots$ O3, levando a uma rede supramolecular 2D em forma de favo de mel. As distâncias intermoleculares N $\cdots$ O encontradas na estrutura estão entre 2,883(6)–2,980(7) Å com um valor médio de 2,93 Å.

Além disso, uma característica interessante de empacotamento cristalino surge em (**2**) devido à formação da rede supramolecular em favo de mel entre os helicatos. Dois helicatos  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$  que são ligados por ligação de hidrogênio hospedam uma molécula dpss que por sua vez interage com os anéis fenil dos ligantes  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$  por empilhamento  $\pi\cdots\pi$  *stacking* (distância entre os centróides de 3,601 Å). Esta característica estrutural gera um sistema hóspede-hospedeiro entre os ânions  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$  e as moléculas dpss livres.

Figura 45- Empacotamento cristalino de **(2)** através de ligações de hidrogênio.



Fonte: Da autora.

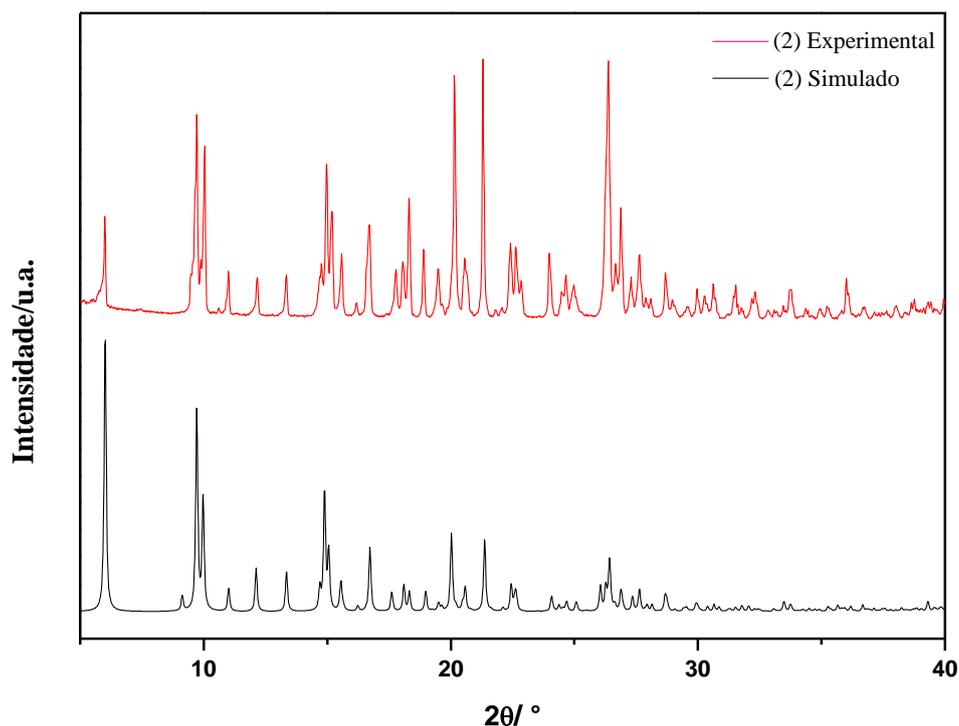
Os compostos **(1)** e **(2)** têm em comum a presença dos helicatos aniônicos  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]_2$  à base de oxamato. Esses helicatos foram observadas anteriormente em compostos relacionados por Lisnard *et al.*<sup>9</sup> e Mariano *et al.*<sup>10</sup>. No presente trabalho existe a presença dos sistemas hospedeiro-hóspede ((**1**) e **(2)**), com o dpss dentro da cavidade de **(2)**, foi relatado por De Campos, N. R. *et al.*<sup>12</sup>

Os dois íons de Co(II) nos helicatos  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$  de **(1)** e **(2)** são conectados por três ligantes oxamato parcialmente desprotonados ( $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ ) cada um deles adotando o modo de coordenação em ponte cis. Os valores das distâncias entre  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  são de 6,442(2) (**1A**), 6,514(2) (**1B**) e 6,267(2) Å (**2**).

Dessa forma, os compostos **(1)** e **(2)** exibem a fórmula geral  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{G}$ , onde  $x = 2$  e  $\text{G} = \text{dmso}$  para **(1)**,  $x = 3$  e  $\text{G} = \text{dpss}$  para **(2)**.

### 5.3.2.5 Difração de raios X por pó

O difratograma de raios X por pó para o composto **2** é apresentado na Figura 46.

Figura 46 - Difratomogramas experimental e simulado de **2**.

Fonte: Da autora

O difratograma de raios X por pó para o composto **2**, mostra picos agudos que indicam a natureza cristalina. Ao comparar o difratograma calculado com o difratograma experimental (Figura 46) pode-se notar a ausência de picos espúrios e uma boa correlação entre os picos de difração deles, indicando que os cristais utilizados em todas as análises de caracterização estão em acordo com o monocristal determinado.

### 5.3.3 Caracterização do complexo $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

O composto (**3**) foi obtido por agitação seguido de evaporação lenta do solvente. Os ligantes utilizados na síntese foram o sal de potássio  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$  e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Estes foram sintetizados conforme descrito nas seções IV.1.1 e IV.1.2, respectivamente.

#### 5.3.3.1 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar são mostrados na Tabela 12. Os valores obtidos e calculados apresentados nesta Tabela estão em boa concordância com a formulação proposta de  $\text{Co}^{2+}:\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  (1:1)

Tabela 12 - Resultados de análise elementar para o composto (3).

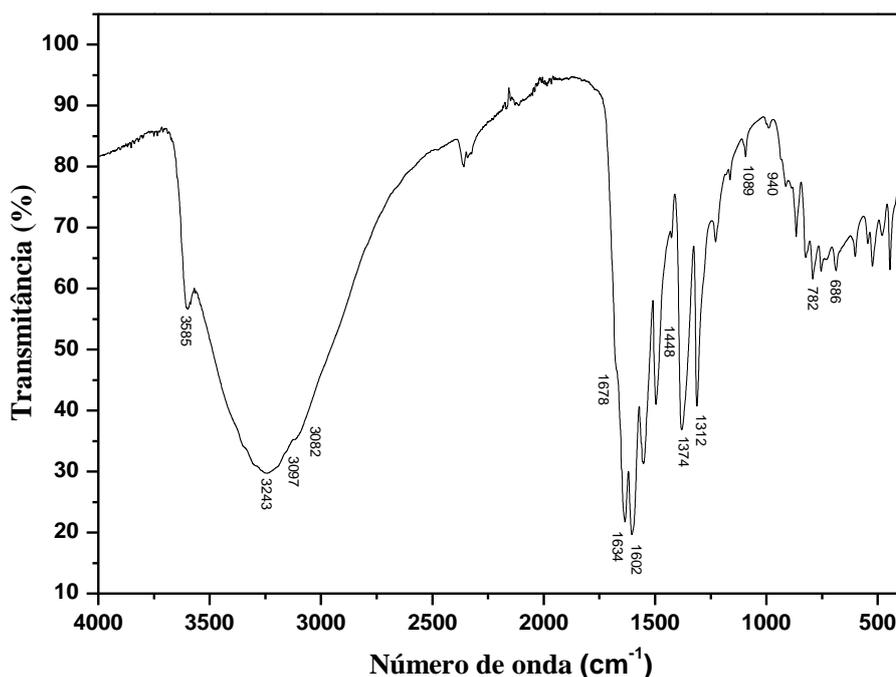
Fórmula proposta		%C	%H	%N
$C_{20}H_{28}Co_2N_4O_{20}$	Calculado	31,48	3,67	7,34
MM= 762,32g/mol	Experimental	32,31	3,83	7,50
	Erro	2,64 %	4,36%	2,18%

Fonte: Do autor.

### 5.3.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[Co_2(H_2mpba)_2(H_2O)_4]_n \cdot 4nH_2O$  (3) é apresentado na Figura 47. Na Tabela 13 é apresentada a atribuição das principais bandas.

Figura 47 - Espectro de absorção na região do infravermelho de 3.



Fonte: Da autora.

Assim como no composto 1, o composto 3 não possui o ligante dpss na sua estrutura e o conjunto de bandas encontrados sugerem a presença do ligante  $H_2mpba^{2-}$  coordenado ao centro metálico de  $Co^{2+}$ . O conjunto de bandas relacionados ao estiramento C=O do grupo oxamato pode ser explicado pela existência de estiramentos C=O de amida e C=O de ácido carboxílico presentes no composto 3 referentes ao ligante orgânico.

Assim, como nos demais compostos já relatados anteriormente é possível encontrar estiramentos C=O de grupo carboxilato coordenado e não coordenado; e estiramento C=O de grupo amida coordenado e não coordenado. Outras bandas relacionadas ao ligante  $H_2mpba^{2-}$  como por exemplo estiramento C=C também são evidentes no espectro de infravermelho e podem ser visualizadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em  $cm^{-1}$ ) do composto (3).

Composto 3	Atribuições
3585s	$\nu$ O-H
3243vs	$\nu$ N-H
3097s, 3082s	$\nu$ C-H
1678m	$\nu$ C=O amida
1634vs	$\nu$ C=O carboxilato
1602	$\nu$ C=C
1448vw	O-C=O
1374s, 1312m	$\nu$ C-N
1089vw	$\delta$ C-H no plano
782w	$\delta$ C-H meta substituído
686w	$\delta$ C-H fora do plano

Fonte: Da autora.

Intensidade: vs, very strong (muito forte); s, strong (forte); m, medium (médio); w, weak (fraco); vw, very weak (muito fraco).

Os estiramentos das carbonilas C=O são observados em 1678, 1634  $cm^{-1}$  para o composto **3** e analisando o espectro é possível verificar que essas bandas exibem um certo deslocamento em relação ao ânion  $H_2mpba^{2-}$  ( $\nu$ C=O 1694 e 1673  $cm^{-1}$ ), o que caracteriza a coordenação do ligante ao centro metálico de cobalto(II).

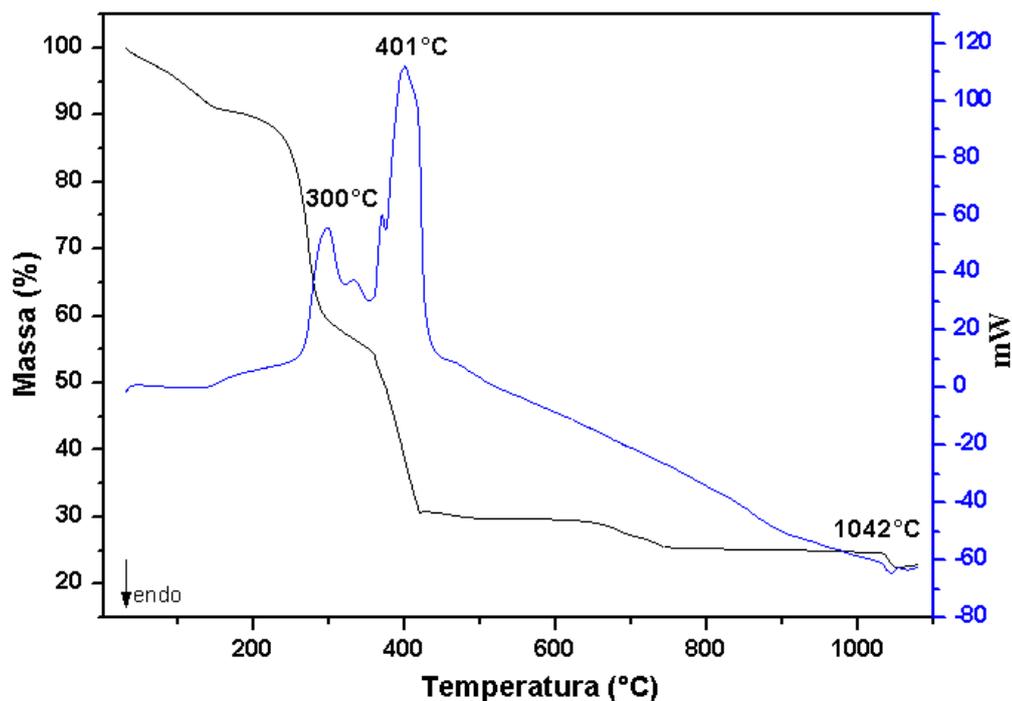
### 5.3.3.3 Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A curva termogravimétrica do complexo  $[Co_2(H_2mpba)_2(H_2O)_4]_n \cdot 4nH_2O$  (**3**) que está apresentada na Figura 48, evidencia uma pequena perda de massa de 9,20% (observado) entre um intervalo de temperatura de 25 a aproximadamente 156°C, essa porcentagem pode estar associada com a perda de quatro moléculas de água de cristalização (calculado 9,40%). Após

esta perda, há uma segunda perda de massa entre 156 e 422°C, que pode ser associada a saída de quatro moléculas de águas de coordenação e decomposição da parte orgânica que corresponde a 1,5 ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{-2}$ , este fenômeno é acompanhado de um evento exotérmico (curva DTA) 300, 335, 371 e 401 °C (teor. 60.4%; calc. 58.7%).

Após a última perda, acima de 1032°C, atingindo 25,40% da massa inicial, (calc. 22,42%) a decomposição do composto gera  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o qual pode estar associado a material carbonizado, podendo também ser observado uma redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$  em 1036 a 1048°C, mesmo que a atmosfera seja oxidante. Este fenômeno é acompanhado de um evento endotérmico.<sup>59,60,66</sup>

Figura 48 - Curvas TG e DTA para o composto (3).



Fonte: Da autora.

Nota- intervalo de 30 a 1100 °C em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20°C/min.

Analisando a curva DTA, apresentada na Figura 47, é possível observar que ela acompanha os resultados termogravimétricos. Pode ser notado além do evento endotérmico em 1042°C associado a redução, dois eventos exotérmicos nas temperaturas 300 e 401°C correspondentes às etapas de termodecomposição do complexo.

Os resultados obtidos estão de acordo com a proposta de um composto de fórmula  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$  a qual foi confirmada por análise de difração de raios X por monocristal.

## 5.3.3.4 Difração de raios X por monocristal

A análise de difração de raios X por monocristal para o composto **(3)** confirma os resultados apresentados pelas técnicas utilizadas, estando em acordo com a proposta de um composto de fórmula  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ . Os dados cristalográficos referentes ao refinamento da estrutura podem ser visualizados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de **(3)**.

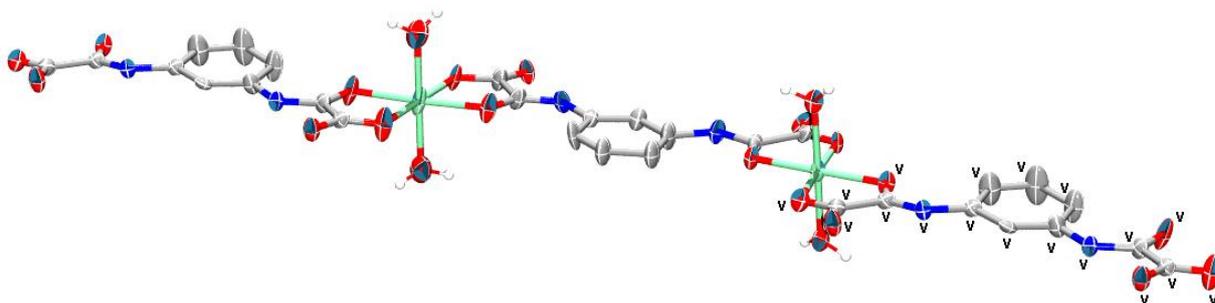
Fórmula	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_{20}$
Tamanho do cristal/ mm	$0,63 \times 0,24 \times 0,14$
Massa molar/ $\text{g mol}^{-1}$	762,32
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P1
$a/\text{Å}$	7,5064 (3)
$b/\text{Å}$	9,5171 (4)
$c/\text{Å}$	10,8397(7)
$\alpha^\circ$	94,828 (4)
$\beta^\circ$	94,349 (5)
$\gamma^\circ$	105,697 (8)
$V/\text{Å}^3$	748,66 (7)
Z	1
$\lambda/\text{Å}$	0,71073 Mo
$\rho/\text{mg m}^{-3}$	1,679
T/K	296
No. parâmetros	386
Reflexões coletadas	3832
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	2300
S	1,02
$R^a$ , $wR^b$	0,0608; 0,1695
$R^a$ , $wR^b$ (todos os dados)	0,0775; 0,1901

Fonte: Da autora

Como pode ser visualizado na Tabela 14 e Figura 49, a estrutura cristalina de  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$  **(3)** foi resolvida no grupo espacial triclínico P1 com dois

ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ , dois íons  $\text{Co}^{2+}$ , quatro moléculas de água de coordenação e quatro moléculas de água de cristalização. Cada centro metálico de  $\text{Co}^{2+}$  está ligado a dois grupos oxamatos de ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  vizinhos em um modo bidentado. Os quatro oxigênios provenientes desses dois grupos oxamatos diferentes definem o plano basal em torno do  $\text{Co}^{2+}$   $\text{Co1-O1} = 2,073(13) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co1-O2} = 2,024(13) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co1-O7} = 2,078(13) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co1-O8} = 2,098(12) \text{ \AA}$ . Além disso, dois oxigênios provenientes de águas de coordenação ocupam as posições apicais com distâncias  $\text{Co1-O1W} = 2,051(11) \text{ \AA}$  e  $\text{Co1-O2W} = 2,143(11) \text{ \AA}$ , completando o ambiente hexacoordenado dos íons de metais de transição. Desta maneira, os oxigênios do plano basal são responsáveis por organizarem uma cadeia polimérica infinita contendo os ligantes em ponte. Em **(3)**, observou-se que a distância  $\text{Co1-Co2}$  intracadeia é de  $12,195(11) \text{ \AA}$  através do ligante  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  bis-bidentado, a qual é bem maior do que a menor distância observada para **(2)** de  $4,914(1) \text{ \AA}$ .

Figura 49 - Visão ORTEP do composto **(3)**.

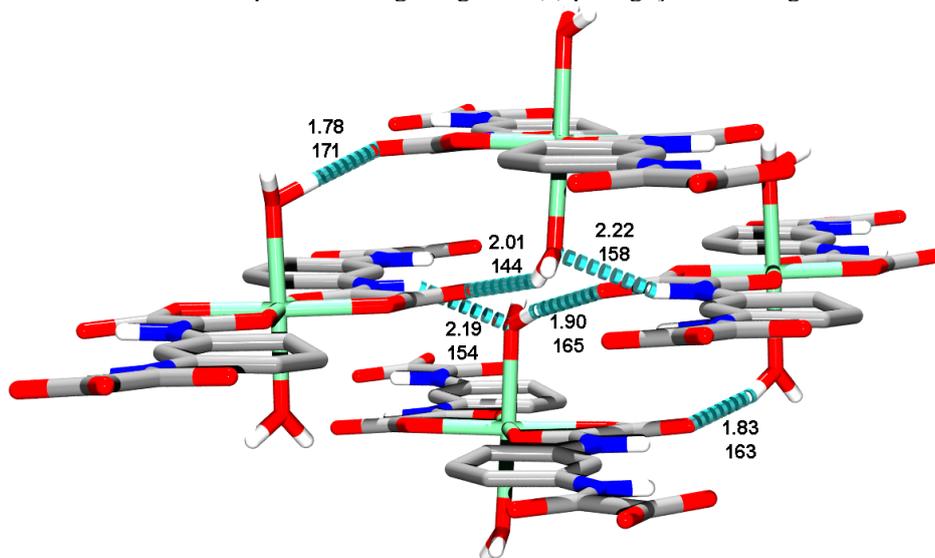


Fonte: Da autora

Nota: Código de simetria:  $v - 1 + x, 2 + y, 1 + z$ .

As cadeias neutras de **(3)** são empilhadas por meio de ligações de hidrogênio intermoleculares entre as moléculas de água coordenadas com átomos de oxigênio carboxilato não coordenados e os fragmentos N-H amida do ligante  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ . As moléculas de água coordenadas ao Co1 atuam como receptores de ligações de hidrogênio da amida N-H e, também como doadores para o átomo de oxigênio carboxilato não coordenado ( $\text{O1w-H1w} \cdots \text{O12}$ ). No caso do Co2, eles atuam como doadores de ligações de hidrogênio para os átomos de oxigênio carboxilato livres do ligante  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  ( $\text{O3w-H3wA} \cdots \text{O9}$  e  $\text{O4w-H4wA} \cdots \text{O3}$ ). Além disso, as moléculas de água de cristalização atuam como doadoras de ligações de hidrogênio para o fragmento de oxamato coordenado, além de aceitar tais interações da molécula de água coordenada e dos grupos N-H amida.

Figura 50- Visão da cadeia polimérica zigzague de (3) por ligação de hidrogênio.

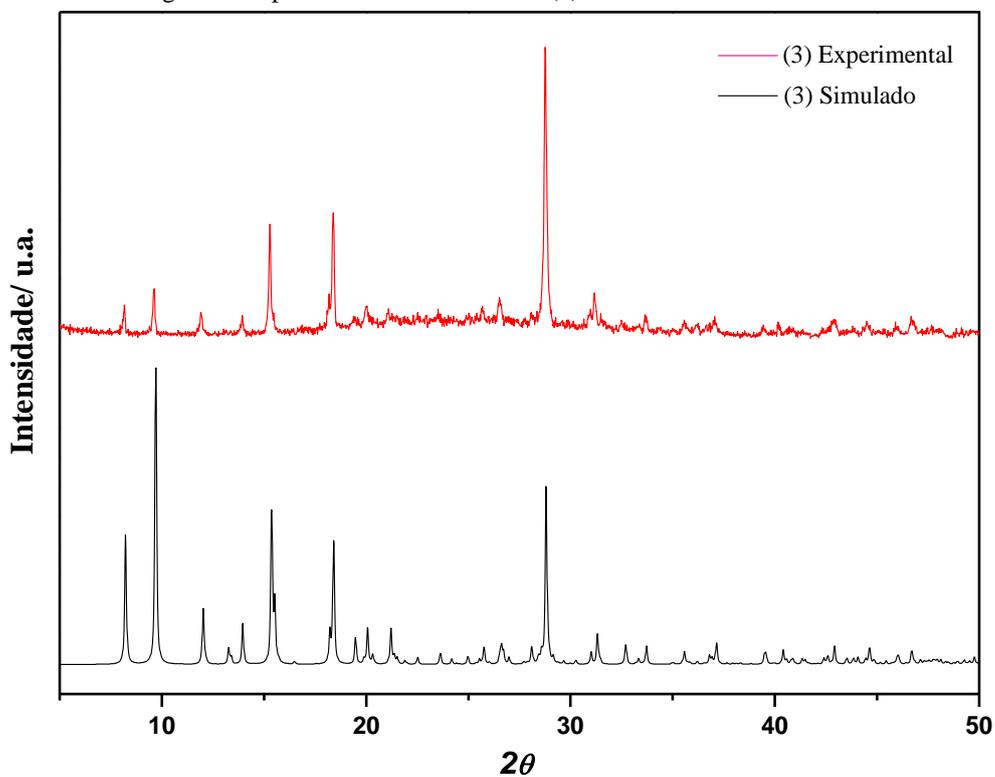


Fonte: Da autora

### 5.3.3.5 Difração de raios X por pó

O difratograma de raios X por pó de (3) é apresentado na Figura 51.

Figura 51 - Difratogramas experimental e simulado de (3).



Fonte: Da autora.

O difratograma de raios X por pó de **(3)** obtido a partir do software Mercury<sup>51</sup> mostra picos agudos, os quais indicam a natureza cristalina do composto. Comparando-se este padrão de difração com o padrão calculado para a estrutura elucidada (Figura 51) nota-se grande concordância na posição e no formato dos picos. A concordância revela que o conjunto de policristais possui a mesma estrutura de **(3)**, com o bulk representativo do monocristal.

### 5.3.4 Caracterização do complexo $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O} \cdot 2n\text{dpss}$ **(4)**

O complexo **(4)** foi sintetizado a partir do sal do ligante oxamato  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$  e o precursor  $[\text{Co}(\text{dpss})\text{Cl}_2]$ .

#### 5.3.4.1 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados de análise elementar para o composto **(4)**.

Fórmula proposta		%C	%H	%N
$\text{C}_{84}\text{H}_{82}\text{Co}_4\text{N}_{16}\text{O}_{33} \text{S}_8$	Calculado	42,12	3,54	9,59
MM= 2335,86g/mol	Experimental	43,19	3,46	9,60
	Erro	2,54 %	2,26%	0,10%

Fonte: Da autora.

Os valores obtidos e calculados apresentados nesta Tabela estão em boa concordância com a formulação proposta de  $(\text{Co}^{2+} : \text{H}_2\text{mpba}^{2-} / 1 : 2)$ .

#### 5.3.4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O} \cdot 2n\text{dpss}$  **(4)** é apresentado na Figura 52. Na Tabela 16 é apresentada a atribuição das principais bandas.

É possível observar no espectro vibracional na região do infravermelho do composto (4) uma larga banda com um máximo em  $3332\text{ cm}^{-1}$ , a qual pode ser atribuída ao estiramento O–H de moléculas de água presentes na estrutura cristalina. Há também uma banda que pode ser observada em  $3254\text{ cm}^{-1}$ , a qual sugere-se representar o estiramento N-H do ligante  $\text{H}_2\text{mpba}^{-2}$ .

Adicionalmente, assim como observado em (2), na Figura 41 (b) é possível observar também as bandas de estiramento C=C + C=N ( $1572, 1545, 1414\text{ cm}^{-1}$ ), que correspondem aos estiramentos do ligante dpss livre, reforçando a presença do mesmo, porém não coordenado ao centro metálico.

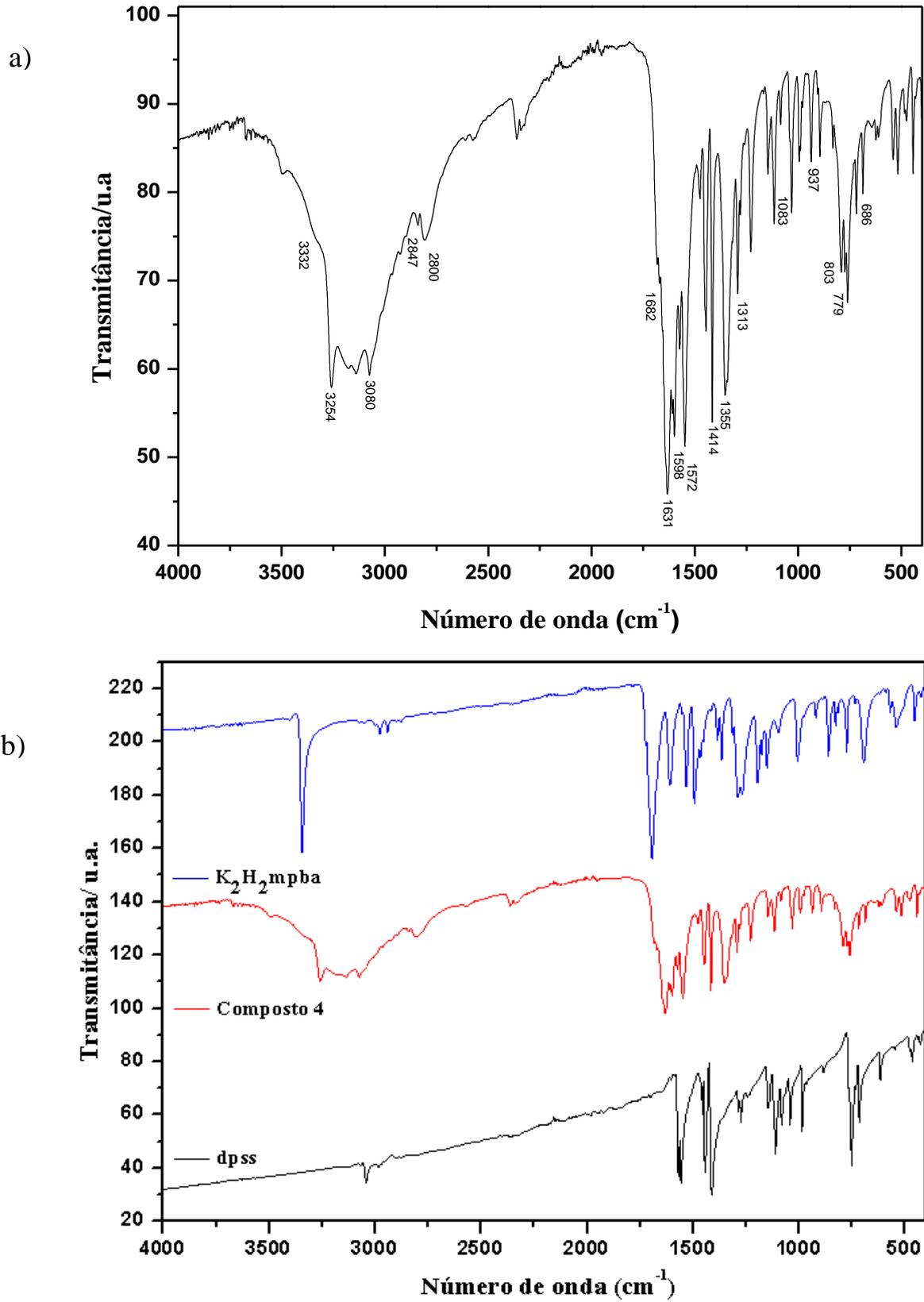
Tabela 16 - Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do composto (4).

Composto 4	Atribuições
3332s	$\nu\text{O-H}$
3254s	$\nu\text{N-H}$
3080vs, 2847w	$\nu\text{C-H}$
1682w	$\nu\text{C=O}$ amida
1631w	$\nu\text{C=O}$ ácido carboxílico
1598	$\nu\text{C=C}$
1572, 1545, 1414	$\nu\text{CC/CN}$
1475w	O-C=O
1313w	$\nu\text{C-N}$
1313w	$\nu\text{C-N}$
803w	$\nu\text{C-S}$
779	$\delta\text{C-H}$ meta substituído
1083	$\delta\text{C-H}$ fora do plano

Fonte: Da autora.

Intensidade: vs, very strong (muito forte); s, strong (forte); m, medium (médio); w, weak (fraco); vw, very weak (muito fraco).

Figura 52 - Espectro de absorção na região do infravermelho de (4).



Fonte: Da autora.

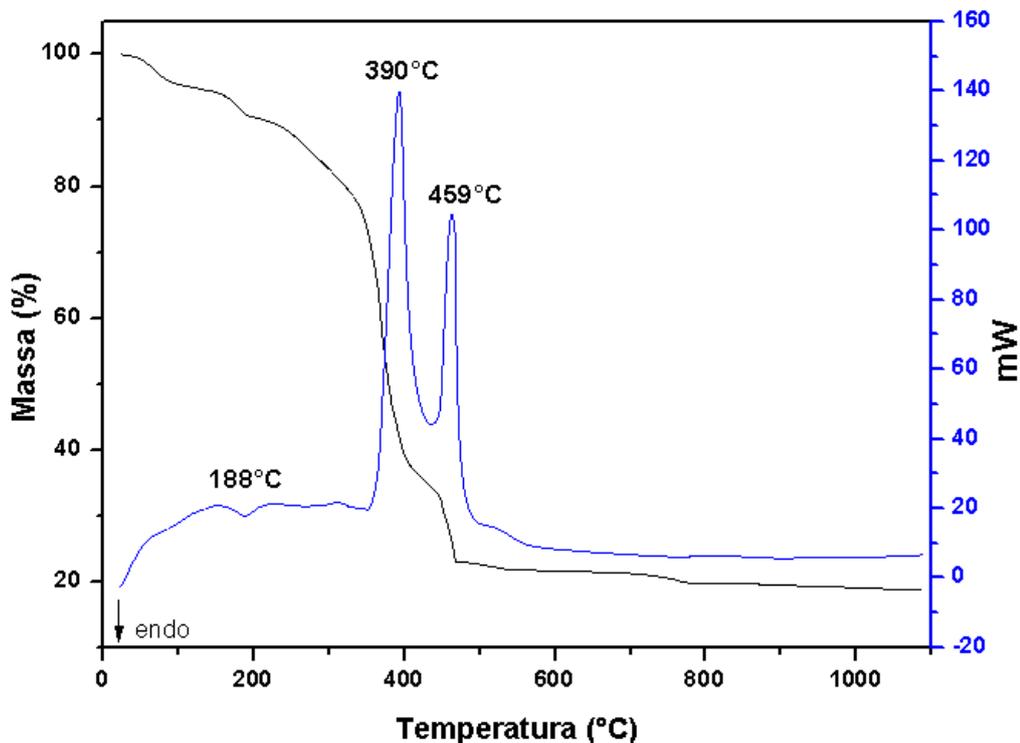
Legenda: (a) composto 4.

(b) Espectros de absorção na região do infravermelho para o  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ , composto 4 e dpss.

### 5.3.4.3 Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A curva termogravimétrica para o composto  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0,5n\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ndpss}$  (4) é apresentada na Figura 53, e como nos compostos anteriores, apresenta perdas antes de  $100^\circ\text{C}$  referentes à 0,5 molécula de água presente na estrutura. A curva termogravimétrica em questão, revela uma primeira perda em sequência de perdas de massa entre  $25$  e  $195^\circ\text{C}$ , acompanhadas de um evento endotérmico ( $188^\circ\text{C}$ ). Essas sucessivas perdas de massa podem corresponder a saída de duas moléculas de água de coordenação e de cristalização e duas moléculas de metanol (observado 8,98%, calculado 9,72%). A perda de massa que ocorre de  $195$ - $800^\circ\text{C}$  (observado 72,47%, teórico 75,26%) a qual foi atribuída à decomposição de 2 ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  e 2 ligantes dpss. Então, acima de  $800^\circ\text{C}$ , a decomposição do composto gera o resíduo final que pode ser atribuído à  $\text{CoO}$  correspondendo a 19,92% (experimental 16,20%) associado a algum material carbonizado.

Figura 53- Curvas TG e DTA para o composto (4).



Fonte: Da autora.

Nota- intervalo de 30 a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Na curva DTA para o complexo **(4)**, além de ser observado o evento endotérmico na temperatura de 188°C, dois picos exotérmicos que aparecem na temperatura de 390 e 459°C podem ser atribuídos a perda de massa dos ligantes orgânicos.

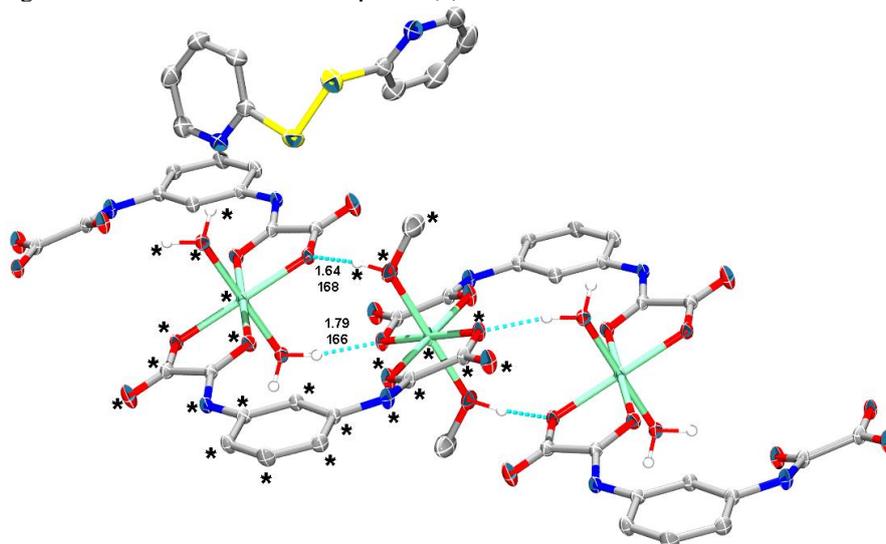
Os resultados obtidos estão de acordo com a proposta de um composto de fórmula  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O} \cdot 2n\text{dpss}$  a qual foi confirmada por análise de difração de raios X por monocristal.

#### 5.3.4.4 Difração de raios X por monocristal

A análise de difração de raios X por monocristal para o composto **(4)** confirma os resultados apresentados pelas técnicas apresentadas, estando em acordo com a proposta de um composto de fórmula  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O} \cdot 2n\text{dpss}$ . Os dados cristalográficos referentes ao refinamento da estrutura podem ser visualizados na Tabela 17.

A estrutura de **(4)** consiste de cadeias "loops like" formadas de íons Co(II) ligados pelos ligante  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  no modo bis-bidentado em ponte. A mesma foi resolvida no grupo espacial monoclinico P21/c com um ligante  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ , dois íons Co(II), uma água coordenada, uma molécula de metanol coordenada, uma molécula de água de cristalização e uma molécula dpss cocrystalizada (Figura 54).

Figura 54- Visão ORTEP do composto **(4)**.



Fonte: Da autora.

Nota: Figura exhibe ligações de hidrogênio intramolecular.

Os dados cristalográficos referentes ao refinamento da estrutura podem ser visualizados na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento da estrutura de (4).

Fórmula	$C_{84}H_{82}Co_4N_{16}O_{33}S_8$
Tamanho do cristal/ mm	$0,63 \times 0,24 \times 0,14$
Massa molar/ $g\ mol^{-1}$	2335,86
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/c
$a/\text{Å}$	10,2426 (5)
$b/\text{Å}$	24,3027 (11)
$c/\text{Å}$	10,5970 (5)
$\alpha^\circ$	90,00
$\beta^\circ$	111,834 (1)
$\gamma^\circ$	90,00
$V/\text{Å}^3$	2448,6 (2)
Z	4
$\lambda/\text{Å}$	0,71073 Mo
$\rho/\text{mg}\ m^{-3}$	1,584
T/K	296
No. parâmetros	338
Reflexões coletadas	11833
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{int}$ )	3172
S	1,07
$R^a$ , $wR^b$	0,0397; 0,0982
$R^a$ , $wR^b$ (todos os dados)	0,0656; 0,1236

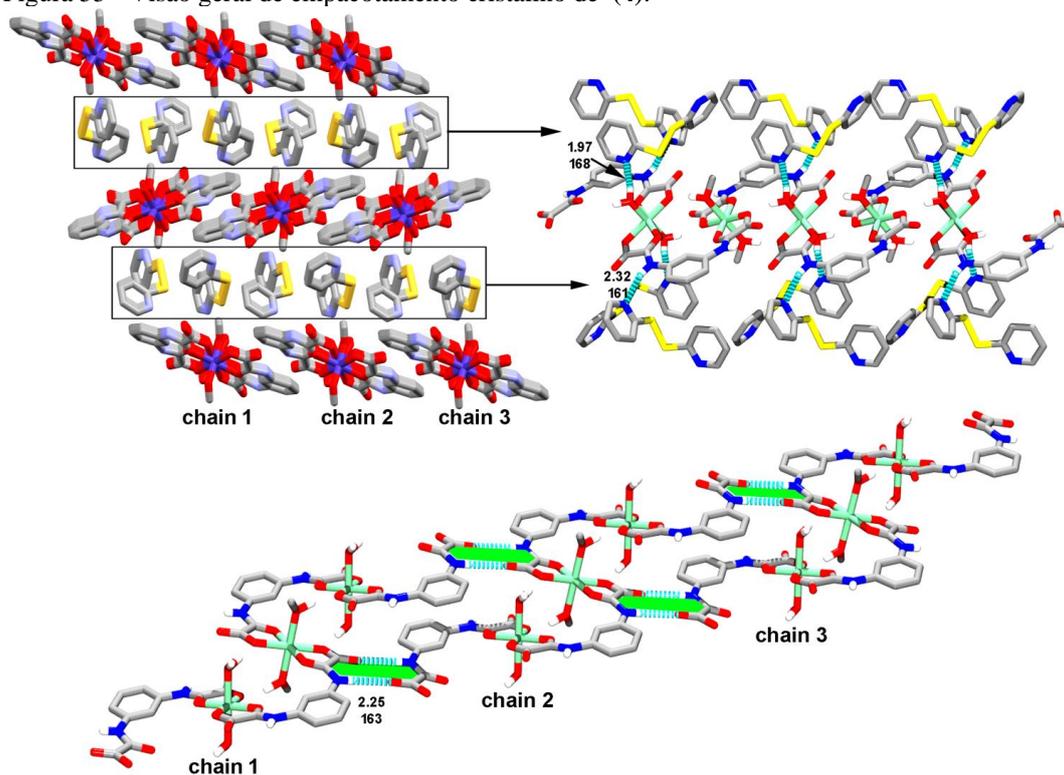
Fonte: Da autora

Os centros de cobalto(II) em (4) têm uma geometria octaédrica de CoO6 distorcida onde os átomos de Co1 e Co2 são hexacoordenados a seis átomos de oxigênio provenientes de ligantes  $H_2mpba^{2-}$ , moléculas de água e de metanol. A principal diferença entre os átomos de cobalto(II) ocorre nas posições axiais, onde para Co1 eles são ocupados por moléculas de água e para Co2 por moléculas de metanol. As distâncias Co1-O do plano basal são 2,086 (2) e 2,094 (2) Å com menor distância axial Co1-O1W de 2,079 (2) Å e as distâncias Co2-O do plano basal e da posição axial são 2,096 (2) e 2,086 (2) Å, respectivamente.

Assim como ocorre em (3), a estrutura cristalina de (4) é formada por cadeias poliméricas unidimensionais onde os íons  $\text{Co}^{2+}$  são ligados a dois grupos oxamatos dos ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ , vizinhos.

Em (4) foram observadas ligações de hidrogênio intramoleculares entre átomos de oxigênio a partir de moléculas de água ou metanol coordenados (doador) e de oxigênio de ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  coordenados (receptor) com distâncias  $\text{O1W}\dots\text{O5}$  e  $\text{O2}\dots\text{O7}$  de 2,722 (3) e 2,634 (4) Å. Também podem ser observadas ligações de hidrogênio intermoleculares envolvendo átomos de oxigênio de moléculas de água coordenadas e átomos de nitrogênio do ligante dpss com distâncias de 2,840 (4) Å. Existem interações  $\pi$ - $\pi$  *stacking* que contribuem para estabilizar a estrutura de (4) levando a uma estrutura bidimensional supramolecular. Além disso, o arranjo 2D é estabilizado por outras ligações de hidrogênio fracas envolvendo átomos de nitrogênio do ligante dpss e átomos de nitrogênio do grupo amida [ $\text{N4}\dots\text{N2}$  de 3.148 (4) Å] (ver Figura 55).

Figura 55 - Visão geral de empacotamento cristalino de (4).



Fonte: Da autora.

Nota: A água coordenada e o grupo amina são doadores de pontes de hidrogênio para moléculas de dpss cristalizadas (painel direito), reticulando as camadas alternativas mostradas à esquerda. Os tracejados em verde representam a formação de cadeias poliméricas unidimensionais (painel inferior). Os hidrogênios CH estão ocultos em todas as figuras.

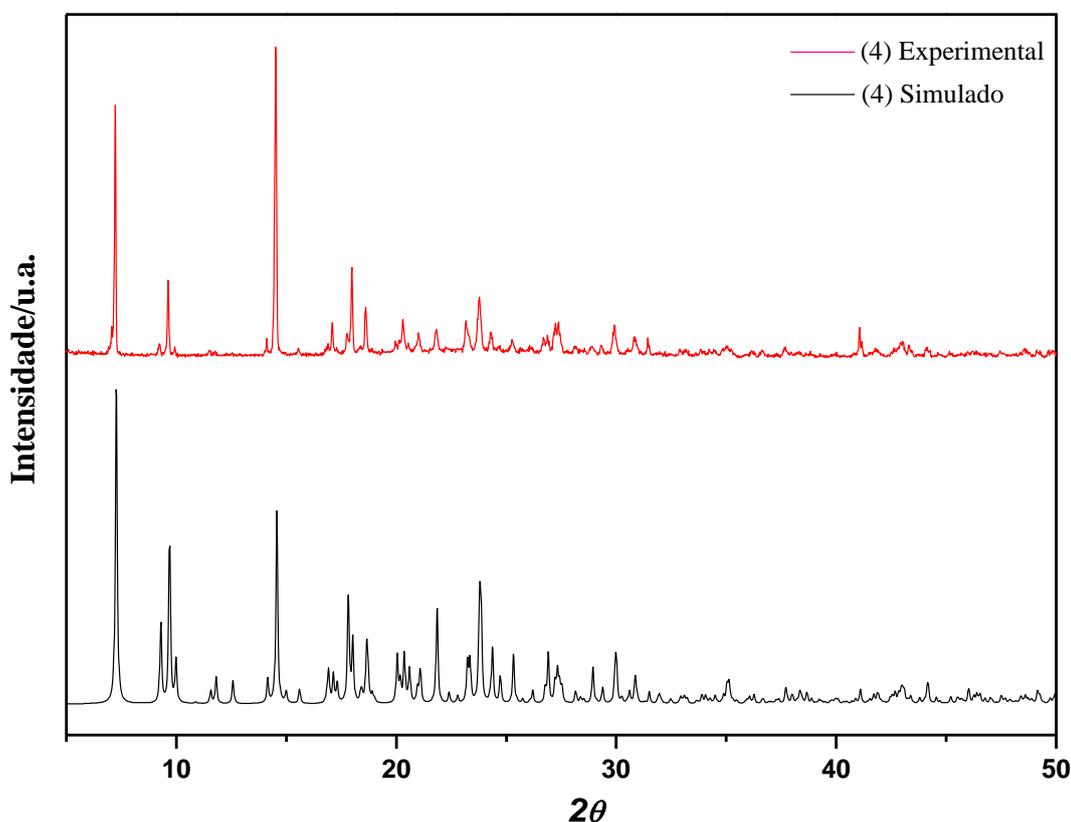
Portanto, o empacotamento cristalino de **(4)** pode ser descrito como cadeias poliméricas, intercalando dpss cocrystalizado nas camadas desse polímero (Figura 55).

Interessantemente, uma busca no software Conquest<sup>11</sup> (Cambridge Structural Database package)<sup>13</sup> para as estruturas contendo o  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  como ligante apresentou apenas três polímeros de coordenação  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{mpba})(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,<sup>14</sup>  $[\text{Mn}_2\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ <sup>14</sup> e  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{H}_2\text{mpba}]\cdot\text{dmsO}$ ,<sup>15</sup> e nenhum desses três compostos contém o íon cobalto(II), onde assim, as cadeias poliméricas **(3)** e **(4)** obtidas neste trabalho são os primeiros exemplos de materiais moleculares contendo o ânion 1,3-fenileno(bis-oxamato), estando parcialmente desprotonado ( $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ ) usando a metodologia por agitação seguido de cristalização.

#### 5.3.4.5 Difração de raios X por pó

Comparando os difratogramas, concluiu-se que os compostos são similares pela boa concordância entre os picos de difração, levando a conclusão que o bulk é representativo do monocristal.

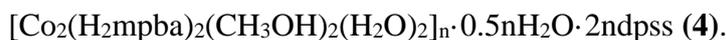
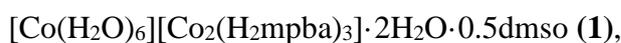
Figura 56 - Difratogramas experimental e simulado de **(4)**.



Fonte: Da autora

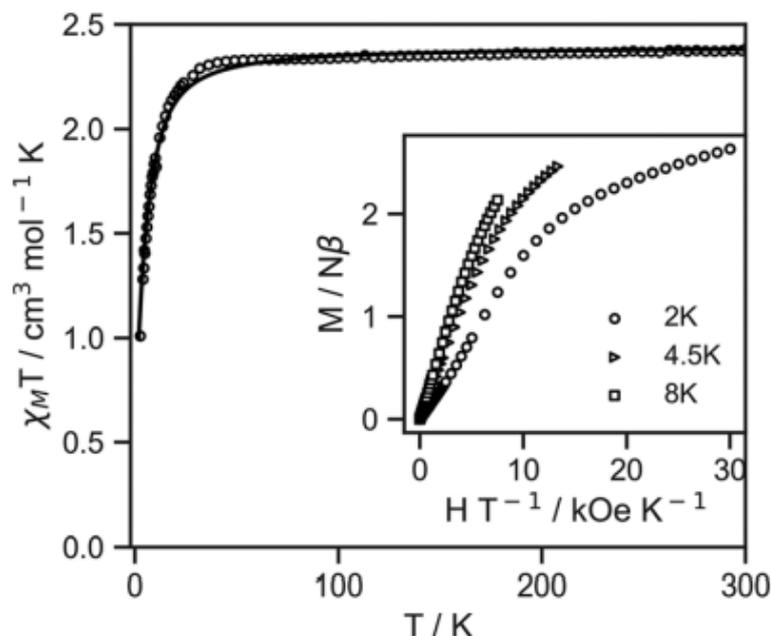
Algum leve deslocamento nos picos experimentais pode ser atribuído a preparação da amostra ou temperatura da coleta de dados. O difratograma de raios X por pó calculado de **(4)** foi obtido a partir do software Mercury<sup>51</sup> e mostra picos agudos, que indicam a natureza cristalina do composto.

Por fim, este trabalho abordou a caracterização físico-química e estrutural do sal de potássio  $K_2H_2mpba$ , do bloco construtor  $[Co(dpss)Cl_2]$  (**Pre-I**) e quatro novos complexos de cobalto(II) contendo os ligantes precursores  $H_2mpba^{2-}=(N,N'-1,3\text{-fenilenebis(oxamato)})$  e o ligante nitrogenado  $dpss = \text{dissulfeto de di(2-piridila)}$  de fórmula:



### 5. 3. 5 Propriedades Magnéticas

Foram feitos os estudos das propriedades magnéticas dos compostos **Pre-I e (1)-(4)**. Então, levando em consideração esses compostos deste trabalho, temos para o composto **Pre-I**, as propriedades magnéticas dc de **Pre-I** na forma de  $\chi_{MT}$  com gráficos de T e M vs. H/T [ $\chi_M$  é a suscetibilidade magnética por íon de cobalto(II)] mostradas na Fig. 58.<sup>12</sup> À temperatura ambiente,  $\chi_{MT}$  é igual a  $2,39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , um valor que é maior que o calculado para um quadrupeto de spins magneticamente isolado ( $\chi_{MT} = 1,875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  para  $S = 3/2$  com  $g = 2,0$ ). Esta é uma indicação da ocorrência de uma significativa contribuição spin-órbita de segunda ordem como esperado para íons cobalto(II) coordenados tetraedricamente. Após o resfriamento, os valores de  $\chi_M$  permanecem praticamente constantes até 45 K quando  $\chi_{MT}$  diminui para atingir  $1,01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2,8 K. Essa queda pode ser devido à anisotropia magnética do íon cobalto(II) e/ou interações antiferromagnéticas. A priori, prevê-se que as interações antiferromagnéticas sejam muito fracas devido ao valor relativamente alto comparado ao do menor valor de separação intermolecular cobalto-cobalto (6,9 Å). Então, a diminuição de  $\chi_{MT}$  é provavelmente devido a efeitos significativos de divisão de campo zero/desdobramento a campo zero, como confirmado pela não sobreposição das curvas M vs. H/T (Figura 58).

Figura 58- Dependência da temperatura do produto  $\chi_M T$  para Pré-I ( $H = 1$  kOe)

Fonte: Dalton, 2021.

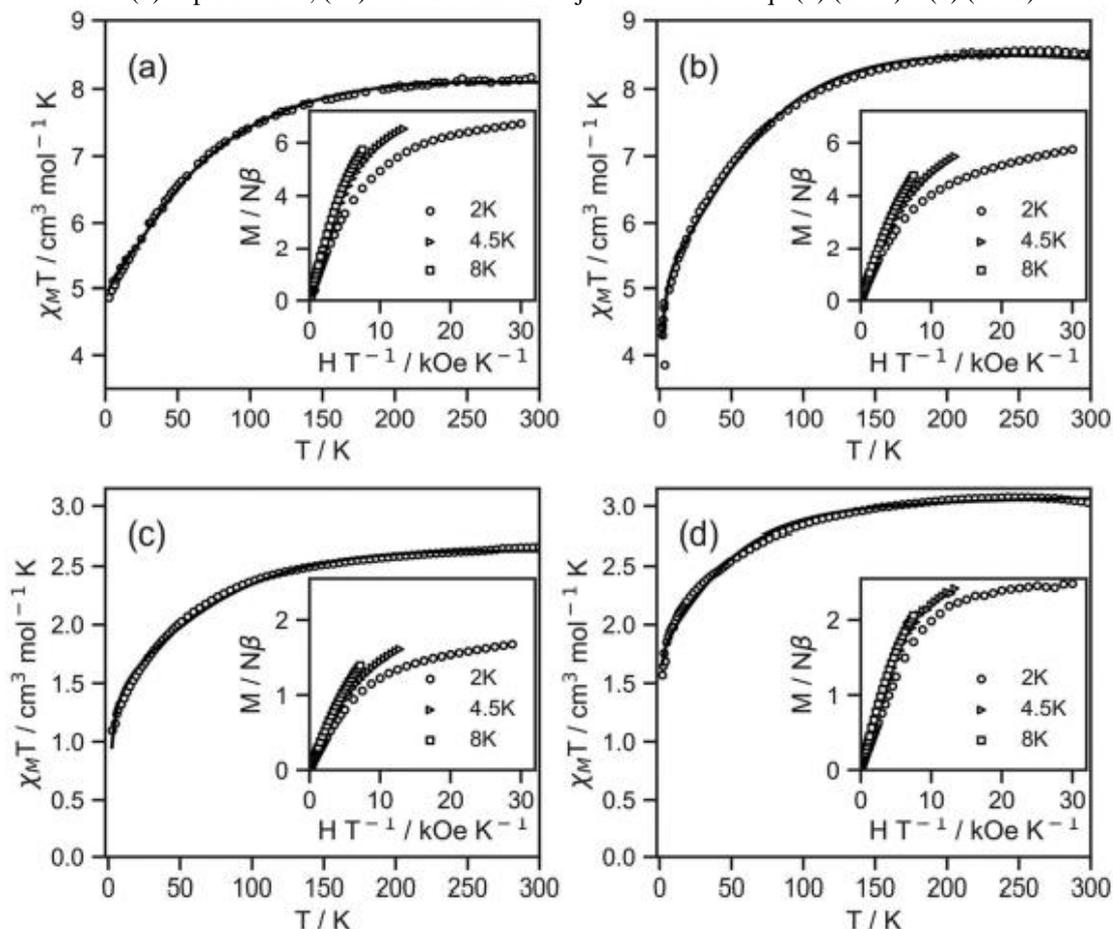
Nota: (o) experimental; (—) curva de melhor ajuste através da eqn (1). Inserção:

Curvas de magnetização reduzidas para **Pré-I** a 2,0, 4,5 e 8,0 K.

Eq. 1 =  $H_z f_s + \text{Zeeman} = D[\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 + \mu_B \cdot \hat{S} \cdot g \cdot H$

As propriedades magnéticas dc de **1-4** na forma de gráficos de  $\chi_M T$  por T [ $\chi_M$  é a suscetibilidade magnética por três (**1** e **2**) e um (**3** e **4**) íons de cobalto(II)] são mostradas na Figura 59. Os valores de  $\chi_M T$  a 300 K são iguais a 8,18 (**1**), 8,52 (**2**), 2,68 (**3**) e 3,03  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  (**4**) [ $\chi_M T$  por íon  $\text{Co}^{2+}$  sendo 2,72 (**1**), 2,84 (**2**), 2,68 (**3**) e 3,03  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  (**4**)]. Esses valores estão na faixa típica observada para íons  $\text{Co}^{2+}$  octaédricos.<sup>22,23,24</sup> Após o resfriamento, os valores do produto  $\chi_M T$  diminuem constantemente para atingir 4,86 (**1**), 4,44 (**2**), 1,13 (**3**) e 1,57  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  (**4**) a 2,0 K. A falta de interação magnética nos complexos de cobalto(II) ligados por  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  em ponte<sup>9,10</sup> (**1-4**) e o isolamento magnético dos cátions hexaaquacobalto(II) (**1** e **2**) sugerem que a diminuição de  $\chi_M T$  não pode ser devido a nenhuma interação magnética significativa.

Figura 59- Dependência da temperatura do produto  $\chi_M T$  ( $H = 1\text{kOe}$ ) para (a) **1** e (b) **2**, (c) **3** e **4** (d): (o) experimental; (---) curvas de melhor ajuste através da eqn (1) (2 e 4) e (2) (1 e 3).



Fonte: Campos *et al.*, 2022

Nota: Uma boa concordância entre os dados experimentais e os calculados (linhas sólidas são alcançadas na faixa de temperatura estudada [ $R = 2,60 \times 10^{-5}$  (**1**),  $2,45 \times 10^{-4}$  (**2**),  $2,64 \times 10^{-4}$  (**3**),  $2,16 \times 10^{-4}$  (**4**)] As inserções mostram as curvas de magnetização reduzidas nas temperaturas indicadas.

$$\text{Eq. 1} = H_z f_s + \text{Zeeman} = D[\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 + \mu_B \cdot \hat{S} \cdot g \cdot H$$

$$\text{Eq. 2} = H = \sigma \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} + \sigma^2 v [3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2] + \sigma^2 u (\hat{L}_x^2 - \hat{L}_y^2) + \mu_B (\sigma \hat{L} \cdot \hat{I} + \hat{S} \cdot g \hat{I}) \cdot H$$

A análise do comportamento magnético estático e dinâmico de **Pre-I e (1)–(4)** revela a ocorrência de íons de cobalto(II) de spin alto praticamente isolados magneticamente neles e também relaxação magnética lenta sob campos magnéticos DC não nulos sendo novos exemplos de SIMs induzidos em campo. No entanto, os compostos **Pre-I e (1)–(2)** exibiram tunelamento quântico rápido da magnetização, e não foi possível determinar o relaxação para eles, mas estão na faixa de:  $2.3\text{--}4.7 \times 10^{-5}$  e  $0.7\text{--}13.2 \times 10^{-4}$  s (**3**) e  $1.1\text{--}3.8 \times 10^{-5}$  s (**4**).

O composto **3** exibe dois máximos no sinal fora de fase, o que provavelmente está relacionado à presença de interações intermoleculares significativas que não ocorreram em **4**. Além disso, a análise dos processos de relaxação de (**3**) e (**4**) mostra que uma combinação do

efeito phonon-bottleneck e processos de Orbach ocorre em **(3)** enquanto mecanismos direta e Raman estão envolvidos em **(4)**.

Adicionalmente, medidas de susceptibilidade magnética em campo alternado “ac” foram investigadas para o **Pre-I** e os compostos **(1)–(4)**, conforme consta em N.R. De Campos, *et al*<sup>12</sup>.

## 6 CONCLUSÕES

A reação por difusão entre o  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $[\text{Co}(\text{dpss})\text{Cl}_2]$  e o sal  $N,N'$ -1,3-fenilenobis(oxamato) de potássio(I) ( $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ ) levou a obtenção dos compostos **(1)**-**(2)**, os quais em ambos pode ser observado uma unidade aniônica constituída por dois íons  $\text{Co}(\text{II})$  ligados por três ligantes parcialmente desprotonados ( $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ ) que conduzem à formação do complexo de cobalto(II) dinuclear  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$ . Os íons cobalto(II) estão coordenados a seis átomos de oxigênio dos grupos oxamato, com as três funções carbonila e três amidas não-coordenadas. Este complexo bimetálico denominado “helicato” é balanceado pelo complexo hexaaquacobalto(II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , resultando, pela primeira vez, em um complexo formado por uma unidade de  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$  com carga balanceada por um outro complexo de coordenação  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , como pode ser constatado na descrição da estrutura cristalina, exibindo uma estrutura supramolecular tridimensional.

Adicionalmente, para **(2)**, uma molécula  $\text{dpss}$  não-coordenada está presente na estrutura cristalina participando de ligações de hidrogênio. Por outro lado, os compostos **(3)** e **(4)** foram obtidos pela reação dos mesmos reagentes de **(1)** e **(2)**, respectivamente, mas sob agitação seguida de evaporação lenta da mistura resultante, onde foram observadas cadeias poliméricas neutras unidimensionais, as quais são os primeiros exemplos de cadeias de  $\text{Co}(\text{II})$  contendo  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  como “*loops*” contendo íons cobalto(II) ligados pelas pontes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$  bis-bidentada. Como observado em **(2)**, uma molécula  $\text{dpss}$  não-coordenada também está presente na estrutura cristalina de **(4)**, que participa de interações de ligações de hidrogênio que contribuem para estabilizar a estrutura levando a uma estrutura bidimensional supramolecular.

Curiosamente, a reação do sal  $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$  com cloreto de cobalto(II) hexahidrato proporcionou **(1)** e **(3)** enquanto a reação com o bloco construtor **Pré-I** originou **(2)** e **(4)**. As diferenças estruturais observadas entre os pares ((**1**) e (**3**)) ou ((**2**) e (**4**)) se devem principalmente à metodologia sintética e são cruciais para determinar o papel dos ligantes  $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ , com formação de helicatos de dicobalto(II) em **(1)** e **(2)** e cadeias lineares neutras **(3)**/zigzag **(4)**. Além disso, uma característica interessante de empacotamento cristalino surge em **(2)**, onde dois ânions  $[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]^{2-}$ , ligados por hidrogênio, atuam para hospedar uma molécula  $\text{dpss}$ , que interage por empilhamento  $\pi \cdots \pi$  com os anéis fenílicos dos ligantes, gerando um sistema hóspede-hospedeiro,

As moléculas de água de cristalização em **(3)** atuam como doadoras de ligações de hidrogênio para os átomos coordenados, oxamato e átomos de oxigênio carboxilato, além de

aceitar tais interações da água coordenada e do grupo amida, levando a uma estrutura de rede supramolecular 3D. No empacotamento de **(4)** é possível observar uma interação cadeia-dpss levando também a uma rede 3D supramolecular

Em adição os precursores  $K_2H_2mpba$  e o  $[Co(dpss)Cl_2]$  (**Pre-I**) foram devidamente caracterizados pelas técnicas convencionais e para **Pre-I**, os dados de difração de raios X por monocristal mostraram que o **Pre-I** é um bloco construtor mononuclear contendo Co(II) em uma geometria tetraédrica.

Em resumo, este trabalho mostra que as características supramoleculares das estruturas cristalinas, que são fortemente dependentes de métodos sintéticos desempenham um papel importante nas propriedades magnéticas. Por um lado, os resultados indicam que o processo de obtenção dos complexos pelo método de difusão lenta envolvendo os ligantes  $K_2H_2mpba$  com ou sem ligantes dpss resultou em helincatos hóspede-hospedeiro e SIMs que exibem tunelamento quântico rápido de magnetização. A presença de dpss resultou em um sistema helincato hóspede-hospedeiro com grandes canais em **2** comparado a **1**. Por sua vez, quando se usou o método de agitação, contendo ou não o dpss, obteve-se cadeias de cobalto(II) (**(3)**–**(4)**) que se comportam como SIMs com um processo definido de relaxamento magnético e tempos de relaxamento. Em trabalhos futuros, busca-se avaliar as metodologias descritas aqui na preparação de novos SIMs bem como remover a molécula dpss de **2** através de um tratamento pós-sintético para avaliar suas propriedades magnéticas.

## REFERÊNCIAS

- 1 FERNANDEZ, I.; *et al.* Ferromagnetic coupling through spin polarization in a dinuclear copper(II)metallacyclophane. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 16, p. 3039-3042, 2001.
- 2 MARINHO, M. V. *et al.* Synthesis and characterization of two manganese(II) complexes containing di(4-pyridyl)sulfide (4-DPS) ligand: The effect of the counter ion and the weak non-covalent interactions in the crystal structures of  $[\text{Mn}(4\text{-DPS})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\{[\text{Mn}(4\text{-DPS})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ . **Journal of Molecular Structure**, v. 923, p. 60-66, 2009.
- 3 TELES, W. M. *et al.* The chemical behaviour of di(2-pyridyl)sulphide, dps. Crystal and molecular structure of  $\mu$ -di(2-pyridyl)sulphidebis(*trans*-di-*lor*otriethylphosphineplatinum(II)),  $[\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)\text{Cl}_2\}_2\mu\text{-dps}]$  and its reactivity towards stannylated species. **Transition Metal Chemistry**, v. 24, p. 321-325, 1999.
- 4 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, London: Ed. Willey, 2008.
- 5 KUCHARSKI, R.; GONTARZ, Z. Reduction and oxidation of simple oxocuprates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.60, p.219-227, 2000.
- 6 SCARLAT, O.; ZAHARESCU, M. Thermal studies in  $\text{CuO-Cu}_2\text{O-SnO}_2$  system at two oxygen pressures, as observed by DTA/TG experiments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 68, p. 851-860, 2002.
- 7 CAIRES, F. J. *et al.* Thermal behaviour of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Thermochim Acta**. v.497, p.35-40, 2010.
- 8 CAIRES F.J. *et al.* Thermal and spectroscopic data to investigate the oxamic acid, sodium oxamate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **J Therm Anal Calorim.**, v. 107, p. 335-344, 2012.
- 9 LISNARD, L. Laurent *et al.* Solvothermal Synthesis of Oxamate-Based Helicate: Temperature Dependence of the Hydrogen Bond Structuring in the Solid. **Crystal Growth & Design**, v. 10, p.4955-4962, 2012.
- 10 MARIANO, L. S. *et al.* Polymorphic Derivatives of Ni(III) and Co(II) Helicates with 3D Networks and “Brick and Mortar” Structures: Preparation, Structural Characterization, and Cryomagnetic Investigation of New Single-Molecule Magnets, **Cryst. Growth Des.**, v. 20, p. 2462-2468, 2020.
- 11 MACRAE, F. *et al.* Mercury: visualization and analysis of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 39, p. 453-457, 2006.

- 12 CAMPOS, N. R. *et al* Building-up host–guest helicate motifs and chains: a magneto-structural study of new field-induced cobalt-based single-ion magnets, **Dalton Trans.**, v. 50, p. 10707–10728, 2021.
- 13 ALLEN, F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of million crystal structures and rising, **Acta Crystallogr.**, Sect. B: Struct. Sci., v. 58, p.380-391, 2002.
- 14 FERRANDO – SORIA, J. *et al.* T. Solid-State Aggregation of Metallacyclophane-Based MnIICuII One-Dimensional Ladders, **Inorg. Chem.**, v. 51, p. 7019, 2012.
- 15 SIMÕES, T. R. G. *et al.*, Solvent-driven dimensionality control in molecular systems containing CuII, 2,2'-bipyridine and an oxamato-based ligand, **CrystEngComm.**, v. 15, p. 10165-10169, 2013.
- 16 LIORET, F. *et al.* Magnetic properties of six-coordinated high-spin cobalt (II) complexes: Theoretical background and its application, **Inorg. Chim. Acta**, v. 361, p. 3432-3439, 2008.
- 17 GUEDES, G. P. *et al.* Heptanuclear cobalt(II) dicubane compounds with single-molecule magnet behavior, **Inorg. Chem. Commun.**, v. 37, p. 101-109, 2013

## TRAJETÓRIA CIENTÍFICA

### Dados Pessoais

Nome: Nathália Rodrigues de Campos

Nome em citações bibliográficas: Campos, N. R.; Campos, N.R. de; de Campos, N.R.;

Endereço eletrônico: nathyr campos@gmail.com

### Formação Acadêmica/Titulação

#### 2016 - 2022

Doutorado em Química.

Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL/MG, Alfenas, Brasil

Título: DESENVOLVIMENTO DE ROTA SINTÉTICA DE NOVOS MATERIAIS POROSOS HÍBRIDOS ENVOLVENDO O ESTUDO DOS PARÂMETROS SINTÉTICOS

Orientadora: Profa. Dra. Maria Vanda Marinho.

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto

Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de Minas Gerais

#### 2013 - 2015

Mestrado em Química.

Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL/MG, Alfenas, Brasil

Título: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO CONTENDO O ÁCIDO 3-FENIL-PROPIÔNICO E LIGANTES DERIVADOS PIRIDILAS,

Ano de obtenção: 2015

Orientadora: Profa. Dra. Maria Vanda Marinho.

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto

#### 2008 - 2012

Graduação em Química. Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL/MG, Alfenas, Brasil

### Atuação Profissional

#### 2021 - 2022

Professora Substituta do Estado de Minas Gerais, Professora particular.

## COLABORAÇÃO EM CONTINUIDADE NO GRUPO DE PESQUISA

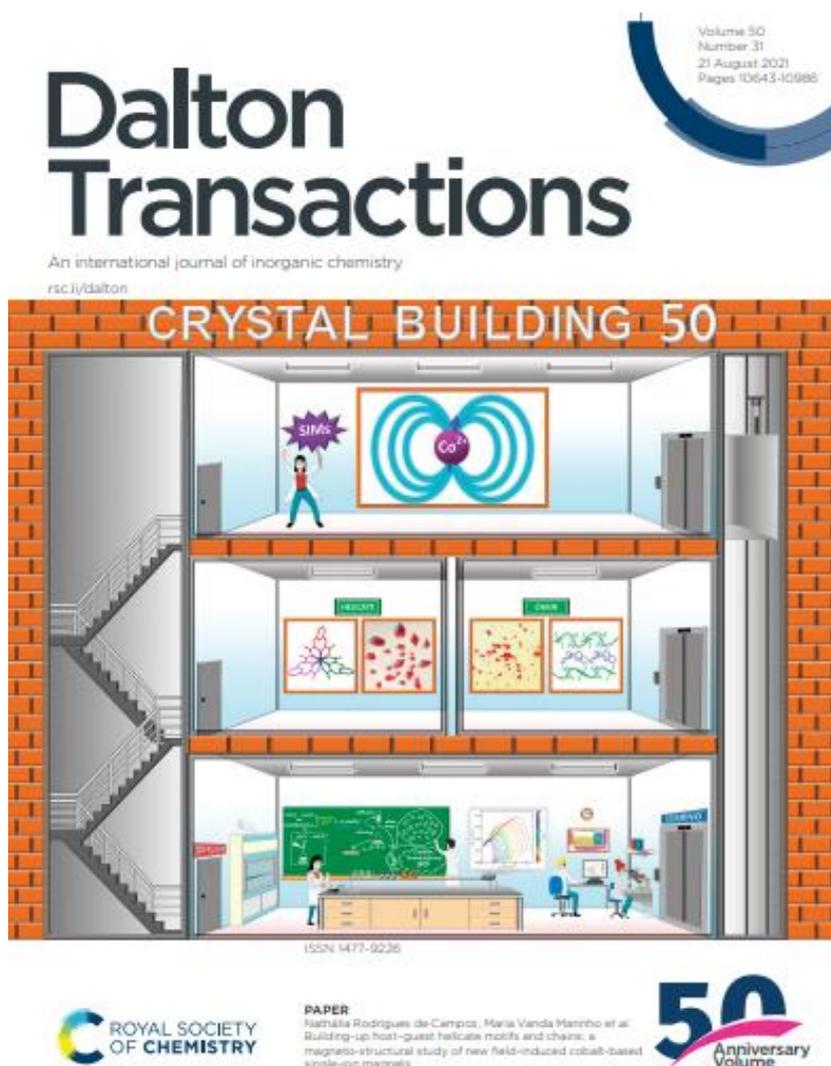
- Estudo dos complexos contendo íons de Ni(II) e o ligante  $H_2mpba^{2-}$
- Estudo dos complexos contendo íons de Co(II) com ligantes  $H_2mpba^{2-}$  e o ligante sulfeto de di(4-piridila)

### DESTAQUE

O trabalho descrito nesta tese foi contemplado como *inside front cover*, em comemoração aos 50 anos da revista *Dalton Transactions*

DOI: 10.1039/d1dt01693h

(*Dalton Trans.*, 2021, 50, 10707)



## CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1 **DE CAMPOS, NATHÁLIA R.**; SIMOSONO, CINTIA A. ; LANDRE ROSA, IARA M. ; DA SILVA, RAFAELA M. R. ; DORIGUETTO, ANTÔNIO C. ; DO PIM, WALACE D. ; GOMES SIMÕES, TATIANA R. ; VALDO, ANA KAROLINE S. M. ; MARTINS, FELIPE T. ; SARMIENTO, CHARLIE V. ; NUNES, WALLACE C. ; GUEDES, GUILHERME P. ; PEDROSO, EMERSON F. ; PEREIRA, CYNTHIA L. M. ; STUMPF, HUMBERTO O. ; LLORET, FRANCESC ; JULVE, MIGUEL ; MARINHO, MARIA VANDA . Building-up host-guest helicate motifs and chains: a magneto-structural study of new field-induced cobalt-based single-ion magnets. *DALTON TRANSACTIONS* <sup>JCR</sup>, v. 50, p. 10707-10728, 2021

2 MARIANO, LUDMILA DOS S. ; ROSA, IARA M. L. ; **DE CAMPOS, NATHÁLIA R.** ; DORIGUETTO, ANTÔNIO C. ; DIAS, DANIELLE F. ; DO PIM, WALACE D. ; VALDO, ANA KAROLINE S.M. ; MARTINS, FELIPE T. ; RIBEIRO, MARCOS A. ; DE PAULA, ELGTE E. B. ; PEDROSO, EMERSON F. ; STUMPF, HUMBERTO O. ; CANO, JOAN ; LLORET, FRANCESC ; JULVE, MIGUEL ; MARINHO, MARIA VANDA . Polymorphic derivatives of NiII and CoII mesocates with 3D-networks and -brick-and-mortar- structures: Preparation, Structural Characterization, and Cryomagnetic Investigation of new Single-Molecule Magnets.. *CRYSTAL GROWTH & DESIGN*, v. 10, p. 1528, 2020

3 JÚNIOR, JÚLIO C. A. ; DOS SANTOS, GUILHERME L. ; COLAÇO, MARCOS V. ; BARROSO, REGINA C. ; FERREIRA, FABIO F. ; DOS SANTOS, MOLÍRIA V. ; **DE CAMPOS, NATHÁLIA R.** ; MARINHO, MARIA V. ; JESUS, LARISSA T. ; FREIRE, RICARDO O. ; MARQUES, LIPPY F. . New Eu III Pyromellitic Metal-Organic Framework of Intense Red-Orange Luminescence and High Thermal Stability for Marking in Gunshot Residues. *Journal of Physical Chemistry* , v. 124, p. 9996-10006, 2020.

4 SILVA, MARIANE A. ; **DE CAMPOS, NATHÁLIA R.** ; FERREIRA, LEONILDO A. ; FLORES, LEONÁ S. ; JÚNIOR, JÚLIO C.A. ; DOS SANTOS, GUILHERME L. ; CORRÊA, CHARLANE C. ; DOS SANTOS, THIAGO C. ; RONCONI, CÉLIA M. ; COLAÇO, MARCOS V. ; SIMÕES, TATIANA R.G. ; MARQUES, LIPPY F. ; MARINHO, MARIA VANDA . A new photoluminescent terbium(III) coordination network constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid: Synthesis, structural characterization and application as a potential marker for gunshot residues. *INORGANICA CHIMICA ACTA*, v. 495, p. 118967, 2019.

5 RIBEIRO, ELOISA O. ; **DE CAMPOS, NATHÁLIA R.** ; DORIGUETTO, ANTÔNIO C. ; BARROS, WDESON P. ; RIBEIRO, MARCOS A. ; DE PAULA, ELGTE E. B. ; STUMPF, HUMBERTO O. ; LLORET, FRANCESC ; JULVE, MIGUEL ; MARINHO, MARIA V. . Study of the complex formation between the [Cu(bpca)] + secondary building unit and the aromatic N donors 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine (tppz) and 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp). *CRYSTENGCOMM*, v. 19, p. 5460-5472, 2017.

**6 DE CAMPOS, NATHÁLIA R.**; RIBEIRO, MARCOS A. ; OLIVEIRA, WILLIAN X. C. ; REIS, DANIELLA O. ; STUMPF, HUMBERTO O. ; DORIGUETTO, ANTÔNIO C. ; MACHADO, FLÁVIA C. ; PINHEIRO, CARLOS B. ; LLORET, FRANCESC ; JULVE, MIGUEL ; CANO, JOAN ; MARINHO, MARIA V. . Magneto-structural versatility of copper( ii )-3-phenylpropionate coordination polymers with N-donor coligands. Dalton Transactions , v. 45, p. 172-189, 2016