

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE, ESTRUTURA CRISTALINA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE  
COMPLEXOS RESULTANTES DA INTERAÇÃO DE COBALTO(II), NÍQUEL(II) E  
COBRE(II) COM TPYMT OU HBPCAM

RENATO RABELO DE SOUZA FILHO

ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. DANIELLE CANGUSSU DE CASTRO GOMES

GOIÂNIA

2017

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS  
DE TESES E  
DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

**1. Identificação do material bibliográfico:**       **Dissertação**       **Tese**

**2. Identificação da Tese ou Dissertação:**

Nome completo do autor: Renato Rabelo de Souza Filho

Título do trabalho: Síntese, estrutura cristalina e propriedades magnéticas de complexos resultantes da interação de cobalto(II), níquel(II) e cobre(II) com tpymt ou Hbpcam

**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento  SIM       NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Renato Rabelo de Souza Filho  
Assinatura do(a) autor(a)<sup>2</sup>

Ciente e de acordo:

Danielle Gomes  
Assinatura do(a) orientador(a)<sup>2</sup>

Data: 07 / 08 / 2017

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

<sup>2</sup>A assinatura deve ser escaneada.

Universidade Federal de Goiás  
Instituto de Química

**Síntese, estrutura cristalina e propriedades magnéticas de complexos resultantes da interação de cobalto(II), níquel(II) e cobre(II) com tpymt ou Hbpcam**

Texto apresentado ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Goiás como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Renato Rabelo de Souza Filho

Orientador: Prof. Dr. Danielle Cangussu de Castro Gomes

Goiânia

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Rabelo de Souza Filho, Renato  
SÍNTESE, ESTRUTURA CRISTALINA E PROPRIEDADES  
MAGNÉTICAS DE COMPLEXOS RESULTANTES DA INTERAÇÃO DE  
COBALTO(II), NÍQUEL(II) E COBRE(II) COM TPYMT OU HBPCAM  
[manuscrito] / Renato Rabelo de Souza Filho. - 2017.  
xvi, 50 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Danielle Cangussu de Castro Gomes.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto  
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2017.  
Bibliografia. Anexos.  
Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de  
figuras, lista de tabelas.

1. Química de coordenação. 2. Magnetismo molecular. 3. bpcam. I.  
Cangussu de Castro Gomes, Danielle, orient. II. Título.

CDU 546



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-IQ)**

Ata da defesa de Dissertação de Mestrado de Renato Rabelo de Souza Filho, aluno regularmente matriculado no Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aos dias 27 (vinte e sete) de julho do ano de 2017 (dois mil e dezessete), com início às 14:00 hs (quatorze horas) no Instituto de Química da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora designada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Química da UFG, composta pelos seguintes doutores: Profa. Dra. Danielle Cangussu de Castro Gomes (UFG), Prof. Dr. Wdeson Pereira Barros (Unicamp) e Profa. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto (UFG), sob a presidência da primeira, para julgar a dissertação de Renato Rabelo de Souza Filho intitulada: "Síntese, estrutura cristalina e propriedades magnéticas de complexos resultantes da interação de cobalto (II), níquel (II) e cobre (II) com tpytm ou Hbpcam". A presidente da Banca Examinadora abriu a sessão prestando esclarecimentos sobre os trâmites da avaliação e, em seguida, passou a palavra ao candidato para que o mesmo fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminada a exposição, o candidato foi arguido pelos membros da Banca Examinadora e, após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a banca, em sessão fechada, procedesse ao julgamento do trabalho. O resultado do julgamento foi o seguinte:

Profa. Dra. Danielle Cangussu de Castro Gomes: aprovado  
Prof. Dr. Wdeson Pereira Barros: aprovado  
Prof. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto: aprovado

A seguir, na presença do público e do candidato, a presidente da Banca Examinadora declarou que Renato Rabelo de Souza Filho, candidato ao título de Mestre em Química, foi: Aprovado (X); Reprovado ( ). Este resultado deverá ser homologado pela Coordenadoria de Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação em Química do IQ/UFG. Nada mais havendo a tratar, o Senhor Presidente cumprimentou o candidato e encerrou os trabalhos. E para constar, eu, Lídia dos Santos Ferreira de Freitas, lavrei a presente ata que segue assinada pelos membros da banca examinadora. Goiânia, 27 de julho de 2017.

*Danielle Cangussu de Castro Gomes*

\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Danielle Cangussu de Castro Gomes (IQ/UFG)

*Wdeson Pereira Barros*

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Wdeson Pereira Barros (IQ/Unicamp)

*Patrícia Pommé Confessori Sartoratto*

\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto (IQ/UFG)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Prof.<sup>a</sup> Danielle por sua orientação desde meu ingresso ao LabSim. A confiança em mim depositada foi, por muitas vezes, a força motriz para que eu continuamente procurasse melhorar. Sua amizade foi de fundamental importância tanto em meu amadurecimento profissional como pessoal. Por tudo que fez e ainda faz por mim, obrigado.

Sentir-se amado provavelmente é sensação mais calorosa experimentada por um ser humano e sei que nem todos possuem esse privilégio. Agradeço à minha mãe pelo amor incondicional e apoio, sem os quais a realização dessa etapa de minha vida profissional não seria possível. Gostaria, também, de registrar meus agradecimentos aos demais familiares que participaram do meu desenvolvimento pessoal.

A todos os que tornaram meus dias de trabalho no LabSim memoráveis: Achilles, Diêgo, Gabriela Miranda, Isabella, Jhonny, Joice, Jorge, Michel, Nanda, Pâmella, Renata e Wanessa. Em especial àqueles com quem os momentos de alegria compartilhados ultrapassaram os limites físicos do ambiente de trabalho: Aline, Ana, Francielle, Gabriela, Igor, Lucas, Naiara e Tamires.

Aos professores do Instituto de Química Olga Barros, Lucília Kato, Cecília Oliveira, Rafael Pavão, Emilia Lima e Patrícia Sartoratto pelos ensinamentos e conversas de grande importância para minha formação.

Aos professores Aparecido Ribeiro, Patrícia Sartoratto e Wdeson Barros por aceitarem a participação como banca e pelas valiosas contribuições sugeridas.

Aos professores do ICMol (*Institut de Ciencia Molecular* – Espanha) Miguel Julve e Francesc Lloret pelas medidas magnéticas e tratamentos dos dados experimentais. Ao Prof. Felipe Martins e à Ana Valdo pela coleta dos dados cristalográficos e refinamento das estruturas cristalinas. À Central Analítica do Instituto de Química da UFG pelas análises elementares e de Infravermelho. Ao LaCEM pelas análises de HRMS, em especial ao Prof. Boniek e à Msc. Géssica. Aos professores Lauro e Flávio pelo auxílio com as medidas de UV-Vis e eletroquímica, respectivamente.

Aos membros da coordenadoria do Programa de Pós-graduação em Química da UFG Prof. Wendell, Ana Cláudia e Lídia que estiveram sempre dispostos a ajudar com o possível.

Aos órgãos de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de 17 meses de bolsa, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado

de Goiás (FAPEG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

Por fim, gostaria de deixar meus sinceros agradecimentos a todos que estão ligados direta- ou indiretamente a esse trabalho e não tiveram seus nomes citados, afinal não seria possível citar todos. Muito obrigado.

## RESUMO

A síntese, caracterização espectroscópica, elucidação da estrutura cristalina e estudo das propriedades magnéticas de quatro novos compostos de fórmula  $[\text{Co}(\text{bpcam})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{dmsO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Co}(\text{bpcam})_2]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot \text{dmsO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $[\text{Ni}(\text{bpcam})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**) e  $[\text{Cu}(\text{bpcam})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$  (**4**) [ $\text{bpcam}^-$  = bis(2-pirimidilcarbonil)amidato] são descritas nesse trabalho. A hidrólise do 2,4,6-tris(2-pirimidil)-1,3,5-triazina (tpymt) assistida pelo íon cobalto(II) em condições brandas resulta na unidade mononuclear de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpcam})_2]^+$  que é isolada na forma de sais de perclorato (**1**) e tetrakis(N-tiocianato)cobaltato(II) (**2**). Os compostos **3** e **4** são obtidos reagindo o pré-ligante Hbpcam com os sais metálicos perclorato de níquel(II) hexahidratado (**3**) e cloreto de cobre(II) dihidratado (**4**) em quantidades estequiométricas. Diferentemente dos dados da literatura, a hidrólise do tpymt na presença de cloreto de cobre(II) resulta em **4**, o qual contém  $\text{bpcam}^-$ . Cada ligante  $\text{bpcam}^-$  atua como um ligante tridentado que se coordena aos íons cobalto(III) (**1** e **2**)/níquel(II) (**3**)/cobre(II) (**4**) através dos três átomos de nitrogênio do sítio terpiridina em um arranjo meridional dando origem a íons metálicos hexacoordenados (**1** e **3**), pentacoordenado (**4**), enquanto íons cobalto(III) hexacoordenados e cobalto(II) tetracoordenados coexistem em **2**. O voltamograma cíclico de **1** em acetonitrila mostra a ocorrência de um processo  $\text{Co}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{II}}$  quase reversível. As medidas da dependência da susceptibilidade magnética em amostras de **2-4** foram realizadas na faixa de temperatura de 1,9-295 K. O decréscimo contínuo de  $\chi_M T$  de  $2,68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a temperatura ambiente para  $1,32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1,9 K observado para **2** decorre do desdobramento a campo zero (ZFS) do complexo aniônico pseudotetraédrico  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ . Uma Lei de Curie para íons níquel(II) magneticamente isolados é observada a altas temperaturas para **3** e o pequeno decréscimo de  $\chi_M T$  abaixo de 10 K é atribuído ao desdobramento a campo zero. O comportamento magnético de **4** segue uma Lei de Curie-Weiss para íons cobre(II) magneticamente isolados com ocorrência de interações intermoleculares antiferromagnéticas fracas. O ajuste dos dados experimentais de **2** e **3** pelo Hamiltoniano  $\hat{H} = D_M \left[ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + g_M \beta H S$  [ $M = \text{Co}$  (**2**) e  $\text{Ni}$  (**3**)] levou aos seguintes valores:  $g_M = 2,37$  (**2**) e  $2,12$  (**3**) e  $|D_M| = 34,7$  (**2**) e  $1,72$  (**3**). Por fim, a análise dos dados de susceptibilidade magnética de **4** levou a uma Lei de Curie-Weiss com  $g_{\text{Cu}} = 2,08$  e  $\theta = -0,8 \text{ K}$ , sendo  $\theta$  a constante de Weiss.

## ABSTRACT

The synthesis, spectroscopic characterization, structural study and magnetic properties of four new compounds of formula  $[\text{Co}(\text{bpcam})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{dmsO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Co}(\text{bpcam})_2]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot \text{dmsO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $[\text{Ni}(\text{bpcam})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**) e  $[\text{Cu}(\text{bpcam})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$  (**4**) [bpcam = bis(2-pyrimidylcarbonyl)amidate] are reported. The Co(II)-assisted hydrolysis of 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (tpymt) in mild conditions leads to a mononuclear unit of  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpcam})_2]^+$  which is isolated as perchlorate (**1**) and tetrakis(N-thiocyanate)cobaltate(II) (**2**) salts. The compounds **3** and **4** are obtained by reacting Hbpcam with the metallic salts nickel(II) perchlorate hexahydrate (**3**) and copper(II) chloride dihydrate (**4**) in stoichiometric ratios. Differently from the literature data, the hydrolysis of tpymt in the presence of copper(II) chloride also results in **4**, which contains bpcam<sup>-</sup>. Each bpcam<sup>-</sup> group in **1-4** acts as a tridentate ligand being coordinated to the cobalt(III) (**1** and **2**)/nickel(II) (**3**)/copper(II) (**4**) ions through three nitrogen atoms in a meridional arrangement giving rise to six-coordinate (**1** and **3**) or five-coordinate (**4**) metallic ions, whereas six-coordinate cobalto(III) and four-coordinate cobalt(II) coexist in **2**. Cyclic voltammetry of **1** in acetonitrile shows the occurrence of one quasi reversible  $\text{Co}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{II}}$  process. Variable-temperature magnetic susceptibility measurements on samples of **2-4** were carried out in the temperature range 1.9-295 K. The continuous decreasing of  $\chi_M T$  from 2,68 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K at room temperature to 1.32 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K at 1,9 K observed for **2** is assigned to zero-field splitting (ZFS) of pseudotetrahedral complex  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  anion. A Curie law for a magnetically isolated nickel(II) ion in the high temperatures domain is observed for **3** and the small decrease of  $\chi_M T$  below 10 K being due to zero-field splitting effects. The magnetic behavior for **4** follows a Curie-Weiss law for magnetically isolated copper(II) ions with occurrence of weak antiferromagnetic intermolecular interactions. The fitting of experimental data of **2** and **3** through the spin Hamiltonian  $\hat{H} = D_M \left[ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + g_M \beta H S$  [M = Co (**2**) e Ni (**3**)] led to the following values:  $g_M = 2.37$  (**2**) e 2.12 (**3**) e  $|D_M| = 34.7$  (**2**) e 1.72 (**3**). Finally, the analysis of the magnetic susceptibility data of **4** leads to a Curie-Weiss law with  $g_{\text{Cu}} = 2,08$  e  $\theta = -0,8$  K, being  $\theta$  the Weiss constant.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Esquema dos oxamatocomplexos dinucleares de cobre(II), $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4+}$ e $[\text{Cu}_2(\text{ppba})_2]^{4+}$ e (b) mecanismo de polarização de spin nos espaçadores <i>m</i> -fenileno e <i>p</i> -fenileno. ....	2
Figura 2 – Esquema com as triazinas tpyt e tpynt, pré-ligantes Hbpca e Hpcam obtidos a partir delas e do reagente de partida 2-cianopirimidina. ....	3
Figura 3 – Efeito do campo magnético aplicado ( <i>H</i> ) em substâncias diamagnéticas (a) e paramagnéticas (b). ....	6
Figura 4 – (a) Representação do movimento de uma substância diamagnética (em preto) e paramagnética (em azul) submetida a um campo magnético gradiente ( <i>H</i> ) e (b) gráfico qualitativo da variação da energia potencial de substâncias diamagnéticas (em preto) e paramagnéticas (em azul). ....	7
Figura 5 – Perfil das curvas de $\chi MT \times T$ para um material paramagnético (em preto) e para materiais com comportamentos magnéticos cooperativos (em azul, vermelho e verde). ....	9
Figura 6 – Esquema dos isômeros da triazina, mostrando as diferentes posições dos átomos de nitrogênio no anel aromático. ....	11
Figura 7 – Estrutura dos compostos (a) $[\text{Cu}(\text{bpcam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{bpcam})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (b) $[\text{Cu}_2(\text{bpcam})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. (c) Curvas de $\chi MT \times T$ dos compostos $[\text{Cu}(\text{bpcam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{bpcam})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (curva representada por bolas) e $[\text{Cu}_2(\text{bpcam})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (curva representada por triângulos). ....	13
Figura 8 – Esquema das rotas sintéticas utilizadas na obtenção de <b>1-4</b> . ....	19
Figura 9 – Esquema de hidrólise do tpynt assistido pelo íon Co(II) com ocorrência do intermediário tetraédrico sugerido por Safin e colaboradores. <sup>16</sup> ....	20
Figura 10 – Espectros de absorção na região do infravermelho de duas amostras de <b>4</b> obtidas pelas metodologias A (em preto) e B (em vermelho). ....	21
Figura 11 – Difratoograma de raios-X de uma amostra policristalina de <b>4</b> obtida pela metodologia B (em preto) e padrão de difração teórico calculado a partir dos dados de difração de raios-X de monocristais de <b>4</b> obtidos pela metodologia A (em vermelho). ....	22
Figura 12 – Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida de <b>1</b> . ....	24
Figura 13 – Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida de <b>2</b> . ....	25
Figura 14 – Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida de <b>3</b> . ....	25

Figura 15 – Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida de <b>4</b> .	26
Figura 16 – Esquema com numeração de átomos de <b>1</b> . As linhas azuis pontilhadas representam as interações C–H···O, C–H···N e pares de elétrons isolados···elétrons- $\pi$ . Os elipsoides estão desenhados ao nível de probabilidade de 50%.	28
Figura 17 – Fragmento de uma cadeia supramolecular em <b>1</b> crescendo paralela ao eixo cristalográfico <i>c</i> . Ligações de hidrogênio estão representadas por linhas azuis pontilhadas.	29
Figura 18 – Vista da unidade assimétrica de <b>2</b> com esquema de numeração de átomos. Os elipsoides estão desenhados ao nível de probabilidade de 50%.	29
Figura 19 – Vista das interações que conectam os complexos de $[\text{Co}(\text{bpcam})_2]^+$ não-equivalentes A e B. Linhas azuis pontilhadas representam as interações C–H···O, C–H···S, O–H···S e O–H··· $\pi$ ( $\text{C}_{\text{gpy}}$ é o centroide calculado através dos átomos C7 N5 C8 C9 C10 N3).	30
Figura 20 – Vista da unidade assimétrica de <b>3</b> com esquema de numeração de átomos. Os elipsoides estão desenhados ao nível de probabilidade de 50%.	31
Figura 21 – Vista de um dímero supramolecular em <b>3</b> . Ligações de hidrogênio estão representadas por linhas azuis pontilhadas [código de simetria (i): 1 – x, 2 – y, 1 – z].	32
Figura 22 – Vista da unidade assimétrica de <b>4</b> com esquema de numeração de átomos. Os elipsoides estão desenhados ao nível de probabilidade de 50%.	33
Figura 23 – Vista de um motivo dimérico supramolecular em <b>4</b> . Interações $\text{Cl1} \cdots \text{Cu1}^{\text{i}}$ estão representadas pelas linhas pontilhadas azuis [código de simetria (i): 1 – x, 1 – y, 1 – z].	33
Figura 24 – Voltamograma cíclico de <b>1</b> (1,0 mM) em acetonitrila. Os potenciais são em relação ao SSCE; com velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , eletrodo de carbono vítreo e 0,1 M em $\text{N}(\text{nBu}_4)\text{P}(\text{nBu})_6$ .	34
Figura 25 – Dependência de $\chi_{\text{MT}}$ com a temperatura para <b>2</b> : (o) experimental e (–) melhor curva de ajuste obtida pela Equação 13 (Veja no texto a seguir).	35
Figura 26 – Dependência de $\chi_{\text{MT}}$ com a temperatura para <b>3</b> : (o) experimental e (–) melhor curva de ajuste obtida pela Equação 14 (Veja no texto a seguir).	37
Figura 27 – Dependência de $\chi_{\text{MT}}$ com a temperatura para <b>4</b> : (o) experimental e (–) melhor curva de ajuste obtida pela Equação 10.	38
Figura A1 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do pré-ligante Hbpcam em $\text{CDCl}_3$ .	48
Figura A2 – Espectro de absorção na região do infravermelho do do pré-ligante Hbpcam.	48
Figura A3 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto <b>1</b> .	49
Figura A4 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto <b>2</b> .	49

Figura A5 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto <b>3</b> .....	50
Figura A6 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto <b>4</b> .....	50
Figura A7 – Espectro de massas do pré-ligante Hbpcam.....	51
Figura A8 – Espectro de massas do composto <b>1</b> . ....	51
Figura A9 – Espectro de massas do composto <b>2</b> . ....	52
Figura A10 – Espectro de massas do composto <b>3</b> . ....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Atribuições das principais bandas dos espectros de absorção na região do infravermelho do ligante Hbpcam e dos compostos <b>1-4</b> . .....	23
Tabela 2 – Dados cristalográficos de <b>1-4</b> . .....	27
Tabela A1 – Ligações de hidrogênio e interações do tipo C–H···X (X = N, O, S) em <b>1-4</b> . .....	46
Tabela A2 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionadas em <b>1-4</b> . .....	47

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIACOES E SÍMBOLOS

Å	Angstrom
<i>B</i>	Indução magnética
$\beta$	Magnetn de Bohr
bpc	bis-2-(piridilcarbonil)amidato
bpcam	bis-2-(pirimidilcarbonil)amidato
<i>C</i>	Constante de Curie
$\chi$	Susceptibilidade magnética
$\chi_M$	Susceptibilidade magnética molar
dmf	Dimetilformamida
dms	Dimetilsulfóxido
$\delta$	Deslocamento químico
d	Dubleto
emu	Unidades eletromagnéticas
ESI	Ionizao por elétron-spray
<i>g</i>	Fator de Land
G	Gauss
<i>H</i>	Campo magnético
<i>H<sub>ac</sub></i>	Campo magnético alternado
Hz	Hertz
HRMS	Espectrometria de massas de alta resoluo
<i>J</i>	Constante de acoplamento magnético
<i>k</i>	Constante de Boltzmann
<i>M</i>	Magnetizao por volume
<i>m</i>	Massa
mpba	<i>N,N'</i> -1,3-fenileno-bis(oxamato)
<i>MM</i>	Massa molar
$\mu_{eff}$	Momento magnético efetivo
<i>N</i>	Número de Avogadro
<i>P</i>	Permeabilidade magnética
ppba	<i>N,N'</i> -1,4-fenileno-bis(oxamato)
ppm	Parte por milhão
$\theta$	Constante de Weiss
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância magnética nuclear de próton
$\rho$	Densidade
s	Singleto
SCM	Single-chain magnet
SIM	Single-ion magnet
SMM	Single-molecule magnet
t	Tripleto
tpyt	2,4,6-tris(piridil)-1,3,5-triazina
tpymt	2,4,6-tris(pirimidil)-1,3,5-triazina
$\tau$	Tempo de relaxao
u.a.	Unidades arbitrárias
ZFS	Desdobramento a campo zero

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>ii</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>vi</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>LISTA DE SIGLAS, ABREVIACÕES E SÍMBOLOS</b> .....	<b>ix</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1 – ASPECTOS GERAIS DA MAGNETOQUÍMICA .....	4
2.2 – QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DO TPYMT E BPCAM <sup>-</sup> .....	10
<b>3 – OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
<b>4 – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>14</b>
4.1 – MATERIAIS .....	14
4.2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	14
4.2.1 – <i>Análise elementar</i> .....	14
4.2.2 – <i>Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho</i> .....	14
4.2.3 – <i>Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear <sup>1</sup>H (RMN <sup>1</sup>H)</i> .....	15
4.2.4 – <i>Espectrometria de Massas</i> .....	15
4.2.5 – <i>Voltametria cíclica</i> .....	15
4.2.6 – <i>Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível</i> .....	15
4.2.7 – <i>Difração de Raios-X de monocristal</i> .....	15
4.2.8 – <i>Medidas magnéticas</i> .....	16
4.3 – SÍNTESES .....	16
4.3.1 – <i>tpymt</i> .....	16
4.3.2 – <i>Hbpcam</i> .....	16
4.3.3 – <i>[Co(bpcam)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·dmsO·H<sub>2</sub>O (1)</i> .....	17
4.3.4 – <i>[Co(bpcam)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]·dmsO·H<sub>2</sub>O (2)</i> .....	17
4.3.5 – <i>[Ni(bpcam)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (3)</i> .....	17
4.3.6 – <i>[Cu(bpcam)Cl(H<sub>2</sub>O)] (4)</i> .....	18
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>18</b>
5.1 – SÍNTESES .....	18
5.2 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO .....	22
5.3 – ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL .....	23
5.4 – ANÁLISE ELEMENTAR .....	26
5.5 – ESPECTROMETRIA DE MASSAS .....	26
5.6 – DESCRIÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS .....	27
5.6.1 – <i>[Co(bpcam)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·dmsO·H<sub>2</sub>O (1)</i> .....	28
5.6.2 – <i>[Co(bpcam)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]·dmsO·H<sub>2</sub>O (2)</i> .....	29

5.6.3 – $[Ni(bpcam)_2] \cdot H_2O$ (3) .....	31
5.6.4 – $[Cu(bpcam)Cl(H_2O)]$ (4).....	32
5.7 – ESTUDO ELETROQUÍMICO DE 1 .....	34
5.8 – PROPRIEDADES MAGNÉTICAS .....	34
<b>6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>38</b>
<b>7 – REFERÊNCIAS .....</b>	<b>39</b>
<b>8 – ANEXOS .....</b>	<b>46</b>

## 1 – INTRODUÇÃO

A química supramolecular, introduzida pioneiramente por Jean-Marie Lehn, em 1978, constitui-se no planejamento e síntese de moléculas com capacidade de atuarem como blocos construtores se associando por meio de interações não-covalentes, como ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, interações de van der Waals ou empilhamentos de anéis aromáticos por interações  $\pi$ - $\pi$ , dando origem a agregados volumosos através da auto-organização espontânea dos componentes em uma única estrutura que ocorre através da recombinação molecular. Tal mecanismo permite que todas as possibilidades sejam exploradas por meio de processos reversíveis até que a minimização da energia livre de Gibbs (G) do sistema seja atingida.<sup>1,2</sup>

Uma maneira interessante de se obter blocos construtores envolve a combinação de ligantes orgânicos com íons metálicos baseados na interação metal-ligante, como é feito na química de coordenação clássica. O termo “química metalosupramolecular” foi introduzido 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>3,4</sup>

Tanto o metal como o ligante possuem suas próprias características espaciais e direcionais que resultam na formação de estruturas com topologia uni-, bi- ou tridimensionais a partir dos diferentes padrões de interações metal-ligante com as mais variadas características que conferem funcionalidades ao material. Estruturas porosas com potencial para armazenamento de gases<sup>5,6,7</sup> e presença de propriedades magnéticas<sup>8</sup> constituem bons exemplos de função metalosupramolecular.

A magnetoquímica é a área que investiga as propriedades magnéticas correlacionadas com a composição e estrutura química dos materiais. Dentre os objetos de estudo da magnetoquímica, destacam-se os materiais metalosupramoleculares devido à grande variedade de compostos com diferentes estruturas e unidades portadoras de *spin* que podem ser sintetizadas com um planejamento de síntese racional.<sup>8</sup> Uma vez que as propriedades magnéticas de sistemas metálicos são sensíveis ao modo de organização criado através das interações presentes no composto, como a dimensionalidade, geometria do íon metálico, ângulos de ligação e de torções, e distância entre os centros metálicos, é possível se obter diferenças significativas das propriedades magnéticas dos materiais a partir de pequenas mudanças no planejamento e metodologia de síntese dos compostos.

Para esta classe de compostos, conhecidos como “magnetos moleculares”, a unidade portadora de *spin* não é somente o centro metálico, mas sim toda a molécula. Os ligantes podem contribuir para o magnetismo com elétrons desemparelhados localizados nos orbitais p, no caso de ligantes paramagnéticos (como radicais orgânicos), ou simplesmente atuando como um mediador da interação magnética entre os centros metálicos possibilitando uma interação de troca cooperativa (*superexchange*) entre os centros metálicos paramagnéticos, que se dá através dos orbitais moleculares do ligante.<sup>9,10</sup>

Um exemplo simples de mudanças na engenharia de cristais que provocaram diferença significativa nas propriedades magnéticas do material pode ser observado nos complexos dinucleares de cobre(II) com ligantes do tipo oxamato  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{ppba})_2]^{4-}$  [mpba = *N,N'*-1,3-fenileno-bis(oxamato) e ppba = *N,N'*-1,4-fenileno-bis(oxamato)] (Figura 1). Esses complexos ilustram a importância do caráter direcional do ligante em ponte na interação magnética. Ambos são complexos dinucleares constituídos por dois ligantes e dois metais com espaçadores fenílicos paralelos entre si e praticamente perpendiculares ao plano que contém os átomos de cobre. Isso proporciona uma propagação da interação de troca entre os elétrons desemparelhados dos íons cobre(II) através do espaçador pelo mecanismo de polarização de *spin*, que prevê a alternância da densidade de *spin* no fenileno (Veja figura 1). Enquanto o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  possui acoplamento ferromagnético de intensidade moderada ( $J = +16,8 \text{ cm}^{-1}$ ),<sup>11</sup> o  $[\text{Cu}_2(\text{ppba})_2]^{4-}$  apresenta um acoplamento antiferromagnético forte ( $J = -81,0 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>12</sup>, sendo  $J$  a constante de acoplamento magnético.

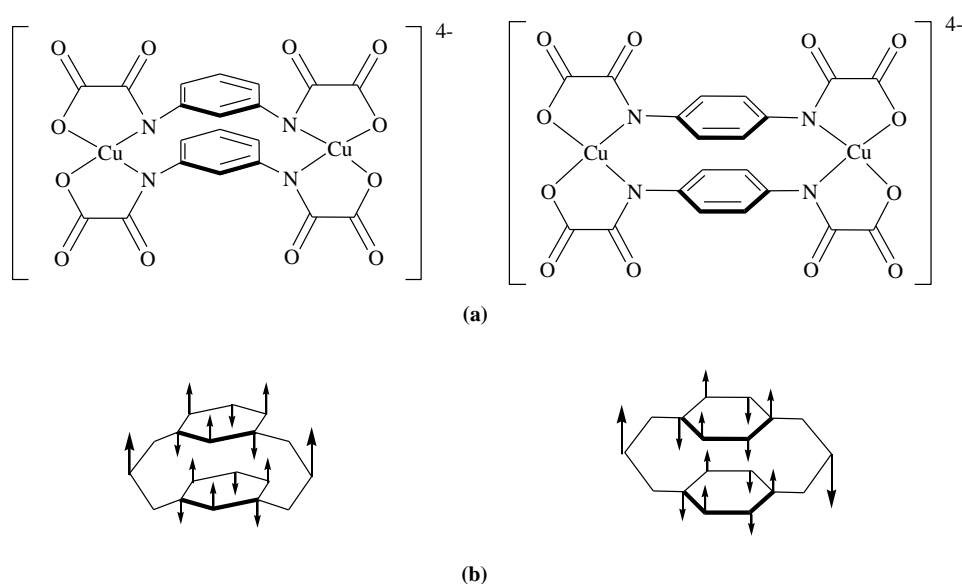


Figura 1 – (a) Esquema dos oxamatocomplexos dinucleares de cobre(II),  $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{ppba})_2]^{4-}$  e (b) mecanismo de polarização de *spin* nos espaçadores *m*-fenileno e *p*-fenileno.

Ligantes heterocíclicos contendo átomos de nitrogênio são um dos mais utilizados na química de coordenação. A presença de um grande número de átomos de nitrogênio capazes de atuar como doadores de elétrons e sua estrutura essencialmente planar, faz das triazinas 2,4,6-tris(piridil)-1,3,5-triazina (tpyt) e 2,4,6-tris(pirimidil)-1,3,5-triazina (tpymt) (Figura 2) ligantes interessantes para a síntese de complexos mono ou polinucleares.<sup>13</sup>

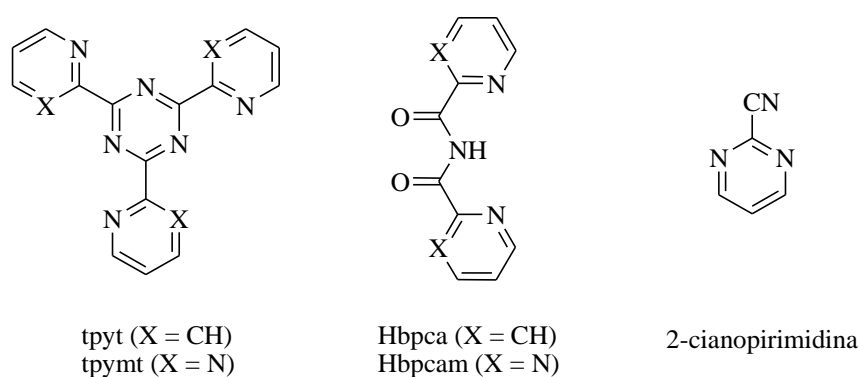


Figura 2 – Esquema com as triazinas tpyt e tpymt, pré-ligantes Hbpca e Hpcam obtidos a partir delas, e do reagente de partida 2-cianopirimidina utilizado na síntese do tpymt.

Triazinas aril-substituídas são compostos estáveis com relação à hidrólise e para que sofram esse tipo de reação são necessárias condições vigorosas.<sup>14</sup> Porém, em 1976, Lerner e Lippard descreveram o inesperado resultado de que, na presença de uma solução aquosa de cobre(II) e aquecimento brando, as triazinas tpyt e tpymt sofrem hidrólise assistida pelo íon cobre(II) resultando nas espécies  $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$  [bpca = bis-(2-piridilcarbonil)amidato] e  $[\text{Cu}(\text{bpcam})]^+$  [bpcam = bis-(2-pirimidilcarbonil)amidato], respectivamente.<sup>15,16</sup>

Nem todos íons metálicos são capazes de assistir à hidrólise de triazinas aril-substituídas. Além de cobre(II), apenas ródio(III) e cobalto(II) mostraram-se capazes de promover a hidrólise do tpyt e do tpymt, respectivamente.<sup>17,18</sup> Então, uma estratégia para se obter complexos mononucleares com os ligantes bpca<sup>-</sup> e bpcam<sup>-</sup> é isolar os ligantes em sua forma ácida monoprótica (Hbpca e Hbpcam) e reagir com os íons metálicos. A obtenção de complexos mononucleares de fórmula  $[\text{M}(\text{bpca})_2]^{m-2}$ , em que M é um íon metálico da primeira série de transição,<sup>19,20,21,22</sup> tornou possível seu uso como blocos construtores (complexo como ligante) para a preparação de compostos heterodinucleares,<sup>23,24</sup> homo- e heterotrínucleares,<sup>25,26,27,28,29</sup> e materiais uni-<sup>21,26,27,30,31,32</sup> e bidimensionais,<sup>27,28</sup> sendo que alguns deles apresentaram propriedades de relaxação lenta da magnetização sendo exemplos de “*Single Molecule Magnets*” (SMMs)<sup>23,24</sup> e “*Single Chain Magnets*” (SCMs).<sup>23,31</sup>

Ao contrário do grande número de estudos relatando compostos de coordenação com o ligante  $\text{bpca}^-$ , há poucos trabalhos dedicados ao estudo da química de coordenação do ligante  $\text{bpcam}^-$ . Isso pode estar associado com a dificuldade na obtenção da triazina  $\text{tpymt}$  de forma pura se comparada ao  $\text{tpyt}$ , que é um produto comercial.

No intuito de continuar investigando a escassa química de coordenação do ligante  $\text{bpcam}^-$  e aspectos da hidrólise do  $\text{tpymt}$ , a proposta inicial deste estudo era de se testar a capacidade dos íons metálicos da primeira série de transição em assistir a hidrólise da triazina. Todavia os resultados preliminares obtidos durante o trabalho de conclusão de curso<sup>33</sup> direcionaram os esforços em um sentido mais geral da química de coordenação do ligante  $\text{bpcam}^-$ .

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – Aspectos gerais da magnetoquímica

Dentre os conceitos fundamentais da magnetoquímica, um dos mais importantes é a susceptibilidade magnética,  $\chi$ . Considerando uma amostra que é colocada em um campo magnético externo homogêneo,  $\vec{H}$ , a densidade de linhas de força dentro da matéria,  $\vec{B}$  (indução magnética), pode variar em uma quantidade  $\Delta H$  que pode ser positiva ou negativa a depender da característica de determinada matéria em atrair ou repelir as linhas de força, respectivamente.

$$B = H + \Delta H \quad (\text{Eq. 1})$$

O valor de  $\Delta H$  depende da magnetização do material,  $M$ , e essas duas grandezas estão relacionadas entre si por uma constante de proporcionalidade,  $4\pi$ .

$$B = H + 4\pi M \quad (\text{Eq. 2})$$

Dividindo a Equação 2 pelo módulo do campo magnético,  $H$ , são introduzidos dois novos conceitos relacionados entre si: a permeabilidade magnética,  $P$ , e a susceptibilidade magnética,  $\chi$ .

$$P = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi \chi \quad (\text{Eq. 3})$$

A susceptibilidade magnética pode ser interpretada como a taxa de variação da magnetização com o campo magnético aplicado para amostras isotrópicas, como mostrado na Equação 4.<sup>9</sup>

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo assim, a susceptibilidade magnética pode ser considerada uma medida quantitativa da facilidade com que o material pode ser magnetizado pela aplicação de um campo magnético. Como a magnetização é uma medida de momento de dipolo magnético por unidade de volume, a Equação 3 expressa, mais precisamente, a permeabilidade e a susceptibilidade magnética por unidade de volume. O valor de  $\chi$  é medido em emu (*eletromagnetic units*), que, formalmente, equivale a  $\text{cm}^3$ .

Os valores de susceptibilidade magnética e permeabilidade magnética são utilizados na determinação do comportamento magnético dos materiais, podendo ser classificados como diamagnético ou paramagnético. Quando  $\chi$  assume valores negativos,  $P < 1$  e a substância é dita diamagnética. Se, por outro lado, o valor de  $\chi$  for positivo, ou seja,  $P > 1$ , a substância é classificada como paramagnética.<sup>34</sup>

Do ponto de vista da interpretação dada à medida magnética é mais conveniente trabalhar com uma grandeza molar. A susceptibilidade magnética molar,  $\chi_M$ , em unidades de  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  é obtida multiplicando a susceptibilidade magnética pela massa molar da substância,  $MM$ , e dividindo pela massa da amostra,  $m$ , utilizada para realizar a medida, conforme é mostrado na Equação 5.

$$\chi_M = \frac{\chi \cdot MM}{m} \quad (\text{Eq. 5})$$

O diamagnetismo é uma propriedade intrínseca da matéria, pois advém dos pares de elétrons emparelhados. Substâncias que não possuem elétrons desemparelhados compreendem a grande maioria das substâncias conhecidas, porém elas não são interessantes do ponto de vista magnético pois essa forma de magnetismo é de baixa intensidade ( $\chi_M \sim 10^{-6} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ) e não depende da temperatura. Quando uma amostra diamagnética é colocada na presença de um campo magnético externo e homogêneo ( $\vec{H}$ ), ela tende a repelir as linhas de campo de forma a reduzi-las na região interna do material (veja Figura 3a), resultando na minimização da energia potencial. Seguindo o mesmo princípio, na tentativa de minimizar a energia potencial, na presença de um campo gradiente, o material tende a se mover para regiões de menor densidade de linhas de campo.

Substâncias paramagnéticas são aquelas em que o momento de dipolo magnético é não-nulo. Esse comportamento magnético é consequência da interação entre o campo magnético e

o momento de *spin* dos elétrons desemparelhados ( $S$ ). Ao contrário de substâncias diamagnéticas, um paramagneto tende a aumentar a densidade de linhas de força dentro do material quando é colocado na presença de um campo magnético externo e homogêneo ( $\vec{H}$ ) (veja Figura 3b), pois os *spins* dos elétrons desemparelhados tendem a se orientar na direção do campo e seu movimento também gera um campo magnético naquela direção. O uso de um gradiente de campo faz com que uma amostra paramagnética se movimente na direção da região de campos altos.

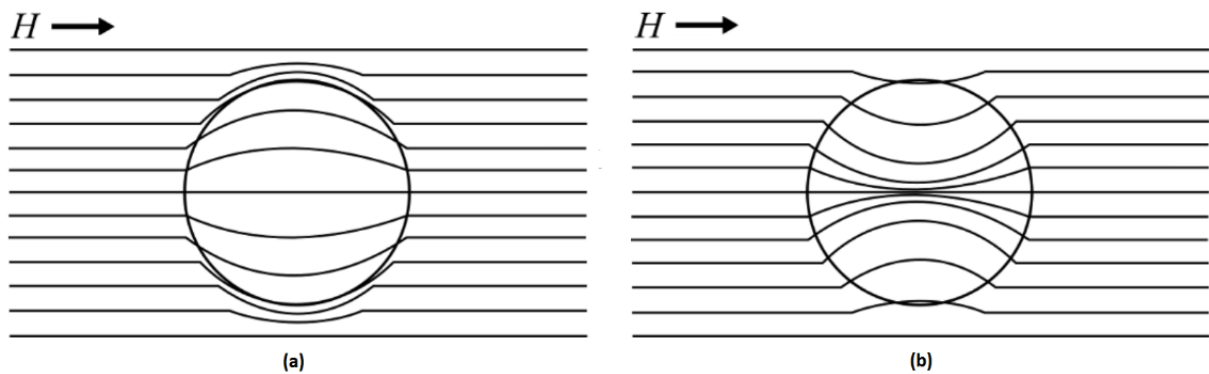


Figura 3 – Efeito do campo magnético aplicado ( $H$ ) em substâncias diamagnéticas (a) e paramagnéticas (b). Adaptado de Barros, W. 2013.<sup>35</sup>

A diferença no comportamento de substâncias diamagnéticas e paramagnéticas frente à aplicação de um campo magnético (homogêneo ou não-homogêneo) pode ser justificado com a visão da mecânica clássica. Segundo ela, quando uma amostra é perturbada por um campo magnético externo ( $H$ ), a magnetização depende da variação da energia potencial ( $E$ ), como mostrado na Equação 6.<sup>9</sup>

$$M = -\frac{\partial E}{\partial H} \quad (\text{Eq. 6})$$

Sendo assim, quando a magnetização é negativa, ou seja, a amostra é diamagnética, a minimização da energia é atingida com a diminuição do campo magnético no interior da amostra. Se a amostra é paramagnética, a magnetização é positiva e o menor valor em energia é obtido pelo aumento do campo magnético no interior da amostra. O movimento da amostra em um campo magnético gradiente é esquematizado na Figura 4a e esse movimento é reflexo do gráfico qualitativo de  $E$  em função de  $H$ , mostrado na Figura 4b.

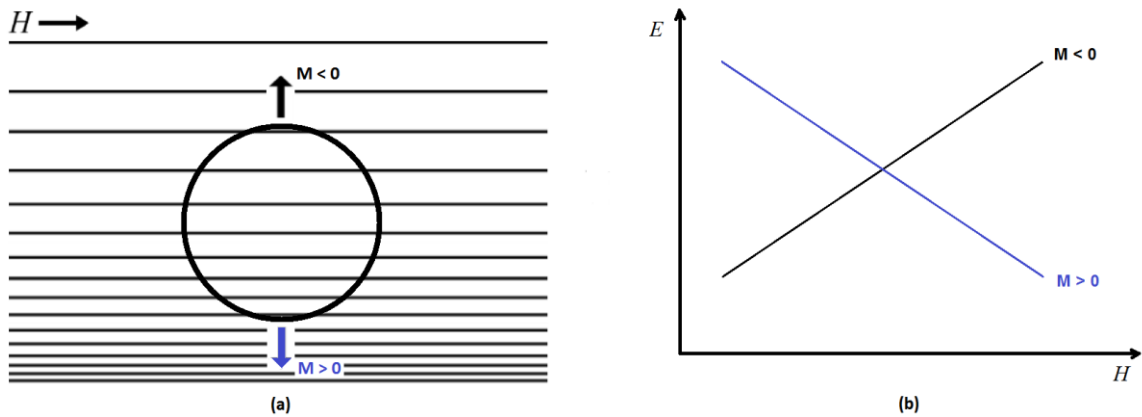


Figura 4 – (a) Representação do movimento de uma substância diamagnética (em preto) e paramagnética (em azul) submetida a um campo magnético gradiente ( $H$ ) e (b) gráfico qualitativo da variação da energia potencial de substâncias diamagnéticas (em preto) e paramagnéticas (em azul).

Como já mencionado anteriormente, o diamagnetismo está presente em todas as substâncias, porém essa forma de magnetismo é fraca. Portanto, a medida magnética da susceptibilidade molar experimental de amostras paramagnéticas deve levar em conta também a contribuição diamagnética para a susceptibilidade ( $\chi_{M_D}$ ). Essa contribuição é demonstrada pela Equação 7.<sup>9,34</sup>

$$\chi_M = \chi_{M_p} + \chi_{M_D} \quad (\text{Eq. 7})$$

O método mais comumente empregado para estimar a correção diamagnética para tratamento de dados experimentais é a partir dos dados contidos nas tabelas de Pascal.<sup>34,36</sup> Esse conjunto de dados consiste em constantes experimentais para a susceptibilidade diamagnética molar que levam em conta a susceptibilidade diamagnética dos átomos que constituem a molécula e de um fator de correção que depende da natureza das ligações envolvidas.

No final do século XIX, Pierre Curie descobriu, enquanto realizava medidas de susceptibilidade magnética em diferentes temperaturas, que  $\chi_M$  e a temperatura ( $T$ ) são inversamente proporcionais e estão relacionadas por uma constante denominada constante de Curie ( $C$ ) (Veja Equação 8). O valor de  $C$  envolve o número de Avogadro ( $N$ ), o magneton Bohr ( $\beta$ ), a constante de Boltzmann ( $k$ ) e o momento magnético efetivo ( $\mu_{eff}$ ).

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad , \text{ em que } \quad C = \frac{N\beta^2\mu_{eff}^2}{3k} \quad (\text{Eq. 8})$$

Para compostos de coordenação de íons metálicos nos quais ocorre supressão da contribuição orbital, o  $\mu_{\text{eff}}$  é dependente apenas do número de elétrons desemparelhados podendo ser calculado pela aproximação *spin-only* (Equação 9).<sup>37</sup>

$$\mu_{\text{eff}} = g \cdot [S(S + 1)]^{1/2} \quad (\text{Eq. 9})$$

Os momentos angulares de *spin* dos compostos paramagnéticos podem interagir magneticamente e isso provoca um tipo de desvio na Lei de Curie e, portanto, a Lei de Curie se ajusta bem apenas a amostras paramagnéticas em toda a faixa de temperatura. Esses desvios podem ser corrigidos pela introdução de uma nova constante na Equação 8: a constante de Weiss ( $\theta$ ), expressa em Kelvin (unidade de temperatura). A Lei de Curie foi modificada por P. Weiss em 1907, satisfazendo assim todas as substâncias paramagnéticas. Esta nova equação (Equação 10) ficou conhecida como Lei de Curie-Weiss.

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{Eq. 10})$$

As interações entre os *spins* que geram os desvios podem ser do tipo ferro- ou antiferromagnéticas e isto é relacionado à maneira com que os momentos de *spin* se acoplam. As interações magnéticas possuem uma energia associada a elas, que é a constante de acoplamento ( $J$ ). A interação é dita ferromagnética quando os momentos se acoplam paralelamente e  $J$  assume valores positivos, enquanto em interações antiferromagnéticas o acoplamento ocorre antiparalelamente e  $J$  é negativo.

Os desvios da Lei de Curie são mais facilmente observados nos gráficos de  $\chi_M T$  versus  $T$ . A partir deles é possível diferenciar com clareza os três tipos de comportamento cooperativo: ferromagnetismo, antiferromagnetismo ou ferrimagnetismo (veja Figura 5).

Na presença do campo magnético externo, materiais paramagnéticos que não apresentam interações magnéticas, os momentos magnéticos individuais tendem a se alinhar com o campo e a curva  $\chi_M T \times T$  é igual à constante de Curie, como mostrado pela curva em preto na Figura 5. Já materiais ferromagnéticos se comportam como paramagnetos na faixa de temperatura em que a magnitude da energia térmica  $kT$  é muito maior que  $|J|$ . Porém ao atingir certa temperatura e abaixo dela, a constante de acoplamento supera a energia térmica e ocorre um ordenamento magnético dos *spins* em todo o material provocando um aumento de  $\chi_M T$ . A temperatura em que esse ordenamento acontece é a Temperatura de Curie ( $T_c$ ), que caracteriza a transição de fase magnética de uma fase paramagnética para ferromagnética.

O antiferromagnetismo se difere do caso anterior quanto ao perfil de  $\chi_M T \times T$  (curva em vermelho da Figura 5), pois é observado um decréscimo contínuo da susceptibilidade abaixo da Temperatura de Neél ( $T_N$ ), definida como a temperatura de transição de fase paramagnética para antiferromagnética. Esse decréscimo é justificado pelo acoplamento antiparalelo de momentos de *spin* de mesma magnitude abaixo de  $T_N$ , na qual  $|J|$  se torna maior que o produto  $kT$ . O ferrimagnetismo é um caso particular do antiferromagnetismo, no qual o acoplamento se dá de forma antiparalela entre spins de magnitude distintas gerando uma resultante de momento de dipolo magnético não-nula e conseqüentemente o comportamento cooperativo da rede é ferromagnético. A curva  $\chi_M T$  versus  $T$  de materiais ferrimagnéticos é caracterizada por um ligeiro decréscimo seguido de um aumento abrupto do produto  $\chi_M T$  (curva em verde na Figura 5).

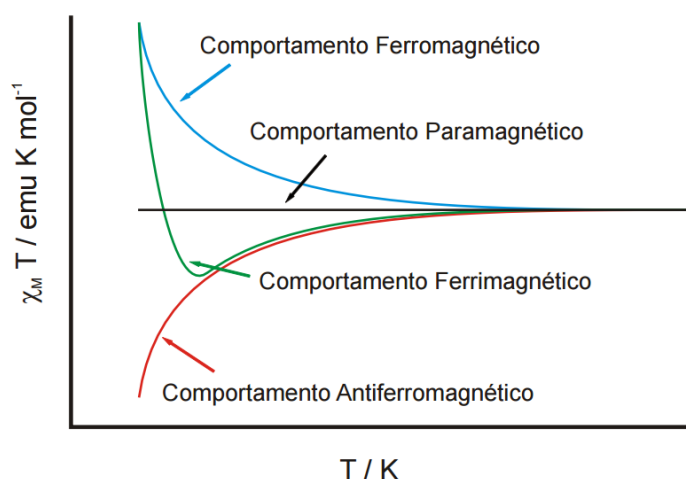


Figura 5 – Perfil das curvas de  $\chi_M T \times T$  para um material paramagnético (em preto) e para materiais com comportamentos magnéticos cooperativos (em azul, vermelho e verde). Adaptado de Mambrini, R. 2010.<sup>38</sup>

Complexos mononucleares, como os estudados nesse trabalho, geralmente não apresentam interações magnéticas em detrimento da grande distância entre os centros metálicos, e, quando apresentam, elas se pronunciam de forma fraca. Sendo assim, o principal fenômeno que fica expresso pela medida da susceptibilidade magnética é o desdobramento a campo-zero (ZFS). Ele ocorre quando o estado fundamental acopla com os estados excitados provocando um desdobramento dos níveis de energia resultantes do efeito Zeeman.<sup>9,39</sup>

O Hamiltoniano de *spin* total que descreve a interação de um composto mononuclear com o campo magnético externo é definido pela Equação 11:<sup>9</sup>

$$\hat{H} = D \left[ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + g\beta HS \quad (\text{Eq. 11})$$

O Hamiltoniano de *spin* total aplicado à fórmula de Van Vleck para a susceptibilidade magnética fornece um modelo matemático teórico que descreve a curva de  $\chi_M T \times T$  e o ajuste dele aos dados experimentais permite determinar o valor e sinal de diversas constantes associadas ao comportamento magnético da amostra, como por exemplo o parâmetro  $D$  (associado ao ZFS),  $g$  e  $J$ .

Valores grandes de  $D$  indicam alta anisotropia magnética do material. Essa característica juntamente com uma fraca interação entre as unidades paramagnéticas pode conferir ao material a propriedade de relaxação lenta da magnetização. No caso de complexos mononucleares, devido às propriedades magnéticas surgirem de íons metálicos em um campo de ligantes, eles são conhecidos como *Single-Ion Magnets* (SIMs).

As medidas de susceptibilidade dinâmica  $\chi'$  e  $\chi''$  são as mais utilizadas para caracterizar compostos que apresentam relaxação lenta da magnetização. Nessas medidas, uma corrente alternada é aplicada de modo a gerar um campo alternado  $H_{ac}$  paralelo ao campo contínuo. A presença desse campo oscilante implica que o campo magnético ao redor da unidade portadora de *spin* varie com o tempo e isso estimula transições entre os estados de  $M_s = +S$  e  $M_s = -S$ , fazendo com que uma quantidade diferente de íons magnéticos populem estes estados, levando à quebra da degenerescência. Os íons magnéticos estarão se redistribuindo continuamente entre os níveis de energia segundo a distribuição de Boltzmann até alcançarem novamente o equilíbrio e isso requer um certo tempo, chamado de tempo de relaxação ( $\tau$ ). Compostos que apresentam relaxação lenta da magnetização são promissores para aplicações em armazenamento de dados no desenvolvimento da *spintrônica*.

## 2.2 – Química de coordenação do tpymt e bpcam<sup>-</sup>

Ligantes do tipo triazina pertencem à classe dos heterocíclicos nitrogenados e possuem três isômeros, como mostrado na Figura 6. Dentre eles, as 1,3,5-triazinas aril-trissubstituídas, como o tpyt e tpymt, oferecem vantagens interessantes na química de coordenação devido à sua estrutura essencialmente planar, caráter direcional do tipo Y e, em especial, o tpymt devido ao seu potencial na coordenação de até três íons metálicos nos sítios terpiridina.

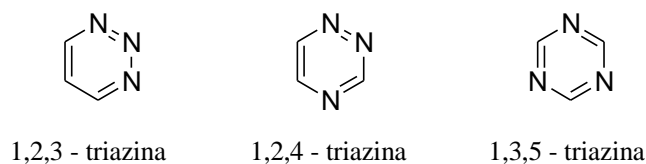


Figura 6 – Esquema dos isômeros da triazina, mostrando as diferentes posições dos átomos de nitrogênio no anel aromático.

O tpymt foi isolado pela primeira vez como produto por Case e Koft em 1959 a partir da 2-cianopirimidina (veja Figura 2) em repouso por três meses com rendimento muito baixo (6%).<sup>40</sup> Em 1976, o rendimento foi melhorado por Lerner e Lippard (84%, produto bruto) através da trimerização da 2-cianopirimidina promovida pelo aquecimento a 150°C, porém a purificação era trabalhosa e o rendimento diminuía para 65%.<sup>15</sup> Garcia e colaboradores relataram uma melhoria na metodologia descrita por Lerner e Lippard através do aborbulhamento de gás amônia e uso de uma quantidade catalítica de brometo de amônio, rendendo 90%.<sup>41</sup> Recentemente, foi relatada uma nova rota sintética em duas etapas, eficiente na obtenção do tpymt e que não requer purificações, com rendimento de 60%.<sup>42</sup>

A descoberta de Lerner e Lippard em 1976 deu uma nova perspectiva para a química de coordenação dos ligantes tpyt e tpymt. Na presença de uma solução aquosa de nitrato de cobre(II) quente, as triazinas tpyt e tpymt sofrem hidrólise assistida pelo íon metálico resultando nos complexos  $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}(\text{bpcam})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , em que os ligantes  $\text{bpca}^-$  e  $\text{bpcam}^-$  se coordenam ao íon cobre(II) através dos três átomos de nitrogênio do sítio terpiridina em um arranjo meridional.<sup>15,16</sup>

A fácil substituição das moléculas de água coordenadas permitiu a obtenção de compostos homo- dinucleares e homopolinucleares com o ligante  $\text{bpcam}^-$ . Cangussu e colaboradores reportaram a formação de dímeros de  $[\text{Cu}(\text{bpcam})]^+$  ligados em ponte por uma molécula de oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) ou esquarato ( $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ ) com fórmula  $[\text{Cu}_2(\text{bpcam})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ou  $[\text{Cu}_2(\text{bpcam})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, que apresentaram interações ferromagnéticas fracas ( $J = +0,75$  e  $+1,3 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente), os quais correspondem a casos de orbitais magnéticos acidentalmente ortogonais. Por outro lado, interações antiferromagnéticas fracas ( $J = -0,45 \text{ cm}^{-1}$ ) foram observadas no composto  $\text{Cu}_2(\text{bpcam})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_5\text{O}_5)$ , obtido na forma policristalina pelo uso de croconato de potássio ( $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ ), o que leva a acreditar que se trata de um sal de complexos catiônico e aniônico ambos contendo o ligante  $\text{bpcam}^-$ .<sup>43</sup>

Mudando o foco para os ligantes nitrogenados capazes de atuar como ponte: cianeto ( $\text{CN}^-$ ), tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ), azida ( $\text{N}_3^-$ ), dicianamida (dcm) e triclanometanida (tcm), Cangussu e colaboradores sintetizaram e estudaram as propriedades de uma variedade de compostos, dentre eles mononucleares (cianeto e tiocianato), dinucleares (azida e dicianamida) e um polímero unidimensional (triclanometanida), sendo que os dois últimos exemplos apresentaram interações antiferromagnéticas fracas entre os íons cobre(II) [ $J = -3,3 \text{ cm}^{-1}$  (azida),  $J = -0,53 \text{ cm}^{-1}$  (dcm) e  $J = -0,64 \text{ cm}^{-1}$  (tcm)].<sup>44</sup>

Além disso, a utilização de outros sais de cobre(II) para assistir a hidrólise do tpymt pode dar origem à novos compostos mononucleares. Esse fato fica exemplificado pela reação entre o tpymt e perclorato ou sulfato de cobre(II). O uso de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  resulta no composto  $[\text{Cu}(\text{bpcam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Por outro lado, interessantemente, a reação com  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  leva à formação do composto constituído por dois complexos de cobre(II) mononucleares  $[\text{Cu}(\text{bpcam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{bpcam})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e do composto dinuclear  $[\text{Cu}_2(\text{bpcam})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , no qual o ânion sulfato atua como ponte entre os dois átomos de cobre de forma bis-monodentada. O primeiro não apresenta interação magnética entre os centros metálicos, seguindo a lei de Curie, porém no segundo é observada uma interação antiferromagnética intramolecular ( $J = -7,0 \text{ cm}^{-1}$ ), com significativo decréscimo de  $\chi_M T$  abaixo de 80 K (veja Figura 7).<sup>45</sup>

Surpreendentemente, a reação do tpymt com  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  resulta no dímero de dímeros  $\{[(\text{L})\text{Cu}_2\text{Cl}_3][(\text{L})\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{MeOH})]\}$  {onde L = bis[imino(pirimidin-2-il)metil]amidato},<sup>46</sup> um ligante nunca observado em casos de reação do tpyt com cobre(II). Porém, não há relatada na literatura metodologias de síntese que levem à formação de complexos de  $[\text{Cu}(\text{bpcam})]^+$  a partir do uso do  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Apesar de Lerner e Lippard descreverem, em 1976, evidências experimentais de que o tpyt é hidrolisado pelo íon cobalto(II), apenas recentemente Safin e colaboradores comprovaram, pela técnica de difração de raios-X de monocristal, a hidrólise da triazina tpymt por uma solução aquosa de cloreto ou brometo de cobalto(II) resultando nos compostos de fórmula  $[\text{Co}(\text{bpcam})_2]\text{X} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  (X = Cl ou Br), em que o íon cobalto(II) é oxidado a cobalto(III) no meio reacional.<sup>18</sup> Ao contrário da reação de hidrólise assistida pelo íon cobre(II) em que apenas um ligante  $\text{bpcam}^-$  se encontra na esfera de coordenação do átomo de cobre, a utilização de cobalto(II) leva à formação de um complexo constituído por dois ligantes  $\text{bpcam}^-$  coordenados a um íon cobalto(III) em geometria octaédrica distorcida, em que cada ligante

constitui um plano meridional. A estrutura cristalina desses compostos é estabilizada por ligações de hidrogênio entre os grupos carbonila, um dos átomos de nitrogênio não coordenados do anel pirimidina, íons haleto e moléculas de água.

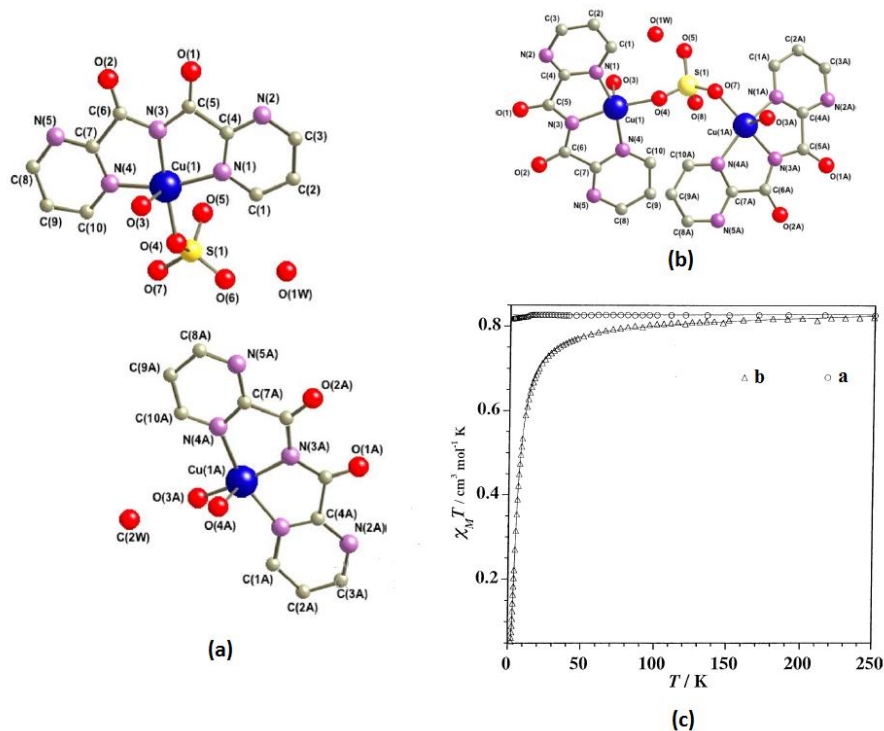


Figura 7 – Estrutura dos compostos (a)  $[\text{Cu}(\text{bpcam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{bpcam})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e (b)  $[\text{Cu}_2(\text{bpcam})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. (c) Curvas de  $\chi_M T$  x  $T$  dos compostos  $[\text{Cu}(\text{bpcam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{bpcam})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (curva representada por bolas) e  $[\text{Cu}_2(\text{bpcam})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (curva representada por triângulos).

### 3 – OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a preparação de novos compostos moleculares resultantes da interação dos íons metálicos da primeira série de transição cobalto(II), níquel(II) e cobre(II) com a triazina tpymt ou com o pré-ligante Hbpcam, bem como a investigação de suas propriedades magnéticas. A escolha dos metais é baseada na capacidade desses em formar ligações com os átomos de nitrogênio do sítio terpiridina do ligante  $\text{bpcam}^-$ , resultando em compostos de coordenação com momento magnético efetivo não nulo.

Ao fim do trabalho espera-se ter atingido os seguintes objetivos específicos:

- Síntese de novos compostos moleculares contendo o ligante  $\text{bpcam}^-$  e os íons metálicos cobalto(II), níquel(II) e cobre(II);

- Obtenção de monocristais para determinação estrutural através da técnica de Difração de Raios-X de Monocristal;
- Caracterização espectroscópica das amostras sólidas por meio das técnicas de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível.
- Estudo das propriedades magnéticas através de medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura.

## 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 – Materiais

Todos os reagentes químicos utilizados nesse trabalho foram comprados dos fornecedores comerciais Sigma Aldrich<sup>®</sup> ou Synth<sup>®</sup> e usados sem purificação prévia.

A triazina 2,4,6-tris(2-pirimidil)-1,3,5-triazina (tpymt) foi preparada aquecendo 2-cianopirimidina a 150°C por 48 horas, conforme descrito na literatura.<sup>15</sup> O pré-ligante Hbpcam foi obtido seguindo uma metodologia similar àquela utilizada para isolar seu semelhante bem descrito na literatura, Hbpca.<sup>25</sup> O composto **3** foi obtido segundo rota descrita na literatura.<sup>47</sup>

### 4.2 – Técnicas de caracterização

#### 4.2.1 – Análise elementar

As análises elementares de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos compostos Hbpcam e **1-4** foram realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás utilizando o equipamento Flash 200 Organic Elemental Analyser da Thermo Scientific.

As análises do teor dos metais cobalto e níquel foram realizadas pela Central Analítica da Universidade de São Paulo, utilizando o equipamento Espectrômetro Ótica de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) da marca Spectro modelo Arcos.

#### 4.2.2 – Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram coletados em pastilha de KBr na região de 4000-450 cm<sup>-1</sup>, varredura de 8 *scans* e 4 cm<sup>-1</sup> de resolução com um espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

#### 4.2.3 – Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear $^1\text{H}$ (RMN $^1\text{H}$ )

O experimento de RMN  $^1\text{H}$  foi realizado em um espectrofotômetro Bruker Avance III com frequência de 500 MHz para núcleos de  $^1\text{H}$ , localizado no Laboratório de RMN do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. A medida foi realizada a temperatura ambiente e os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm) calibrados com relação ao padrão interno trimetilsilano (0,0 ppm).

#### 4.2.4 – Espectrometria de Massas

As análises foram realizadas em um Espectrômetro de Massas de Alta Resolução (HRMS) Q-Exactive da marca Thermo Scientific. A fonte de ionização utilizada foi eletrospray modo positivo [ESI(+)] com voltagem de 3,5 kV. A temperatura no capilar foi estabilizada em 275°C. As análises foram, gentilmente, realizadas pela Msc. Géssica Adriana Vasconcelos no Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

O preparo foi feito solubilizando 1,0 mg da amostra em 1,0 mL de metanol (Hbpcam) ou água (**1-3**). Às amostras inicialmente neutras (Hbpcam e **3**) foi adicionado 0,1% de ácido fórmico à solução. As amostras foram diluídas em metanol até a concentração 10 ppm. A solução resultante foi diretamente infundida no equipamento a um fluxo de 5  $\mu\text{Lmin}^{-1}$ .

#### 4.2.5 – Voltametria cíclica

O voltamograma cíclico de **1** foi feito em uma célula eletrolítica convencional com eletrodo de referência SSCE, eletrodo de trabalho de carbono vítreo e eletrodo auxiliar de platina, com uma solução de concentração 1,0 mM em **1** e 0,1 M em hexafluorofosfato de hexabutílamônio em acetonitrila utilizando-se um potenciostato PG-3901 da Omnimetria Instrumentos localizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás com o auxílio do Prof. Dr. Flávio Colmati Júnior.

#### 4.2.6 – Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível

Os espectros de refletância difusa das amostras sólidas de **1-4** foram obtidos com um espectrofotômetro Jasco UV-Vis-NIR V-670 localizado na Universitat de València em Valência, Espanha (**1-3**) e com um espectrofotômetro UV-Vis-NIR PerkinElmer Lambda 1050 WB localizado no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (**4**).

#### 4.2.7 – Difração de Raios-X de monocristal

Monocristais bem formados de **1-4** foram selecionados para os experimentos de difração de raios-X realizados em difratômetros Bruker-AXS Kappa Duo (**1, 2 e 4**) e Bruker Smart 1000

(3). As medidas foram feitas a 298 K (1, 2 e 4) e 150 K (3) usando Mo  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). A coleta e tratamento dos dados, e a resolução das estruturas cristalinas foram, gentilmente, realizadas pelo Prof. Dr. Felipe Terra Martins e pela Bel. Ana Karoline S. Mendanha Valdo do Laboratório de Processamento de Dados Cristalográficos do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (1, 2 e 4); e por Jim Thomas e Harry Adams do Departamento de Química da Universidade de Sheffield (3). Detalhes cristalográficos de 1-3 podem ser obtidos acessando os números CCDC 1449346 (1), 1480787 (2), 1449347 (3).

#### 4.2.8 – Medidas magnéticas

As medidas de susceptibilidade magnética dos cristais triturados de 2 e 3 foram feitas em um magnetômetro SQUID da marca Quantum Design localizado na Universitat de València em Valência, Espanha na faixa de 1,9 a 300 K operando com um campo magnético dc de 1000 G (temperaturas acima de 50 K) e 500 G (temperaturas abaixo de 50 K). As correções diamagnéticas dos átomos constituintes foram estimadas pelas constantes de Pascal. A susceptibilidade experimental foi corrigida com relação à magnetização do porta-amostra (um saco plástico).

### 4.3 – Sínteses

#### 4.3.1 – tpymt

O composto 2-pirimidinacarbonitrila (2,250 g, 26,00 mmol) foi aquecido a 150°C por 48 horas em um balão de fundo redondo fechado sob atmosfera inerte de argônio sob agitação constante. O produto sólido foi lavado com éter etílico e clorofórmio e, por fim, seco sob vácuo. Rendimento: 53%

#### 4.3.2 – Hbpcam

A uma suspensão de tpymt (0,3150 g, 1,00 mmol) em água (10 mL) foi adicionada uma solução aquosa (5 mL) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,3630 g, 1,50 mmol). A solução verde-escuro foi aquecida a 75°C por 30 min sob agitação, tornando-se azul. A solução foi resfriada até temperatura ambiente e seu volume completado até 80 mL com água. Um excesso de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  (1,675 g, 4,50 mmol) foi adicionado, mudando a cor da solução para um azul mais claro, e em seguida adicionou-se 100 mL de clorofórmio. Essa mistura foi mantida sob agitação vigorosa por 2 horas a temperatura ambiente. A fase orgânica foi separada, secada com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e concentrada no rotaevaporador até 40 mL. Cristais brancos de Hbpcam surgem após dois dias de evaporação lenta a temperatura ambiente. Rendimento: 86%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,59 (t, 2H,  $J=4,9\text{Hz}$ ), 9,05 (d, 4H,  $J=4,9\text{Hz}$ ), 12,88 (s, 1H). Anal. calc. para  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2$ : C

52,40; H 3,05; N 30,57%; Encontrado: C 52,37; H 3,16; N 30,8%. HRMS [ESI(+)] [(M + H)<sup>+</sup>] para C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 230,06725; Encontrado: 230,06674.

#### 4.3.3 – [Co(bpcam)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·dmsO·H<sub>2</sub>O (**1**)

Uma solução de Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,3660 g, 1,000 mmol) em dmsO:H<sub>2</sub>O (10 mL, 1:1 v/v) foi adicionada a uma suspensão de tpymt (0,3150 g, 1,000 mmol) em dmsO (20 mL) sob agitação. A solução laranja resultante foi aquecida a 75°C por 60 min e deixada evaporando à temperatura ambiente. Uma pequena quantidade de cristais na forma de blocos laranja de qualidade apropriada para difração de raios-X de monocristal se formou após uma semana. Uma quantia de placas laranja foram coletadas da solução mãe após um mês em condições ambiente. Rendimento: 57%. Anal. Calc. para C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>10</sub>ClCoO<sub>10</sub>S (**1**): C 37,17; H 2,84; N 19,70; Co 8,29%. Encontrado: C 36,38; H 2,74; N 19,16; Co 8,93%. HRMS [ESI(+)] [M<sup>+</sup>] para C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Co<sup>+</sup>: 515,03695. Encontrado: 515,03748.

#### 4.3.4 – [Co(bpcam)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]·dmsO·H<sub>2</sub>O (**2**)

Uma solução em dmsO (7 mL) de Co(SCN)<sub>2</sub> (0,0880 g, 0,500 mmol) foi adicionada a uma suspensão de tpymt (0,0800 g, 0,250 mmol) em dmf (10 mL) sob agitação em temperatura ambiente. A solução verde-escuro resultante foi aquecida a 75°C por 60 min e foi deixada para evaporar lentamente em condições ambientes. Uma pequena quantidade de cristais de **2** apropriados para difração de raios-X na forma de placas verdes foram recolhidos da solução após três semanas em evaporação ambiente. Então, uma solução aquosa (0,5 mL) de NaSCN (0,0405 g, 0,500 mmol) foi adicionada e um sólido policristalino verde-escuro foi filtrado e lavado com uma pequena quantidade de acetona após uma semana de evaporação. Rendimento: 87%. Anal. calc. para C<sub>46</sub>H<sub>32</sub>N<sub>24</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>10</sub>S<sub>5</sub> (**2**): C 38,96; H 2,27; N 23,71; Co 12,47%. Encontrado: C 38,67; H 2,29; N 22,54; Co 11,76%. HRMS [ESI(+)] [M<sup>+</sup>] para C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Co<sup>+</sup>: 515,03695. Encontrado: 515,03707.

#### 4.3.5 – [Ni(bpcam)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (**3**)

Uma solução aquosa (10 mL) de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,0910 g, 0,250 mmol) foi adicionada a uma suspensão de Hbpcam (0,1140 g, 0,5000 mmol) em acetona (30 mL) sob agitação contínua em temperatura ambiente. A solução levemente alaranjada foi tampada com plástico-filme e cristais na forma de prismas laranja de alta qualidade para difração de raios-X de monocristal foram obtidos após aproximadamente três dias de evaporação às condições ambientes. Os cristais foram filtrados e lavados com uma pequena quantidade de metanol gelado. Rendimento: 77%. Anal. calc. C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>10</sub>NiO<sub>5</sub> (**3**): C 45,06; H 2,65; N 26,28, Ni

11,01%. Encontrado: C 44,86; H 2,49; N 26,11; Ni 10,48%. HRMS [ESI(+)] [(M+H)<sup>+</sup>] para C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>10</sub>NiO<sub>4</sub><sup>+</sup>: 515,04692. Encontrado: 515,04681.

#### 4.3.6 – [Cu(bpcam)Cl(H<sub>2</sub>O)] (**4**)

O produto **4** foi obtido a partir de duas metodologias, referidas aqui como A e B, consistindo na reação estequiométrica do pré-ligante Hbpcam com CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e na hidrólise direta do tpymt na presença de uma solução aquosa de cloreto de cobre, respectivamente.

Metodologia A: Uma solução aquosa (5 mL) de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,0341 g, 0,200 mmol) foi adicionada a uma suspensão de Hbpcam (0,0458 g, 0,200 mmol) em água (10 mL) sob agitação constante. À essa solução azul-claro foi adicionada uma solução aquosa (3 mL) de NaCl (0,0487 g, 0,800 mmol). A solução foi filtrada para eliminar partículas e deixada em evaporação lenta à temperatura ambiente. Cristais verde-claro apropriados para difração de raios-X de monocristal foram separados e lavados com uma pequena quantidade de acetona. Rendimento 89%. Anal. calc. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>5</sub>ClCuO<sub>3</sub> (**4**): C 34,79; H 2,34; N 20,29; Cu 18,41%. Encontrado: C 34,37; H 2,34; N 20,50; Cu 18,32%.

Metodologia B: A uma suspensão de tpymt (0,0315 g, 0,100 mmol) em água (4 mL) foi adicionada uma solução aquosa (1 mL) de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,0172 g, 0,100 mmol). A mistura foi mantida a 75°C sob agitação por 30 minutos. Um sólido verde de **4** foi separado por centrifugação, lavado com uma pequena quantidade de água gelada e seco sob vácuo. Rendimento 78%. Anal. calc. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>5</sub>ClCuO<sub>3</sub> (**4**): C 34,79; H 2,34; N 20,29 %. Encontrado: C 34,91; H 2,31; N 20,60%.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Sínteses

As metodologias de síntese utilizadas na obtenção de **1-4** estão representadas como um esquema na Figura 8.

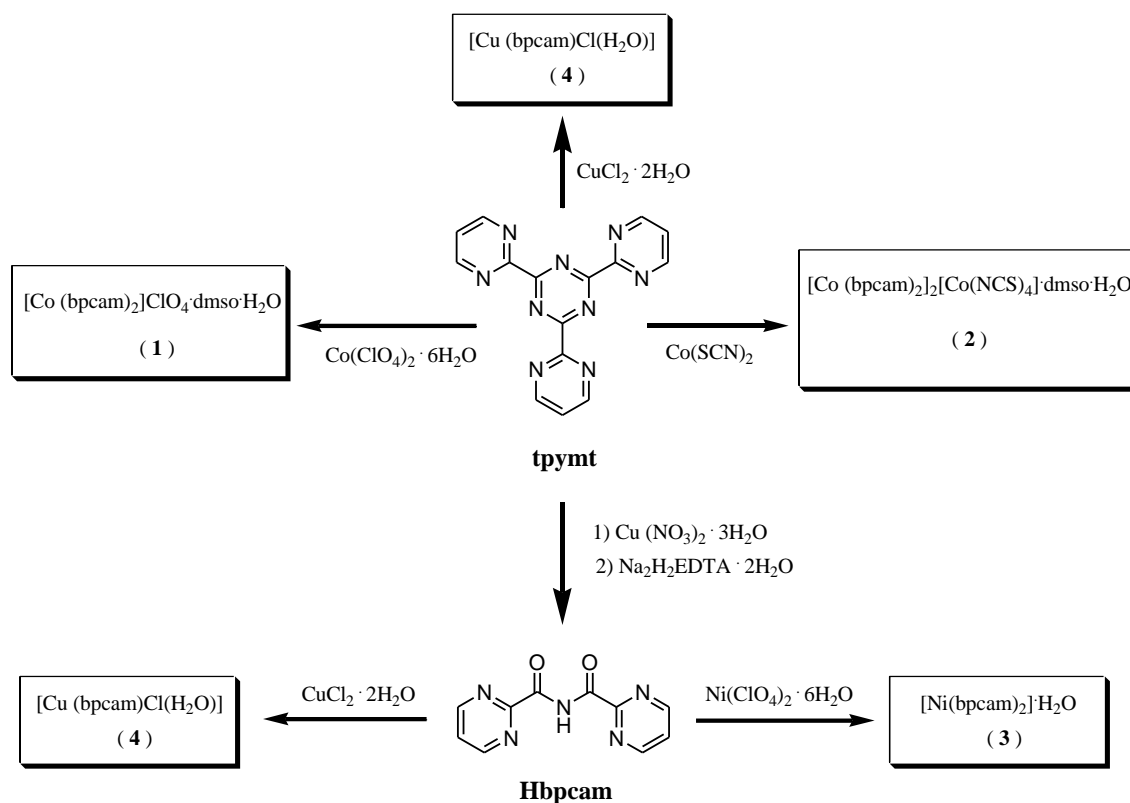


Figura 8 – Esquema das rotas sintéticas utilizadas na obtenção de **1-4**.

O composto **1** foi obtido pela reação de hidrólise do tpymt assistida pelo íon metálico ao utilizar  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  como fonte de cobalto(II) para a reação na qual ele é oxidado espontaneamente a cobalto(III) em sistema aberto. Em um trabalho recente de Safin e colaboradores foi obtido o complexo  $[Co(bpcam)_2]^+$ , na forma de um haleto, através da reação entre o tpymt e  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  ou  $CoBr_2$ .<sup>18</sup> Essa oxidação *in situ* também é observada nas reações do tpyt com sais de cobalto(II) levando à formação do complexo  $[Co(bpca)_2]ClO_4 \cdot 2H_2O$ .<sup>22</sup> No nosso trabalho, o uso de  $Co(SCN)_2$  como fonte de cobalto(II) para a reação de hidrólise do tpymt resulta em um sal duplo no qual uma espécie de cobalto(III) hexacoordenado  $\{[Co(bpcam)_2]^+\}$  coexiste com outra de cobalto(II) tetracoordenado  $\{[Co(NCS)_4]^{2-}\}$ . O gás oxigênio presente na atmosfera é capaz de oxidar cobalto(II) para cobalto(III) sem a adição de um agente fortemente oxidante [por exemplo peróxido de hidrogênio, utilizado na oxidação do cobalto em reações de formação de complexos aminocobalto(III)].

A adição de NaSCN no meio reacional auxilia na obtenção de **2** por dois motivos: o primeiro está relacionado ao aumento da concentração de  $SCN^-$  no meio reacional que desloca o equilíbrio no sentido de formação do  $[Co(NCS)_4]^{2-}$  e o segundo é a saturação do solvente com NaSCN e conseqüentemente há a precipitação de mais sólido de **2**.

Nem todos os íons metálicos são capazes de promover a hidrólise do tpymt para levar à formação de complexos do tipo  $[M(\text{bpcam})_2]^{m-2}$  [ $M$  = íon metálico de transição]. Os resultados mostram que apenas os íons cobre(II) e cobalto(II) possuem essa característica e para síntese dos demais complexos mononucleares, uma alternativa é reagir o ácido monoprótico Hbpcam com um sal do metal de transição. Sendo assim, o produto **3** é obtido pela reação direta de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com Hbpcam. Nesse caso uma mistura acetona/água (3:1 v/v) foi utilizada como solvente para a reação devido à alta solubilidade do produto em água e baixa solubilidade em acetona, enquanto o ligante Hbpcam é melhor solubilizado em acetona. Trabalhar em sistema parcialmente fechado possibilitou uma diminuição na taxa de evaporação do solvente e, conseqüentemente, na formação de cristais apropriados para a técnica de difração de raios-X de monocristal.

Safin e colaboradores propuseram que a coordenação do íon cobalto(II) ao sítio terpiridina causa uma tensão angular nos carbonos do anel triazina, comprimindo os ângulos  $\beta$  para valores próximos do esperado de um intermediário tetraédrico em uma reação de hidrólise, facilitando o ataque nucleofílico de moléculas de água (veja Figura 9).<sup>18</sup> Nos compostos **1** e **2**, os ângulos dos carbonos carbonílicos encontram-se na faixa de 109,18-109,74° (**1**) e 108,43-110,57° (**2**) que são valores muito próximos ou até menores comparados com os esperados para um intermediário tetraédrico. Em **3** os ângulos formados nos carbonos carbonílicos encontram-se na faixa de 110,84-111,78° e apesar do desvio do valor ideal de um carbono com hibridização  $sp^2$  (120°), eles ainda são ligeiramente maiores que o esperado para um intermediário tetraédrico e essa compressão causada pela coordenação do íon níquel(II) pode não ser suficiente para favorecer o ataque da molécula de água, portanto a hidrólise não ocorre na presença desse cátion metálico.

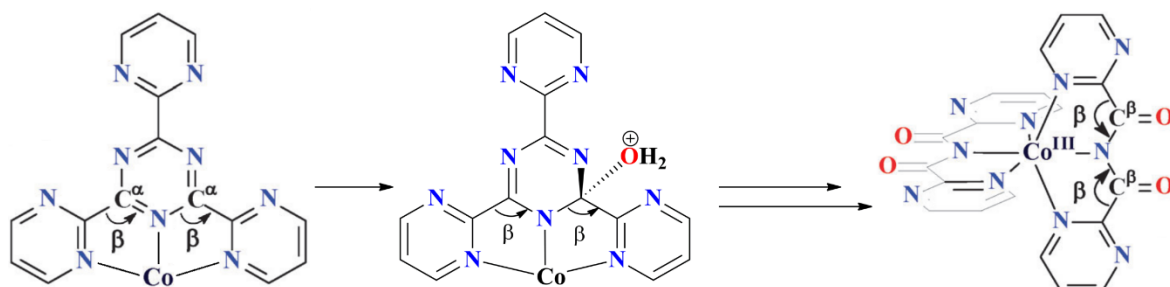


Figura 9 – Esquema de hidrólise do tpymt assistido pelo íon Co(II) com ocorrência do intermediário tetraédrico sugerido por Safin e colaboradores.<sup>18</sup>

Por fim, o composto **4** foi obtido através de duas rotas sintéticas. A metodologia **A** consiste na reação do Hbpcam com  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A adição de NaCl em excesso ao meio reacional tem como objetivo deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação do produto. Neste trabalho é reportada uma metodologia para a obtenção de um composto de coordenação com o ligante bpcam<sup>-</sup> sintetizado a partir de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , tendo em vista que os estudos de Glaser e colaboradores mostram que a reação de hidrólise do tpymt com cloreto de cobre(II) resulta em um complexo com o ligante bis[imino(pirimidin-2-il)metil]amidato.<sup>46</sup> Em contrapartida, uma segunda metodologia (**B**) utilizada para síntese de **4**, consistindo na hidrólise do tpymt na presença de uma solução aquosa quente de cloreto de cobre(II) também foi satisfatória, pois resulta em um precipitado que foi caracterizado por Espectroscopia da Região do Infravermelho e Difração de Raios-X de Pó (PXRD). Uma banda intensa em  $1722 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu \text{N}(\text{C}=\text{O})_2 \text{ ass.}$ ] é o indicativo da hidrólise da triazina e assinatura do ligante bpcam<sup>-</sup>. Os espectros das amostras de **4** obtidas seguindo as duas metodologias distintas são muito semelhantes (Figura 10).

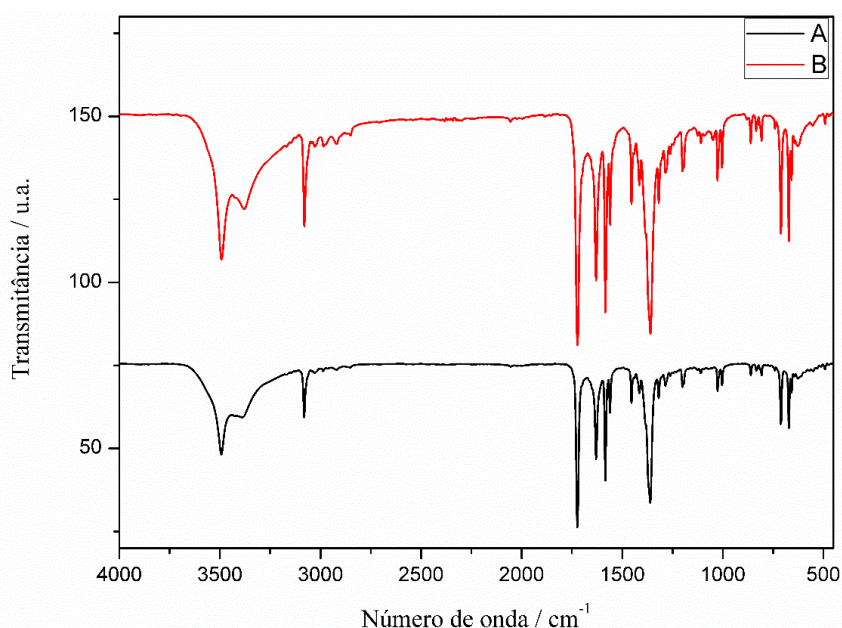


Figura 10 – Espectros de absorção na região do infravermelho de duas amostras de **4** obtidas pelas metodologias A (em preto) e B (em vermelho).

Além disso, a comparação do difratograma de raios-X do sólido poli cristalino obtido pela metodologia B com o padrão de difração teórico calculado com os dados da difração de raios-X dos monocristais de **4**, obtidos pela metodologia A, revelam a equivalência da estrutura cristalina dos produtos obtidos por ambas as rotas sintéticas (veja Figura 11).

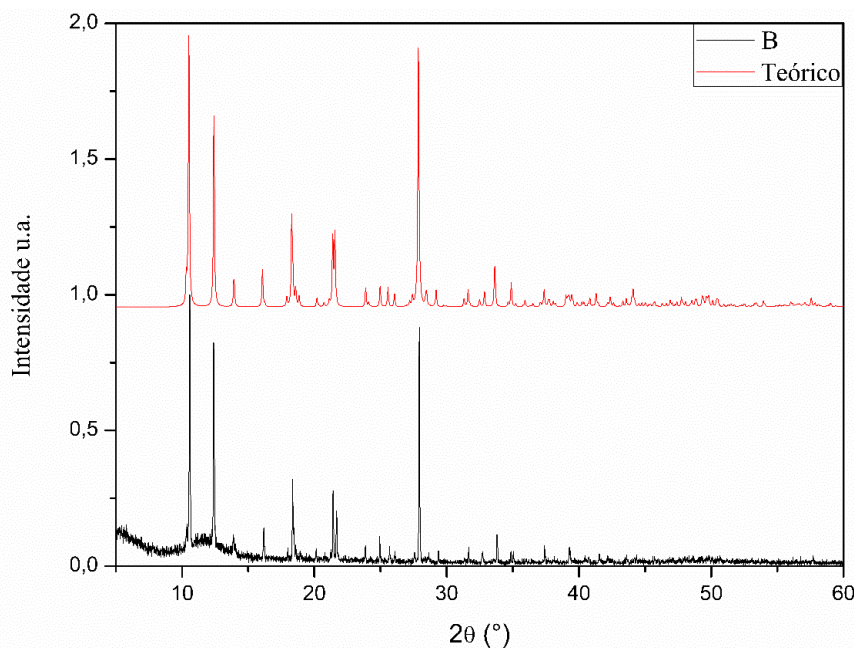


Figura 11 – Difratoograma de raios-X de uma amostra policristalina de **4** obtida pela metodologia B (em preto) e padrão de difração teórico calculado a partir dos dados de difração de raios-X de monocristais de **4** obtidos pela metodologia A (em vermelho).

## 5.2 – Espectros de infravermelho

O espectro do pré-ligante Hbpcam (Figura A2 em anexo) apresenta uma banda de intensidade média em  $3300\text{ cm}^{-1}$  e uma banda de absorção intensa em  $1771\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação N–H e ao estiramento assimétrico das carbonilas do grupo imida, respectivamente. Além de os espectros de infravermelhos de **1-4** não apresentarem a mesma banda de absorção de alta frequência, a banda referente ao estiramento assimétrico dos grupos carbonila é deslocada para menor frequência:  $1734$  (**1**),  $1733$  (**2**),  $1704$  (**3**) e  $1722\text{ cm}^{-1}$  (**4**) (Figuras A3-A6 em anexo). Essas duas constatações são um indicativo da desprotonação do ligante e sua coordenação ao íon metálico formando os produtos **1-4**. Todos os espectros apresentam absorções fortes na região de alta frequência acima de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , centradas em  $3425$  (**1** e **2**),  $3436$  (**3**) e  $3492\text{ cm}^{-1}$  (**4**) devido às vibrações de estiramento da ligação O–H das moléculas de água adsorvida envolvidas em ligação de hidrogênio.<sup>48</sup> Uma absorção forte centrada em  $1100\text{ cm}^{-1}$  com desdobramentos a  $1145$ ,  $1122$  e  $1088\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho de **1** é referente ao ânion perclorato.<sup>49</sup> A banda forte em  $2078\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento do ligante tiocianato presente na espécie  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  do composto **2**.

Comparada com a frequência deste íon livre ( $2053\text{ cm}^{-1}$  no KSCN),<sup>50</sup> pode-se verificar que a coordenação do tiocianato resulta em uma mudança da frequência vibracional.

Além dessas bandas principais, outras atribuições das bandas dos espectros de infravermelho do Hbpcam e **1-4** encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Atribuições das principais bandas dos espectros de absorção na região do infravermelho do ligante Hbpcam e dos compostos **1-4**.

Hbpcam	Bandas / $\text{cm}^{-1}$				Atribuições
	1	2	3	4	
3415 <sub>fr</sub>	3425 <sub>m</sub>	3425 <sub>m</sub>	3436 <sub>f</sub>	3494 <sub>m</sub>	$\nu$ (O-H)
3330 <sub>m</sub>	-	-	-	-	$\nu$ (N-H)
3073 <sub>fr</sub>	3085 <sub>fr</sub>	3020 <sub>fr</sub>	3075 <sub>fr</sub>	3081 <sub>fr</sub>	$\nu$ (C-H) <sub>arom.</sub>
1771 <sub>f</sub>	1734 <sub>f</sub>	1733 <sub>f</sub>	1704 <sub>f</sub>	1722 <sub>f</sub>	$\nu$ N(C=O) <sub>2 ass.</sub>
1571 <sub>f</sub>	1651 <sub>m</sub>	1636 <sub>m</sub>	1610 <sub>f</sub>	1630 <sub>m</sub>	$\nu$ (C=N) <sub>arom.</sub>
1475 <sub>f</sub>	1589 <sub>f</sub>	1588 <sub>f</sub>	1580 <sub>f</sub>	1584 <sub>f</sub>	$\nu$ (C=C) <sub>arom.</sub>
1406 <sub>f</sub>	1339 <sub>f</sub>	1337 <sub>f</sub>	1358 <sub>f</sub>	1361 <sub>f</sub>	$\nu$ (C-N)

fr = fraca; m = média; f = forte.

A banda referente ao estiramento  $\nu$  (C=N)<sub>arom.</sub> nos espectros de **1-4** sofre grande deslocamento para maior frequência vibracional, comparada com o espectro do pré-ligante Hbpcam, a qual é crescente na ordem: **3** < **4** < **2** < **1** (confira na Tabela 1). O grande deslocamento é indicativo de forte interação metal-ligante através do átomo de nitrogênio do anel pirimidina. A ligação M-N<sub>pirim.</sub> é baseada na doação  $\sigma$  de densidade eletrônica do nitrogênio para os orbitais de simetria  $e_g$  do metal e retrodoação  $\pi$  que ocorre dos orbitais de simetria  $t_{2g}$  do metal para os orbitais  $\pi^*$  da ligação C=N. Um aumento da eletronegatividade do metal diminui sua capacidade em retrodoar densidade eletrônica para o ligante enfraquecendo menos a ligação C=N e, portanto, ela é observada em números de onda maiores. Isso explica porque essa banda é observada em mais altas frequências para **1** e **2** do que para **4**, que por sua vez é mais alta que **3**. O mesmo ocorre com a banda referente ao estiramento  $\nu$  N(C=O)<sub>2 ass.</sub>.

### 5.3 – Espectros de Ultravioleta-Visível

Os espectros eletrônicos de **1-4** são representados nas Figuras 12 (**1**), 13 (**2**), 14 (**3**) e 15 (**4**).

O espectro de **1** apresenta uma série de absorções na região do Ultravioleta (UV), que são acompanhadas de um ombro na região do Visível até cerca de 600 nm. As transições

intra-ligante  $n-\pi^*$  e  $\pi-\pi^*$  são as responsáveis pela presença das bandas de maior energia enquanto o ombro é atribuído à transição de transferência de carga. A banda larga centrada em aproximadamente 760 nm ( $13157\text{ cm}^{-1}$ ) é devido às transições d-d ( $t_{2g} \rightarrow e_g$ ) do íon metálico.

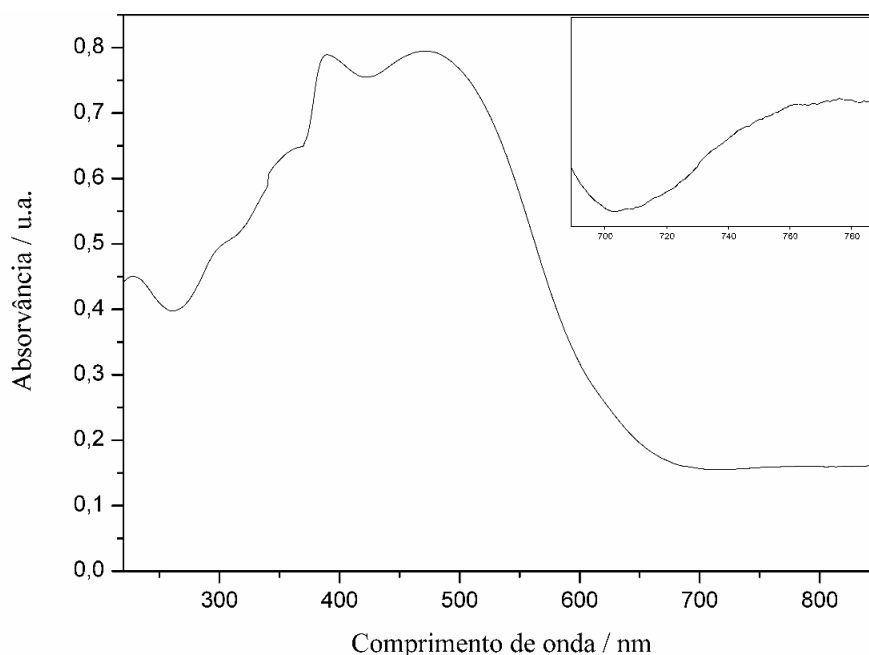


Figura 12 – Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida de **1**.

A presença do complexo tetraédrico de cobalto(II)  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  no composto **2** é evidenciada pelas bandas de absorção  $\nu_2$  [ ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(\text{F})$ ] (1161, 1300 e 1479 nm) e  $\nu_3$  [ ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(\text{P})$ ] (586 e 621 nm) no infravermelho e visível, respectivamente. Os valores de  $4874\text{ cm}^{-1}$  e  $0,678$  para  $\nu_1$  ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ) e  $\beta$ , foram calculados utilizando equações que representam os diagramas de Orgel<sup>51</sup> pelos valores médios de  $7873$  e  $16584\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu_2$  e  $\nu_3$  [sendo  $\beta$  a razão nefelauxética definido como  $B'/B$  com  $B$  (íon livre) =  $967\text{ cm}^{-1}$ ].<sup>52</sup> Tais valores são condizentes com outros compostos contendo o complexo tetrakis(N-tiocianato)cobaltato(II).<sup>53</sup> O valor da razão nefelauxética 32% menor é resultante da diminuição em energia dos termos excitados indicando alto grau de covalência da ligação Co-NCS.

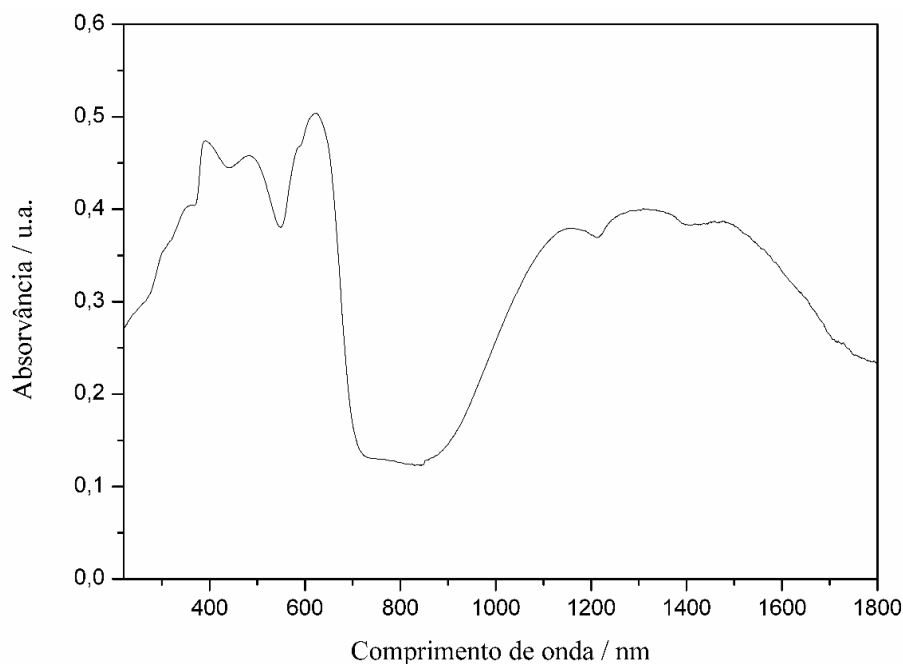


Figura 13 – Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida de **2**.

O espectro de **3** apresenta um máximo em 840 nm ( $11904\text{ cm}^{-1}$ ) [ $v_1\ (^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g})$ ] e um ombro a 480 nm ( $20833\text{ cm}^{-1}$ ) [ $v_2\ (^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F))$ ] muito características de complexos de níquel(II) octaédricos,<sup>54</sup> que resultam em um  $10Dq = 11904\text{ cm}^{-1}$  e  $\beta = 0,867$ . Com esses valores de  $10Dq$  e  $\beta$ , a transição  $v_3\ (^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P))$  calculada é  $32527\text{ cm}^{-1}$  (307 nm) e provavelmente sua visualização é prejudicada pelas bandas de transição intraligante  $n-\pi^*$  e  $\pi-\pi^*$ .

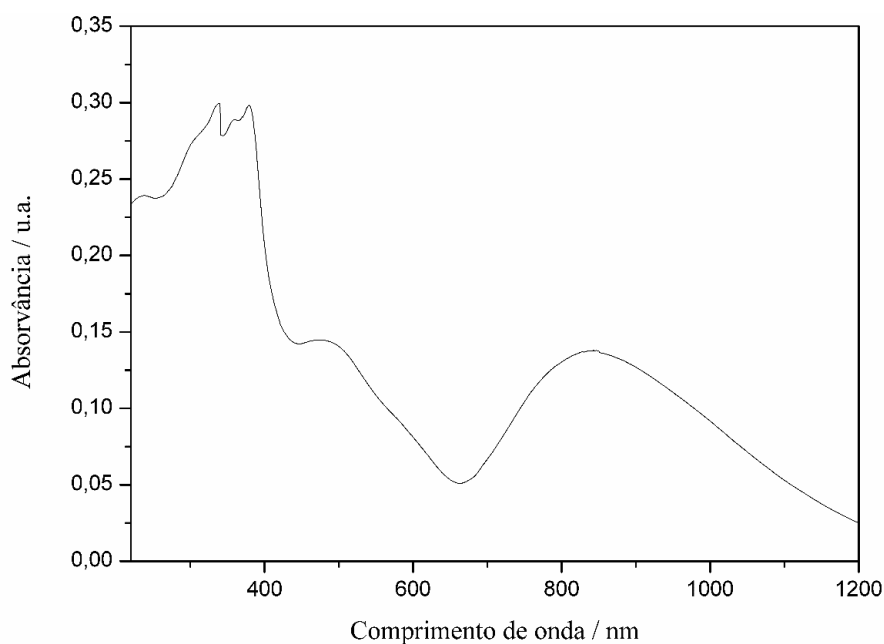


Figura 14 – Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida de **3**.

O espectro eletrônico de **4** apresenta uma única banda de absorção intensa na região de baixa energia com máximo em 703 nm referente à transição  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ , a qual corrobora com a geometria piramidal de base quadrada do íon cobre(II).<sup>55</sup> A banda de absorção em torno de 450 nm pode ser atribuída às transições de transferência de carga enquanto as demais bandas na região de alta energia (abaixo de 400 nm) são consequências das transições intraligante  $n-\pi^*$  e  $\pi-\pi^*$ .<sup>56</sup>

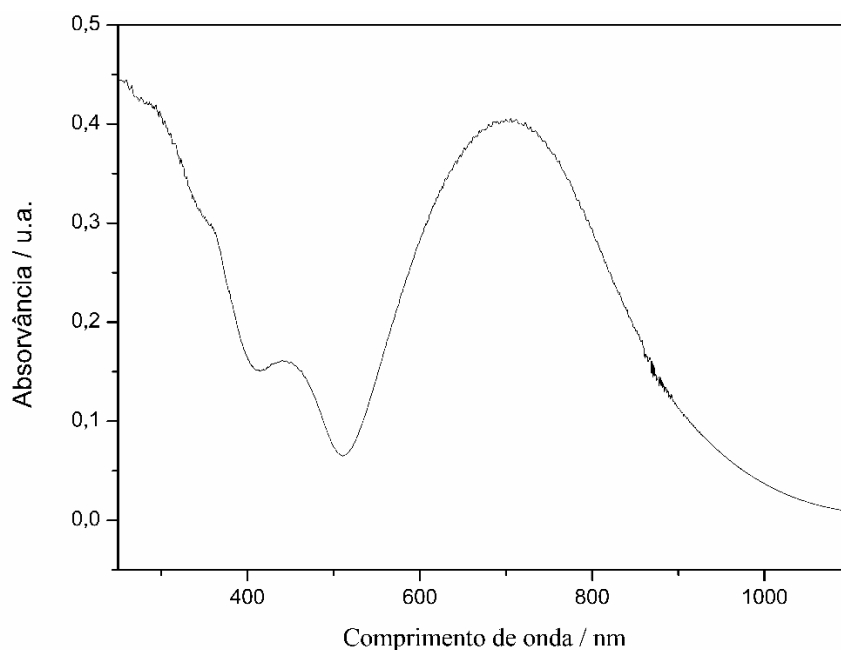


Figura 15 – Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida de **4**.

#### 5.4 – Análise elementar

O teor de C, H, N e Co (**1** e **2**) / Ni (**3**) / Cu (**4**) presente nos compostos **1-4** foi medido e todos os valores encontrados são condizentes com os calculados pela fórmula mínima obtida através da difração de raios-X de monocristal e o erro está abaixo do permitido pela técnica de análise elementar, 5%.

#### 5.5 – Espectrometria de massas

O espectro de massas do pré-ligante Hbpcam (Figura A7 em anexo) indica a obtenção do produto pela presença do pico de  $m/z$  igual a 230,06674 (calc. 230,06725) referente à espécie  $[\text{Hbpcam} + \text{H}]^+$ . O padrão isotópico também está em concordância com o esperado, sendo observado um pico com abundância relativa de 10% do íon molecular.

Nos espectros dos compostos **1** e **2** (Figuras A8 e A9 em anexo) realizados no modo positivo, o íon molecular é observado com  $m/z$  de 515,03748 (**1**) e 515,03707 (**2**) (calc.

515,03695) referente à espécie  $[\text{Co}(\text{bpcam})_2]^+$  presente em ambos os compostos. Um pico de abundância relativa de 20% do pico do íon molecular é condizente com o padrão isotópico desse complexo.

O íon molecular encontrado no espectro de **3** com  $m/z$  igual a 515,04681 se refere à espécie  $[\text{M} + \text{H}]^+$   $\{\text{M} = [\text{Ni}(\text{bpcam})_2]\}$  (calc. 515,04692) (Figura A10 em anexo). Como esperado pelo padrão isotópico calculado, é observado também um pico de  $m/z$  cerca de uma unidade maior que o pico do íon molecular (516,05054) com abundância relativa de 20% e outro cerca de duas unidades maior que o íon molecular (517,04218) com 38% de abundância relativa (veja inserção na Figura A10 em anexo). O pico de  $m/z$  230,06708 é referente à espécie  $[\text{Hbpcam} + \text{H}]^+$ , sendo um indicativo de resíduos de pré-ligante na amostra ou que a baixa voltagem aplicada na fonte de ionização é suficiente para promover a descoordenação do ligante.

#### 5.6 – Descrição das estruturas cristalinas

Informações gerais sobre a coleta dos dados cristalográficos de **1-4** podem ser visualizadas na Tabela 2. Comprimentos e ângulos de ligações selecionadas podem ser vistos na Tabela A1 e as ligações de hidrogênio e interações do tipo  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{S}$ ) estão resumidas na Tabela A2 em anexo.

Tabela 2 – Dados cristalográficos de **1-4**.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Fórmula	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{ClCoO}_{10}\text{S}$	$\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{N}_{24}\text{Co}_3\text{O}_{10}\text{S}_5$	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_{10}\text{NiO}_5$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_5\text{ClCuO}_3$
MM ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	710,92	1416,53	533,12	345,21
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$Cc$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Cela unitária				
<i>a</i>	10,1227(2)	19,5807(5)	8,8015(15)	7,5102(2)
<i>b</i>	22,0252(6)	24,4918(6)	10,0257(17)	9,8380(3)
<i>c</i>	12,4721(3)	14,4619(4)	13,876(2)	10,0165(3)
$\alpha$	90	90	74,233(3)	119,277(2)
$\beta$	94,1980(10)	117,8860(10)	83,559(3)	98,897(2)
$\gamma$	90	90	64,292(3)	99,500(2)
<i>V</i> ( $\text{Å}^3$ )	2773,25(11)	6130,1(3)	1061,7(3)	612,39(3)
$\rho_{\text{calc}}$ ( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	1,703	1,535	1,668	1,872
<i>Z</i>	4	4	2	2
<i>T</i> (K)	298	298	150	298
<i>R</i>	0,0329	0,0231	0,0546	0,0278

5.6.1 – [Co(bpcam)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·dmsO·H<sub>2</sub>O (**1**)

De acordo com os dados da difração de raios-X, o composto **1** cristaliza no sistema monoclinico com grupo espacial  $P2_1/n$ . A estrutura consiste em uma unidade de [Co(bpcam)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> que interage eletrostaticamente com o ânion perclorato, uma molécula de água e uma de dmsO que atuam como solventes de cristalização, como pode ser visto na Figura 16.

O átomo de cobalto é hexacoordenado através dos átomos de nitrogênio do sítio terpiridina de dois ligantes bpcam<sup>-</sup> em uma geometria octaédrica muito distorcida e levemente comprimida que é ocasionada pela rigidez do ligante. Cada ligante constitui um plano meridional sendo eles praticamente perpendiculares entre si, o valor do ângulo entre os planos médios de cada ligante é 87,109(11)°. A distorção do octaedro é evidenciada pelo desvio da linearidade dos ângulos de ligação N1–Co1–N3 e N6–Co1–N8 [166,09(8) e 165,95(8)°, respectivamente] enquanto a linearidade é mais preservada no eixo N2–Co1–N7 [178,81(8)°]. As distâncias das ligações Co1–N<sub>imida</sub> ao longo do eixo de compressão N2–Co1–N7 são iguais a 1,90 Å, um valor menor do que o observado para as distâncias Co1–N<sub>pirim.</sub> no plano equatorial (cerca de 1,94 Å). Essa compressão também foi previamente observada no composto [Co(bpcam)<sub>2</sub>]X·7,5H<sub>2</sub>O (X = Cl, Br)<sup>42</sup> e em outros complexos mononucleares com o ligante bpcam<sup>-</sup>.<sup>22</sup> O valor da menor distância intermolecular metal-metal é 7,7615(4) Å para Co1<sup>i</sup>–Co1<sup>i</sup> [código de simetria: (i) = 1 – x, – y, 1 – z].

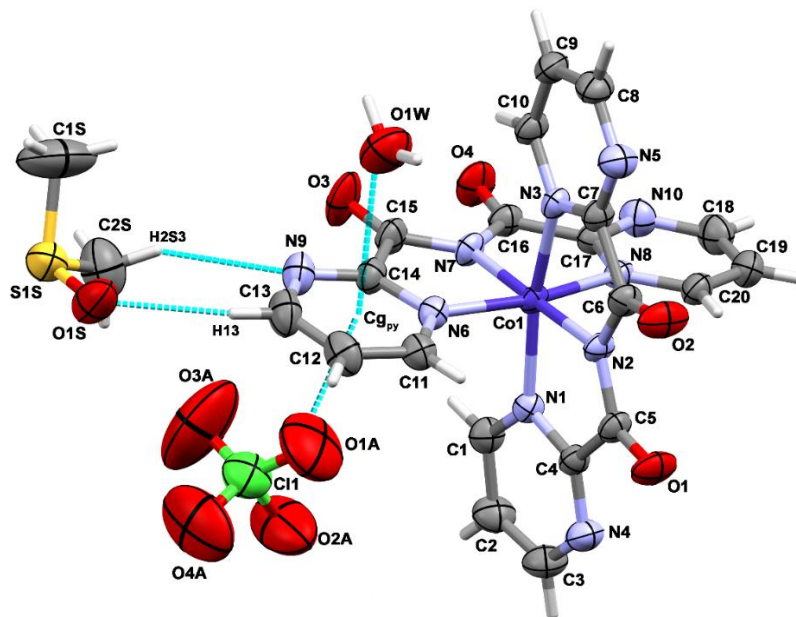


Figura 16 – Esquema com numeração de átomos de **1**. As linhas azuis pontilhadas representam as interações C–H...O, C–H...N e pares de elétrons isolados...elétrons- $\pi$ . Os elipsoides estão desenhados ao nível de probabilidade de 50%.

A molécula de água (O1W) tem um papel importante no empacotamento cristalino de **1**. Cada átomo de hidrogênio da molécula de água está envolvido em ligações de hidrogênio com ambos os oxigênios carbonílicos de um ligante bpcam<sup>-</sup>. Isto leva à formação de cadeias supramoleculares intercalando moléculas de [Co(bpcam)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> e de água que crescem ao longo da direção [001] (eixo cristalográfico *c*), como mostrado na Figura 17.

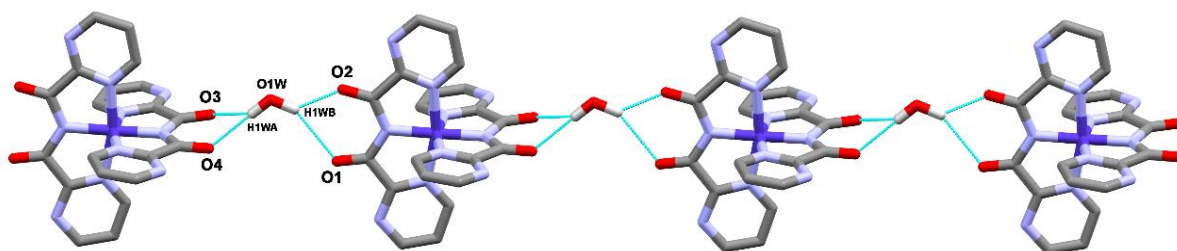


Figura 17 – Fragmento de uma cadeia supramolecular em **1** crescendo paralela ao eixo cristalográfico *c*. Ligações de hidrogênio estão representadas por linhas azuis pontilhadas.

### 5.6.2 – [Co(bpcam)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]·dmsO·H<sub>2</sub>O (**2**)

O composto **2** cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial *Cc*. A unidade assimétrica (Figura 18) mostra que a estrutura consiste em duas unidades não-equivalentes de [Co(bpcam)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [referidas como A e B, respectivamente (veja Figura 19)], um complexo [Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, uma molécula de dmsO e uma de água não-coordenadas.

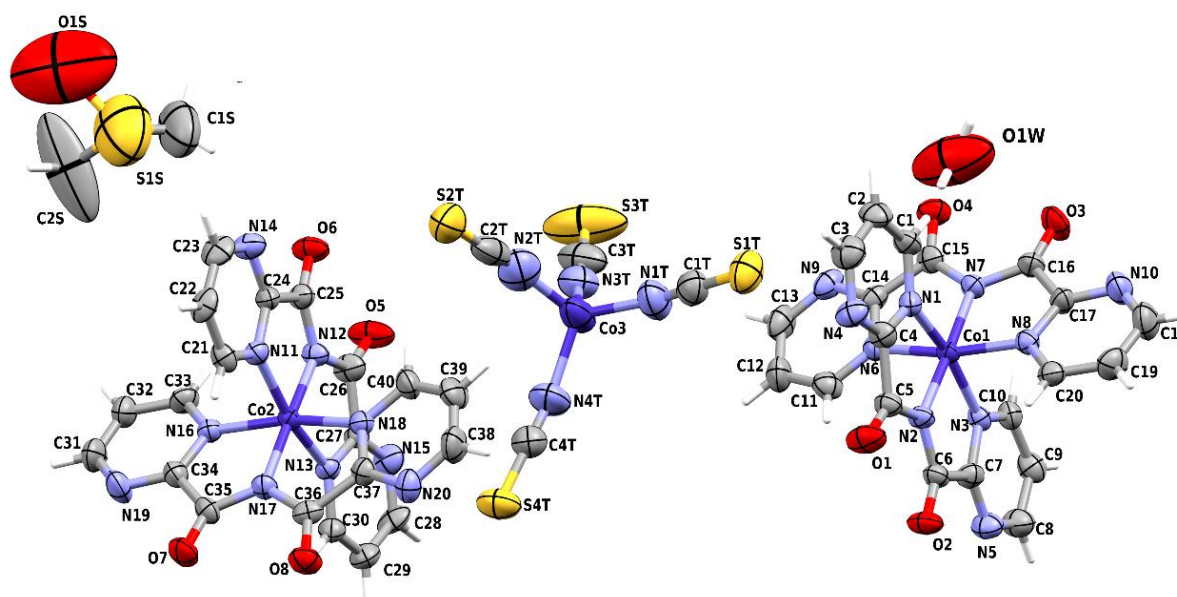


Figura 18 – Vista da unidade assimétrica de **2** com esquema de numeração de átomos. Os elipsóides estão desenhados ao nível de probabilidade de 50%.

Assim como o observado em **1**, os íons Co(III) estão hexacoordenados a dois ligantes bpcam<sup>-</sup> pelo sítio terpiridina em uma geometria octaédrica distorcida em que as ligações Co–N<sub>imida</sub> são mais curtas (1,90 Å) que as Co–N<sub>pirim.</sub> que constituem o plano equatorial (1,94 Å). Na unidade A, os desvios da linearidade são evidenciados pelos ângulos N1–Co1–N3 e N6–Co1–N8 [165,6(2)° para ambos] enquanto a linearidade é praticamente preservada ao longo do eixo N2–Co1–N7 [178,5(2)°]. Valores similares são observados na unidade B: 166,0(2)° para N11–Co2–N13; 166,2(2)° para N16–Co2–N18 e 178,0(2)° para N12–Co2–N17.

O íon Co(II) do complexo [Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> é tetracoordenado em uma geometria pseudotetraédrica em que os ângulos N–Co–N estão entre 103,6(4) – 115,3(4)°. O desvio da simetria *T<sub>d</sub>* foi calculado por medidas de forma contínua<sup>57</sup> e o parâmetro de desvio da simetria é 0,256. Esse parâmetro pode ser utilizado de forma comparativa tendo em vista que quanto maior é o valor do parâmetro de desvio, maior é a distorção da geometria tetraédrica perfeita. Na literatura é descrita uma estrutura que contém o ligante semelhante bpca<sup>-</sup> na qual o complexo de *spin* alto [Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> coexiste com o complexo de *spin* baixo [Co(bpca)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> na forma de um sal duplo K[Co(bpca)<sub>2</sub>][Co(NCS)<sub>4</sub>]·0,5H<sub>2</sub>O, porém o íon potássio é coordenado aos oxigênios carbonílicos do ligante bpca<sup>-</sup>.<sup>58</sup>

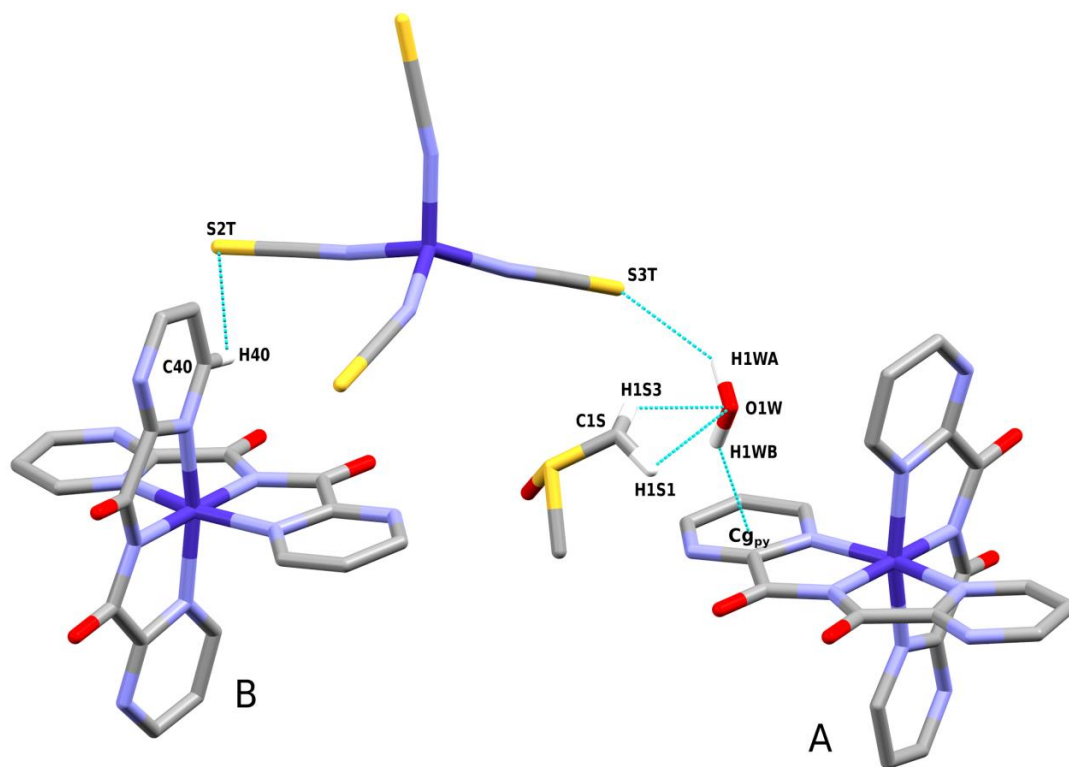


Figura 19 – Vista das interações que conectam os complexos de [Co(bpcam)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> não-equivalentes **A** e **B**. Linhas azuis pontilhadas representam as interações C–H···O, C–H···S, O–H···S e O–H···π (C<sub>gpy</sub> é o centroide calculado através dos átomos C7 N5 C8 C9 C10 N3).

As ligações de hidrogênio entre as moléculas de dmsso e de água, as interações fracas do tipo C-H $\cdots$ X (X = N, O, S) e as forças eletrostáticas são responsáveis por conectar as espécies contribuindo para a estabilidade do empacotamento cristalino. Além disso, há a ocorrência de uma interação não clássica envolvendo a molécula de água e os elétrons- $\pi$  de um anel pirimidina da unidade A. Essas interações são representadas pelas linhas azuis pontilhadas da Figura 19.

Os centros paramagnéticos de Co(II) encontram-se muito distantes, sendo 8,816(3) Å a menor distância Co3 $\cdots$ Co3<sup>i</sup> [código de simetria: (i) = x, -y, 0.5 + z]. Distâncias ainda maiores são observadas entre os centros diamagnéticos de Co(III), sendo as distâncias Co1 $\cdots$ Co1<sup>i</sup> (unidade A) e Co2 $\cdots$ Co2<sup>i</sup> (unidade B) igual a 9,0324(9) Å e 9,0248(9) Å, respectivamente.

### 5.6.3 – [Ni(bpcam)<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (**3**)

O composto **3** cristaliza no sistema triclinico e grupo espacial  $P\bar{1}$ . A estrutura consiste em um complexo mononuclear neutro de [Ni(bpcam)<sub>2</sub>] e uma molécula de água não-coordenada, como é mostrado pela unidade assimétrica na Figura 20.

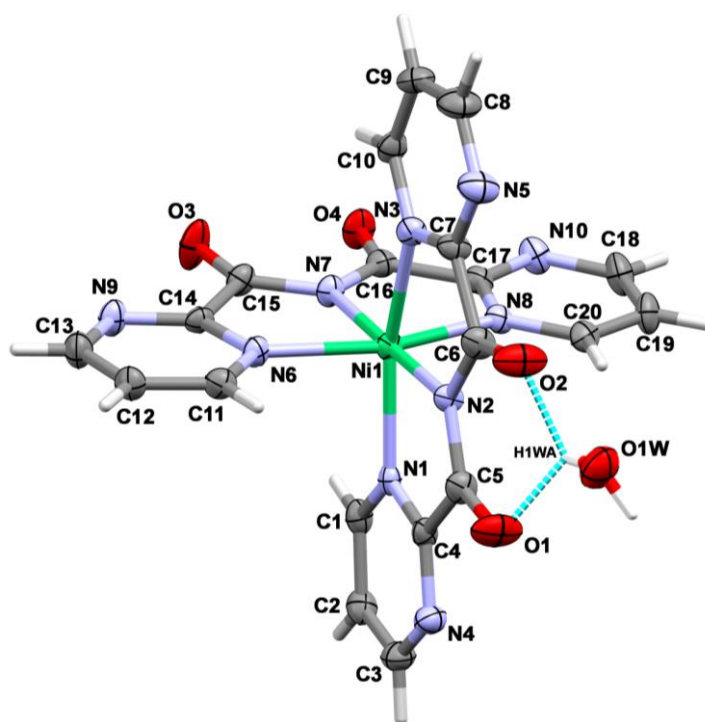


Figura 20 – Vista da unidade assimétrica de **3** com esquema de numeração de átomos. Os elipsóides estão desenhados ao nível de probabilidade de 50%.

O íon Ni(II) encontra-se hexacoordenado em uma geometria octaédrica, distorcida e levemente comprimida, através dos átomos de nitrogênio do sítio terpiridina de dois ligantes bpcam<sup>-</sup>. Os dois ligantes são praticamente perpendiculares entre si, formando um

ângulo de  $88,45(3)^\circ$  entre seus planos médios. Os desvios da linearidade, provocados pela rigidez do ligante, ficam evidenciados pelos ângulos  $N1-Ni1-N3$  e  $N6-Ni1-N8$  [ $158,13(11)$  e  $158,57(11)^\circ$ , respectivamente] ao contrário do eixo  $N2-Ni1-N7$  [ $178,48(11)^\circ$ ] em que a linearidade foi quase preservada. As ligações axiais  $Ni-N_{\text{imida}}$  são mais curtas (cerca de  $2,02 \text{ \AA}$ ) que as ligações equatoriais  $Ni-N_{\text{pirim.}}$  (cerca de  $2,10 \text{ \AA}$ ).

Duas unidades de complexos de níquel estão conectadas através de duas moléculas de água ( $O1W$  e  $O1W^i$ ) por ligações de hidrogênio na qual cada molécula de água está interagindo com apenas um oxigênio carbonílico e somente um dos dois ligantes atua como acceptor de ligação de hidrogênio. Como resultado disso, observa-se a ocorrência de dímeros supramoleculares centrossimétricos no empacotamento de **3** (Figura 21). Os átomos de níquel encontram-se muito afastados, sendo que a menor distância  $Ni1 \cdots Ni1^i$  no motivo supramolecular é  $12,278(2) \text{ \AA}$  [código de simetria: (i) =  $1 - x, 2 - y, 1 - z$ ].

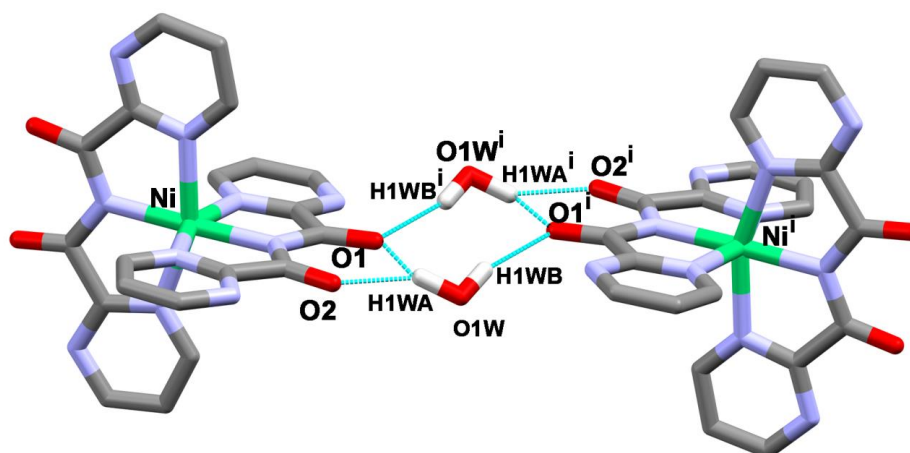


Figura 21 – Vista de um dímero supramolecular em **3**. Ligações de hidrogênio estão representadas por linhas azuis pontilhadas [código de simetria (i):  $1 - x, 2 - y, 1 - z$ ]

#### 5.6.4 – $[Cu(\text{bpcam})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (**4**)

O composto **4** cristaliza no sistema triclinico e grupo espacial  $P\bar{1}$ . Uma visualização da unidade assimétrica de **4** é mostrada na Figura 22. A estrutura consiste em um complexo neutro mononuclear de  $[Cu(\text{bpcam})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$  em que o íon cobre(II) é penta coordenado em uma geometria piramidal de base quadrada levemente distorcida.

O átomo de cloro completa a base da pirâmide juntamente com os três nitrogênios do sítio terpiridina do ligante  $\text{bpcam}^-$  ( $N2, N3$  e  $N5$ ) e a molécula de água  $O1W$  encontra-se coordenada ao átomo de cobre na posição axial, sendo a distância da ligação  $\text{Cu}1-O1W$  igual

a 2,315(1) Å. O átomo de cobre encontra-se praticamente no plano médio da base da pirâmide (calculado através da série de átomos N2 N3 N5 Cl1), a uma distância de 0,190 (0) Å. A distorção da geometria é um reflexo da rigidez do ligante  $\text{bpcam}^-$ , que fica evidenciada pela perda da linearidade observada no ângulo N1–Cu1–N3 [161,20(8)°].

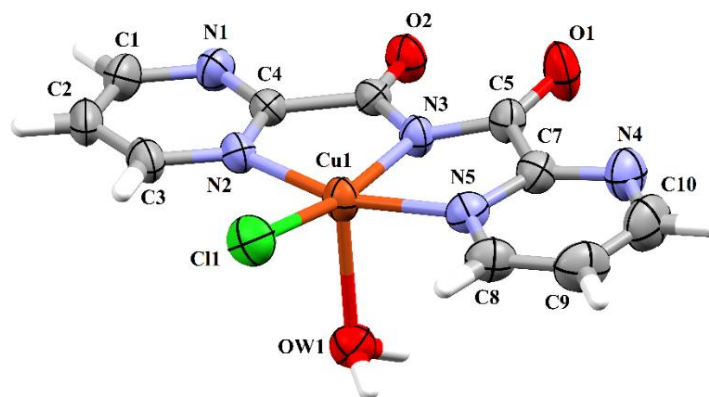


Figura 22 – Vista da unidade assimétrica de **4** com esquema de numeração de átomos. Os elipsóides estão desenhados ao nível de probabilidade de 50%.

Os átomos de cloro de uma unidade de  $[\text{Cu}(\text{bpcam})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$  interagem com o átomo de cobre de uma unidade vizinha através de interações fracas, fazendo com que no empacotamento cristalino ocorra a formação de dímeros supramoleculares centrossimétricos (veja Figura 23). Em decorrência dessa interação  $\text{Cu1}\cdots\text{Cl1}^i$  [3,4176(6) Å], os centros cobre(II) encontram-se relativamente próximos, sendo 3,9422(4) Å a menor distância de separação  $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i$  [código de simetria (i):  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ].

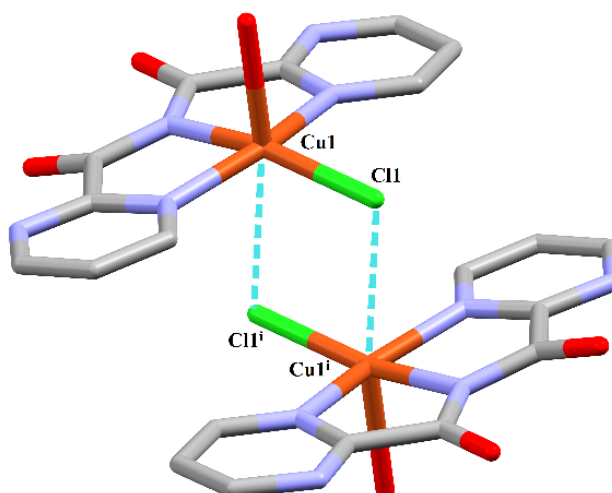


Figura 23 – Vista de um motivo dimérico supramolecular em **4**. Interações  $\text{Cl1}\cdots\text{Cu1}^i$  estão representadas pelas linhas pontilhadas azuis [código de simetria (i):  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ].

### 5.7 – Estudo eletroquímico de **1**

O voltamograma cíclico de **1** mostrou um processo quase reversível e um não-reversível com potenciais de meia-onda ( $E_{1/2}$ ) de -0,76 e +0,17 V, respectivamente, *versus* eletrodo padrão de calomelano (SSCE) (Figura 24). A separação entre os picos catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ) é de 0,35 V, valor condizente com processos quase reversíveis em que  $\Delta E_p > 0,059/n$  V (sendo  $n$  o número de elétrons envolvido no processo. Nesse caso,  $n = 1$ ). Por outro lado, processos não-reversíveis geralmente ocorrem com a ausência de um pico catódico correspondente ao anódico observado, como acontece no processo com  $E_{1/2} = +0,17$  V. O primeiro processo é atribuído à oxidação/redução do par  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpcam})_2]/[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpcam})_2]$ .

O voltamograma de **1** é muito diferente do seu composto semelhante  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpca})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que apresenta dois processos reversíveis com  $E_{1/2} = -0,28$  e  $-1,66$  V *versus* SSCE os quais são referentes aos pares  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpca})_2]/[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpca})_2]$  e  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpca})_2]/[\text{Co}^{\text{I}}(\text{bpca})_2]$ .<sup>22</sup>

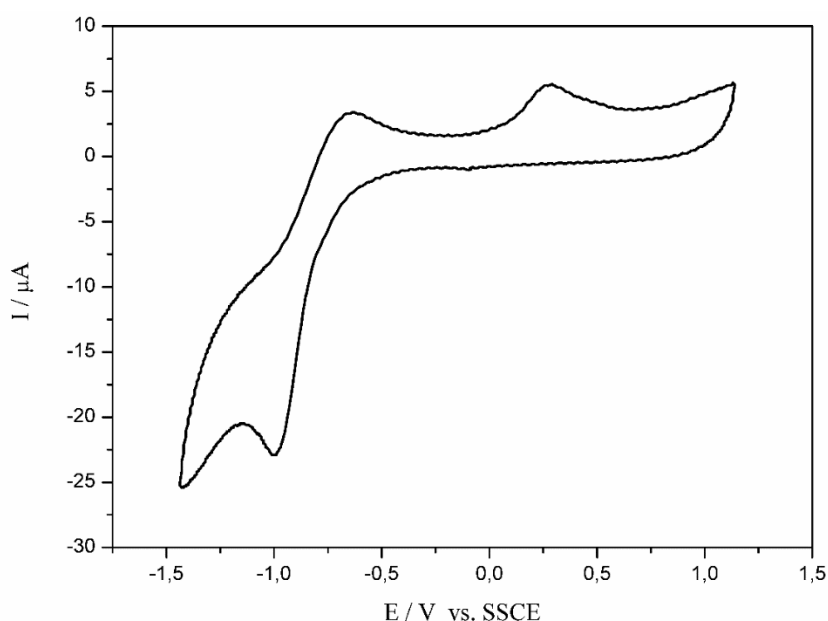


Figura 24 – Voltamograma cíclico de **1** (1,0 mM) em acetonitrila. Os potenciais são em relação ao SSCE; com velocidade de varredura  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , eletrodo de carbono vítreo e  $0,1 \text{ M}$  em  $\text{N}(\text{nBu}_4)\text{P}(\text{nBu})_6$ .

### 5.8 – Propriedades magnéticas

O composto **1** é diamagnético devido à configuração eletrônica  $d^6$  de um complexo octaédrico *spin* baixo.

As propriedades magnéticas de **2** são mostrados na Figura 25 na forma de um gráfico de  $\chi_M T$  versus  $T$  (nesse caso  $\chi_M$  é a susceptibilidade magnética molar por unidade de  $\text{Co}^{\text{II}}$ ).

A temperatura ambiente, o produto  $\chi_M T$  é igual a  $2,68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Isto excede muito o valor *spin-only* ( $1,875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) para um íon cobalto(II) isotrópico ( $S = 3/2$ ;  $g = 2,0$ ), calculado utilizando as Equações 8 e 9, indicando a presença de efeitos de acoplamento *spin-órbita* fortes como esperado para um íon cobalto(II) em geometria tetraédrica já que os dois íons cobalto(III) são diamagnéticos. Com o resfriamento há um decréscimo contínuo de  $\chi_M T$  até atingir o valor de  $1,32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a  $1,9 \text{ K}$ . Como a menor distância  $\text{Co(II)} \cdots \text{Co(II)}$  é muito grande esse decréscimo não advém de interações antiferromagnéticas fortes e é, portanto atribuído basicamente à anisotropia do íon cobalto(II) e a interações de troca intermoleculares muito fracas.

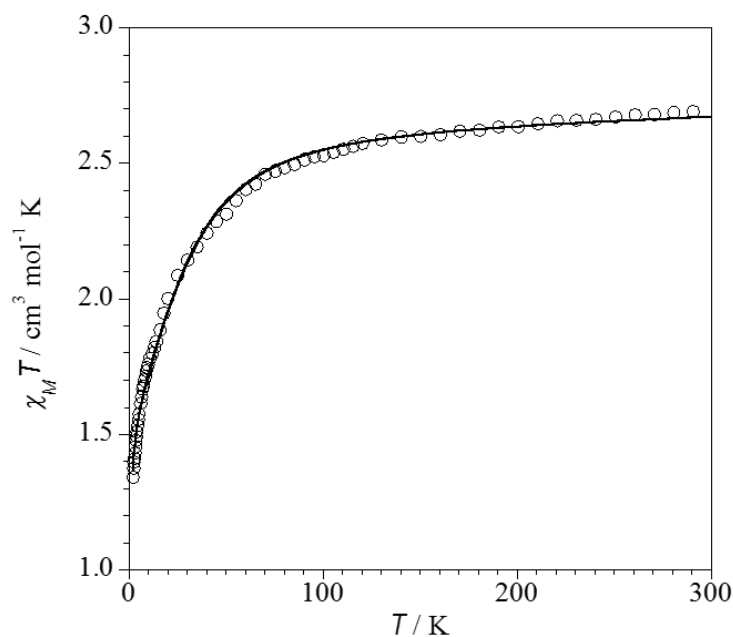


Figura 25 – Dependência de  $\chi_M T$  com a temperatura para **2**: (o) experimental e (—) melhor curva de ajuste obtida pela Equação 13 (Veja no texto a seguir).

O Hamiltoniano de *spin* usado para fazer o ajuste da curva é definido pela Equação 12, que é uma aproximação da Equação 11 em que as componentes rômbricas do ZFS são negligenciadas para evitar a sobreparametrização.<sup>9</sup> O primeiro termo do Hamiltoniano representa a componente axial do ZFS e o segundo descreve o efeito Zeeman.

$$\hat{H} = D \left[ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + g\beta HS \quad (\text{Eq. 12})$$

Aplicando-se o Hamiltoniano de spin à fórmula de Van Vleck, é obtido um modelo matemático para a susceptibilidade magnética para um íon Co(II) magneticamente isolado (Equação 13):

$$\chi_{M\parallel} = (N\beta^2 g_{\parallel}^2 / 4kT) [\{1 + 9 \exp(-2D/kT)\} / \{1 + \exp(-2D/kT)\}] \quad (\text{Eq. 13a})$$

$$\chi_{M\perp} = (N\beta^2 g_{\perp}^2 / 4kT) [\{4 + (3kT/D)\{1 - \exp(-2D/kT)\}\} / \{1 + \exp(-2D/kT)\}] \quad (\text{Eq. 13b})$$

$$\chi_M = (\chi_{M\parallel} + 2 \chi_{M\perp}) / 3 \quad (\text{Eq. 13c})$$

Pelo mesmo motivo que a componente rômica do ZFS foi negligenciada, deve-se considerar  $g_{\parallel} = g_{\perp} = g$  (fator de Landé médio). A constante de Weiss ( $\theta$ ) foi introduzida na Equação 13, substituindo  $T$  por  $(T - \theta)$ , para considerar interações magnéticas intermoleculares fracas. O melhor ajuste da curva dos dados experimentais em toda a faixa de temperatura foi obtido com os parâmetros  $g = 2,37$ ,  $|D| = 34,7 \text{ cm}^{-1}$  e  $\theta = -0,35 \text{ K}$ . Estes valores de  $g$  e  $D$  estão na faixa dos reportados para outros complexos de Co(II) em uma geometria pseudotetraédrica.<sup>59, 60, 61</sup>

As medidas das susceptibilidades dinâmicas  $\chi'$  e  $\chi''$  não apresentaram variação com a frequência do campo magnético apesar da grande anisotropia magnética de **2**, evidenciada pelo valor de  $|D|$ , e de diversos estudos relataram o comportamento “*Single Ion Magnet*” (SIM) do tetraedro de cobalto(II).<sup>58,62,63</sup> A divergência desses resultados pode estar associada com o maior desvio da simetria  $T_d$  do  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  em **2**, expresso pelo parâmetro de desvio 0,256, se comparado com os valores 0,036 e 0,103 reportados por Zhu e colaboradores para o mesmo complexo nos compostos  $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  e  $[\text{Ba}(18\text{-crown-6})(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ , respectivamente.<sup>58</sup>

As propriedades magnéticas de **3** são mostradas na Figura 26 na forma de um gráfico de  $\chi_M T$  versus  $T$  (nesse caso  $\chi_M$  é a susceptibilidade magnética molar por unidade de um íon  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ). A temperatura ambiente,  $\chi_M T$  é igual a  $1,12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , sendo este próximo do valor *spin-only* esperado para um íon níquel(II) hexacoordenado magneticamente isolado ( $\chi_M T = 1,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  para  $S_{\text{Ni}} = 1$  e  $g_{\text{Ni}} = 2,0$ ). Com o resfriamento da amostra, o produto  $\chi_M T$  se mantém constante seguindo a Lei de Curie até 10 K e abaixo dessa temperatura há um pequeno decréscimo até atingir  $1,02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1,9 K. Este decréscimo a temperaturas muito baixas é atribuído ao efeito do ZFS.

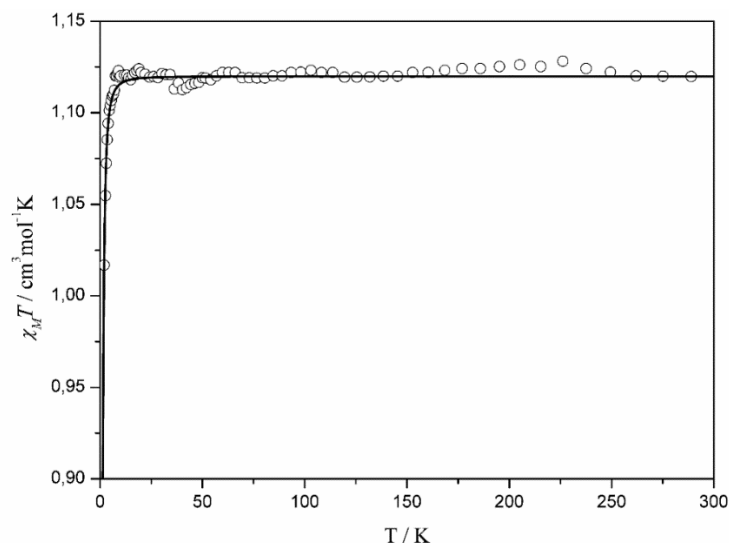


Figura 26 – Dependência de  $\chi_M T$  com a temperatura para **3**: (o) experimental e (–) melhor curva de ajuste obtida pela Equação 14 (Veja no texto a seguir).

O Hamiltoniano de spin utilizado foi o mesmo de **2**, mostrado na Equação 12 e a expressão para a susceptibilidade magnética derivada da equação de Van Vleck nesse caso é dada pela Equação 14.<sup>9</sup>

$$\chi_{M\parallel} = (N\beta^2 g_{\parallel}^2 / kT) [\{ \exp(-D/kT) \} / \{ 1 + 2 \exp(-D/kT) \}] \quad (\text{Eq. 14a})$$

$$\chi_{M\perp} = (2N\beta^2 g_{\perp}^2 / D) [\{ 1 - \exp(-D/kT) \} / \{ 1 + 2 \exp(-D/kT) \}] \quad (\text{Eq. 14b})$$

$$\chi_M = (\chi_{M\parallel} + 2 \chi_{M\perp}) / 3 \quad (\text{Eq. 14c})$$

Para evitar a sobreparametrização, a componente rômbrica do ZFS foi negligenciada e foi levado em conta o fator de Landé médio ( $g_{\parallel} = g_{\perp} = g$ ). O melhor ajuste da Equação 14 aos dados experimentais resultou nos parâmetros  $g = 2,12$  e  $|D| = 1,72 \text{ cm}^{-1}$ , valores condizentes com os já reportados para complexos de níquel(II) octaédricos.<sup>39</sup> A curva teórica reproduz bem os dados magnéticos em toda a faixa de temperatura estudada.

Na Figura 27 estão expressas as propriedades magnéticas de **4** na forma de um gráfico de  $\chi_M T$  versus  $T$  (nesse caso  $\chi_M$  é a susceptibilidade magnética molar por unidade de um íon  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ).

O valor do produto  $\chi_M T$  a temperatura ambiente  $0,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  é muito próximo do calculado pela aproximação *spin-only* para um íon cobre(II) em geometria piramidal de base quadrada magneticamente isolado ( $\chi_M T = 0,38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  para  $S_{\text{Cu}} = 1/2$  e  $g_{\text{Cu}} = 2,0$ ). Abaixo de

90 K, o produto  $\chi_M T$  sofre um decréscimo gradativo até atingir  $0,29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1,9 K. Este decréscimo é resultado das interações antiferromagnéticas fracas que ocorrem entre as unidades de  $[\text{Cu}(\text{bpcam})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ . Os valores de  $\chi_M T$  seguem uma Lei de Curie-Weiss (Equação 10) e a melhor curva de ajuste aos dados experimentais resultou nos parâmetros  $g = 2,08$  e  $\theta = -0,8 \text{ K}$ , sendo  $g$  e  $\theta$  o fator de Landé e a constante de Weiss, respectivamente.

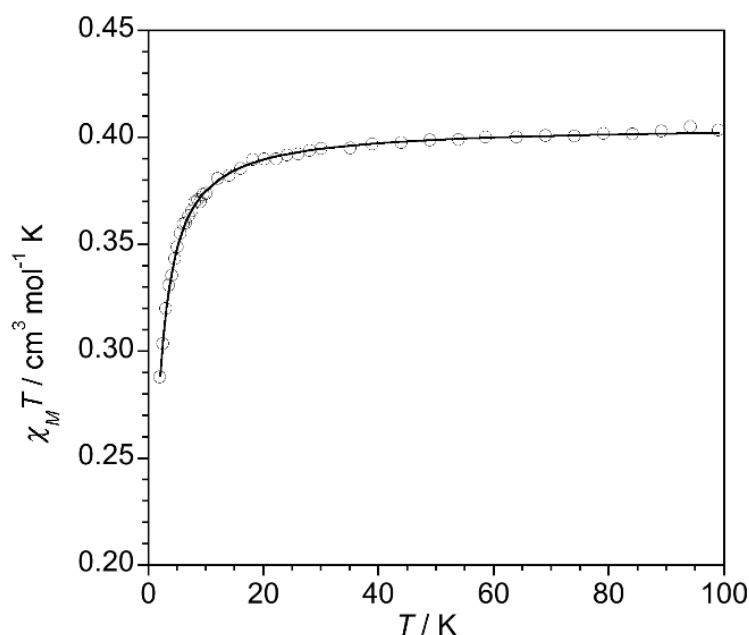


Figura 27 – Dependência de  $\chi_M T$  com a temperatura para **4**: (o) experimental e (–) melhor curva de ajuste obtida pela Equação 10.

## 6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A síntese, estruturas cristalinas e propriedades espectroscópicas de dois complexos de cobalto (**1** e **2**), um de níquel (**3**) e um de cobre (**4**) com o ligante  $\text{bpcam}^-$  foram reportadas nesse trabalho. Além disso, as propriedades magnéticas de **1-4** foram estudadas por meio de medidas da dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura. Os compostos foram obtidos por duas metodologias gerais distintas: A hidrólise do  $\text{tpymt}$  assistida pelo íon cobalto(II) (**1** e **2**) ou cobre (**4**) e pela reação do ácido monoprótico  $\text{Hbpcam}$  com sais metálicos em quantidades estequiométricas (**3** e **4**). O composto **1** é diamagnético e apresenta um processo redox  $\text{Co}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{II}}$  quase reversível. O composto **2** é um sal duplo atípico, no qual o cátion diamagnético  $[\text{Co}(\text{bpcam})_2]^+$  coexiste com o ânion paramagnético  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ . O comportamento

magnético de **2** corresponde a um complexo de cobalto(II) pseudotetraédrico com grande anisotropia magnética, enquanto uma Lei de Curie observada para **3** é observada a altas temperaturas e o pequeno decréscimo de  $\chi_M T$  abaixo de 10 K é atribuído ao desdobramento a campo zero e a ausência de interações magnéticas intermoleculares é condizente com sua estrutura mononuclear e grande separação entre os centros metálicos na rede cristalina [12,278(2) Å]. Por outro lado, o composto **4** segue uma Lei de Curie-Weiss, o que está de acordo com sua estrutura mononuclear e a presença de interações intermoleculares antiferromagnéticas fracas é condizente com a distância de separação intermetálica relativamente curta, em que os centros metálicos não estão conectados em ponte.

Os complexos [Co(bpcam)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Ni(bpcam)<sub>2</sub>] e [Cu(bpcam)Cl(H<sub>2</sub>O)] são interessantes blocos construtores para o desenho de estruturas metalosupramoleculares devido à disponibilidade dos oxigênios carbonílicos e nitrogênios das pirimidinas para atuarem como átomos doadores. Além disso, o complexo [Cu(bpcam)Cl(H<sub>2</sub>O)] também pode ser utilizado na obtenção de estruturas com dois centros metálicos conectados por uma ponte cloro.

## 7 – REFERÊNCIAS

1. Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. (Wiley - VHC, 1995).
2. Steed, J. W., Atwood, J. L. & Gale, P. A. in *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials* 1–5 (2012).
3. Constable, E. C. Metallosupramolecular chemistry. *Chem. Ind.* 56–59 (1994).
4. Steel, P. J. Metallosupramolecular Chemistry -What Is It? *Chem. New Zeal.* **67**, 57–60 (2003).
5. Grancha, T. *et al.* Double Interpenetration in a Chiral Three-Dimensional Magnet with a (10,3)-a Structure. *Inorg. Chem.* **54**, 8890–8892 (2015).
6. Grancha, T. *et al.* Cation Exchange in Dynamic 3D Porous Magnets: Improvement of the Physical Properties. *Inorg. Chem.* **54**, 10834–10840 (2015).
7. Drabent, K., Bialońska, A. & Ciunik, Z. New porous crystals of Cu(I) complexes with Schiff-base-containing triazole ligands. *Inorg. Chem. Commun.* **7**, 224–227 (2004).

8. Pardo, E. *et al.* Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective. *Dalton Trans.* 2780–2805 (2008).
9. Kahn, O. *Molecular Magnetism*. (VCH Publishers, 1993).
10. Kahn, O. Dinuclear Complexes with Predictable Magnetic Properties. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **24**, 834–850 (1985).
11. Fernandez, I. *et al.* Ferromagnetic coupling through spin polarization in a dinuclear copper(II) metallacyclophane. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40**, 3039–3042 (2001).
12. Pardo, E. *et al.* Long-range magnetic coupling through extended p-conjugated aromatic bridges in dinuclear copper(II) metallacyclophanes. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10770–10771 (2003).
13. Therrien, B. Coordination chemistry of 2,4,6-tri(pyridyl)-1,3,5-triazine ligands. *J. Organomet. Chem.* **696**, 637–651 (2011).
14. Smolin, E. M. & Rapport, L. *S-Triazines and Derivatives*. Interscience, New York (1959).
15. Lerner, E. I. & Lippard, J. 2,4,6-Tris(2-pyrimidyl)- and 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazines Hydrolyze in the Presence of Copper(II) to Form a Novel Bis(aryl)carboximidato Chelate Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **3**, 5397–5398 (1976).
16. Lerner, E. I. & Lippard, J. Hydrolysis reactions of 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)- and 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazines with divalent copper. Structure of a bis(2-pyrimidylcarbonyl)aminocopper(II) complex. *Inorg. Chem.* **16**, 1546–1551 (1977).
17. Paul, P., Tyagi, B., Bilakhiya, A. K. & Bhadbhade, M. M. Synthesis and Characterization of Rhodium Complexes Containing Uses of the New Complexes in Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Inorg. Chem.* **37**, 5733–5742 (1998).
18. Safin, D. A. *et al.* Interaction of 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (TPymT) with CoX<sub>2</sub> (X = Cl, Br) in water: trapping of new self-assembled water-chloride/bromide clusters in a [Co(bpcam)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> host (bpcam = bis(2-pyrimidylcarbonyl)amidate anion). *New J. Chem.* **39**, 7147–7152 (2015).

19. Marco, D., Martinez-Manez, R., Folgado, J. V., Beltrán-Porter, A. & Beltrán-Porter, D. Crystal Structure and Spectroscopic Studies of Bis (N-2-pyridinylcarbonyl-2-pyridinecarboximidato)copper(II) Monohydrate. Local Bonding Effects. *Inorg. Chim. Acta* **159**, 11–18 (1989).
20. Marcos, D. *et al.* Spectroscopic Studies and Crystal Structure of Bis (N-2-Pyridinylcarbonyl-2-Pyridinecarboximidato) Manganese(II) Monohydrate: Zero-Field Splitting Parameters. *Polyhedron* **9**, 2699–2704 (1990).
21. Wocadlo, S., Massa, W. & Folgado, J.-V. Synthesis and structural, spectroscopic and magnetic characterization of iron(II) and iron(III) complexes of N-2-pyridinylcarbonyl-2-pyridinecarboximidate. *Inorg. Chim. Acta* **207**, 199–206 (1993).
22. Kajiwara, T., Sensui, R., Noguchi, T., Kamiyama, A. & Ito, T. Syntheses, structures, and magnetic properties of multinuclear complexes constructed with complexed ligands,  $[M(\text{bpca})_2]^+$  ( $M = \text{Cr(III)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(III)}$ ; Hbpca = bis (2-pyridylcarbonyl)amine). *Inorg. Chim. Acta* **337**, 299–307 (2002).
23. Ferbinteanu, M. *et al.* A binuclear Fe(III)Dy(III) single molecule magnet. Quantum effects and models. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9008–9009 (2006).
24. Ferbinteanu, M., Cimpoesu, F., Gîrțu, M. A., Enachescu, C. & Tanase, S. Structure and magnetism in Fe-Gd based dinuclear and chain systems. the interplay of weak exchange coupling and zero field splitting effects. *Inorg. Chem.* **51**, 40–50 (2012).
25. Kamiyama, A., Noguchi, T., Kajiwara, T. & Ito, T. Syntheses, structures, and properties of trinuclear complexes  $[M(\text{bpca})_2\{M'(\text{hfac})_2\}_2]$ , constructed with the complexed bridging ligand  $[M(\text{bpca})_2]$  [ $M, M' = \text{Ni(II)}, \text{Mn(II)}$ ;  $\text{Cu(II)}, \text{Mn(II)}$ ;  $\text{Fe(II)}, \text{Mn(II)}$ ;  $\text{Ni(II)}, \text{Fe(II)}$ ; and  $\text{Fe(II)}, \text{Fe(II)}$ ; Hbpca = bis(2-pyridylcarbonyl)amide]. *Inorg. Chem.* **41**, 507–512 (2002).
26. Kajiwara, T. & Ito, T. Complexed bridging ligand,  $[M(\text{bpca})_2]$  ( $M = \text{Mn(II)}$  or  $\text{Fe(II)}$ ; Hbpca = bis(2-pyridylcarbonyl)amine), as a building block for linear trinuclear complexes. *Dalton Trans.* 3351–3352 (1998).
27. Kamiyama, A., Noguchi, T., Kajiwara, T. & Ito, T. A graphite-like complex with large cavities constructed with the complex ligand  $[\text{Ni(II)}(\text{bpca})_2]$ . *Angew. Chemie - Int. Ed.*

- 39**, 3130–3132 (2000).
28. Kamiyama, A., Noguchi, T., Kajiwara, T. & Ito, T. Controlling the construction of trinuclear, 1-D, and 2-D Ni(II)Fe(II)/Fe(II)Fe(II) complexes: selective syntheses, structures, and magnetic properties. *CrystEngComm* **5**, 231 (2003).
  29. Pointillart, F., Bernot, K., Sessoli, R. & Gatteschi, D. Effects of 3d-4f Magnetic Exchange Interactions on the Dynamics of the Magnetization of Dy<sup>III</sup>-M<sup>II</sup>-Dy<sup>III</sup> Trinuclear Clusters. *Chem. Eur. J.* **13**, 1602–1609 (2007).
  30. Kajiwara, T., Watanabe, I., Kaneko, Y., Takaishi, S. & Enomoto, M. Direct Observation of the Ground-Spin Alignment of Fe(II)-Fe(III) Single-Chain Magnet by Muon-Spin Relaxation. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12360–12361 (2007).
  31. Kajiwara, T. *et al.* A single-chain magnet formed by a twisted arrangement of ions with easy-plane magnetic anisotropy. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10150–10151 (2005).
  32. Madalan, A. M., Bernot, K., Pointillart, F., Andruh, M. & Caneschi, A. First Ni<sup>II</sup>Ln<sup>III</sup> coordination polymers constructed by using [Ni(bpca)<sub>2</sub>] as a building block [Hbpca=bis(2-pyridylcarbonyl)amine]: synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **35**, 5533–5540 (2007).
  33. Rabelo, R. Síntese e caracterização de compostos de coordenação contendo o ligante bpcam [bis-2-(pirimidilcarbonilamidato)]. (Universidade Federal de Goiás, 2015).
  34. Earnshaw, A. *Introduction to Magnetochemistry*. (Academic Press, 1968).
  35. Barros, W. P. Estudo do Controle da Dimensionalidade de Nanomagnetos Moleculares via Química Supramolecular. (Universidade Federal de Minas Gerais, 2013).
  36. Bain, G. A. & Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **85**, 532–536 (2008).
  37. Dresselhaus, M. S. in *Solid State Physics - Part III* 1–143 (2011).
  38. Mambrini, R. V. Obtenção de Nanossistemas Magnéticos Através de Blocos Construtores com o Ligante Bis(2- Piridilcarbonil)-Amideto (bpca). (Universidade Federal de Minas Gerais, 2010).

39. Boča, R. Zero-field splitting in metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 757–815 (2004).
40. Case, F. H. & E., K. The Synthesis of Certain Substituted 1,3,5-Triazines Containing the Ferroin Group. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 905–906 (1959).
41. Garcia, A. M., Bassani, D. M., Lehn, J. M., Baum, G. & Fenske, D. Self-assembly of multicomponent multimetallic lead(II) complexes of cylindrical architecture. *Chem. - A Eur. J.* **5**, 1234–1238 (1999).
42. Safin, D. A., Frost, J. M. & Murugesu, M. The renaissance of 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (TPymT) coordination chemistry. *Dalton Trans.* **44**, 20287–20294 (2015).
43. Cangussu, D. *et al.* Oxalate, squarate and croconate complexes with bis(2-pyrimidylcarbonyl)amidatecopper(II): synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Inorg. Chim. Acta* **358**, 2292–2302 (2005).
44. Cangussu, D. *et al.* Syntheses, crystal structures and magnetic properties of mono- and polynuclear [bis(2-arylcarbonyl)amidate]copper(II) complexes. *Polyhedron* **27**, 559–573 (2008).
45. Cangussu, D. *et al.* Copper(II)-assisted hydrolysis of 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (tpymt): syntheses, crystal structures and magnetic properties of [Cu(bpcam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, [Cu(bpcam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Cu(bpcam)(H<sub>2</sub>O)(SO<sub>4</sub>)]·2H<sub>2</sub>O and [Cu<sub>2</sub>(bpcam)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)]·H<sub>2</sub>O [bpcam=bis(2-pyrimidylcarbonyl)amidate]. *Inorg. Chim. Acta* **358**, 1113–1124 (2005).
46. Glaser, T., Theil, H., Liratzis, I., Weyhermüller, T. & Bill, E. Ferromagnetic coupling by orthogonal magnetic orbitals in a heterodinuclear Cu<sup>II</sup>V<sup>IV</sup>=O complex and in a homodinuclear Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> complex. *Inorg. Chem.* **45**, 4889–4891 (2006).
47. Cangussu, D. *Sistemas Magnéticos Moleculares Contendo Diferentes Ligantes e Metais de Transição.* (Universidade Federal de Minas Gerais, 2009).
48. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry.* (2009).
49. Rosenthal, M. R. The myth of the non-coordinating anion. *J. Chem. Educ.* **50**, 331

- (1973).
50. Kinell, P.-O. & Strandberg, B. Infrared and Raman Spectra of Systems Containing Thiocyanate Groups. *Acta Chem. Scand.* **13**, 1607–1622 (1959).
  51. Drago, R. S. *Physical Methods in Chemistry*. (1977).
  52. Yesiel, O. Z. & Ölmez, H. Spectrothermal Studies of 1,10-Phenantroline Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) Oraotates. *J. Therm. Anal. Cal.* **86**, 211–216 (2006).
  53. Cotton, F. A., Goodgame, D. M. L., Goodgame, M. & Sacco, A. Magnetic Studies of High-spin Cobaltous Compounds. VII. Some Thiocyanate Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 4157–4161 (1961).
  54. Cotton, F. A. & Wilkinson, S. G. *Advanced Inorganic Chemistry*. (Wiley, 1972).
  55. Massoud, S. S. *et al.* Structural characterization of five-coordinate copper(II), nickel(II), and cobalt(II) thiocyanato complexes derived from bis(2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl) ethyl)amine. *Polyhedron* **31**, 601–606 (2012).
  56. Sarkar, B., Konar, S. & Go, C. J. Rare Example of  $\mu$ -Nitrito-1  $\kappa^2$ O,O':2  $\kappa$ O Coordinating Mode in Copper(II) Nitrite Complexes with Monoanionic Tridentate Schiff Base Ligands: Structure, Magnetic, and Electrochemical Properties. *Inorg. Chem.* **47**, 11611–11619 (2008).
  57. Llunell, M., Casanova, D., Cirera, J., Alemany, P. & Alvarez, S. SHAPE. (2013).
  58. Sahu, R. & Manivannan, V. Syntheses and molecular structures of  $\text{Co}^{3+}\text{-Na}^+$  and  $\text{Co}^{3+}\text{-K}^+$  coordination polymers constructed using mono- and bis-chelated cobalt(III) complexes of bis(2-pyridylcarbonyl)amide ion. *Inorg. Chim. Acta* **363**, 4008–4016 (2010).
  59. Cucos, P. *et al.* Magnetic and luminescent binuclear double-stranded helicates. *Inorg. Chem.* **53**, 7738–7747 (2014).
  60. Zhu, Y.-Y. *et al.* Slow Magnetic Relaxation in Weak Easy-Plane Anisotropy: the Case of a Combined Magnetic and HFEPR Study. *Inorg. Chem.* (2016).
  61. Smolko, L. *et al.* Three tetracoordinate Co(II) complexes  $[\text{Co}(\text{biq})\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

- with easy-plane magnetic anisotropy as field-induced single-molecule magnets. *Dalton Trans.* **44**, 17565–17571 (2015).
62. Zadrozny, J. M. & Long, J. R. Slow Magnetic Relaxation at Zero Field in the Tetrahedral Complex  $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$ . *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20732–20734 (2011).
63. Rechkemmer, Y. *et al.* A four-coordinate cobalt(II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier. *Nat. Commun.* **7**, 10467–10474 (2016).

## 8 – ANEXOS

Tabela A1 – Ligações de hidrogênio e interações do tipo C–H...X (X = N, O, S) em 1-4.

Compound	D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)
<b>1</b>	O1W–H1WA...O3	0,91	2,45	3,159(3)	135
	O1W–H1WA...O4	0,91	2,23	3,036(3)	148
	O1W–H1WB...O1	1,00	2,60	3,504(3)	150
	O1W–H1WB...O2	1,00	2,03	2,825(3)	135
	C2S–H2S3...N9	0,96	2,66	3,437(5)	139
	C13–H13...O1S	0,93	2,35	3,240(4)	160
<b>2</b>	O1W–H1WA...S3T	1,01	2,84	2,69(2)	147
	O1W–H1WB...N3	1,05	2,53	3,41(2)	142
	C1S–H1S1...O1W	0,96	2,71	2,67(3)	78
	C1S–H1S3...O1W	0,96	1,94	2,67(3)	131
<b>2A</b>	C20–H20...N15	0,93	2,49	3,330(9)	151
	C19–H19...S2T	0,93	2,88	3,669(8)	148
	C11–H11...S2T	0,93	2,92	3,63(5)	134
	C10–H10...O7	0,93	2,63	3,21(6)	121
	C10–H10...O8	0,93	2,64	3,33(6)	131
<b>2B</b>	C40–H40...S2T	0,93	2,97	3,64(7)	130
	C32–H32...N2T	0,93	2,56	3,48(1)	171
	C31–H31...N4	0,93	2,51	3,37(7)	153
	C21–H21...O3	0,93	2,64	3,34(6)	133
	C21–H21...O4	0,93	2,67	3,24(7)	120
<b>3</b>	O1W–H1WA...O1	0,87	2,66	3,418(4)	146
	O1W–H1WA...O2	0,87	2,16	2,893(4)	141
	O1–H1WB...O1 <sup>i</sup>	0,87	2,14	2,1991(5)	167
<b>4</b>	O1W–H1WB...O1 <sup>ii</sup>	0,90	2,25	2,896(4)	127
	O1W–H1WB...O2 <sup>ii</sup>	0,90	2,30	3,097(3)	146
	O1W–H1WA...N1 <sup>iii</sup>	0,87	2,14	2,896(3)	146

[symmetry code: (i) = 1 – x, 2 – y, 1 – z; (ii) = 1 – x, – y, 1 – z; (iii) = – 1 + x, y, z]

D = átomo doador de ligação de hidrogênio; A = átomo receptor de ligação de hidrogênio.

Tabela A2 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionadas em **1-4**.

<sup>a</sup> [M1(bpcam) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup>	<b>1</b>	<b>2</b>		<b>3</b>
		A	B	
M1–N1 / N11	1,9444(19)	1,928(6)	1,921(7)	2,112(3)
M1–N2 / N12	1,8975(18)	1,887(5)	1,903(6)	2,018(3)
M1–N3 / N13	1,9433(19)	1,943(6)	1,956(6)	2,096(3)
M1–N6 / N16	1,939(2)	1,948(6)	1,932(6)	2,081(3)
M1–N7 / N17	1,8934(18)	1,908(5)	1,898(6)	2,014(3)
M1–N8 / N18	1,9461(19)	1,941(6)	1,927(6)	2,114(3)
N2–M1–N1 / N12–M1–N11	82,90(8)	82,9(2)	83,3(2)	78,58(10)
N3–M1–N1 / N13–M1–N11	166,09(8)	165,7(2)	166,0(2)	158,13(11)
N6–M1–N1 / N16–M1–N11	90,84(8)	91,1(2)	92,0(2)	91,68(10)
N7–M1–N1 / N17–M1–N11	98,29(8)	98,4(2)	94,7(2)	102,13(11)
N8–M1–N1 / N18–M1–N11	90,69(8)	89,8(2)	90,5(2)	91,91(10)
N2–M1–N3 / N12–M1–N13	83,19(8)	82,8(2)	82,7(2)	79,56(10)
N2–M1–N6 / N12–M1–N16	97,09(8)	97,1(3)	97,5(2)	102,29(11)
N2–M1–N7 / N12–M1–N17	178,80(8)	178,5(2)	177,9(2)	178,48(11)
N2–M1–N8 / N12–M1–N18	96,96(8)	97,5(2)	96,3(2)	99,13(11)
N3–M1–N6 / N13–M1–N16	90,68(8)	91,3(2)	89,9(2)	92,86(11)
N3–M1–N7 / N13–M1–N17	95,61(8)	95,9(2)	99,3(2)	100,73(10)
N3–M1–N8 / N13–M1–N18	91,18(8)	91,4(2)	90,9(2)	91,60(10)
N6–M1–N7 / N16–M1–N17	82,95(8)	82,3(2)	82,8(2)	79,20(10)
N6–M1–N8 / N16–M1–N18	165,95(8)	165,4(2)	166,2(2)	158,57(11)
N7–M1–N8 / N17–M1–N18	83,01(8)	83,2(2)	83,4(2)	79,38(11)
<sup>b</sup> [M2(NCS) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	<b>2</b>			
M2–N1T	1,946(8)			
M2–N2T	1,928(14)			
M2–N3T	1,943(10)			
M2–N4T	1,965(8)			
N1T–M2–N2T	103,6(5)			
N1T–M2–N3T	110,5(4)			
N1T–M2–N4T	112,6(4)			
N2T–M2–N3T	110,0(4)			
N2T–M2–N4T	103,8(4)			
N3T–M2–N4T	115,3(4)			
<sup>c</sup> [M3(bpcam)Cl(H <sub>2</sub> O)]	<b>4</b>			
M3–N2	2,019(2)			
M3–N3	1,952(2)			
M3–N5	2,024(2)			
M3–Cl1	2,256(1)			
M3–O1W	2,315(1)			
N2–M3–N3	81,16(9)			
N2–M3–N5	161,20(8)			
N2–M3–Cl1	97,11(6)			
N2–M3–O1W	96,18(8)			
N3–M3–N5	81,18(9)			
N3–M3–Cl1	167,33(7)			
N3–M3–O1W	95,71(8)			
N5–M3–Cl1	98,70(6)			
N5–M3–O1W	91,93(7)			
Cl1–M3–O1W	96,96(5)			

<sup>a</sup> M1 pode ser Co1, Co2 ou Ni1, na qual N1 a N8 estão coordenados a Co1 ou Ni1, enquanto N11 a N18 estão coordenados a Co2; <sup>b</sup> M2 representa Co3 na estrutura de **2**; <sup>c</sup> M3 representa Cu1 na estrutura de **4**.

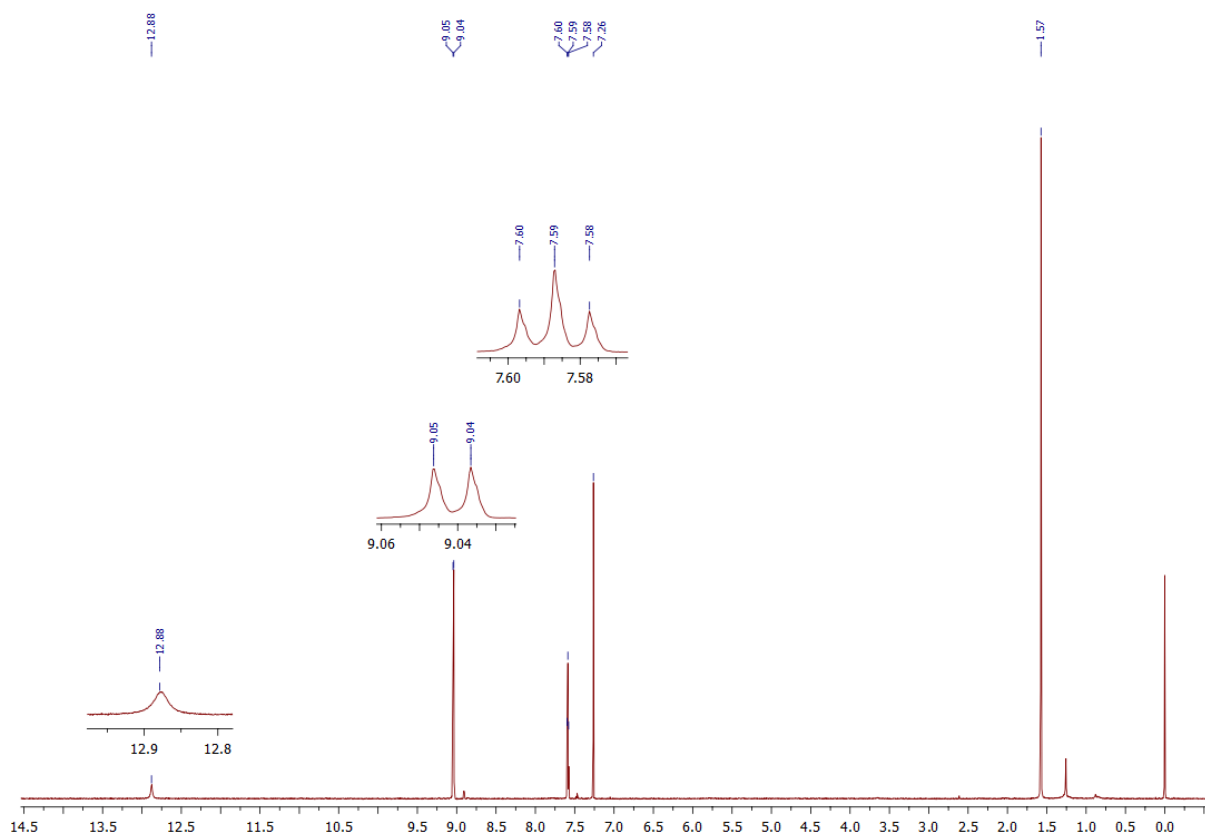


Figura A1 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do pré-ligante Hbpcam em  $\text{CDCl}_3$ .

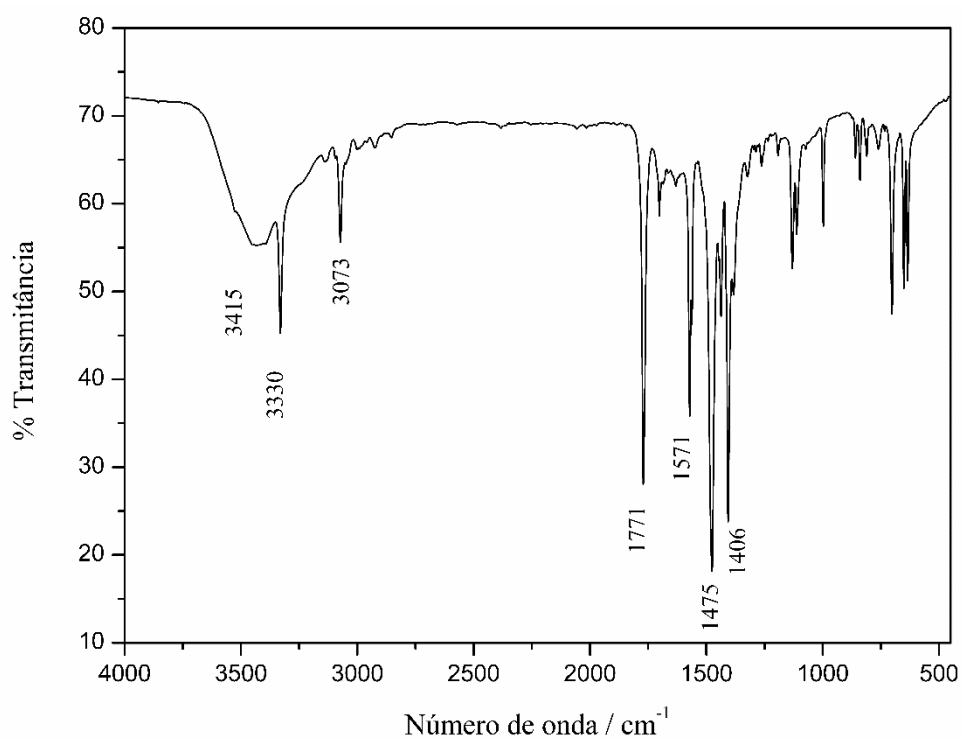


Figura A2 – Espectro de absorção na região do infravermelho do pré-ligante Hbpcam.

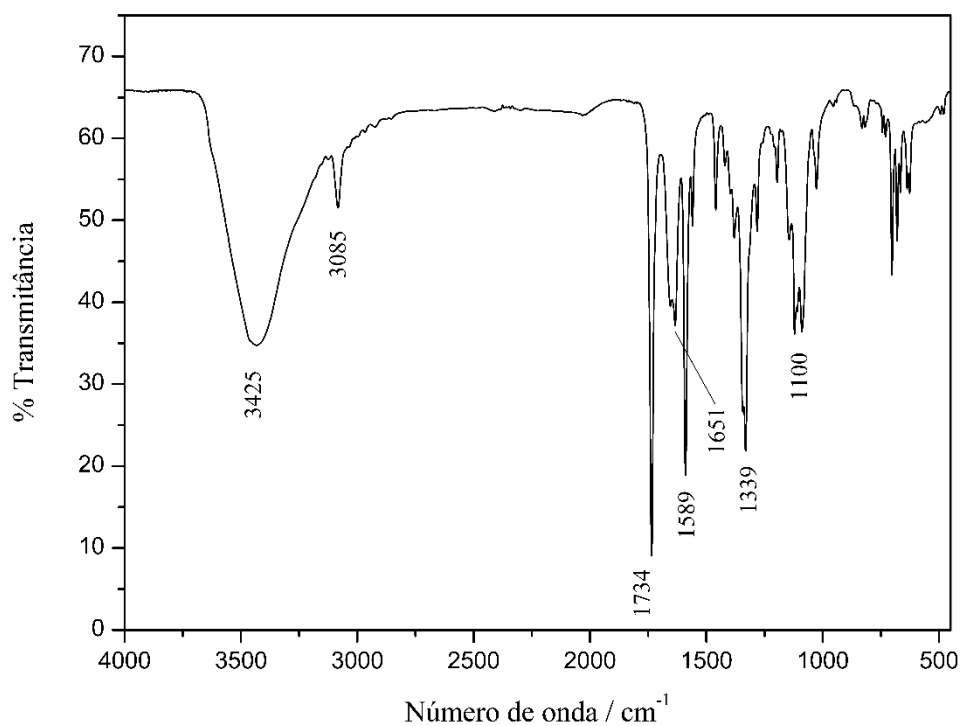


Figura A3 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto 1.

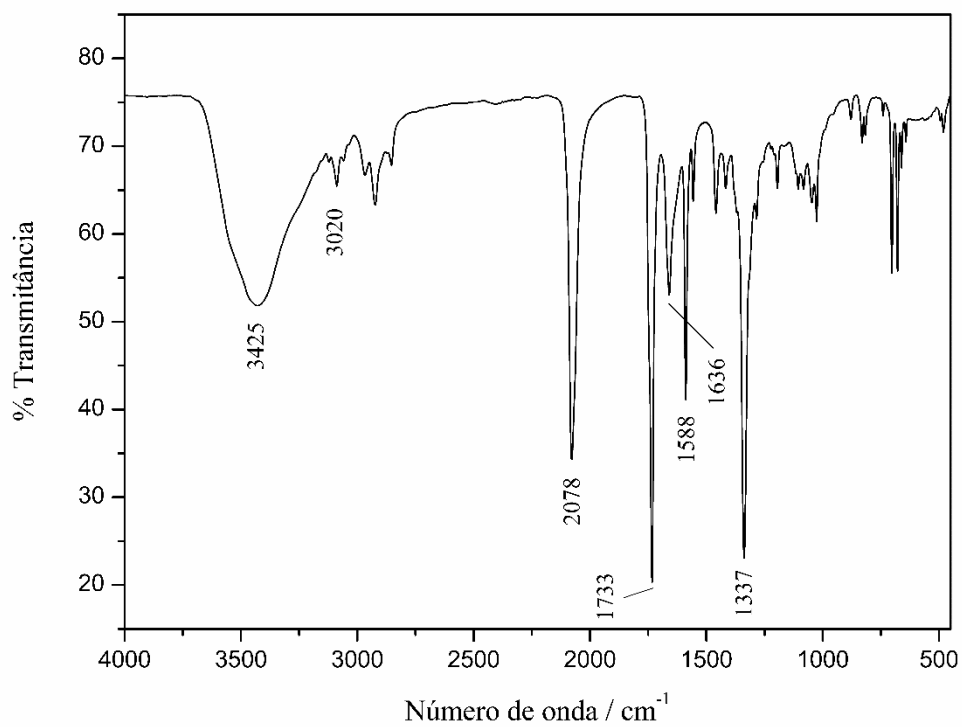


Figura A4 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto 2.

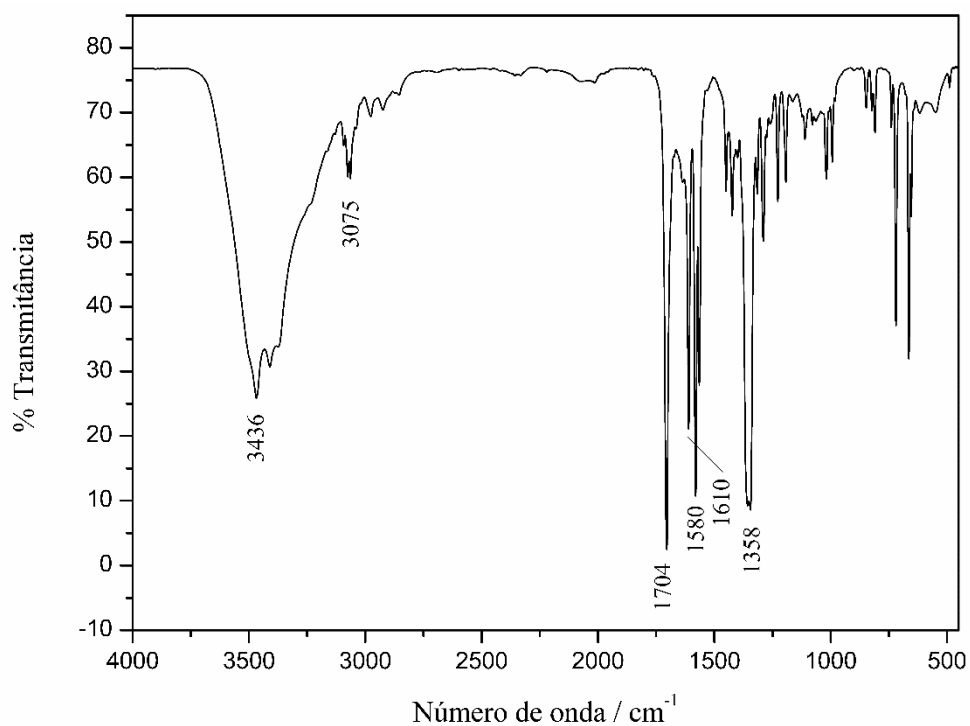


Figura A5 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto **3**.

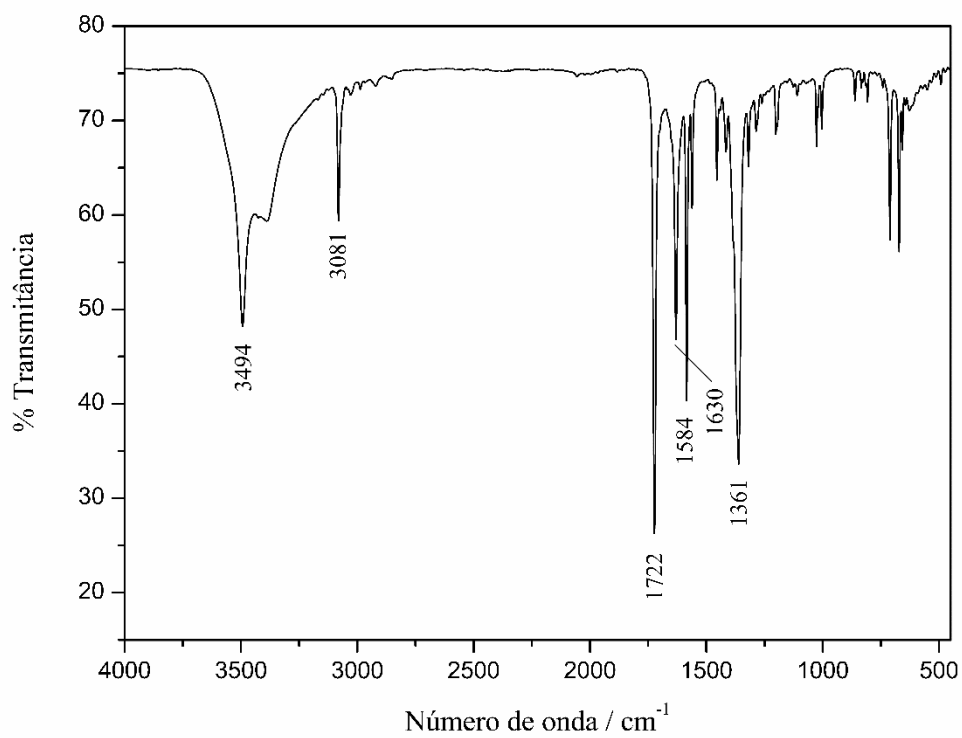


Figura A6 – Espectro de absorção na região do infravermelho do composto **4**.

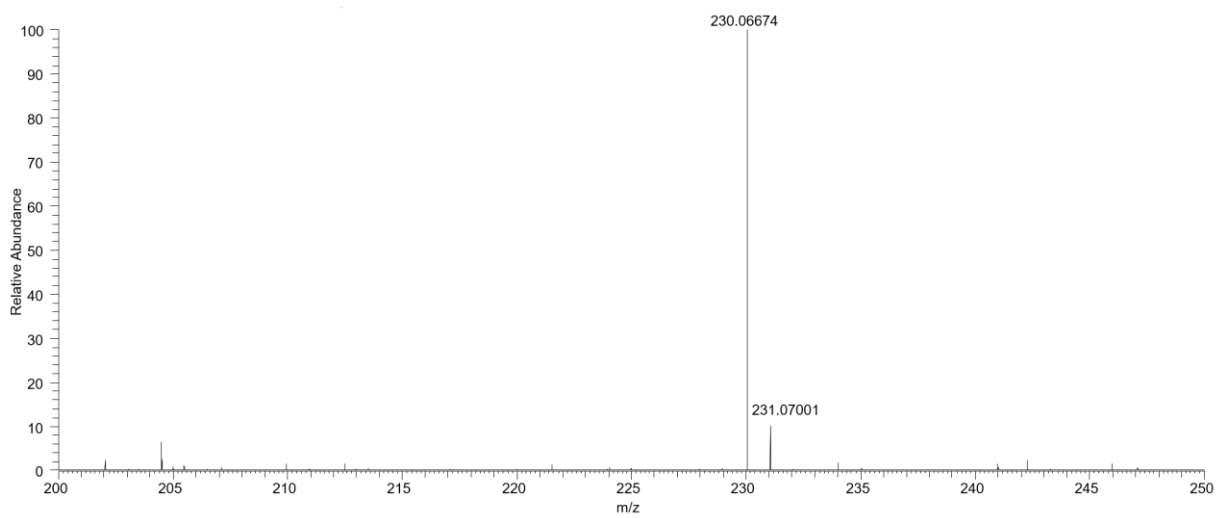


Figura A7 – Espectro de massas do pré-ligante Hbpcam.

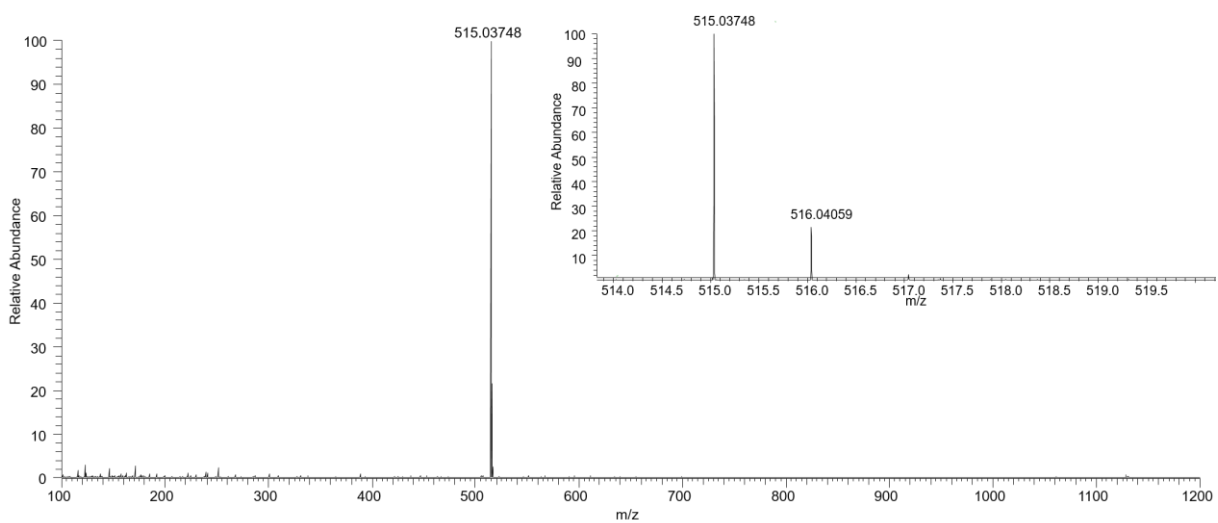


Figura A8 – Espectro de massas do composto 1.

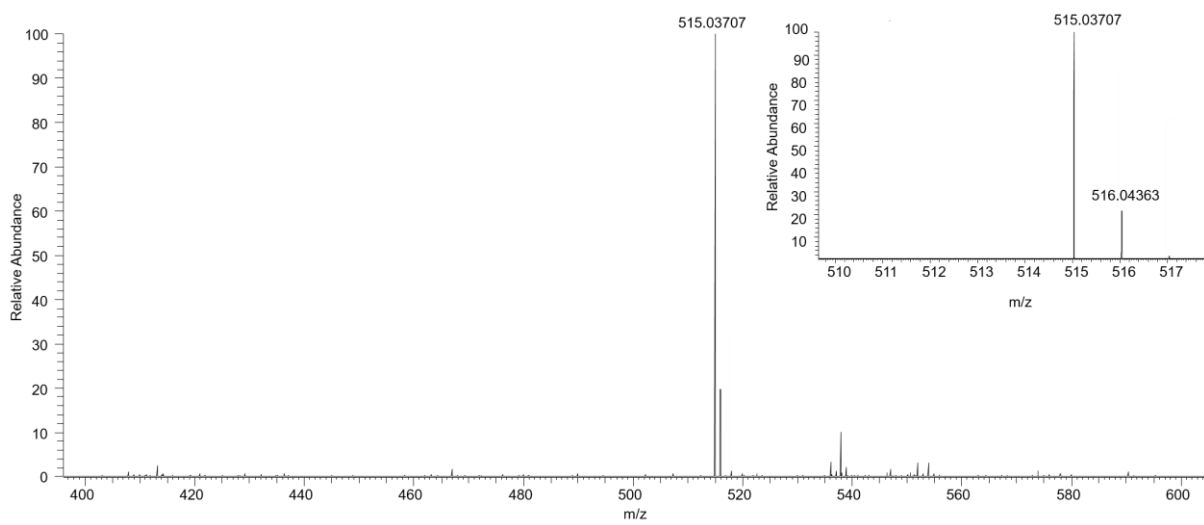


Figura A9 – Espectro de massas do composto 2.

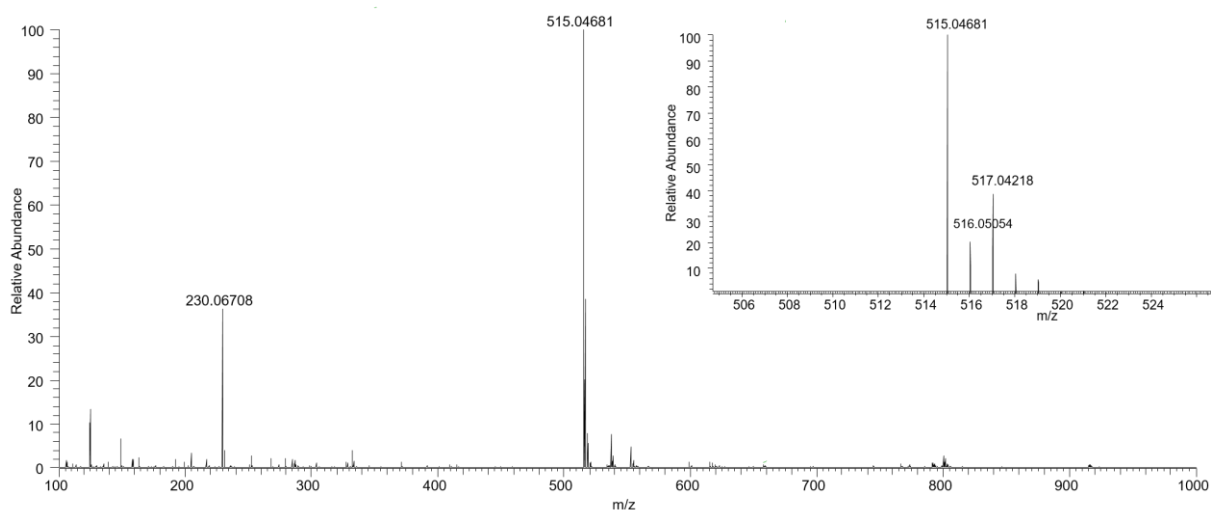


Figura A10 – Espectro de massas do composto 3.