



*UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA*

Substituição Sistemática de Centros Metálicos em Complexos de Metais de Transição.

Fausthon Fred da Silva*

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da UFPE como parte
dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

***Bolsista CNPq**

Recife – PE Brasil

Junho de 2010.

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Silva, Fauston Fred da.

Substituição sistemática de centros metálicos em complexos de metais de transição /
Fauston Fred da Silva. Recife: O Autor, 2010.

96 folhas : il. fig. tab.

Orientador: Severino Alves Júnior.

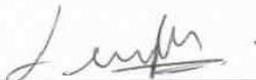
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química
Fundamental, 2010.

Inclui bibliografia e anexo.

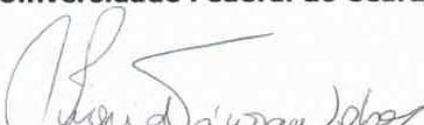
1. Química inorgânica. 2. Complexos metálicos de transição. 3. Metais de transição.
I. Alves Júnior, Severino. II. Título.

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

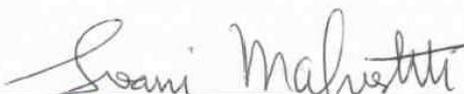
Aprovada:



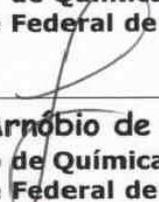
Prof. Luiz Gonzaga de França Lopes
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica
Universidade Federal do Ceará



Prof.ª Ingrid Távora Weber
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof.ª Ivani Malvestiti
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

**"Substituição Sistemática de Centros Metálicos em Complexos de
Metais de Transição"**

Por

Fausthon Fred da Silva

**Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
23 de Junho de 2010**

“E você aprende que realmente pode suportar...que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não pode mais.”

William Shakespeare, Você aprende.

Dedico estas páginas a minha querida mãe Dona Neves, ao meu estimado irmão Fábio e ao meu grande amigo Fenelon por me mostrarem reais significados de fé, persistência, esperança, amor e, acima de tudo, agradeço por me ensinar o verdadeiro sentido da palavra Família.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos certamente são parte importante em qualquer trabalho, independentemente da natureza do mesmo. Eu acredito fortemente que as pessoas que nos cercam, em geral, exercem influências de muitas formas em um trabalho dessa magnitude, estejam elas ligadas, ou não, ao nosso convívio diário, ao meio acadêmico, ou até mesmo inseridas, ou não, dentro do contexto do projeto de pesquisa. Eu poderia elaborar páginas e mais páginas de agradecimentos, no entanto, me limitarei as pessoas mais recorrentes. Então, mesmo quem não seja mencionado aqui, sinta-se lembrado e desde já obrigado.

Seguem os meus sinceros agradecimentos:

Primeiramente a Deus por ter me proporcionado sabedoria, garra, coragem, criatividade e dedicação para a elaboração deste trabalho;

À minha família, na pessoa da minha estimada mãe, por me dar o suporte, a base educacional, e por nunca perder a esperança na pessoa que sou;

Ao CNPq pelo suporte financeiro;

Ao meu amigo e orientador Severino Júnior, pela confiança sempre depositada, pela liberdade concedida para conduzir o nosso projeto de pesquisa, e acima de tudo, pelas valiosas lições dadas ao longo desses anos que trabalhamos juntos.

Aos professores do DQF pelas experiências vivenciadas dentro e fora da sala de aula, em especial à Prof^a. Ingrid Weber, pela disponibilidade do seu laboratório que esteve sempre aberto para que eu pudesse desenvolver grande parte desse trabalho.

Ao meu amigão Diego “DD”, por todo o suporte intelectual e operacional no desenvolvimento deste e de outros trabalhos. Valeu D.D!

A todos os meus amigos do DQF, em especial Jéssica, Ester, Luciana e Ronaldo, pelos ótimos e inesquecíveis momentos de graduação e pós-graduação.

Os meus companheiros Euzébio e Paulo, por estarem juntos comigo nessa longa e árdua caminhada como educador em Química;

Aos pessoal do BSTR (Flávia, Iane, Betinha, Rodrigo, Amanda, Marcelo, Kalline, Flavio, Raphael, Michelle e Nadja); obrigado por me proporcionar um excelente ambiente de trabalho, onde certamente hoje prevalece apenas a cooperação, trabalho em equipe e o forte espírito de solidariedade e fraternidade. Em especial aqui, ao meu caro “Prof. Carlinhos”, um grande amigo que fez nessa jornada.

A Eliete e Ricardo da Central Analítica, Ricardo do Land-Fóton, Eduardo Falcão da Microscopia Eletrônica, Rodrigo e Euzébio do CHICO, Ao professor Robert e ao Juliano (UFSC) pelas ajuda caracterizações dos materiais. Sem eles, certamente este trabalho não seria realizado.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de novos compostos de coordenação homo e heterobimetálicos contendo elementos de transição externos. Para tal, nós utilizamos o ácido 2,6-Piridinodicarboxílico (H₂DPA) e sais metálicos de manganês, cobalto, níquel, cobre e zinco em condições hidrotérmicas para produção dos cristais dos compostos. Os produtos foram analisados via infravermelho, difração de raios X de monocristal, microscopia eletrônica de varredura, absorção no UV-vis, luminescência e termogravimetria.

A combinação do H₂DPA com o nitrato de cobre pelo método hidrotermal resultou em cristais azuis do complexo [Cu₂(HDPA)₂]6H₂O, onde o cobre apresentou uma geometria octaédrica distorcida e ambas as moléculas do ligantes tem modos de coordenação tridentados. A formação da rede cristalina se deu a partir das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água de cristalização e o ligante auxiliado pelo empacotamento π-π entre os anéis aromáticos dos íons HDPA⁻¹ formando um cristal monoclinico. Realizamos o processo de substituição sistemática dos centros metálicos de cobre por íons manganês, cobalto, níquel e zinco no mesmo estado de oxidação onde obtivemos uma série isoreticular ao complexo inicial de cobre.

Os espectros de infravermelho dos produtos se mostraram idênticos, onde pudemos observar as principais bandas espectrais correspondentes aos grupos ácidos e para o anel piridínico. O deslocamento dos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo COO confirma o modo de coordenação monodentado da carboxila. Os compostos apresentaram um padrão de decomposição termogravimétrica com quatro eventos sendo o inicial correspondente a desidratação do cristal e os demais aos processos de decomposição do complexo e carbonização do ligante. No tocante às propriedades ópticas, a luminescência dos complexos está relacionada à emissão entre os estados eletrônicos do ligante, com máximo de emissão na região do azul com um deslocamento batocrômico em relação ao ligante livre devido à complexação com os centros metálicos. As bandas de absorção na região do UV-vis estão de acordo com o esperado para os respectivos íons em uma geometria octaédrica de campo fraco.

Palavras Chave: Química Inorgânica, Complexos de Metais de transição, Metais de Transição.

ABSTRACT

In this work were developed and characterized new homometallic and heterometallic coordination compounds with “3d” transition metal. For this, we use the 2,6-pyridinedicarboxylic (H₂DPA) acid and manganese, cobalt, nickel, copper and zinc salts under hydrothermal conditions to produce crystals. The complexes were analyzed by Infrared spectroscopy, monocrystal X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-vis absorption, luminescence and thermogravimetric analysis.

The combination of H₂DPA with copper nitrate by hydrothermal synthesis, results in blue crystal of [Cu₂(HDPA)₂]6H₂O compound, where the copper ion present a distorted octahedral geometry and both DPA molecules had a tridentate coordination mode. The monoclinic crystal was formed by hydrogen bound between water and the ligand, beyond the π-π stacking. We replaced the copper ions by manganese, cobalt, nickel and zinc ions in the same oxidation state, getting isostructural compounds.

The infrared spectra of the compounds were identical, and show the spectral bands of carboxylic group and the pyridinic ring. Displacements of symmetric and asymmetric COO stretching confirm a monodentate coordination mode for carboxyl group. The complexes show a pattern of thermogravimetric decomposition with four events correspondent to dehydration, decomposition of the compound and ligand carbonization. Regarding the optical properties, the luminescence of the complexes is related to the electronic states of the ligand, with maximum emission in the blue region with a bathochromic shift due to complexation with metal centers. The absorption bands in the UV-vis are consistent with expectations for the respective ions in an octahedral geometry of weak field.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

- FIGURA 1.1:** O Premio Nobel de Química em 1913, Alfred Werner (a esquerda) juntamente com S. M. Jorgensen (a direita). Principais personagens na história da Química de Coordenação 22
- FIGURA 1.2:** Representação esquemática da estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ na concepção de (a) Jorgensen e de (b) Werner 23
- FIGURA 1.3:** Representação do $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, número de coordenação 6..... 24
- FIGURA 1.4:** Diagrama de Frost para os metais “3d” 25
- FIGURA 1.5:** Ambiente de Coordenação do íon níquel no complexo $[\text{Ni}(\text{MPC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]4\text{H}_2\text{O}$ mostrando as espécies da primeira esfera de coordenação. (Níquel = rosa, Carbono = cinza; Oxigênio = vermelho, Nitrogênio = azul e Hidrogênio = amarelo) 27
- FIGURA 1.6:** Importância das ligações de hidrogênio (linhas tracejadas) para a formação estrutural do complexo $[\text{Ni}(\text{MPC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]4\text{H}_2\text{O}$. (Níquel = Verde, Carbono = cinza; Oxigênio = vermelho, Nitrogênio = azul e Hidrogênio = omitidos) 28
- FIGURA 1.7:** Empacotamento pi entre os planos cristalográficos do complexo $[\text{Ag}(\text{pzta})]_n$ 29
- FIGURA 1.8:** Termos de Russel-Saunders para o d^2 íon gasoso 30
- FIGURA 1.9:** Diagrama de energia (Tanabe-Sugano) para íon d^2 em campo octaédrico 31
- FIGURA 1.10:** Espectro de absorção UV-Vis do íon complexo $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 0,05mol/L ilustrando as bandas de transferência de carga (em vermelho) e as bandas d-d (em verde), típicas de complexos de metais “d” 32
- FIGURA 1.11:** Níveis eletrônicos de um íon d^5 em campo octaédrico de campo (a) fraco e (b) forte gerando um momento de spin total (S) distinto em função da intensidade do desdobramento do campo ligante 33
- FIGURA 1.12:** Modo de coordenação (a) monodentado, (b) bidentado em pote e (c) quelato do grupo carboxíla 34
- FIGURA 1.13:** Modo de coordenação acessíveis ao H_2DPA 36
- FIGURA 1.14:** (a) Ambiente de coordenação do cobalto (em rosa) e do zinco (azul) e estrutura cristalina da rede de coordenação Co/Zn-MOF-4..... 37

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

FIGURA 1.15: Em destaque alguns metais de transição com atividade anticancer	38
FIGURA 1.16: Complexos de Vanádio utilizados no combate a diabetes	39
FIGURA 1.17: Estrutura do análogo de azul da prússia contendo cobalto, destacando os diferentes poros do material.....	40

CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL

FIGURA 2.1: Montagem experimental da síntese em refluxo	45
FIGURA 2.2: (a) Estrutura em cadeia do $Ti(OCH_2CH_2O)_2$ e (b) a formação dos poliedros de coordenação da cadeia	46
FIGURA 2.3: Rede coordenada obtida a partir da geração do ligante <i>in situ</i>	48
FIGURA 2.4: Esquema das estruturas obtidas por Batten juntamente com as condições experimentais	49
FIGURA 2.5: Redes de coordenação de cobalto obtidas à 120°C sob condições hidrotérmicas variando de (a) pH 6 para (b) pH 7,5	49
FIGURA 2.6: Variação nos modos de coordenação do ligante tbip em função das condições de síntese nos compostos sintetizados por Batten	50
FIGURA 2.7: Reator utilizado na síntese dos compostos	51
FIGURA 2.8: Forno usado na síntese. Vista (a) externa e (b) interna	52

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÕES

FIGURA 3.1: Cristais obtidos nas sínteses hidrotérmicas.....	60
FIGURA 3.2: Micrografia de (a) um cristal e (b) do aglomerado cristalino do sistema Cu(Mn)-DPA.	62
FIGURA 3.3: Micrografia de (a) um cristal e (b) do aglomerado cristalino do sistema Cu(Co)-DPA	62
FIGURA 3.4: Micrografia de (a) um cristal e (b) do aglomerado cristalino do sistema Cu(Ni)-DPA	64
FIGURA 3.5: Ambiente químico em torno do íon Cu^{2+} no complexo $[Cu_2(HDPA)_4]6H_2O$	65
FIGURA 3.6: Esquema da possível rede de ligações de hidrogênio entre as unidades assimétricas do $[Cu_2(HDPA)_4]6H_2O$	67

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

FIGURA 3.7: Geometria adotada pelos íons Cu^{2+} no complexo complexo $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ destacando o poliedro esférico octaédrico. (Oxigênio = vermelho, Nitrogênio = roxo e Cobre = azul).....	69
FIGURA 3.8: Modos vibracionais de simetria A_1 e A_2 do DPA.....	70
FIGURA 3.9: Modos vibracionais de simetria B_1 e B_2 do DPA.....	71
FIGURA 3.10: Espectro de Infravermelho do DPA Livre em fase sólida	72
FIGURA 3.11: Espectro de Infravermelho do $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$, no estado sólido à temperatura ambiente.....	73
FIGURA 3.12: Espectro de Infravermelho dos complexos $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ (azul), $[\text{CuCo}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ (marrom), $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ (laranja), $[\text{CuNi}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ (verde) e $[\text{CuZn}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ (preto).....	75
FIGURA 3.13: Curva TGA (vermelho) e DTGA (marrom) do $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$	76
FIGURA 3.14: Curva TGA (vermelho) e DTGA (marrom) do $[\text{CuZn}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$	76
FIGURA 3.15: Curva TGA (vermelho) e DTGA (marrom) do $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$	77
FIGURA 3.16: Curva TGA (vermelho) e DTGA (marrom) do $[\text{CuCo}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$	77
FIGURA 3.17: Curva TGA (vermelho) e DTGA (marrom) do $[\text{CuNi}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$	78
FIGURA 3.18: Cinética de decomposição dos complexos.....	80
FIGURA 3.19: Espectro de excitação (preto) e emissão (vermelho) do $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ à 25°C.	80
FIGURA 3.20: Esquema das transições do acoplamento vibrônico.....	81
FIGURA 3.21: Espectro de emissão dos complexos $[\text{CuZn}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$ (azul), $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$ (vermelho) e $[\text{CuCo}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$ (preto) sob excitação em 330 nm à 25°C	82
FIGURA 3.22: Espectro absorção UV-Vis dos complexos $[\text{CuZn}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$ (preto), $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$ (laranja), $[\text{CuCo}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$ (marrom) e $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$ (azul) à temperatura ambiente	83

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

TABELA 1.1: Termos espectroscópicos do íon d^2 em campo isotrópico e o desdobramento dos níveis em um campo de simetria O_h 30

TABELA 1.2: Número de bandas d-d para os íons metálicos com ligantes de campo fraco em um campo de simetria O_h 33

CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL

TABELA 2.1: Reagentes utilizados nas sínteses 54

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÕES

TABELA 3.1: Dados cristalográficos preliminares do complexo $[Cu_2(HDPA)_4]6H_2O$ 66

TABELA 3.2: Distâncias interatômicas (Å) e ângulos ($^\circ$) referentes ao poliedro de coordenação do $[Cu_2(HDPA)_4]6H_2O$ 68

TABELA 3.3: Transições eletrônicas dos complexos 84

ÍNDICE GERAL

INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS	16
---	----

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1. Química de Coordenação: Breve Histórico	21
1.2. Química de Coordenação: Conceitos Básicos	23
1.3. Complexos de Metais “d”: Generalidades.....	24
1.4. Complexos de Metais “d”: Estrutura e Propriedades	26
1.4.1. Estrutura Cristalina	26
1.4.2. Propriedades Eletrônicas e Magnéticas	29
1.5. Ligantes Orgânicos.....	34
1.5.1. Ácido 2,6-Piridinodicarboxílico.....	35
1.6. Sistemas Heterometálicos	36
1.7. Aplicações	38
1.8. Referências: Capítulo 1	30

CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL

2.1. Síntese de Compostos de Coordenação	45
2.2. Procedimento Experimental.....	51
2.2.1. Equipamentos e Técnicas de Caracterização	51
2.2.1.1. Síntese em Forno Programável.....	51
2.2.1.2. Espectroscopia no Infravermelho.....	52
2.2.1.3. Análise Termogravimétrica.....	52
2.2.1.4. Espectroscopia de Luminescência.....	52

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

2.2.1.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura	53
2.2.1.6.	Difração de Raios X de Monocristal	53
2.2.1.7.	Espectroscopia de Absorção UV-Vis.....	53
2.2.2.	Reagentes e Síntese	53
2.2.2.1.	Reagentes.....	53
2.2.2.2.	Rota Sintética.....	54
2.3.	Referências: Capítulo 2	55

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1.	Sínteses Realizadas	58
3.2.	Caracterização dos Complexos.....	61
3.2.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	61
3.2.2.	Difração de Raios X de Monocristal	65
3.2.3.	Espectroscopia no Infravermelho	69
3.2.4.	Análise Termogravimétrica	75
3.2.5.	Espectroscopia de Luminescência	80
3.2.6.	Espectroscopia de Absorção UV-Vis.....	82
3.3.	Referências: Capítulo 3	84

CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4.1.	Conclusões.....	87
4.2.	Perspectivas	88

ANEXO 1: DADOS CRISTALOGRAFICOS	89
--	-----------

INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

**“Comece pelo começo, siga até o
fim e então pare”**

Lewis Carrol em Alice no País das Maravilhas

QUÍMICA DE COORDENAÇÃO: PANORAMA GERAL

Classicamente, a Química como ciência foi fragmentada em Orgânica e Inorgânica, sendo esta última a responsável por estudar os compostos do dito mundo inanimado. Embora isto em parte seja bem verdade, a Química Inorgânica tem tomado proporções mais amplas, abrangendo desde as estruturas cristalográficas dos mais diversos minerais existentes, chegando às funções biológicas dos complexos metálicos em enzimas e proteínas. A química dita classicamente “inorgânica” passa a ter diversas conotações e áreas de atuações.

É difícil definir Química Inorgânica atualmente. Embora devamos perceber que o estudo dos compostos de metais sempre esteve, acima de quaisquer outros, em primeira linha de raciocínio lógico dos químicos que atuam nessa área. Nesse sentido, os metais de transição sempre tiveram destaque acima dos elementos representativos, não só pela complexidade dos compostos, mas especialmente pelas propriedades que apresentam dentro dos mesmos. Dentro do contexto supracitado, o desenvolvimento da Química de Coordenação foi fundamental para o avanço na descrição, entendimento e aplicação dos compostos de metais de transição.

Embora seja bastante jovem quando comparada a outros campos do conhecimento, esta subárea de atuação da Química Inorgânica tem tido resultados frutíferos apoiados especialmente na Teoria Quântica que se desenvolveu quase que concomitantemente, servindo de base para a Teoria do Campo Ligante e para a Teoria dos Orbitais Moleculares em complexos, usadas para justificar as propriedades macroscópicas como a coloração, propriedades magnéticas e óticas (no caso dos lantanídeos).

Dentre os metais de transição (internos e externos), os metais “d” ocuparam uma posição de destaque devido a sua relevância histórica para o desenvolvimento humano e a sua aplicabilidade no cotidiano. Assim, não é difícil prever que os primeiros compostos a serem estudados dentro do âmbito da teoria de coordenação seriam de metais como cobre, zinco, cobalto, ferro, manganês, entre outros.

Embora a química desses metais seja bastante simples e mais difundida quando comparada com os lantanídeos e actinídeos, é importante o desenvolvimento de novos materiais baseados em metais de transição, uma vez que os mesmos apresentam uma ampla aplicabilidade em diversos campos como catálise, ensaios biológicos, pigmentos inorgânicos, materiais magnéticos, ligas metálicas entre outros. Outro ponto positivo é

a diversidade de métodos de síntese e caracterização bastante consolidados na conjectura atual da química inorgânica sintética.

OBJETIVOS

Considerando o exposto acima, o presente trabalho propõe-se a explorar a síntese de novos complexos homo e heterobimetálicos de metais de transição em condições hidrotermais usando ligantes piridinocarboxilatos, bem como a caracterização estrutural, morfológica, térmica e óptica dos mesmos. Portanto os objetivos específicos traçados ao longo do desenvolvimento da pesquisa foram:

- i. Encontrar as condições hidrotérmicas ideais para a produção de um novo complexo contendo íons Cu^{2+} a partir do ácido 2,6-Piridinodicarboxílico (H_2DPA);
- ii. Substituição sistemática dos centros metálicos de cobre por íons da série de transição “3d”: Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , formando complexos heterobimetálicos mantendo-se a identidade estrutural;
- iii. Resolução estrutural dos cristais utilizando a técnica de Difração de Raios-X de monocristal;
- iv. Caracterização das estruturas tendo como foco a (as):
 - a. Morfologia dos cristais obtidos a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura;
 - b. Principais frequências vibracionais usando a Espectroscopia no Infravermelho;
 - c. Propriedades ópticas utilizando as técnicas de Espectroscopia de Absorção UV-Vis, Excitação e Emissão
 - d. Estabilidade térmica e a dinâmica de decomposição por Análise Termogravimétrica.

Para melhor compreensão e sistematização das idéias, esta dissertação estará didaticamente dividida em capítulos, sendo eles:

- **Capítulo 1 – Fundamentação Teórica:** Introdução teórica a respeito dos principais conceitos abordados durante as explanações posteriores,

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

situando dentro do contexto da Química de coordenação, dos metais de transição bem como sua importância e aplicabilidade;

- **Capítulo 2 – Experimental:** Revisão bibliográfica a respeito dos principais métodos de síntese de complexos, com enfoque no método hidrotermal, seguindo as informações experimentais tanto técnico-instrumentais quanto metodológicas;
- **Capítulo 3 – Resultados e Discussões:** Apresentação dos resultados juntamente com a discussão sistemática dos mesmos de forma clara, objetiva e fundamentada, procurando as intersecções entre os diferentes resultados;
- **Capítulo 4 – Conclusão e Perspectivas:** Apanhado geral sobre os principais resultados de forma concreta, seguindo o planejamento para complementações adicionais nesse trabalho.

CAPÍTULO I:
FUNDAMENTAÇÃO
TEÓRICA

**"É a teoria que decide o que
podemos observar."
*Albert Einstein***

1.1. QUÍMICA DE COORDENAÇÃO: BREVE HISTÓRICO

A Química de Coordenação abrange a área da Química Inorgânica que estuda a estrutura e as propriedades dos compostos de metais de transição internos e externos, por sua vez, denominados compostos de coordenação. Remotamente, sabe-se que tais elementos podem originar íons ou compostos químicos onde o metal apresenta um número de ligações que excede o previsto classicamente pela Teoria de Valência [1]. Em virtude da pouca compreensão a respeito de sua constituição, essas espécies receberam a denominação de complexos, e a primeira espécie desta natureza a ser isolada foi o íon complexo tetramincobre(II), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, cuja descoberta foi reportada pelo químico alemão Andréas Libavius em 1597 [1].

Embora a descoberta destas espécies seja antiga, o primeiro ensaio descrevendo a síntese de um composto de coordenação corresponde ao corante inorgânico Azul da Prússia, $\text{KCN.Fe}(\text{CN})_2.\text{Fe}(\text{CN})_3$, descrita por Heinrich Diesbach em 1704 [1]. Ao longo do século seguinte, muitos complexos foram sintetizados embora a descrição teórica a cerca das ligações químicas, da estrutura e das propriedades não tenham progredido na mesma proporção [1].

Os avanços iniciais para a descrição da estrutura dos compostos de coordenação se deram originalmente nos estudos de F. C. Tassaert por volta de 1798, que reporta a síntese de “aminas de cobalto” [2]. Entretanto, a base sólida fundamental para avanços posteriores deve-se a S. M. Joergensen e Alfred Werner (Figura 1.1) [1-4].

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

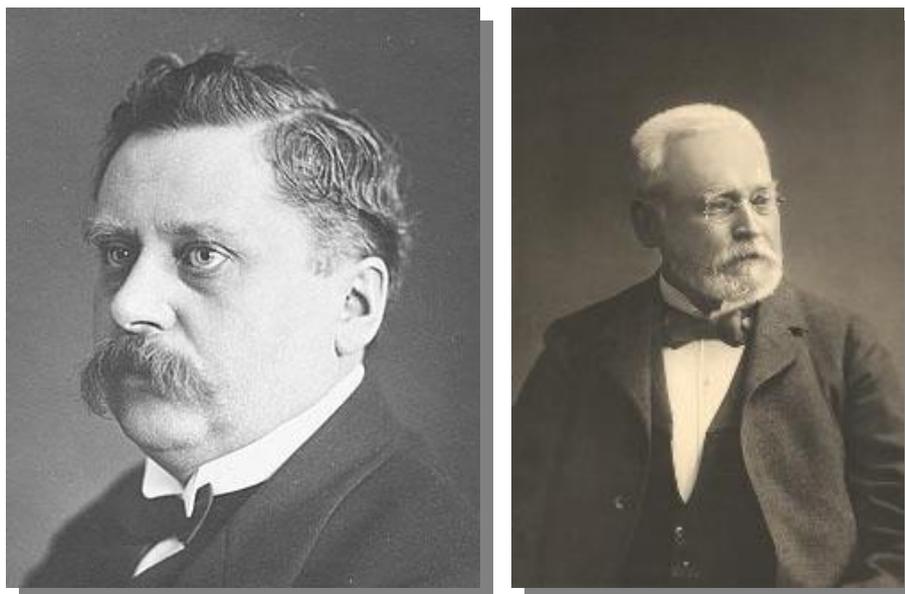


FIGURA 1.1: O Premio Nobel de Química em 1913, Alfred Werner (a esquerda) juntamente com S. M. Jorgensen (a direita). Principais personagens na história da Química de Coordenação [5,6].

Embora tenham sido contemporâneos, as concepções de Werner e Jorgensen com relação aos compostos de coordenação eram extremamente distintas. Para Jorgensen, tais compostos seriam formados por ligações químicas em cadeias (semelhante aos compostos orgânico) partindo do átomo central, onde as espécies não ligadas diretamente ao metal estariam disponíveis para sofrer reações químicas, justificando assim as premissas experimentais das aminas de cobalto [3,4]. Na concepção de Werner, os complexos eram constituídos de um átomo metálico central e rodeados por espécies que estariam ligadas direta ou indiretamente ao mesmo [7,8]. Em seu célebre trabalho, Werner ainda explora conceitos de ligação química, estereoquímica, isomeria mostrando-se superior à teoria das cadeias de Jorgensen, especialmente no poder de previsão e na abrangência no tratamento de dados experimentais [3,4]. De fato, a teoria da coordenação de Werner foi determinante para a visão atual dos complexos de coordenação, bem como para o desenvolvimento das teorias de ligação química nesses compostos. A Figura 1.2 ilustra com clareza as visões distintas de Werner e Jorgensen para a estrutura dos compostos de coordenação.

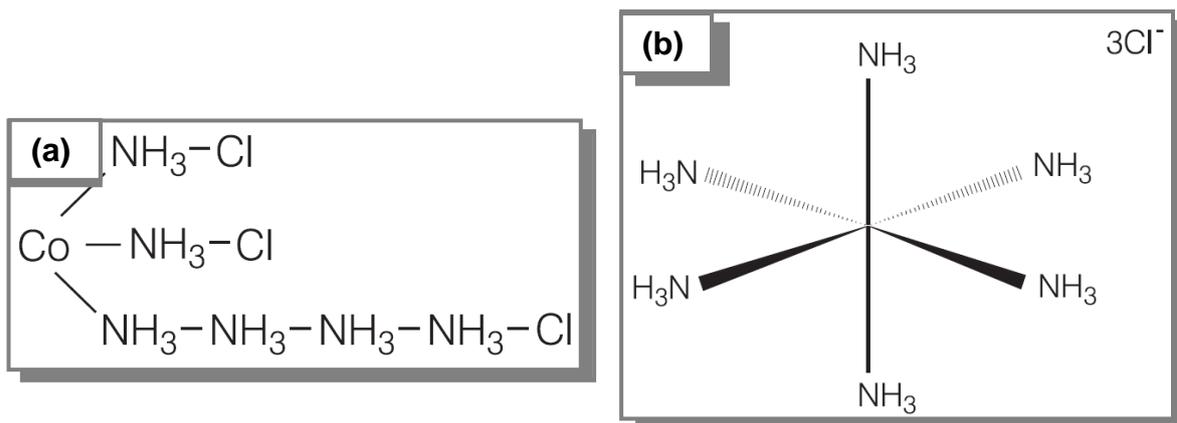


FIGURA 1.2: Representação esquemática da estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ na concepção de (a) Jorgensen e de (b) Werner [3].

1.2. QUÍMICA DE COORDENAÇÃO: CONCEITOS BÁSICOS

Os metais de transição apresentam uma química diferenciada dos alcalinos e alcalinos-terrosos, e como citado anteriormente, podem formar comumente espécies neutras ou carregadas onde o metal, o átomo central, está em um ambiente rodeado de espécies denominadas ligantes, que podem ser átomos, íons ou moléculas ligadas ao metal por ligações coordenadas [1,2]. Os ligantes mais próximos do metal formam a chamada primeira esfera de coordenação ou esfera de coordenação interna, e o número de ligações formadas entre o metal e as espécies nela contidas define o número de coordenação do metal (valência secundária segundo Werner). As espécies externas à 1ª esfera de coordenação formam a 2ª esfera de coordenação ou esfera de coordenação externa, geralmente contra-íons [9]. A Figura 1.3 mostra esquematicamente a constituição geral um composto de coordenação.

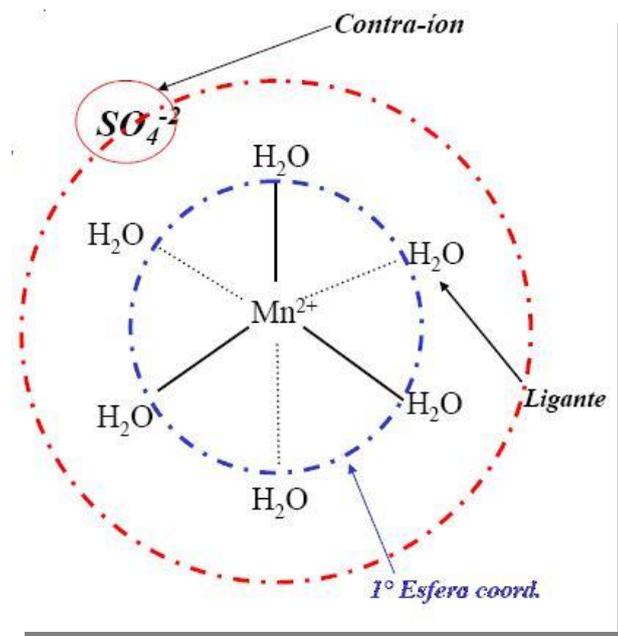


FIGURA 1.3: Representação do $[Mn(H_2O)_6]SO_4$, número de coordenação 6.

1.3. METAIS DE TRANSIÇÃO: GENERALIDADES

Os metais de transição “d” são muito comuns na vida cotidiana, especialmente os do 3º período, geralmente se apresentam na natureza na forma de óxidos, ou combinados com ânions oxigenados [10]. Em sua forma metálica todos possuem alto ponto de fusão e são bons condutores de calor e eletricidade, podendo formar ligas metálicas entre si, como por exemplo o latão (Cu + Zn) ou com outros elementos como o bronze (Cu + Sn) e o aço (Fe + C) [10]. São empregados em várias indústrias como siderúrgicas e automobilística, sendo extraídos da natureza a partir de seu minério específico passando, geralmente por um processo de eletrólise [10].

A rigor, os metais de transição externos são definidos como os elementos que apresentam a subcamada “d” semipreenchida [11], contudo, os elementos do grupo 12 (zinco, cádmio e mercúrio) são comumente inseridos na classificação de metal de transição. A química desses elementos se concentra na forma iônica, com o número de oxidação variando de acordo com cada espécie (em geral, 2+ ou 3+). A série é caracterizada pelo preenchimento desses orbitais que encontram-se internos, com isso, tais elétrons apresentam uma elevada blindagem eletrônica pelos orbitais “ns”. Isso acarreta em propriedades como a baixa variação do raio atômico em função do aumento do número atômico e a possibilidade de estados de oxidação variável (Figura 1.4). Outro fator de

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

destaque é a coloração e o forte magnetismo presentes nos compostos de elementos de transição.

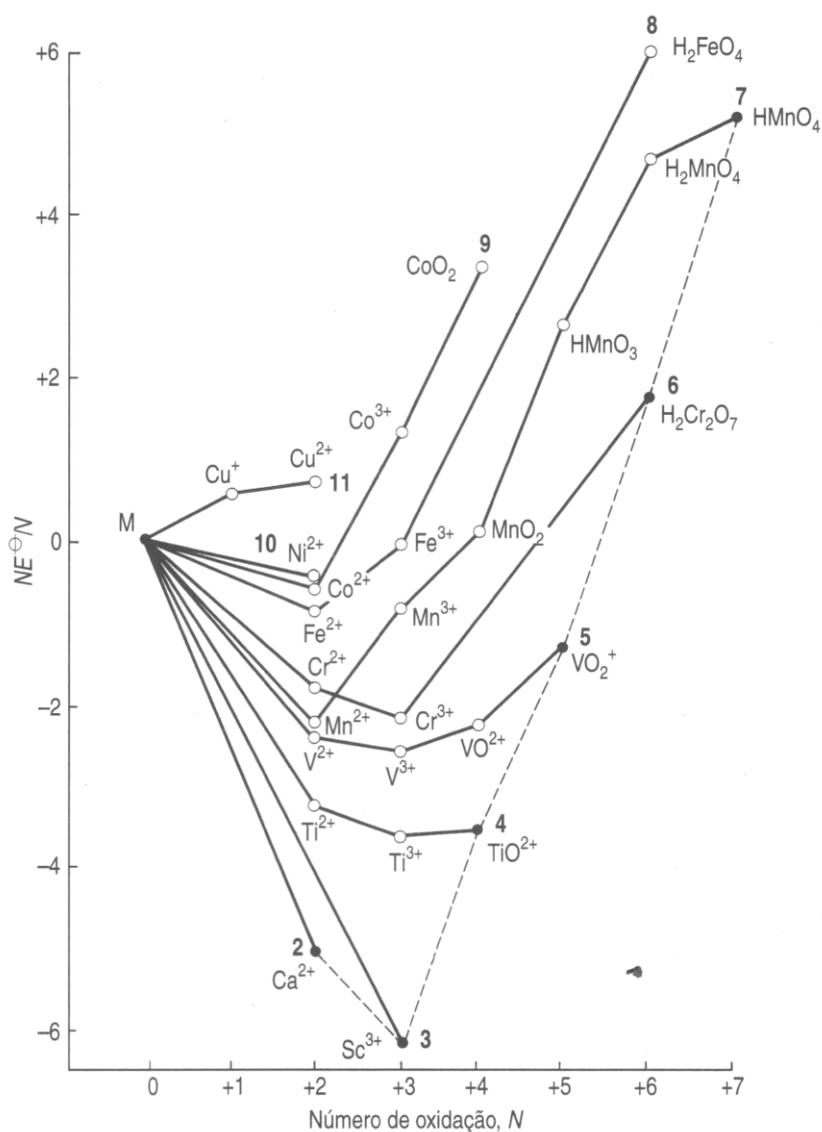


FIGURA 1.4: Diagrama de Frost para os metais "3d" mostrando a diversidade de estados de oxidação acessíveis aos metais de transição [12].

A teoria clássica da Ligação pela Valência foi primeiramente utilizada para descrição das ligações químicas nos complexos, satisfazendo apenas a alta valência utilizando-se dos orbitais híbridos, embora não fizesse menção a outras propriedades dos compostos. A Mecânica Quântica permitiu a elaboração da Teoria do Campo Cristalino, na qual as características dos elementos de transição estariam intimamente ligadas às interações metal-ligante [1,2, 9-12]. Assim, para um determinado complexo, suas propriedades são justificadas pelo campo ligante

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

ao qual o cátion está submetido e qual a influência que ele tem sobre os orbitais “d” do centro metálico.

Em um complexo, o íon metálico e os ligantes formam um par ácido-base de Lewis, sendo o metal o receptor de elétrons e os ligantes os doadores de elétrons, isto é, ácidos e bases de Lewis, respectivamente. A geometria de um complexo é definida pelo metal em questão e pelos ligantes inseridos na primeira esfera de coordenação. O número de coordenação, dependendo da geometria, pode variar de 2 à 12, no entanto, os números de coordenação 4 e 6 são os mais comuns em compostos de metais do bloco “d”, correspondendo às geometrias tetraédricas, plano quadráticas, octaédricas ou octaédrica distorcida [10,12]. Com relação a série de transição 3d, os compostos de cobalto (2+ e 3+), Cr^{2+} e Fe^{2+} apresentam geralmente número de coordenação 6 com geometria octaédrica [12], no caso de compostos de Ti^{3+} , Cu^{2+} (com todos os ligantes iguais) e Cr^{3+} são octaédricos com distorção tetragonal [2,12]. Compostos tetraédricos, número de coordenação 4, são formados quando complexamos um cátion pequeno com uma carga nuclear alta juntamente com ligantes grandes como halogênios [12].

1.4. COMPLEXOS DE METAIS “d”: ESTRUTURA E PROPRIEDADES

Grande parte das propriedades estruturais e funcionais dos complexos são definidas pela primeira esfera de coordenação e como as espécies nelas contidas interagem com o centro metálico. Em termos estruturais, a conectividade dos átomos é fundamental para a construção da estrutura final, definindo especialmente a cristalinidade do composto. Por outro lado, o campo ligante ao qual um determinado centro metálico está submetido depende apenas das características químicas do ligante, e certamente é o fator de peso para a obtenção de um complexo contendo uma determinada propriedade de interesse.

1.4.1. ESTRUTURA CRISTALINA

Sabe-se que os complexos são unidades discretas de dimensão zero em termos cristalográficos. Desse ponto de vista, as forças intermoleculares vigentes nos compostos são de suma relevância para a construção de um composto com um arranjo final tridimensional. Assim, as unidades 0D são interligadas através

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

das forças de van der Waals, de modo que esse arranjo supramolecular define o cristal formado ao final do processo.

As ligações de hidrogênio certamente são as interações intermoleculares predominantes na maioria das estruturas, uma vez que os ligantes usados para a formação de compostos de coordenação frequentemente contém grupos orgânicos com átomos doadores de elétrons, especialmente oxigênio e nitrogênio, sendo estes os principais responsáveis por estas interações [13,14]. Outro fator a ser considerado é a água, presente como solvente em grande parte dos processos, e não raras vezes aparecendo como centro de coordenação ao metal ou como parte importante na arquitetura cristalina [15]. Como exemplo disto, podemos citar os complexos de níquel e manganês obtidos por Dalai e colaboradores, via síntese por refluxo usando ligantes piridino-carboxilatos [16]. Dentre eles está o complexo $[\text{Ni}(\text{MPC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]4\text{H}_2\text{O}$ onde o MPC é o ácido 6-metil-3-piridinocarboxílico no qual os átomos de níquel se encontram em uma geometria octaédrica com duas moléculas do ligante no plano axial e quatro moléculas de água formando o plano equatorial (Figura 1.5).

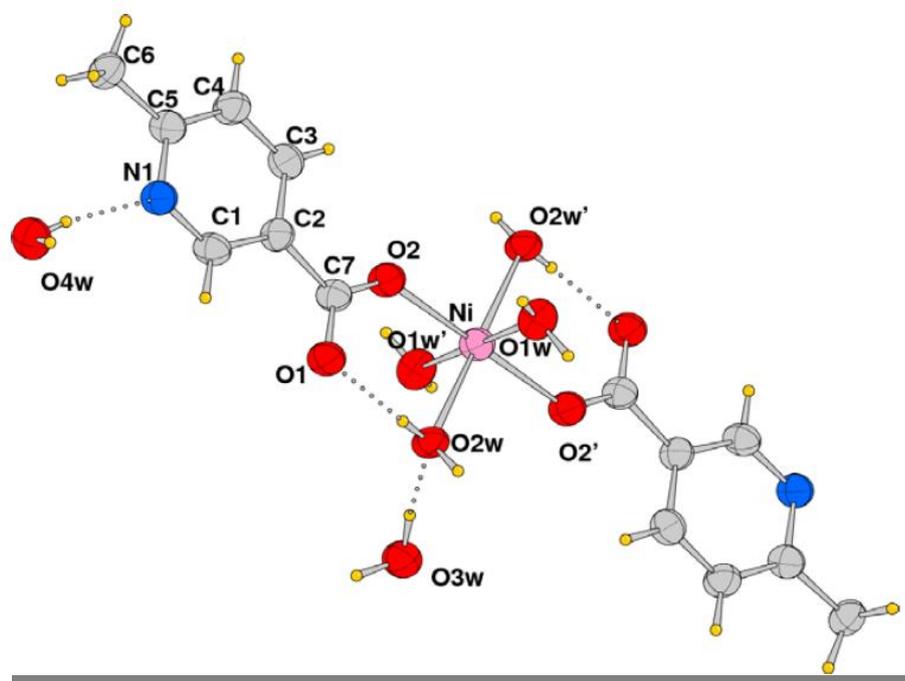


FIGURA 1.5: Ambiente de Coordenação do íon níquel no complexo $[\text{Ni}(\text{MPC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]4\text{H}_2\text{O}$ mostrando as espécies da primeira esfera de coordenação. (Níquel = rosa, Carbono = cinza; Oxigênio = vermelho, Nitrogênio = azul e Hidrogênio = amarelo) [16]

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

Dentro da própria primeira esfera de coordenação as moléculas de MPC e de água realizam ligações de hidrogênio formando um anel de seis membros com o centro metálico. Ao longo do eixo cristalográfico, os complexos são unidos por ligações de hidrogênio criando planos que por sua vez estão interligados por moléculas de água localizadas nos interstícios dos mesmos (Figura 1.6) [16].

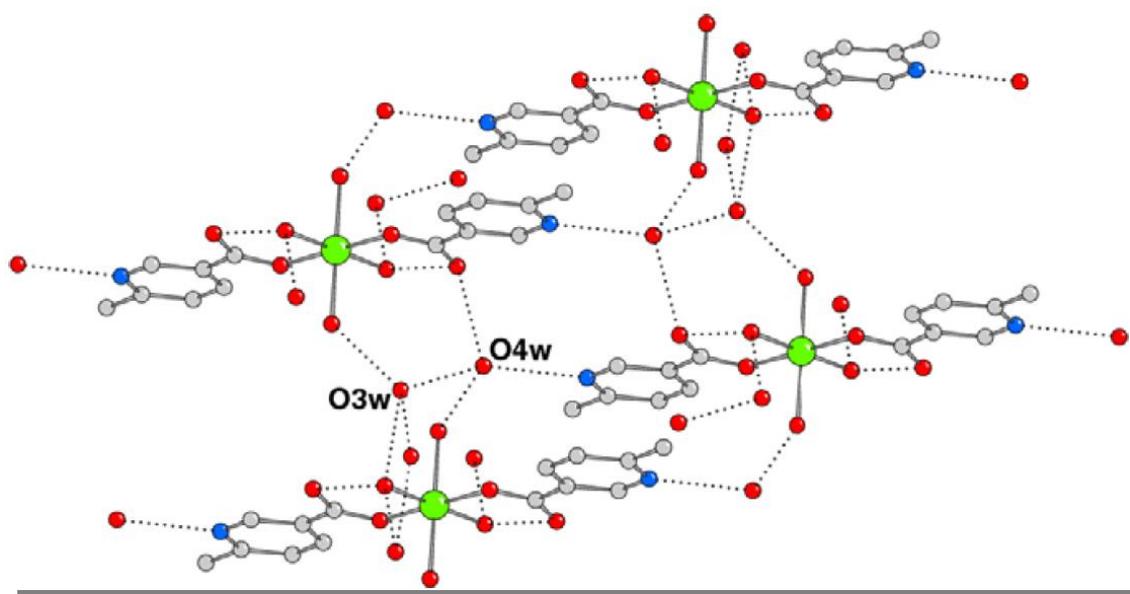


FIGURA 1.6: Importância das ligações de hidrogênio (linhas tracejadas) para a formação estrutural do complexo $[\text{Ni}(\text{MPC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. (Níquel = Verde, Carbono = cinza; Oxigênio = vermelho, Nitrogênio = azul e Hidrogênio = omitidos) [16].

Outra interação que tem chamado atenção nos últimos tempos tem sido o empacotamento π - π . A utilização de ligantes aromáticos e heteroaromáticos faz com que os elétrons ressonantes nos anéis interajam paralelamente de forma atrativa estabilizando as moléculas e unindo não só moléculas discretas mas planos cristalográficos dentro de um mesmo composto. Essas interações π - π formam um fator de interesse para interações interplanares dos compostos, sendo muitas vezes um ponto determinante para a escolha de ligantes no processo de síntese [17]. A Figura 1.7 ilustra o empacotamento π - π na estrutura do complexo $[\text{Ag}(\text{pzta})]_n$ onde pzta= Pirazinacarbonitrila [18].

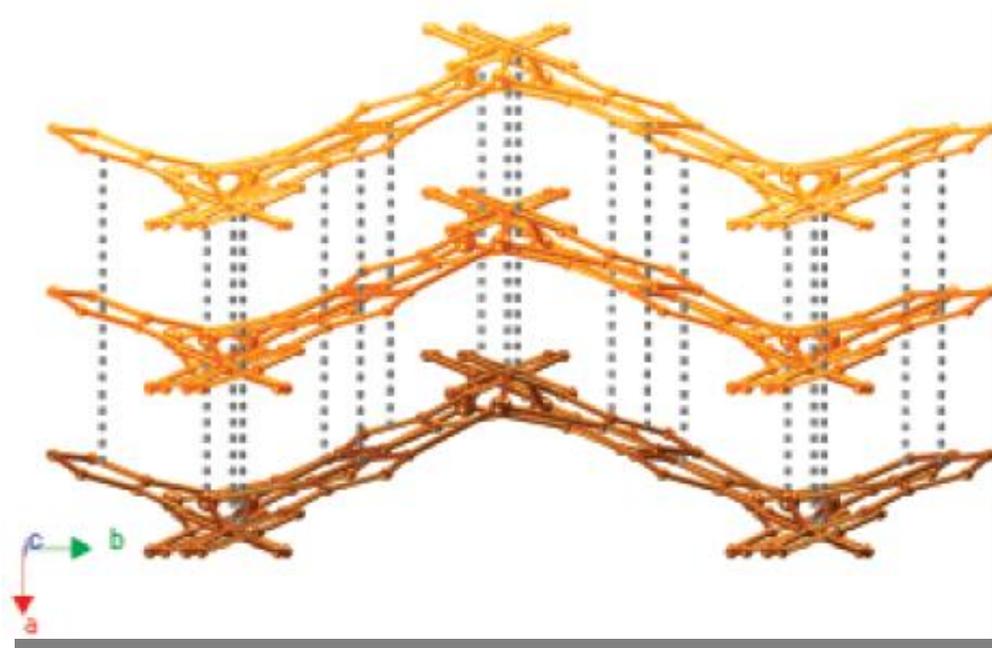


FIGURA 1.7: Empacotamento pi entre os planos cristalográficos do complexo $[Ag(pzta)]_n$ [18].

1.4.2. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS

Certamente as características mais marcantes dos metais de transição são a coloração e as propriedades magnéticas que podem ser justificadas classicamente pela Teoria do Campo Cristalino. Para um dado íon d^n , as interações de correlação eletrônica geram estados eletrônicos distintos dentro de uma mesma configuração eletrônica denominados microestados devido essencialmente ao acoplamento dos momentos angulares e de spin dos elétrons. O momento angular total (L) e o momento de spin total (S) definem os chamados termos espectroscópicos utilizados para rotular os microestados eletrônicos [1,2,11,12]. A Figura 1.8 a seguir demonstra o acoplamento Russel-Saunders de um íon d^2 .

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

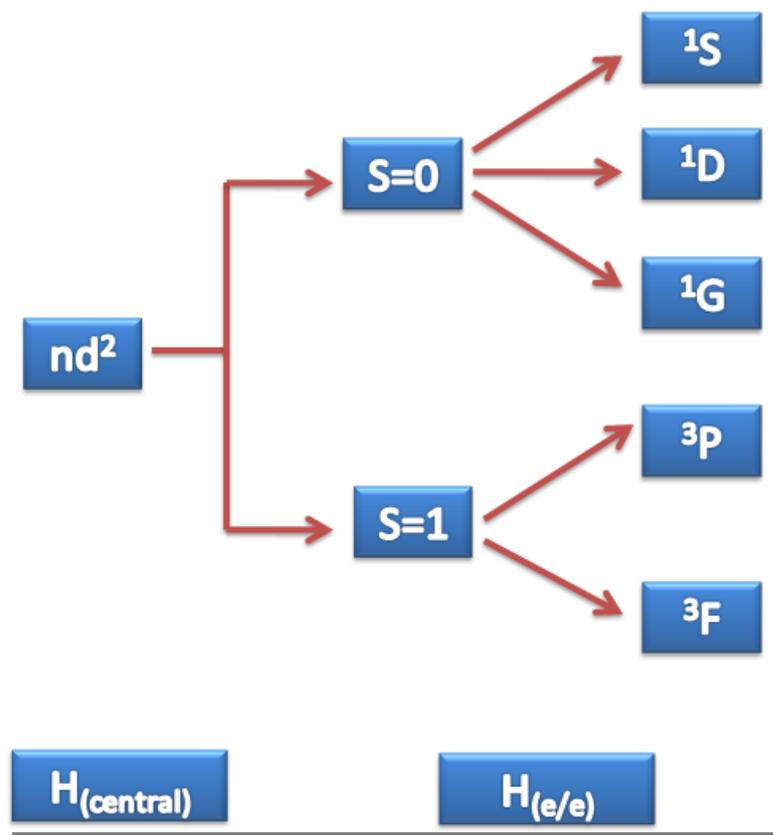


FIGURA 1.8: Termos de Russel-Saunders para o íon d^2 gasoso.

Quando passamos de uma simetria esférica (íon livre) para uma dada simetria específica, os níveis eletrônicos antes submetidos a um campo isotrópico passam a sofrer influência do campo formado pelas espécies da primeira esfera de coordenação, gerando novos níveis dependendo do grupo pontual do complexo formado [1,11]. A tabela 1.1 mostra os níveis de Russel-Saunders e os respectivos desdobramentos em uma geometria octaédrica com simetria O_h [11,19].

TABELA 1.1: Termos espectroscópicos do íon d^2 em um campo isotrópico e o desdobramento dos níveis em um campo de simetria O_h .

Íon livre	Estados resultantes da ação do campo O_h
$3F$	$3A_{2g}, 3T_{1g}, 3T_{2g}$
$3P$	$3T_{1g}$
$1S$	$1A_{1g}$
$1D$	$1E_g, 2T_{2g}$
$1G$	$1A_{1g}, 1E_g, 1T_{1g}, 1T_{2g}$

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

As transições eletrônicas nos complexos de metais “d” estão relacionados com níveis de energia gerados a partir do campo ligante. Os comprimentos de ondas referente à diferença de energia entre os níveis ($10Dq$ ou Δ) estão localizados na região do visível, o que faz com que esses compostos tenham colorações específicas. Note que essas transições eletrônicas são entre níveis eletrônicos dentro de um mesmo subnível, portanto, proibidas pela regra de Laporte. Esta regra é relaxada devido ao acoplamento $l-l$ e m_l-m_l (acoplamento Russel-Saunders) em virtude do campo ligante, embora a regra de seleção de spin ainda seja rigorosamente obedecida.

A energia de cada nível depende exclusivamente da intensidade do campo ligante (Dq/B onde B é o parâmetro de Racah), isto é, se temos ligantes de campo forte ou de campo fraco. Os diagramas de Tanabe-Sugano (Figura 1.9) demonstram as variações das energias dos níveis eletrônicos em função dos parâmetros de intensidade do campo ligante, normalmente utilizados para a previsão das transições eletrônicas envolvidas nos espectros de absorção dos complexos [1,11,12].

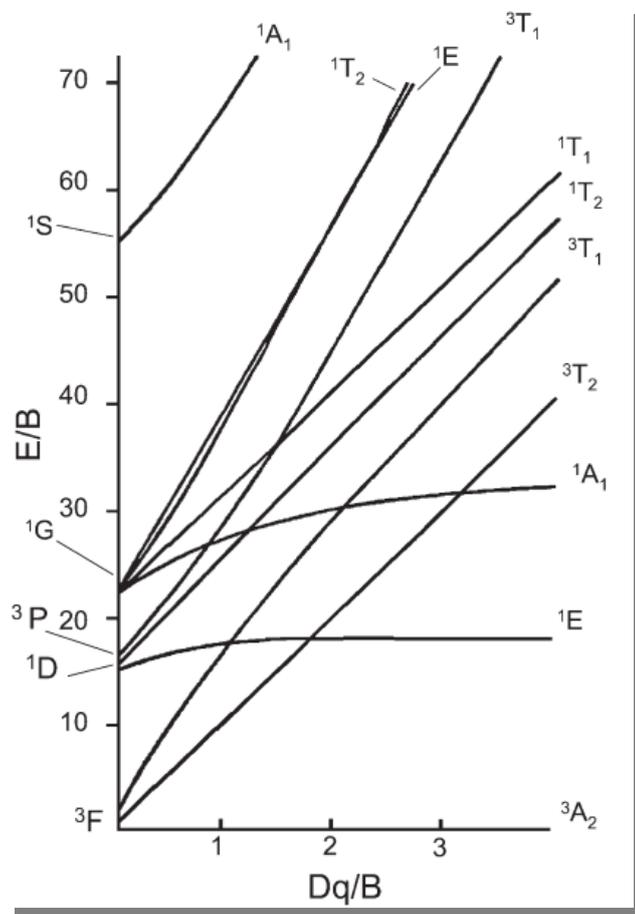


FIGURA 1.9: Diagrama de energia (Tanabe-Sugano) para íon d^2 em campo octaédrico [19].

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

O espectro de absorção na região do UV-visível está relacionado com as transições entre níveis eletrônicos. Para complexos de metais de transição, este espectro apresenta um padrão bem característico, como demonstrado na Figura 1.10.

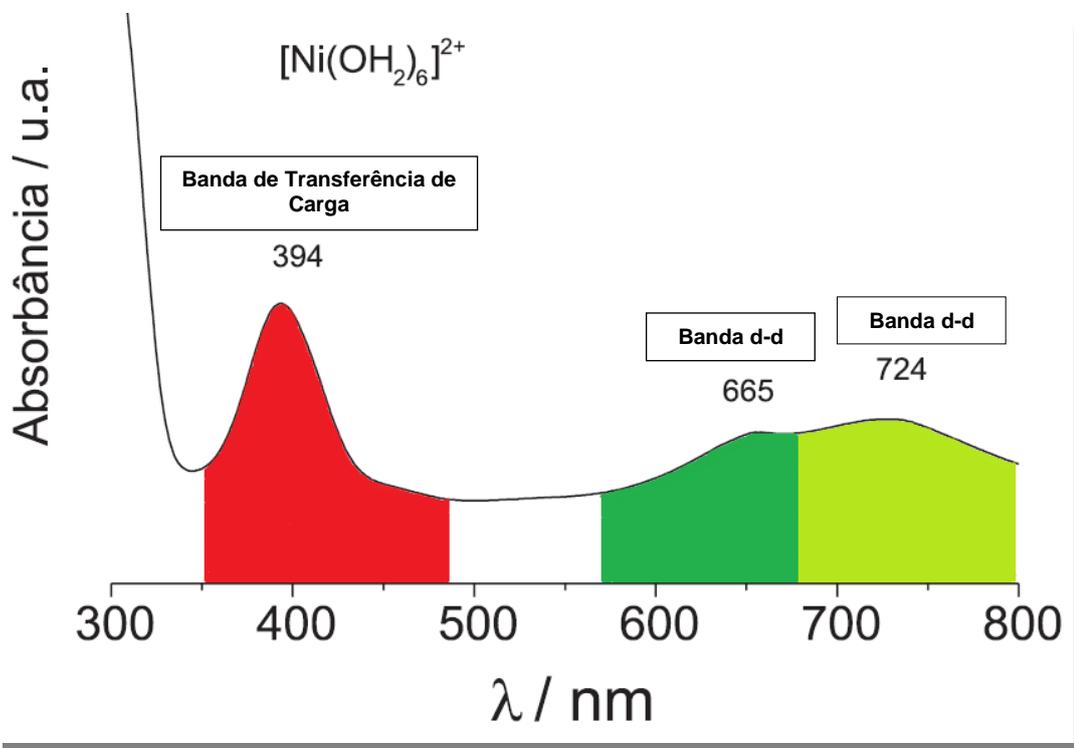


FIGURA 1.10: Espectro de absorção UV-Vis do íon complexo $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 0,05mol/L ilustrando as bandas de transferência de carga (em vermelho) e as bandas d-d (em verde), típicas de complexos de metais “d” [19].

As bandas de absorção no visível desses compostos se classificam em duas: Bandas de transferência de carga e as bandas d-d. A primeira é devida à transferência de carga normalmente do ligante para o metal, ocorrendo em virtude da transferência de elétrons de um orbital molecular com forte caráter do ligante para um orbital molecular de caráter mais metálico (transferência de carga ligante-Metal = TCLM) ou o processo contrário (TCML). Essas transições se encontram predominantemente na região do ultravioleta [1,11]. As bandas d-d são resultados das transições entre os níveis eletrônicos do próprio centro metálico e como dito anteriormente, caem na região do visível o que torna os complexos coloridos. O número de bandas d-d que aparecem no espectro depende da configuração eletrônica do nível d, da simetria do campo aplicado e da intensidade do campo ligante. A tabela 1.2 mostra o número de bandas d-d dos íons metálicos em campo octaédrico fraco.

TABELA 1.2: Número de bandas d-d para os íons metálicos com ligantes de campo fraco em um campo de simetria O_h [1].

Configuração do Íon	Número de bandas d-d
d^0, d^5 e d^{10}	0
d^1, d^4, d^6 e d^9	1
d^2, d^3, d^7 e d^8	3

O magnetismo presente em grande parte dos compostos de metais de transição internos está diretamente correlacionado com os spins eletrônicos. Simplificadamente, compostos com momento de spin total diferente de zero apresentam caráter paramagnético, isto é, são atraídos fracamente na presença de um campos magnéticos devido ao alinhamento dos momentos de spins de cada um dos elétrons na presença dos mesmos. Complexos diamagnéticos, ou seja, repelidos por campos magnéticos, apresentam $S=0$ [11,20]. Destacam-se ainda os compostos de ferro, cobalto e níquel pelo intensa atração magnética, também denominada ferromagnetismo.

As características magnéticas dos complexos são influenciadas diretamente pela força do campo ligante do centro metálico, fazendo com que o íon central assuma diferentes configurações eletrônicas (Figura 1.11), aumentando ou diminuindo o momento de spin total do composto [1,2].

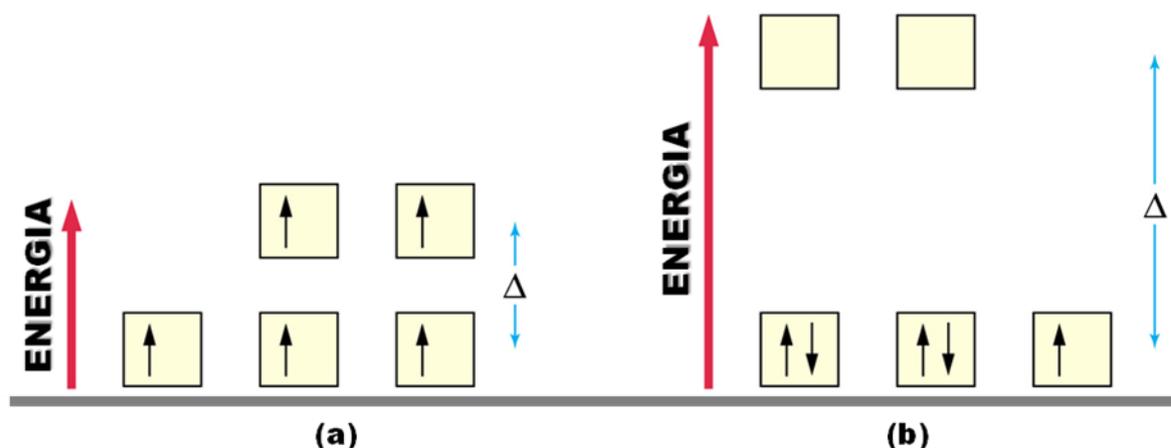


FIGURA 1.11: Níveis eletrônicos de um íon d^5 em campo octaédrico de campo (a) fraco e (b) forte gerando um momento de spin total (S) distinto em função da intensidade do desdobramento do campo ligante.

1.5. LIGANTES ORGÂNICOS

Como citado anteriormente, a estrutura e as propriedades dos complexos estão intimamente ligados à relação metal-ligante dentro do composto, em termos de conectividade, ligações químicas, forças intermoleculares entre outros fatores. No desenvolver da Química de Coordenação, os ligantes orgânicos passaram a desempenhar um papel marcante em virtude das diversas possibilidades de coordenação, mas também da contribuição química que a estrutura do ligante traz para o complexo como um todo.

Moléculas orgânicas utilizadas como ligantes naturalmente contém átomos de oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre e outros de afinidade eletrônica elevada devido à presença de pares eletrônicos disponíveis para doação. Conseqüentemente, moléculas com grupos funcionais aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, aminas e afins são utilizadas na elaboração de compostos de coordenação. A coordenação ao íon metálico se dá por um ou mais pontos dependendo da natureza do ligante. Nesse sentido, um ligante é dito monodentado quando ele se coordena por apenas um sítio de coordenação, enquanto espécies bidentadas podem se coordenar em dois pontos. Para um ligante bidentado estes pontos de coordenação podem estar direcionados para íons metálicos distintos ou para o mesmo centro (Figura 1.12) gerando os modos de coordenação bidentado por ponte ou quelato, respectivamente. Espécies com vários sítios de coordenação são ditas polidentadas.

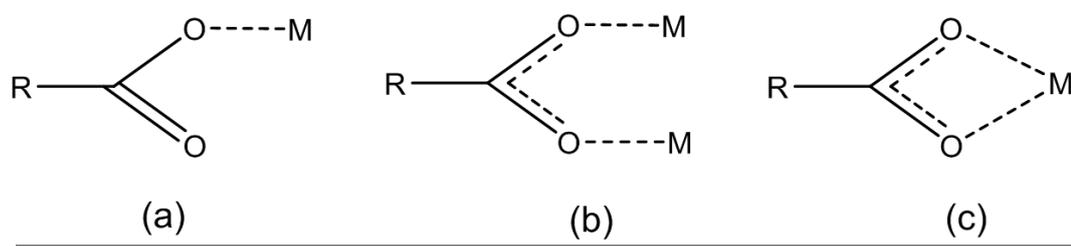


FIGURA 1.12: Modo de coordenação (a) monodentado, (b) bidentado em ponte e (c) quelato do grupo carboxila.

Ligantes com diversos grupos funcionais têm sido utilizados para a produção de compostos de coordenação organometálicos, em especial derivados da piridina [18] e os policarboxilatos aromáticos, estes últimos fundamentais para o desenvolvimento das redes de coordenação [14,21], muito embora outros

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

ligantes tenham sido explorados, contudo, com menos intensidade [22-24]. Essas duas classes de ligantes apresentam diversas vantagens em relação aos demais. No caso dos N-doadores, a substituição de átomos de carbono por nitrogênios em anéis aromáticos reforça o caráter doador do nitrogênio, fazendo com que estes se tornem ótimos centros de coordenação. Para carboxilatos, os grupamentos carboxila podem ter modos de coordenação independentemente dos outros, o que possibilita uma variedade de arranjos estruturais, contudo com um baixo grau de previsibilidade na estrutura final [21].

Anéis piridínicos funcionalizados com grupos carboxílicos combinam ambas as características dos grupos supracitados, gerando os chamados ligantes piridinocarboxilatos. A variação na posição dos grupos carboxila ou a inserção de mais nitrogênios ao anel pode favorecer alguns modos de coordenação do carboxilato ou até mesmo realizar coordenação dupla entre os oxigênios e o nitrogênio, aumentando ainda mais a diversidade estrutural [25]. Outro ponto proeminente é a contribuição em termos estruturais, uma vez que os piridinocarboxilatos podem realizar ligações de hidrogênio tanto pelos nitrogênios como pelos oxigênios, além de realizarem empacotamento π - π , aumentando as chances de formação de estruturas cristalinas.

1.5.1 ÁCIDO 2,6-PIRIDINODICARBOXÍLICO (H₂DPA):

Dentro dos piridinocarboxilatos, o ácido 2,6-piridinodicarboxílico ou ácido dipicolínico, denotado pela sigla H₂DPA, tem demonstrado ser um ligante interessante na formação de complexos [26,27] e mais recentemente na formação de redes de coordenação [28,29]. Isto se deve principalmente a posição estratégica dos dois grupos ácidos localizados entre o nitrogênio piridínico, arranjo esse que permite uma variedade grande de modos de coordenação (Figura 1.13), destacando-se o modo tridentado com dois oxigênios (um de cada grupo ácido) e o nitrogênio, formando quelato bastante estável sendo capaz de estabilizar estados de oxidação pouco usuais [26].

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

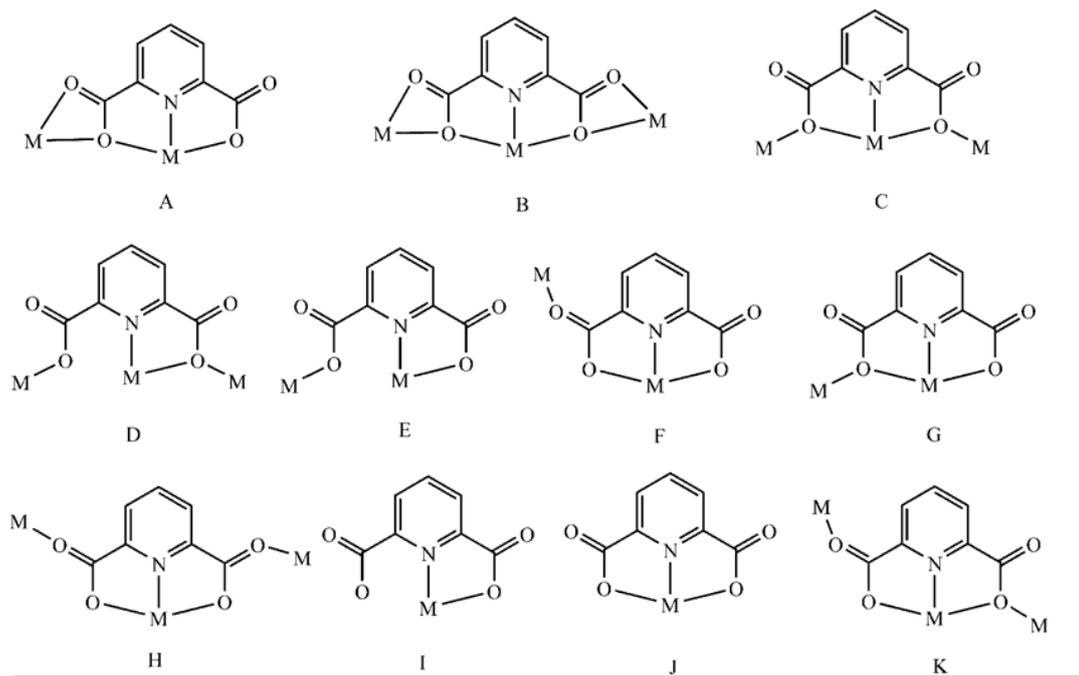


FIGURA 1.13: Modo de coordenação acessíveis ao H₂DPA [29]

O ácido dipicolínico apresenta outras propriedades interessantes como a atividade biológica [30]. A estrutura desse ácido está presente em alguns produtos naturais, sendo produto de degradação da oxidação de vitaminas, coenzimas e alcalóides [26,30]. Além disso, complexos metálicos contendo este ligante são bem conhecidos como carregadores de elétrons em vários modelos biológicos servindo também como ferramentas de clivagem de DNA [26,31]. O H₂DPA na forma de sal de cálcio também é o constituinte majoritário de esporos bacterianos correlacionado com diversos processos biológicos neste meio [32], sendo detectado espectroscopicamente devido à sua fluorescência na região do azul ou por métodos indiretos usando íons lantanídeos [32].

1.6. SISTEMAS HETEROMETÁLICOS

Ligantes multifuncionalizados ou multidentados podem se ligar em diferentes centros metálicos formando complexos polinucleares. No caso dos metais de transição mais leves como cobalto, cobre, zinco, etc, os centros metálicos encontram-se a uma distância média de 9 Å entre cada metal [28] e 6 Å entre íons lantanídeos e metais de transição [33], não caracterizando portanto a formação de ligação metal-metal. Assim, os centros metálicos preservam suas

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

propriedades físico-químicas se comportando independentemente em relação aos demais, fazendo com que dentro de um mesmo composto, tenhamos características de ambos os centros metálicos simultaneamente.

A combinação entre metais “3d” para a formação de estruturas homo ou heteronucleares tem sido foco de estudo de trabalhos envolvendo diferentes estados de oxidação [34] ou diferentes geometrias para os centros metálicos [35]. Um destaque para os metais de transição são os raios atômicos próximos a química semelhante, além da fácil coordenação com ligantes orgânicos [10], o que faz com que centros metálicos possam ser substituídos sem alterações estruturais podendo-se observar as variações das propriedades em função da mudança do cátion. A exemplo, Matzger e colaboradores reportam a síntese das já conhecidas redes de coordenação MOF-4, MOF-39 e Zn-Btec (Btec = Ácido 1,2,4,5-Benzenetetracarboxílico) em condições hidrotermais realizando a dopagem do sistemas com íons cobalto e níquel [35]. No caso da MOF-4, sua estrutura é composta por sítios octaédricos e tetraédricos de zinco interligados pelo Ácido Benzenotricarboxílico (H_3BTC). A inserção do sal de níquel e de cobalto no processo de síntese mantendo a proporção estequiométrica inicial resultou na substituição dos íons zinco mantendo a estrutura cristalina intacta (Figura 1.14), com extrema estereosseletividade, uma vez que só os centros octaédricos foram substituídos.

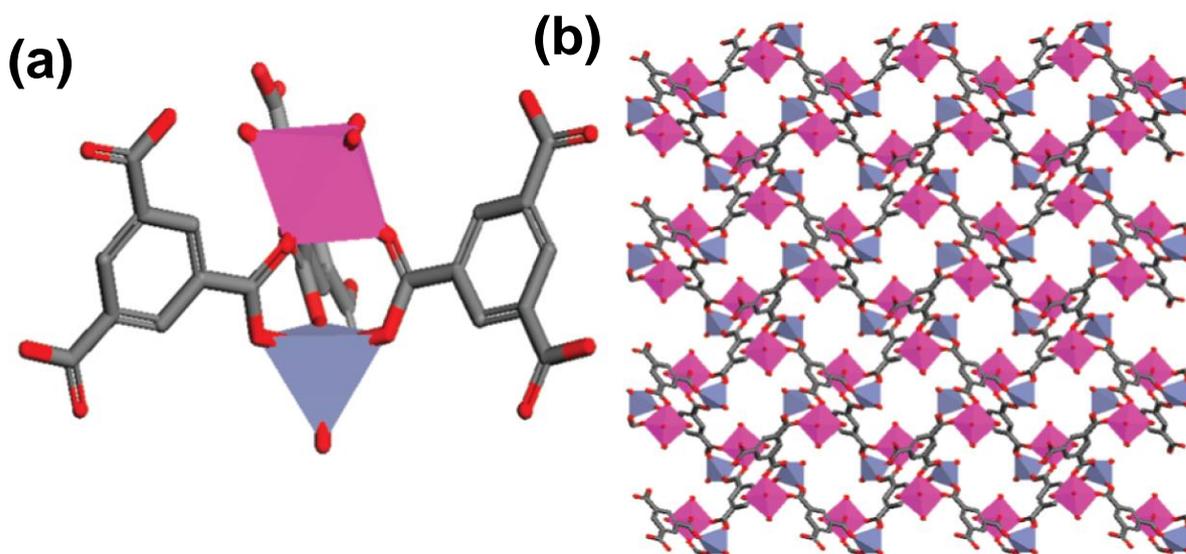


FIGURA 1.14: (a) Ambiente de coordenação do cobalto (em rosa) e do zinco (azul) e estrutura cristalina da rede de coordenação Co/Zn-MOF-4 [35].

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

Sistemas heterometálicos 3d-4f também tem sido sintetizados [36-38] devido especialmente as propriedades luminescentes e a diversificação estrutural que os íons lantanídeos proporcionam devido ao número de coordenação elevado, contudo, esses íons não se coordenam facilmente como os metais de transição internos, e as características distintas podem provocar uma segregação natural durante a formação do complexo não resultando em um sistema binuclear.

1.7. APLICAÇÕES

Devido à diversidade estrutural e a propriedades variadas, os complexos de metais de transição apresentam inúmeras aplicações dentre as quais podemos citar a produção de corantes inorgânicos [39], fotônica e materiais com interesse óptico-eletrônico [40], sensores químicos e magnéticos [41,42], etc. Outro ponto positivo frente a algumas classes de metais é a compatibilidade biológica que os metais de transição “d” sejam fundamentais para muitos processos biológicos importantes, conferindo aplicações no tratamento de doenças como câncer (Figura 1.15), artrite, hipertensão e perturbações psiquiátricas [43]. No caso da diabetes, por exemplo, complexos de vanádio (Figura 1.16) e zinco têm sido investigados como potentes fármacos para o combate desta doença mimetizando o processo de ação da insulina [43,44].

Sc		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac										

FIGURA 1.15: Em destaque alguns metais de transição com atividade anticancer [43].

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

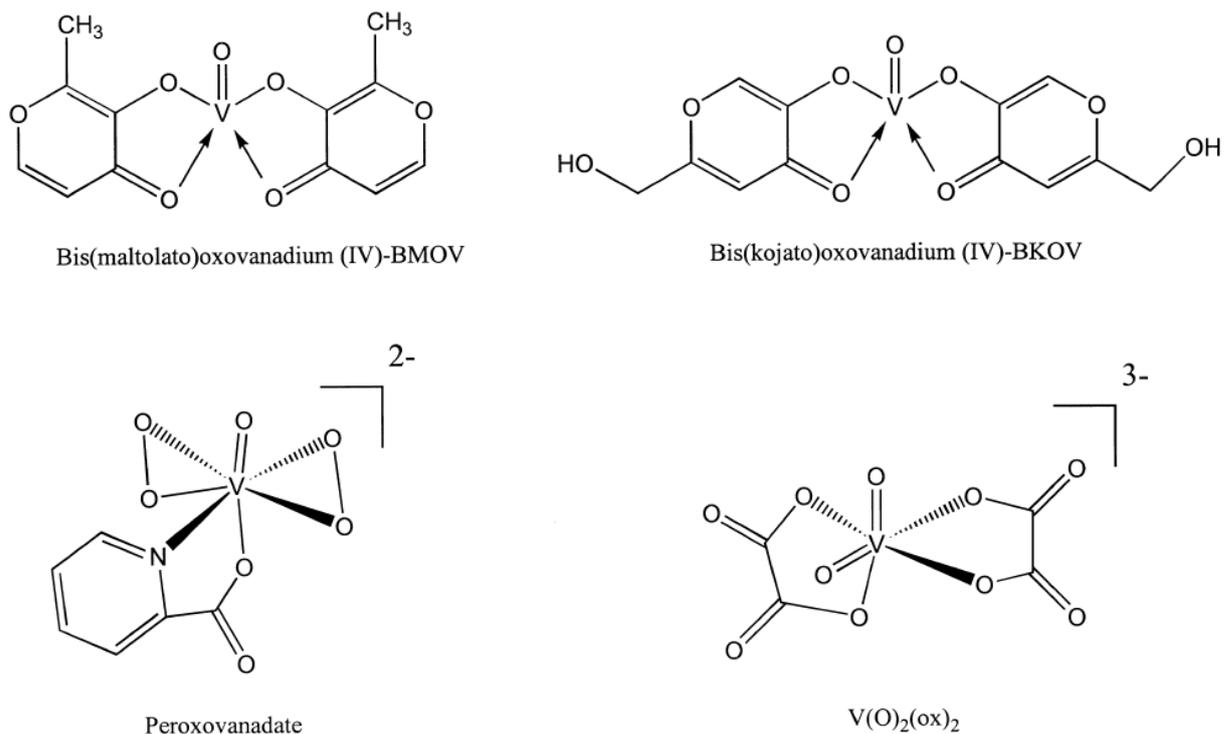


FIGURA 1.16: Complexos de Vanádio utilizados no combate a diabetes [44].

Em termos tecnológicos, a hegemonia dos metais d sempre foi bastante visível devido especialmente à enorme gama de materiais metálicos e ligas metálicas contendo estes elementos, utilizadas no cotidiano. A área superficial de alguns compostos confere atividade catalítica para complexos de metais de transição, sendo estes usados em eletrocatalizadores para processos oxi-redução de água, glicose, óxidos de nitrogênio e outras moléculas menores [45]. Complexos metálicos também têm desempenhado um papel importante em química orgânica na questão da catálise assimétrica, tendo um desempenho importante também na elucidação de mecanismos de alta enantiosseletividade [46].

A porosidade gerada a partir do arranjo supramolecular de complexos é de grande interesse devido ao emprego desses compostos como materiais para adsorção de gases. Exemplificando esta questão, temos o trabalho do Krap e colaboradores [47] onde reportam o emprego do azul da Prússia (figura 1.17) e seus análogos na adsorção de hidrogênio e a influência do centro metálico nesse processo, visando aplicações em células combustíveis tão importantes no quesito de geração de energia no contexto atual.

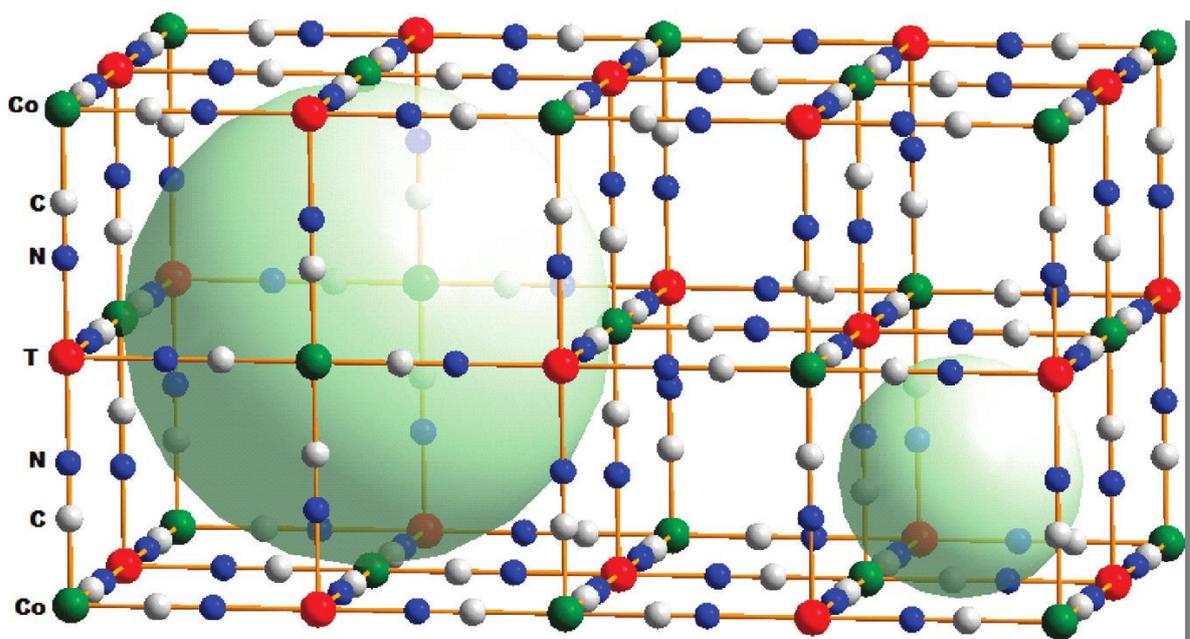


FIGURA 1.17: Estrutura do análogo de azul da prússia contendo cobalto, destacando os diferentes poros do material [47].

1.8. REFERÊNCIAS: CAPÍTULO 1

- [1] Farias, R. F. **Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. 2^o Edição, Editora Átomo 2009, pg. 11-12.
- [2] Basolo, R., Johnson, R. **Química de los Compuestos de Coordinación: La Química de los Complejos Metálicos**. Ed. Reverté, S.A., 1976, páginas: 9-10; 37-38.
- [3] Farias, R. F. **Werner, Jorgensen e o Papel da Intuição na Evolução do Conhecimento Científico**. Química Nova na Escola, 2001, 13, 29-33.
- [4] Kauffman, G. B. **Souphus Mads Jorgensen (1837-1914): A Chapter in Coordination Chemistry History**. Journal of Chemical Education, 1959, 56, 10, 521-527.
- [5] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1913/ acessado em 05/2010.
- [6] http://www.historie.dtu.dk/upload/subsites/dtu_historie/personer/s.m.%20joergensen/180_joergensen.png acessado em 05/2010.
- [7] Kauffman G.B. **Classics in Coordination Chemistry - Part 1**, Dover Publications Inc., N.Y., 1968.
- [8] Kauffman, G. B. **An Ingenious Imprudence: Werner's Coordination Theory**. Journal of Chemical Education, 1976b, 53, 445.
- [9] Companion, A. L. **Ligação Química**. Ed. Edgard Blücher LTDA, 1964, página 103.
- [10] Greenwood, N. N., Earnshaw, A. **Chemistry of the Elements**. Ed. Butterworth-Heinemann, 1997, página 913-915.
- [11] Jones, C. J. **A Química dos Elementos do Bloco d e f**. Ed. Bookman, 2002.
- [12] Atikins, P. W., Shriver, D. F. **Química Inorgânica**. Ed. Bookman, 2003, página 321-324 e 683-685.

- [13] Zhang, Y-N., Liu, J-Q., Wang, T., Wen, G-L., Yang, G-P., Wang, Y-Y., Shi, Q-Z. **Design and Syntheses of Two Novel Mn(II) and Cu(II) Complexes with 2,2'-Biquinoline-4,4'-Dicarboxylate and N-Containing Bidentate Co-Ligand.** Journal of Molecular Structure, 2008, 878, 116-123.
- [14] Ran, J., Li, X., Zhao, Q., Qu, Z., Li, H., Shi, Y., Chen, G. **Synthesis, Structures and Photocatalytic Properties of a Mononuclear Copper Complex with Pyridine-Carboxylate Ligands.** Inorganic Chemistry Communications, 2010, 13, 526-528.
- [15] Siddiqui, K. A., Mehrotra, G., K., Mrozinski, J., Butcher, R. J. **Anion Assisted Self-Assembly of a Ni(II) Complex into Metallo-Supramolecular Network Involving H-Bonded Synthons as Nodes.** Journal of Molecular Structure, 2010, 964, 18-26.
- [16] Dalai, S., Rana, A., Bera, M., Chowdhuri, D. S., Zangrando, E. **3D Non Porous and Thermally Labile Nickel (II) and Manganese (II) Complexes with Hetero Donor Ligands: Synthesis, X-ray Single Crystal Structure, Thermal and Luminescent Study.** Inorganica Chimica Acta, 2010, 363, 1843-1848;
- [17] Shi, Q., Cao, R., Sun, D-F., Hong, M-C., Liang, Y-C. **Solvothermal Syntheses and Crystal Structure of a Two metal Coordination Polymers with Double-Chain Structures.** Polyhedron, 2001, 20, 3287-3293;
- [18] Li, Z., Li, M., Zhou, Z-P., Wu, T., Li, D., Ng, S. W. **Metal-Directed Supramolecular Architectures From Mononuclear to 3D Frameworks Based on In Situ Tetrazole Ligand Synthesis.** Crystal Growth and Design, 2007, 7, 10, 1992-1998.
- [19] Gushikem, Y. **Espectros Eletrônicos de Alguns Complexos de Geometria Octaédrica de Ni²⁺: Uma Introdução Prática a Teoria do Campo Cristalino no Curso de Graduação.** Quimica Nova, 2005, 28,1, 153-156;
- [20] Halliday, D., Resnick, R., Walker, J. **Fundamentos de Física 3: Eletromagnetismo.** Editora LTC, 4^o edição, paginas 258-267;
- [21] Yaghi, O. M.; O'keefe, M.; Ockwig N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M. , Kim J. **Reticular Synthesis and the Design of New Materials.** Nature, 2003, 423, 705-714;
- [22] Seppala, P., Colacio, E., Mota, A. j., Sillanpaa, R. **Dinuclear Alkoxo-Bridged Copper (II) Coordination Polymers: Syntheses, Structural and Magnetic Properties.** Inorganica Chimica Acta, 2010, 363, 755-762.
- [23] Semeniuc, R. F., Reamer, T., Blitz, J. P., Wheeler, K. A., Smith, M. D. **Functionalized O-Alkyldithiocarbonates: A New Class of Ligands Designed for Luminescent Heterometallic Materials.** Inorganic chemistry, 2010, 49, 2624-2629;
- [24] Awad, D. J., Conrad, F., Koch, A., Schilde, U., Poppl, A., Strauch, P. **1,10-Phenanthroline-dithiolate Mixed Ligand Transition Metal Complexes: Synthesis, Characterization and EPR Spectroscopy.** Inorganica Chimica Acta, 2010, 363, 1488-1494;
- [25] Yin, H., Liu, S-X. **Copper and Zinc Complexes with 2,3-Pyridinedicarboxylic or 2,3-Pyrazinedicarboxylic Acid: Polymer Structures and Magnetic Properties.** Journal of Molecular Structure, 2009, 918, 165-173;
- [26] Khan, S., Nami, S. A. A., Siddiqi, K. S., Husain, E., Naseem, I. **Synthesis and Characterization of Transition Metal 2,6-pyridinedicarboxylic Acid**

- Derivatives, Interactions of Cu(II) and Ni(II) Complexes with DNA in Vitro.** *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 72, 421-428;
- [27] Gonzalez-Baró, A.C.; Castellano E.E.; Piro O.E.; Parajón-costa B. S., **Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Characterization of a Novel Bis-(oxo-bridged) Dinuclear Vanadium(V)-Dipicolinic Acid Complex.** *Polyhedron*, 2009, 24, 49-55.
- [28] Cai, Y-P., Su, C-Y., Li, G-B., Mao, Z-W., Zhang, C., Xu, A-W., Kang, B-S. **Syntheses and Characterizations of Two Lanthanide(III)-Copper(II) Coordination Polymers Constructed by Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid.** *Inorganic Chimica Acta*, 2005, 358, 1298-1304;
- [29] Liu, M-S., Yu, Q-Y., Cai, Y-P., Su, C-Y., Lin, X-M., Zhou, X-X., Cai, J-W. **One-, Two-, Three-Dimensional Lanthanide Complex Constructed from Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid and Oxalic Acid Ligands.** *Crystal Growth and Design*, 2008, 8, 11, 4083-4091;
- [30] Setlow, B., Setlow, P. **Dipicolinic Acid Greatly Enhances Production of Spore Photoproduct in Bacterial Spores Upon UV Irradiation.** *Applied And Environmental Microbiology*, 1993, 59, 2, 640-643;
- [31] Groves, J. T., Kady, I. O. **Sequence-Specific Cleavage of DNA by Oligonucleotide-Bound Metal Complexes.** *Inorganic Chemistry*, 1993, 32, 3868-3872;
- [32] Nudelman, R., Bronk, B. V., Efrima, S. **Fluorescence Emission Derived From Dipicolinic Acid, its Sodium, and Calcium Salts.** *Applied Spectroscopy*, 200, 54, 3, 445-449;
- [33] Bai, Y-Y., Huang, Y., Song, Y-S., Weng, L-H. **A Novel Three-Dimensional 3d-4f Heterometallic Coordination Polymer: Crystal Structure and Photoluminescence.** *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, 11, 1303-1032;
- [34] Alexandropoulos, D., Papatriantafyllopoulou, C., Aromi, G., Roubeu, O., Teat, S. J., Perlepes, S. P., Christou, G., Stamatatos, T. C. **The Highest-Nuclearity Manganese Oximate Complex: An Unusual Mn^{IV}₁₅ Cluster with an S=6 Ground State.** *Inorganic Chemistry*, 2010, 49, 3962-3964;
- [35] Caskey, S. R., Matzger, A. J. **Selective Metal Substitution for the Preparation of Heterobimetallic Microporous Coordination Polymers.** *Inorganic chemistry*, 2008, 47, 7942-7944;
- [36] Ma, J-X., Huang, X-F., Song, X-Q., Zhou, L-Q., Liu, E-S. **Syntheses and Characterization of 3D Heterometallic (3d-4f) Metal Organic Frameworks: Reversible de- and rehydration Performance and Magnetic Properties.** *Inorganic Chimica Acta*, 2009, 362, 3274-3278;
- [37] Manna, S. C., Konar, S., Zangrando, E., Ribas, J., Chaudhuri, N. R. **3D Heterometallic (3d-4f) Coordination Polymers: A Ferromagnetic Interaction in a Gd(III)-Cu(II) Couple.** *Polyhedron*, 2007, 26, 2507-2516;
- [38] Ion, A. E., Spilberg, E. T., Sorace, L., Buchholz, A., Plass, W. **Heterometallic 3d-4f Coordination Polymers: Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of a 1D zigzag Chains Containing Samarium and Terbium.** *Solid State Sciences*, 2009, 11, 766-771;
- [39] Cao, M., Wu, X., He, X., Hu, C. **Shape-controlled Synthesis of Prussian Blue Analogue Co₃[Co(CN)₆]₂ Nanocrystals.** *Chemical Communications*, 2005, 2241-2243.

- [40] Gratzel, M., Kalyanasundaram, K. ***Applications of Functionalized Transition Metal Complexes in Photonic and Optoelectronic Devices.*** Coordination Chemistry Reviews, 1998, 77, 347-414;
- [41] Sun, S-S., Lees, A. J. ***Transition Metal Based Supramolecular Systems: Synthesis, Photophysics, Photochemistry and Their Potential Applications as Luminescent Anion Chemosensors.*** Coordination Chemistry Reviews, 2002, 230, 171-192;
- [42] Garcia, Y., Ksenfontov, V., Gutlich, P. ***Spin Transition Molecular Materials: New Sensors.*** Hyperfine Interactions, 2002, 193/140, 543-551;
- [43] Ochiai, E-I., Bakhtiar, R. ***Pharmacological Applications of Inorganic Complexes.*** General Pharmacology, 1999, 32, 525-540;
- [44] Sakurai, H., Kojima, Y., Yoshitawa, Y., Kawabe, K., Yasui, H. ***Antidiabetic Vanadium (IV) e Zinc (II) Complexes.*** Coordination Chemistry Reviews, 2002, 26, 187-198;
- [45] Cheng, K-C., Wong, W-L., Ma, D-L., Lai, T-S., Wong, K-Y. ***Transition Metal Complexes as Eletrocatalysts – Development and Applications in Electro-oxidation Reactions.*** Coordination Chemistry Reviews, 2007, 251, 2367-2385;
- [46] Trost, B. M., Crawley, M. L. ***Asymmetric Transition-Metal-Catalyzed Allylic Alkylations: Applications in Total Synthesis.*** Chemical Reviews, 2003, 103, 8, 2921-2943;
- [47] Krap, C. P., Balmaseda, J., Castillo, L. F., Zamora, B., Reguera, E. ***Hydrogen Storage in Prussian Blue Analogues: H₂ Interactions with the Metal Found at the Cavity Surface.*** Energy Fuels, 2010, 24, 581-589.

CAPÍTULO II: EXPERIMENTAL

**"A experiência nunca volta
para nós a face que
estamos à espera."**

*François Mauriac,
Premio Nobel de Literatura em 1952*

2.1. SÍNTESE DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Convencionalmente, compostos de coordenação têm sido sintetizados por métodos em solução. Neste grupo encontram-se as sínteses em refluxo, utilizadas para a produção de complexos, em especial, contendo íons lantanídeos [1]. De forma simplificada, o procedimento consiste na dissolução do sal metálico em um balão contendo um solvente adequado, sendo este comumente etanol ou água, dependendo da solubilidade do ligante. Uma solução contendo o ligante é adicionada lentamente ao sistema sob agitação, aquecimento e pH controlados. Após isso, o sistema permanece sob refluxo por um tempo fixo [2].

Na formação de complexos insolúveis, o sistema é submetido à filtração comum e o produto secado posteriormente. Para complexos solúveis, o solvente é evaporado seguindo a formação dos cristais, processo comum em compostos com metais de transição externos. A figura a seguir representa o esquema experimental utilizado para sínteses em refluxo.

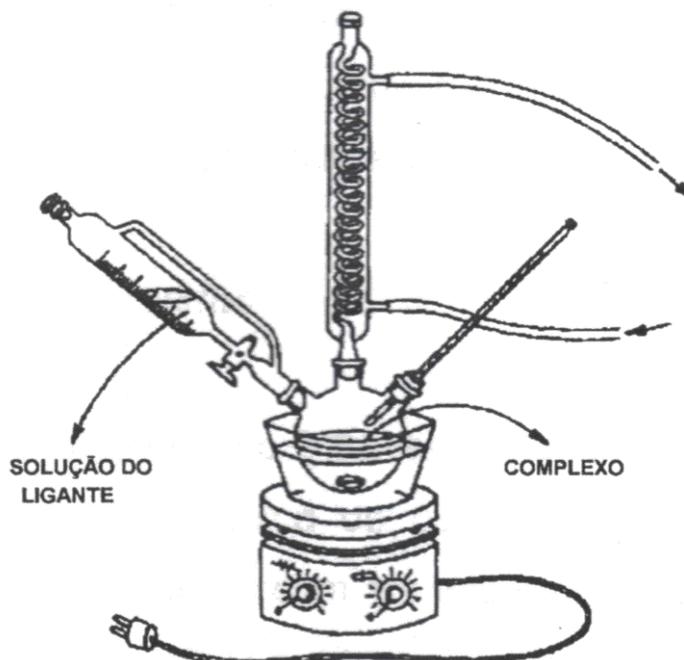


FIGURA 2.1: Montagem experimental da síntese em refluxo [2].

Embora recentemente ainda se reporte a produção de compostos de coordenação usando a síntese em refluxo [4-6], os mesmos contendo metais de transição “d” têm sido sintetizados por rotas alternativas, em especial a síntese

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

hidrotermal [7,8]. Isso procede devido à química dos metais de transição externos, que de fato é bem mais simples e extensamente estudada em contrapartida aos metais da série dos lantanídeos.

A busca por estruturas diferenciadas provoca uma procura intensa por métodos que proporcionem estruturas mais complexas e conseqüentemente propriedades mais variadas, com relação aos compostos obtidos via solução, onde nesse contexto, a síntese hidrotermal se encaixa com perfeição. O glicolato de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2$) reportado por Kinomura e colaboradores [9] exemplifica bem essa premissa. Seu trabalho relata a análise do monocristal obtido hidrotermicamente, que de fato se diferencia do composto obtido por via tradicional. Sob tais condições, o alcóxido de titânio obtido é estável em solventes comuns e se apresenta na forma de cadeias unidimensionais contendo átomos de titânio com número de oxidação +2 tetracoordenado. O resultado é um composto cristalino formado por poliedros de coordenação, esquematizado na figura 2.2.

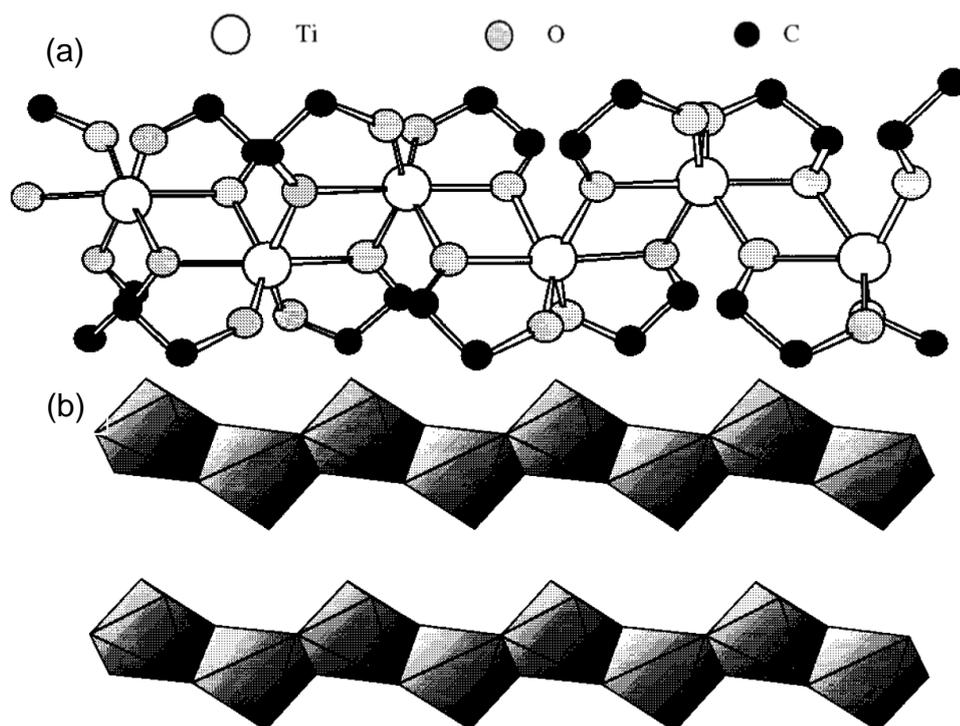


FIGURA 2.2: (a) Estrutura em cadeia do $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ e (b) a formação dos poliedros de coordenação da cadeia [9].

O processo hidrotermal de síntese compreende a utilização da água como solvente em situações críticas de pressão e temperatura. Para atingir tais condições são utilizados reatores de teflon envoltos por capas metálicas hermeticamente

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

fechadas em forno programável ou estufa de aquecimento. Nessas condições, as propriedades da água são modificadas de tal modo a aumentar o poder de solvatação e dissolução da mesma, proporcionando uma química diferenciada das condições ambientes [10]. Assim, os reagentes podem superar barreiras energéticas em um processo de auto-organização possibilitando a formação de novas estruturas.

Embora o resultado muitas vezes possa parecer interessante, o poder de previsão do método é quase nulo. Isso se deve aos novos processos químicos de organização e interação molecular que ocorre em tais condições, fazendo a reação ser regida por mecanismos ainda desconhecidos, acrescentado da impossibilidade de quaisquer extrapolações das condições ambientes para as condições. Por isso, faz-se necessário o desenvolvimento de novos modelos além de métodos de investigação *in situ*, para que possamos elucidar os mecanismos reacionais que ocorrem durante a formação de tais sistemas supramoleculares.

Bao-Hui e colaboradores relatam proposições de mecanismos de reações orgânicas em processos de auto-organização [11]. O artigo mostra a produção de 1,2,4-triazolatos partindo de organonitrilas e sais metálicos, descrevendo os mecanismos detalhados de formação dos ligantes sob as condições críticas e a participação dos cátions metálicos na formação dos estados de transição e dos produtos finais. O resultado final do processo são redes híbridas coordenadas com íons cobre e manganês (Figura 2.3). Este exemplo relata um caso particular de geração de ligantes *in situ*. Apesar de ter sido um avanço significativo, os mecanismos de formação da estrutura do cristal desses sistemas supramoleculares ainda continuam sendo um desafio a ser superado.

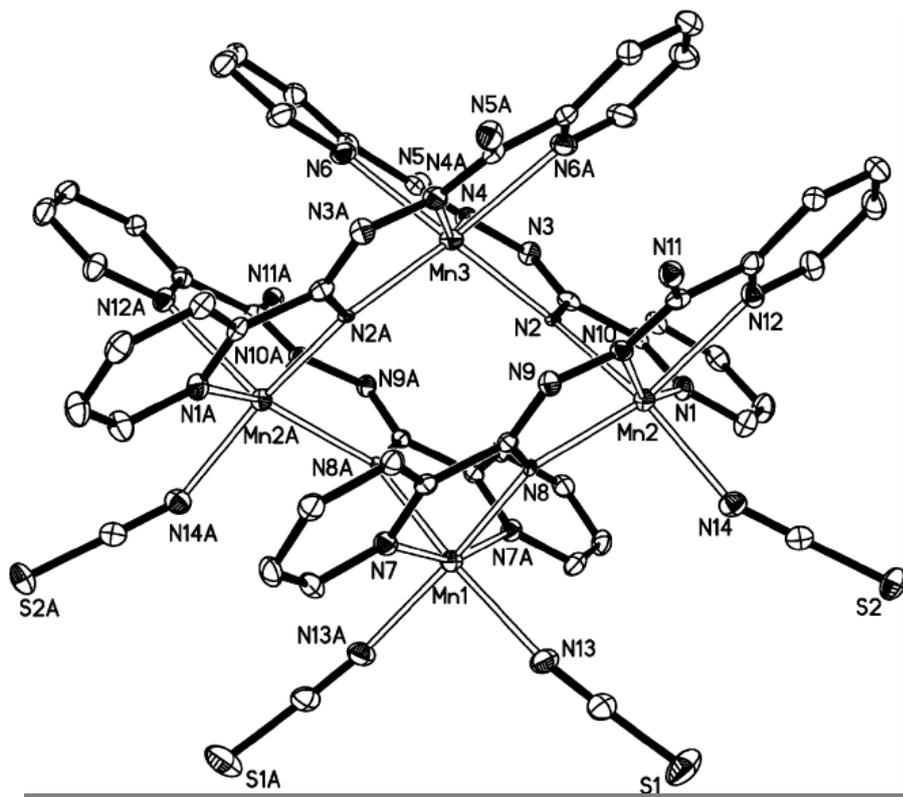


FIGURA 2.3: Rede coordenada obtida a partir da geração do ligante *in situ* [11].

Outro fator importante a se considerar, são os fatores dominantes na síntese hidrotermal, bem como, a influência de cada um no entendimento e previsão de novas estruturas. Temperatura, proporção molar, concentração, taxas de aquecimento e resfriamento, contra-íon, solvente, pH inicial e tempo de síntese são as variáveis do processo hidrotermal embora a compreensão individual de cada uma delas, bem como os efeitos sinérgicos entre as mesmas ainda sejam um desafio para química inorgânica sintética. Mesmo sendo um campo ainda pouco explorado, o estudo empírico desses fatores é de extrema relevância para o planejamento de novas estruturas, embora o domínio total das variáveis ainda seja um objetivo bastante pretensioso.

Em seu trabalho, Batten e colaboradores destacam bem o papel do pH inicial e da temperatura na formação de novas estruturas de coordenação, mantendo as demais variáveis fixas durante os processos [12]. O artigo retrata as reações entre o acetato de cobalto, o Ácido 5-t-butilisoftálico (tbip) e o 1,3-bis(4-piridil)propano (bpp) para a produção de compostos com dimensionalidades distintas. Em duas temperaturas distintas (120 e 160°C) a variação do pH inicial de ácido para neutro com a adição de hidróxido de sódio levou a polímeros de coordenação uni, bi e tridimensionais com características extremamente divergentes entre si tanto em

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

estrutura como nas propriedades magnéticas, bem como a obtenção de diversos modos de coordenação para o ligante ácido (Figura 2.4 a 2.6).

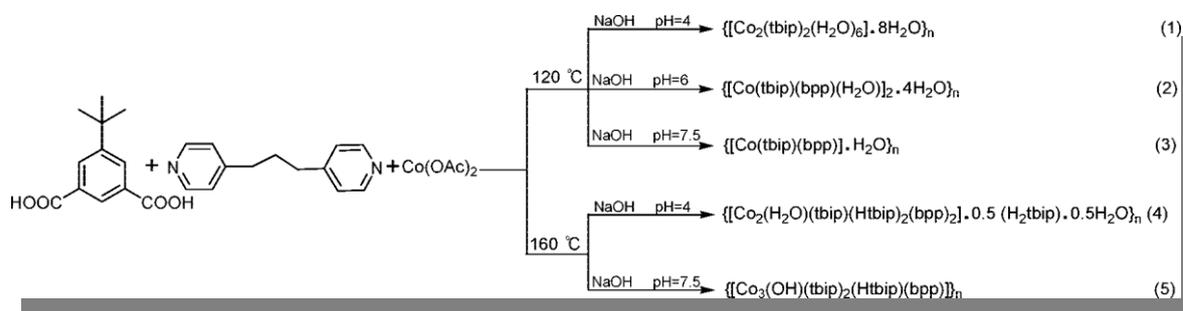


FIGURA 2.4: Esquema das estruturas obtidas por Batten *et al* juntamente com as condições experimentais [12].

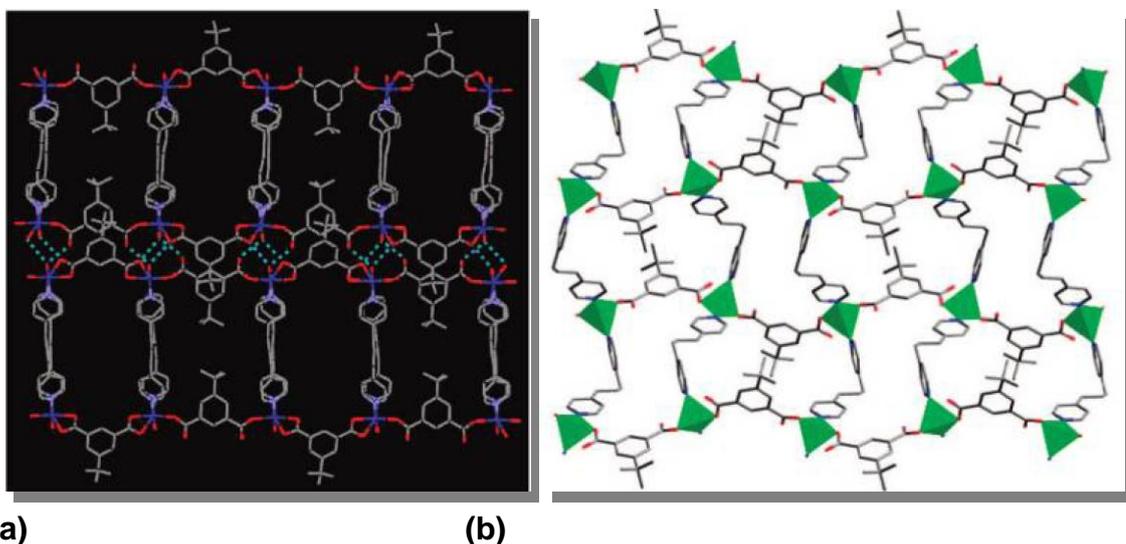


FIGURA 2.5: Redes de coordenação de cobalto obtidas a 120°C sob condições hidrotérmicas variando de (a) pH 6 para (b) pH 7,5 [12].

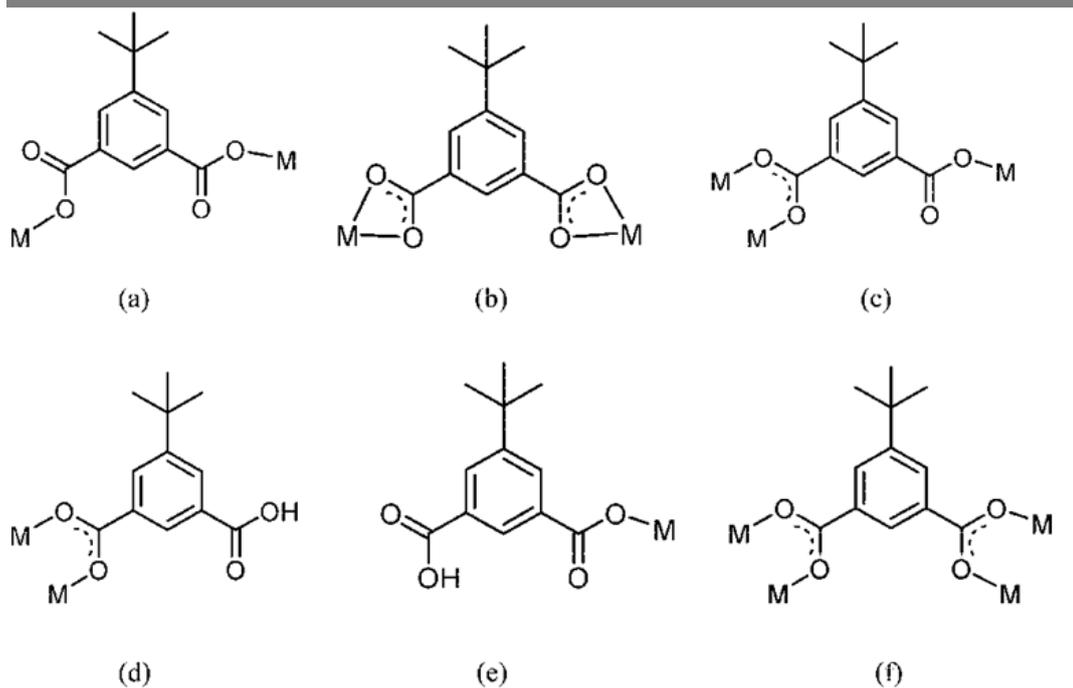


FIGURA 2.6: Variação nos modos de coordenação do ligante tbip em função das condições de síntese nos compostos sintetizados por Batten *et al* [12].

Isto mostra bem o papel da temperatura como fator determinante para a formação das estruturas do ponto de vista cinético e termodinâmico, assim como a influência que o pH inicial tem na protonação ou desprotonação dos ligantes e como isso leva a modos de coordenação variados e portanto, dando aos compostos estruturas diferentes. Outros trabalhos também têm reportado o papel dessas variáveis na estrutura final do produto [13,14].

2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.2.1. EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.1.1. SÍNTESE EM FORNO PROGRAMÁVEL

O sistema onde a reação se processa é composto por um recipiente de *teflon* (~10 mL) envolto por uma capa metálica (Figura 2.7). Nele, são introduzidos os reagentes (sais metálicos e ligantes orgânicos) juntamente com o solvente de modo que a mistura reacional final ocupa aproximadamente 50% do volume total.



FIGURA 2.7: Reator utilizado na síntese dos compostos.

Uma vez preparado, o sistema é colocado em um forno programável EDG, modelo EDG3P-S (Figura 2.8) que permite o controle da taxa de aquecimento e resfriamento assim como do tempo de permanência do sistema na temperatura desejada.

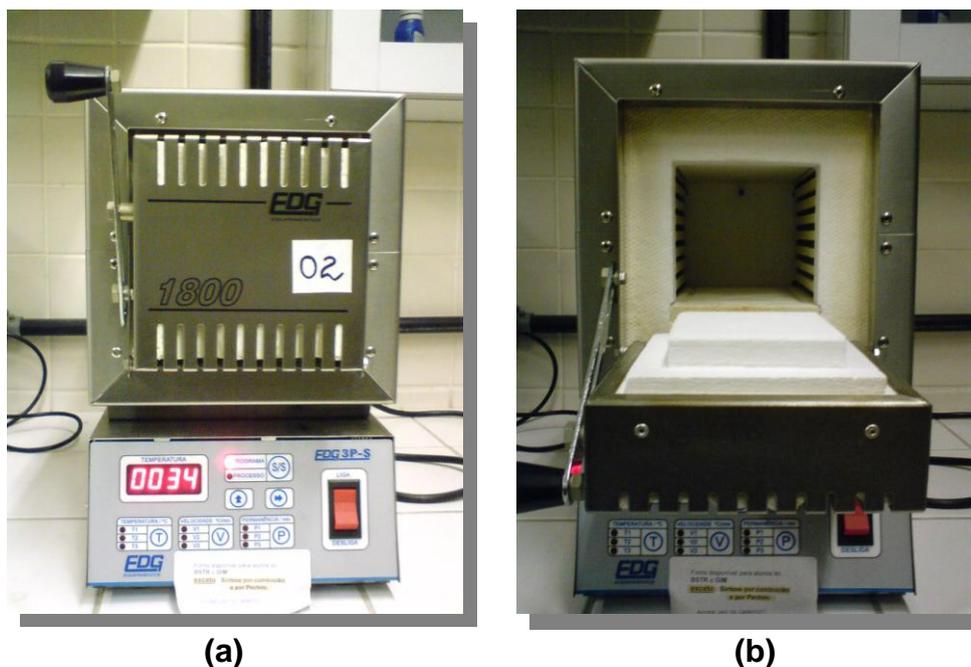


FIGURA 2.8: Forno usado na síntese. Vista (a) externa e (b) interna.

2.2.1.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As frequências dos modos vibracionais tanto do ligante quanto dos produtos foram obtidas nos espectros na região do infravermelho variando entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} foram obtidos à temperatura ambiente por um Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier BRUKER, modelo I'FS66 usando pastilha de KBr.

2.2.1.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A avaliação da estabilidade térmica e a dinâmica de decomposição foram feitas via análise termogravimétrica em um THERMOGRAVIMETRIC ANALYZER da SHIMADZU, modelo TGA-50/50H utilizando um fluxo de 50 mL/min de N_2 com taxa de aquecimento de 5°C/min até 800°C .

2.2.1.4. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Os espectros de emissão e excitação a temperatura ambiente foram obtidos no ISS PC1 SPECTROFLUOROMETER. Tal equipamento é composto basicamente por uma lâmpada de Xenônio 300 W como fonte de radiação, um monocromador de

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

excitação, um monocromador de emissão com resolução de 0,1 nm e uma célula fotomultiplicadora. As fendas de emissão e excitação usadas na aquisição dos dados foram de 2,0 mm.

2.2.1.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia dos cristais sintetizados foi analisada qualitativamente via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Cada amostra foi previamente metalizada com uma camada de 10-20 nm de ouro e as imagens foram obtidas em um microscópio de filamento de tungstênio da SHIMADZU SS550, com voltagem de aceleração de 15 KV, diâmetro de sonda 4.0 e distância de trabalho de 18 a 24 nm.

2.2.1.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAL

Os resultados preliminares das estruturas dos complexos foram obtidos através da técnica de raios X de monocristal utilizando um difratômetro Bruker X8 Kappa APEX II, com fonte de Mo K α ($\lambda=0,71073\text{\AA}$), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul.

2.2.1.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e do visível no estado sólido foram feitos no espectrofotômetro HR4000CG-UV-NIR da OCEAN OPTICS, usando lâmpadas de Deutério e Halogênio, varrendo de 200 nm a 800 nm.

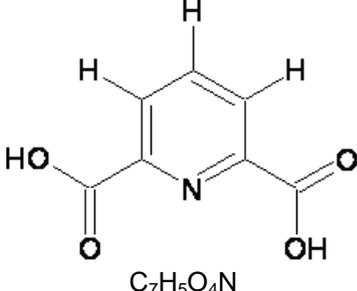
2.2.2. REAGENES E SÍNTESE

2.2.2.1. REAGENTES

Na Tabela 2.1, estão contidos os reagentes, ligantes e sais, utilizados nas sínteses dos compostos.

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

TABELA 2.1: Reagentes utilizados nas sínteses.

Reagente	Composição (Estrutura)	Origem	Pureza
LIGANTE			
Ácido 2,6-Piridinodicarboxílico (H ₂ DPA)	 C ₇ H ₅ O ₄ N	ALDRICH	99%
SAIS METÁLICOS			
Nitrato de Cobre II Trihidratado	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	ACROS	99%
Cloreto de Níquel Hexahidratado	NiCl ₂ •6H ₂ O	VE TEC QUÍMICA FINA LTDA	97%
Nitrato de Cobalto II Hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	DINÂMICA	98%
Nitrato de Zinco Hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	ALDRICH	99%
Sulfato de Manganês Monohidratado	MnSO ₄ •H ₂ O	-----	-----

2.2.2.2. ROTA SINTÉTICA

As sínteses realizadas partiram do ácido 2,6-Piridinodicarboxílico (H₂DPA), sem desprotonação prévia, juntamente com os sais dos metais. Foram realizadas aproximadamente 20 sínteses de modo a obter as condições preferenciais para a formação dos monocristais, contudo, será descrito apenas a rota sintética final. Os melhores resultados foram obtidos com a estequiometria de 4:2:1 entre o ligante, os centros metálicos M₁ e M₂, respectivamente (onde: M₁= Cu²⁺ e M₂= Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺).

Pesamos aproximadamente 0,1875 mmol (43,6 mg) de Cu(NO₃)₂•3H₂O, 0,25 mmol de DPA (41,8 mg) diretamente no recipiente de teflon, seguindo a adição de 5 mL de água destilada. O sistema foi selado na capa metálica, inserido no forno e submetido a uma temperatura de 140°C durante 80h com taxa de aquecimento e

resfriamento de 10°C/min. O produto obtido foi lavado com água destilada e etanol, e posteriormente secado em estufa à 75°C durante 30 minutos.

O procedimento foi repetido substituindo cerca de 30% (0,0625 mmol) de Nitrato de Cobre por NiCl₂•6H₂O, Co(NO₃)₂•6H₂O, Zn(NO₃)₂•6H₂O, MnSO₄•H₂O, afim de se obter sistemas mistos constituídos de dois centros metálicos distintos.

Após cada síntese, os reatores foram tratados com uma solução aquosa 3:1 de ácido nítrico em estufa a 100°C durante 20 minutos. Este procedimento foi repetido três vezes com o ácido, e em seguida com água destilada até que a solução de saída apresentasse pH neutro.

REFERÊNCIAS: CAPÍTULO 2

- [1] Christine Reinhard, C., Güde, H. D. **High-Resolution Optical Spectroscopy of Na₃[Ln(dpa)₃]13H₂O with Ln= Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺**. Inorg. Chem. 2002, 41, 1048-1055.
- [2] Lima, P. P. **Estudo Espectroscópico de Complexos de Íons Lantanídeos com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental, UFPE, Maio, 2003.
- [3] Lima, P. P., Paz, F. A. A., Ferreira, R. A. S., Bermudez, V. Z., Carlos, L. D. **Ligand-Assisted Rational Design and Supramolecular Tectonics toward Highly Luminescent Eu³⁺-Containing Organic-Inorganic Hybrids**. Chem. Mater. 2009, 21, 5099–5111.
- [4] Liu, Y-N., Liang, W-Z., Sang, X-G., Huo, Y-Q, Sze-to, L., Yung, K-F., Liu, X-X. **Syntheses, Characterizations and Theoretical Calculations of Rhodium(III) 1,2-Naphthoquinone-1-oxime Complexes**. Inorg. Chim. Act. 363 (2010) 949–956.
- [5] Vergara, M. M., Posse, M. E. G., Fagalde, F., Katz, N. E, Fiedler, J., Sarkar, B., Sieger, M., Kaim, W. **Mixed-valency with cyanides as terminal ligands: Diruthenium(III,II) complexes with the 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine bridge and variable co-ligands (CN vs. bpy or NH₃)**. Inorg. Chim. Act. 363 (2010) 163–167.
- [6] Koo, B. K., Kim, J., Lee, U. **Synthesis and Crystal Structure of Di- and Tetra-nuclear dicarboxylate-bridge Copper (II) Complexes**. Inorganica Chimica Acta, 2010, 363, 1760-1766.
- [7] Pavani, K., Lofland, S. E., Ramanujachary, K, V., Ramanan, A. **The Hydrothermal Synthesis of Transition Metal Complex Templated Octamolybdates**. Eur. J. Inorg. Chem. 2007, 568-578.
- [8] Li, J., Chen, Y-G., Zhang, C-J., Kong, Q-J. **Three-dimensional Supramolecular Networks Constructed from Keggin Anions and Metal-Organic Complex with Unpredicted Oxidation of an N-Heterocycle ligand**. Jour. Of Molec. Struc. 2009, 921, 233-236.

- [9] Wang, D., Yu, R., N. Kumada, N. Kinomura. **Hydrothermal Synthesis and Characterization of a Novel One-Dimensional Titanium Glycolate Complex Single Crystal: $Ti(OCH_2CH_2O)_2$** . Chem. Mater. 1999, 11, 2008-2012.
- [10] Férey, G. **Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future**. Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 191-214.
- [11] Cheng, L., Zhang, W-X., Ye, B-H., Lin, J-B., Chen, X-M. **In Situ Solvothermal Generation of 1,2,4-Triazolates and Related Compounds from Organonitrile and Hydrazine Hydrate: A Mechanism Study**. Inorg. Chem. 2007, 46, 1135-1143.
- [12] Ma, L-F., Wang, L-Y., Lu, D-H., Batten, S. R., Wang, J-G. **Structural Variation From 1D to 3D: Effects of Temperature and pH value on the Construction of Co(II)- H_2tbip/bpp Mixed Ligands System**. Crystal Growth and Design, 2009, 9, 4, 1741-1749.
- [13] Ni, L-B., Zhang, R-H., Liu, Q-X., Xia, W-S., Wang H., Zhou, Z-H. **pH- and Mol-ratio Dependent Formation of Zinc (II) Coordination Polymers With Iminodiacetic Acid: Synthesis, Spectroscopic, Crystal Structure and Thermal Studies**. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182, 2698-2706.
- [14] Andrieux, P., Petit, S. **Hydrothermal Synthesis of Dioctahedral Smectites: The Al- Fe^{3+} Chemical Series Part I: Influence of Experimental Conditions**. Applied Clay Science, 2010, 48, 5-17.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÕES

**"Tudo deve ser discutido. Sobre
isso não há discussão."**

Dino Segre, Escritor Italiano.

3.1. SÍNTESES REALIZADAS

Durante o planejamento de síntese, a escolha do ligante a ser utilizado é um fator fundamental a ser considerado, uma vez que esta decisão pode influenciar diretamente em propriedades como geometria, topologia, bandas espectrais, magnetismo, entre outros. Isso faz com que tanto o *design* de novos ligante multifuncionalizados, como o estudo das combinações de diversos ligantes passem a ser áreas de extremo interesse e estudo.

A escolha do H₂DPA como ligante se deveu principalmente pela versatilidade dos modos de coordenação que ele pode apresentar. A literatura sobre este ligante é extensa e abrange desde a produção de complexos metálicos [1,2] até redes híbridas coordenadas [3-7]. As sínteses dos complexos são feitas prioritariamente em refluxo enquanto as redes de coordenação são sintetizadas preferencialmente pelo método hidrotérmico, contudo, não são reportadas sínteses de complexos pelo método hidrotérmico contendo este ligante.

A reprodutibilidade do método foi um fator de constante atenção. Durante as sínteses, os recipientes de teflon sofrem uma leve dilatação, fazendo com que resíduos dos reagentes possam ficar aprisionados durante o processo de resfriamento. Assim, a lavagem do reator foi fundamental para a posterior eliminação de resíduos orgânicos com ácido, solubilização de restos inorgânicos e para o ajuste do pH inicial sempre em torno de sete.

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, os parâmetros de síntese mais intensamente estudados foram as concentrações e proporções molares, juntamente com a temperatura e taxas de aquecimento e resfriamento, mantendo-se os demais constantes (pH inicial, solvente, contra-íons, etc.). A otimização dos parâmetros se deu de forma empírica de modo atingir a formação de monocristais de boa qualidade com uma única fase cristalina. Os resultados descritos abaixo se referem ao complexo Cu-HDPA, que serviu de base para ajustar o processo de síntese.

A temperatura é o fator mais importante e fundamental de todos, sendo crucial para superação das barreiras energéticas de modo a possibilitar a formação da estrutura final, além de definir as mudanças nas características físico-químicas da água necessárias para os processos de auto-organização característicos do método [8,9]. Para compostos do tipo piridino-dicarboxilatos, as temperaturas de sínteses giram em torno de 140 a 160°C, com estequiometria geralmente 2:1 para ligante e metal

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

respectivamente [4-7]. Realizamos sínteses com proporção 1:1, 2:1 e 2:1,5 (ligante/metálico) e em temperaturas variando entre 120 e 200°C sempre com tempo de síntese de aproximadamente 80 horas. Em quaisquer proporções, a temperaturas abaixo de 140°C não houve formação de cristais. Resultados satisfatórios foram observados com temperaturas entre 140°C e 160°C, para proporções de 2:1 e 2:1,5, onde nessa faixa, foi observada a formação de uma única fase cristalina. O aquecimento do sistema acima de 160°C, não acarretou a formação de cristais, possivelmente pela instabilidade do ligante nessa faixa de temperatura.

No tocante as concentrações foram variadas apenas as quantidades molares dos reagentes, mantendo o volume e as proporções estequiométricas fixas. As sínteses em concentrações maiores apresentaram partículas menores, formando aglomerados cristalinos. Ao diminuirmos a concentração, favorecemos as etapas de nucleação e crescimento do cristal, aumentando assim o tamanho e qualidade dos mesmos. Esta etapa final de crescimento cristalino também foi afetada pelo resfriamento do sistema, sendo a taxa de 1°C/min a que apresentou os melhores resultados. De fato, com tal faixa, obtivemos cristais de algumas centenas de micrometros para os complexos contendo manganês e níquel, contudo, estávamos no limite cabível ao aparelho, não sendo possível afirmar que tal taxa seria a ideal para o sistema estudado.

Com o processo otimizado, chegamos a um produto com pequenos cristais que após secagem, teve rendimento reacional de aproximadamente 36,36% considerando o cobre como reagente limitante da reação. Visto a obtenção de cristais de boa qualidade, partimos do mesmo método realizando a substituição sistemática de íons Cu^{2+} da rede cristalina por outros íons da série de transição 3d. A escolha de tais metais deve-se principalmente ao tamanho relativo dos átomos, que se mantém com pouca variação ao longo esta série, sendo o raio atômico do manganês aproximadamente 1,17 Å enquanto o raio atômico do zinco fica em torno de 1,25 Å [10]. É importante destacar também a semelhança entre tais íons quanto ao comportamento químico, uma vez que todos apresentam uma facilidade para coordenação com grupos carboxilatos, formando compostos de coordenação em geral com geometria octaédrica ou tetraédrica. Esta premissa pode ser comprovada no trabalho de Matzger e colaboradores citado anteriormente [11].

Repetimos o procedimento substituindo 0,5 mmol (aproximadamente 30%) de íons Cu^{2+} , pela mesma quantidade de íons Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Seguimos o protocolo de síntese 2:1,5 a 140 °C, resultando na formação de uma série de

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

complexos heterobimetálicos, isoestruturais ao complexo inicial Cu-HDPA. Os compostos obtidos apresentaram-se na forma de bastões compridos e bem definidos, com coloração azulada característica dos íons cobre predominantemente presentes nas estruturas, com exceção do composto contendo cobalto, se apresentando na forma de cristais púrpura. A inserção de íons Mn^{2+} e Ni^{2+} na estrutura levaram a cristais bastante semelhantes em tamanho e coloração, diferindo levemente no tom de azul, sendo o de manganês um pouco mais acentuado. Em ambos os casos o rendimento reacional teve um aumento considerável, com valores de 74% para o manganês e 61% para o cobre.

O sistema Cu(Zn)-HDPA teve rendimento de 42%, formando partículas menores que os demais, semelhante ao sistema de partida contendo apenas cobre, apresentando a mesma coloração, uma vez que as transições d-d responsáveis pela coloração nos complexos com metais de transição inexistem nos íons zinco. A síntese envolvendo cobalto teve rendimento de 18%, portanto inferior aos demais, tendo a coloração roxa intensa dos íons Co^{2+} se sobrepondo aos íons cobre, sendo os cristais de espessura e tamanho um pouco inferiores aos sistemas Cu-Mn e Cu-Ni. A figura 3.1 mostra os cristais dos complexos sintetizados.

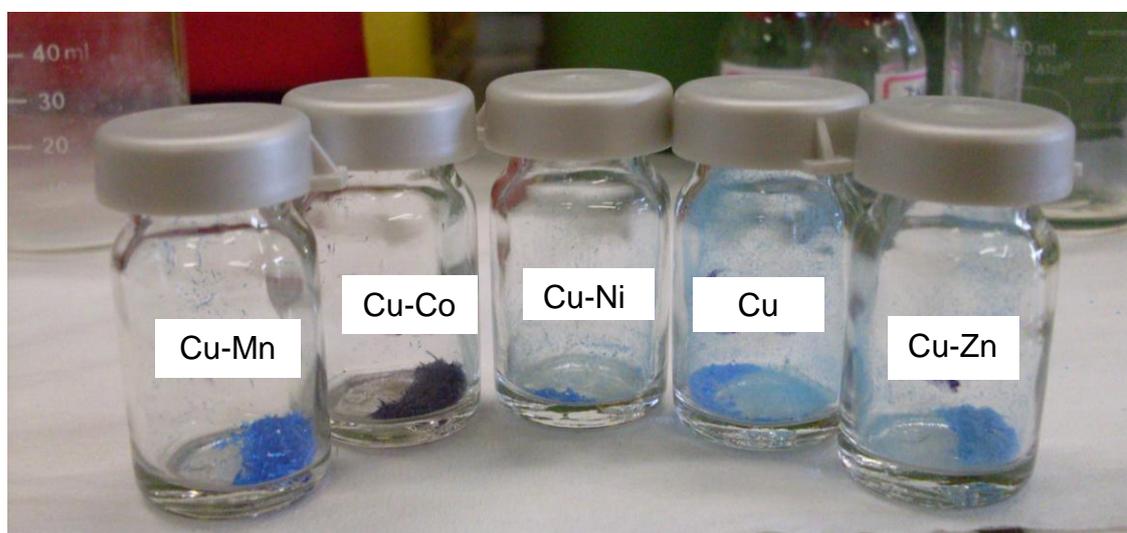


FIGURA 3.1: Cristais obtidos nas sínteses hidrotérmicas.

Todos os compostos se apresentaram insolúveis em água, etanol e bem como em benzeno, acetato de etila, éter dietílico e dimetilformamida. É importante citar também a estabilidade cinética e termodinâmica dos compostos, não sofrendo degradação por ação do meio ambiente, mantendo sua integridade estrutural.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

3.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A conjuntura atual da Química Inorgânica sintética permite a obtenção de um número inimaginável de estruturas, além dos consequentes e estereoisômeros, isômeros estruturais e conformacionais. Dentro desse contexto, as informações cristalográficas a cerca da disposição dos átomos dentro da rede cristalina são fundamentais não só para a caracterização completa do material, mas também para o entendimento a nível atômico dos processos que regem as reações químicas para um determinado método de síntese.

Entre as etapas de síntese e elucidação da estrutura, a avaliação qualitativa dos cristais obtidos se torna uma etapa importante, uma vez que a obtenção qualidade das partículas que constituem o composto está relacionada com a aquisição do conjunto de dados cristalográficos que determinará a elucidação da estrutura final. Esta etapa de avaliação dos produtos foi realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV), uma vez que a técnica permite a obtenção das imagens dos cristais em alta resolução, podendo identificar aspectos de forma e morfologia cristalina, fazendo assim um paralelo entre as condições de sínteses escolhidas e a qualidade do material obtido. As imagens dos complexos contendo manganês, níquel e cobalto estão mostradas nas figuras 3.2 a 3.4.

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

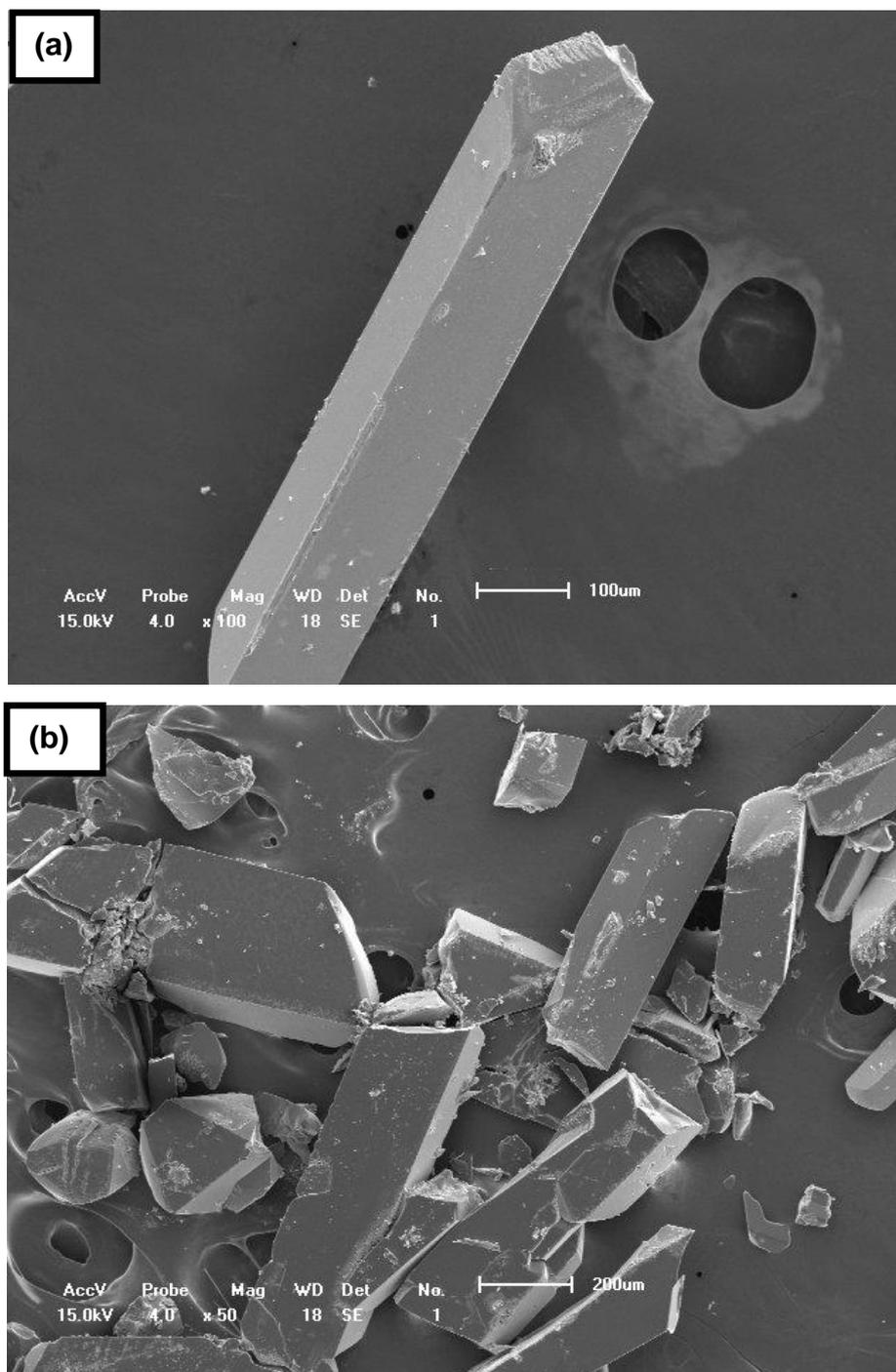


FIGURA 3.2: Micrografia de (a) um cristal e (b) do conjunto cristalino do sistema Cu(Mn)-DPA.

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

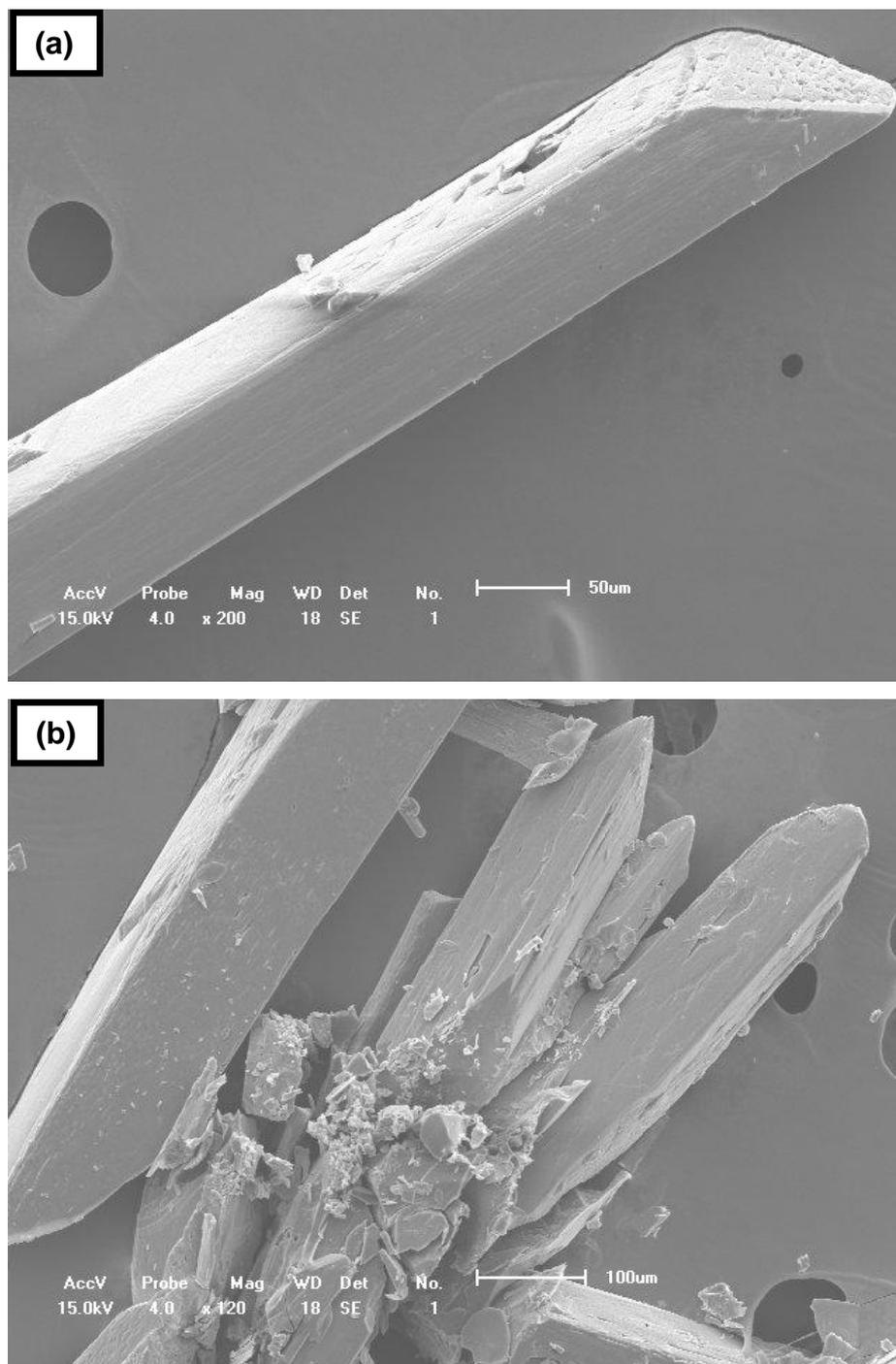


FIGURA 3.3: Micrografia de (a) um cristal e (b) do conjunto cristalino do sistema Cu(Co)-DPA.

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

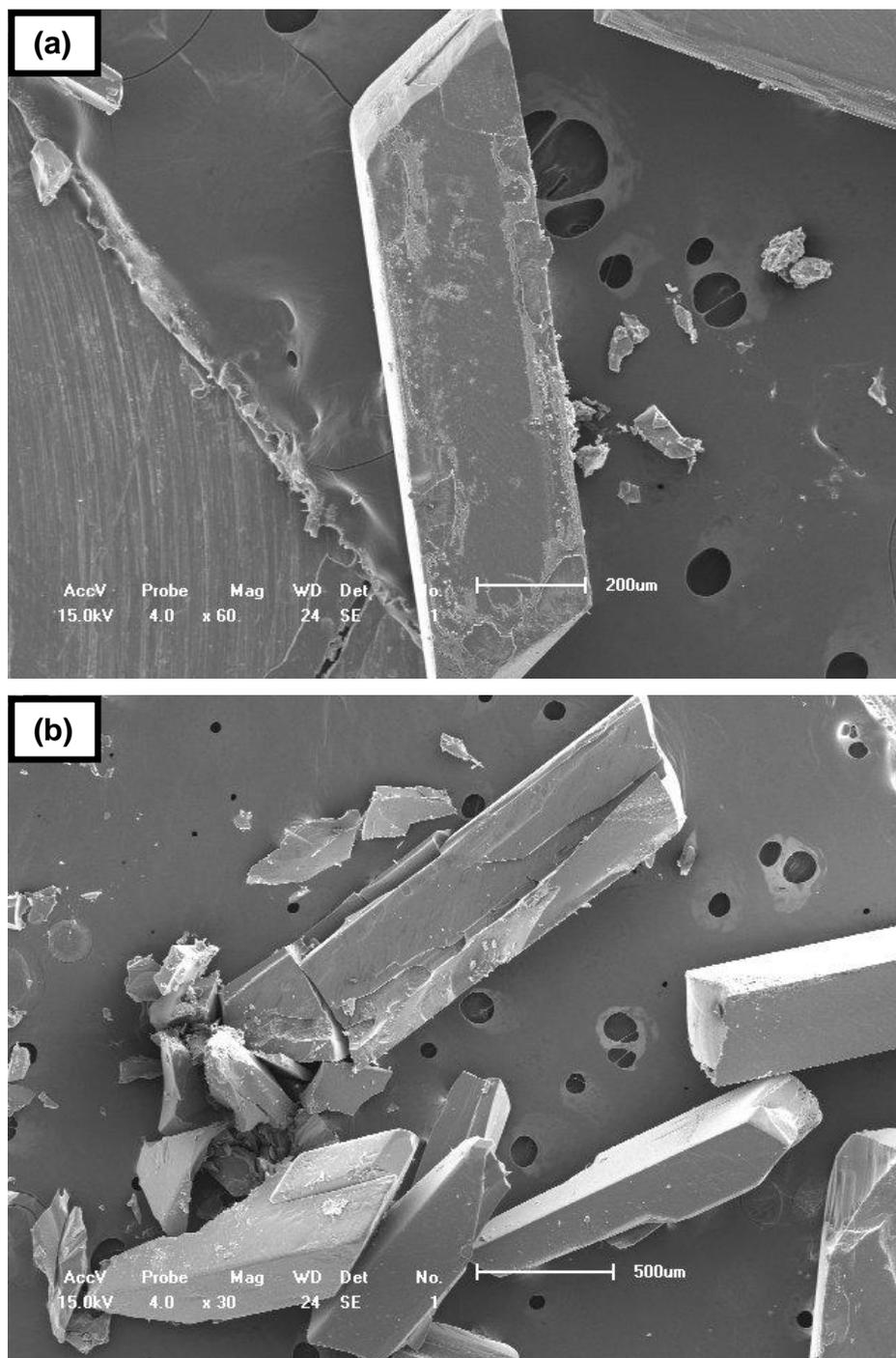


FIGURA 3.4: Micrografia de (a) um cristal e (b) do conjunto cristalino do sistema Cu(Ni)-DPA.

3.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAL

Como citado anteriormente, o conhecimento prévio da estrutura cristalográfica dos compostos é de extrema importância, não só para Química Inorgânica, mas para a Química de Estado Sólido de uma maneira mais ampla, uma vez que as propriedades dos materiais estão intrinsecamente relacionadas com as ligações químicas e as interações intermoleculares presentes nos mesmos. Dentro disso, as técnicas cristalográficas para a resolução de estruturas tornam-se hoje em dia ferramentas indispensáveis.

Os cristais obtidos tanto do sistema base Cu-DPA, como os complexos heterometálicos foram analisados por difração de monocristal. A análise dos dados mostrou que os sistemas bimetálicos são isoestruturais ao composto de referência contendo apenas cobre. As informações cristalográficas dos demais compostos se encontram no Anexo 1.

O ambiente químico do centro metálico no complexo $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ está ilustrado na figura 3.5 e as informações cristalográficas preliminares estão listadas na tabela 3.1.

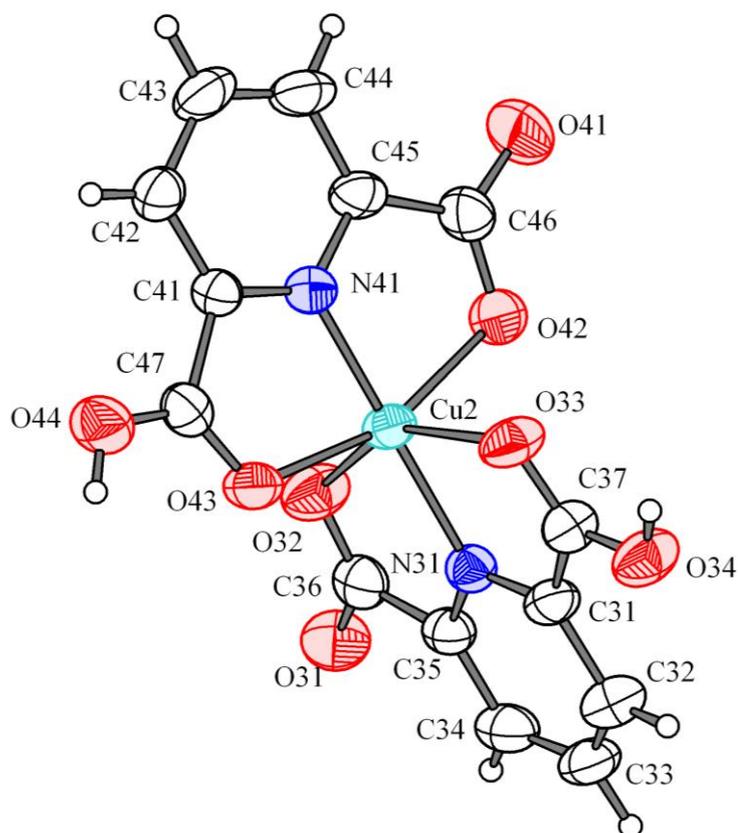


FIGURA 3.5: Ambiente químico em torno do íon Cu^{2+} no complexo $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$.

TABELA 3.1: Dados cristalográficos preliminares do complexo $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{14} \text{H}_{16} \text{Cu}_2 \text{N}_4 \text{O}_{12}$
Peso molecular	899,00
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda dos raios-x	0,71073 Å
Sistema cristalino e grupo espacial	Monoclínico, Pc
Dimensões da célula unitária	$a = 13,4283(2) \text{ Å}, \alpha = 90^\circ$
	$b = 10,30850(10) \text{ Å}, \beta = 114,2810(10)^\circ$
	$c = 13,8016(4) \text{ Å}, \gamma = 90^\circ$
Z (número de moléculas por célula)	8
Volume	$1741,49(4) \text{ Å}^3$

No sistema Cu-DPA, cada íon cobre aparece envolto por duas moléculas do DPA, ambas com modo de coordenação tridentado muito comum em compostos com este ligante [4-7], sendo as ligações formadas pelos átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos e as demais por um átomo de oxigênio de cada grupo carboxila. A molécula não apresenta carga uma vez que cada molécula do ligante aparece na forma desprotonada HDPA^{-1} , evidenciado pelo hidrogênios restantes em cada grupo ácido contrabalanceando as cargas positivas dos íons cobre. As unidades assimétricas estão interligadas por ligações de hidrogênio entre o ligante e as moléculas de água presentes no sistema (Figura 3.6), sendo o cristal do composto formado por um empacotamento quiral.

Tais ligações de hidrogênio têm papel de destaque para a estabilidade da estrutura cristalina do composto, formando um sistema bastante coeso e compacto de modo que, sob condições ambientes, solventes comuns não são capazes de quebrar as redes interligadas pelas forças intermoleculares. Interações da mesma natureza já foram reportadas como fatores de intensa relevância nas propriedades do próprio DPA no estado sólido [12], de sais derivados do DPA como o sal de cálcio [13], além de outros complexos [4,14,15] e redes de coordenação [5-7] contendo este ligante.

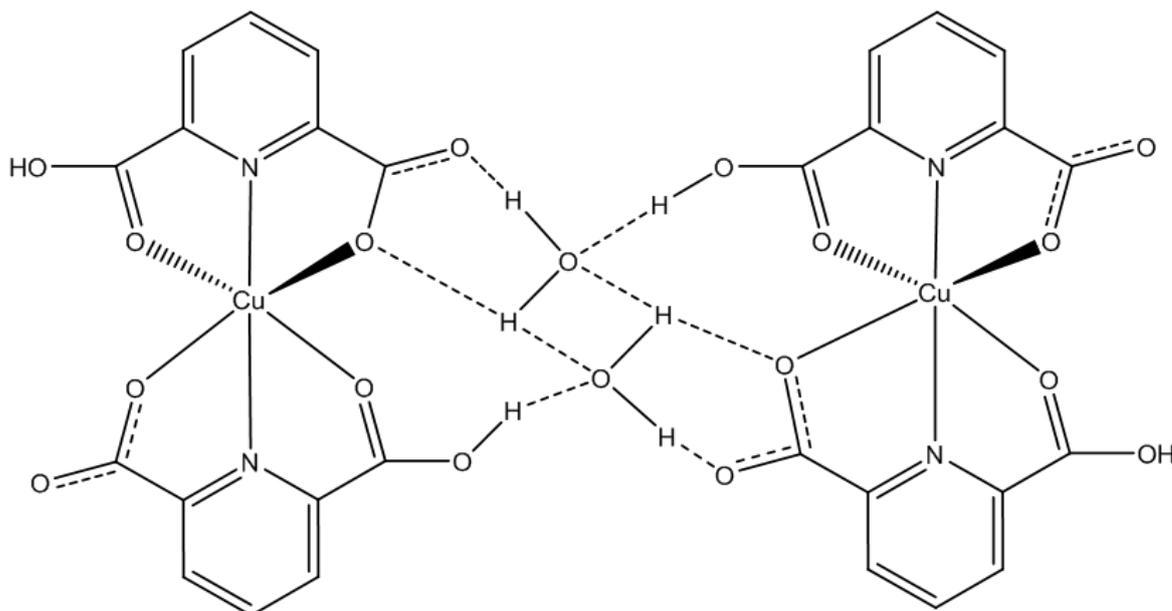


FIGURA 3.6: Esquema da possível rede de ligações de hidrogênio entre as unidades assimétricas do $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$.

Na estrutura mostrada na figura 3.5, podemos ver que o centro metálico está coordenado pelos O(43), O(42) e N(41) de um ligante e os O(33), O(32) e N(31) do outro ligante. Os nitrogênios formam as ligações nas posições axiais da molécula enquanto os oxigênios estão em posições equatoriais, entretanto, devido ao impedimento estérico intrínseco do sistema, estes átomos não estão coplanares, resultando em uma geometria octaédrica levemente distorcida no plano horizontal. A tabela 3.2 mostra as distâncias de ligação do poliedro de coordenação.

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

TABELA 3.2: Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) referentes ao poliedro de coordenação do $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$.

Cu(2)-N(41)	1.905(5)
Cu(2)-N(31)	1.982(5)
Cu(2)-O(42)	2.053(4)
Cu(2)-O(43)	2.072(4)
Cu(2)-O(33)	2.294(6)
Cu(2)-O(32)	2.356(5)
N(41)-Cu(2)-N(31)	179.7(2)
N(41)-Cu(2)-O(42)	81.01(19)
N(31)-Cu(2)-O(42)	99.06(18)
N(41)-Cu(2)-O(43)	79.50(19)
N(31)-Cu(2)-O(43)	100.42(18)
O(42)-Cu(2)-O(43)	160.45(18)
N(41)-Cu(2)-O(33)	103.94(19)
N(31)-Cu(2)-O(33)	75.82(19)
O(42)-Cu(2)-O(33)	89.75(19)
O(43)-Cu(2)-O(33)	93.49(19)
N(41)-Cu(2)-O(32)	104.8(2)
N(31)-Cu(2)-O(32)	75.40(19)
O(42)-Cu(2)-O(32)	93.4(2)
O(43)-Cu(2)-O(32)	93.0(2)
O(33)-Cu(2)-O(32)	151.18(18)

Cada molécula do ligante juntamente com o centro metálico forma um anel de cinco membros, entretanto o ângulo diedral entre os dois anéis piridínicos ligados ao mesmo átomo de cobre é de $81,01^\circ$, formando uma geometria octaédrica distorcida de simetria C_1 (Figura 3.7), semelhante a rede de coordenação Cu-La-DPA reportada na literatura [5]. As distâncias Cu-N giram em torno de $1,9 \text{ \AA}$, enquanto os comprimentos de ligação Cu-O diferem de acordo com cada molécula do DPA, sendo o O(42) e O(43) com aproximadamente $2,0 \text{ \AA}$ enquanto o O(32) e O(33) entorno de $2,3 \text{ \AA}$. Note que, traçando um plano horizontal exatamente no eixo que passa pelo átomo de cobre, vemos que os oxigênios pertencentes ao mesma molécula do ligante adotam uma posição cis em relação plano.

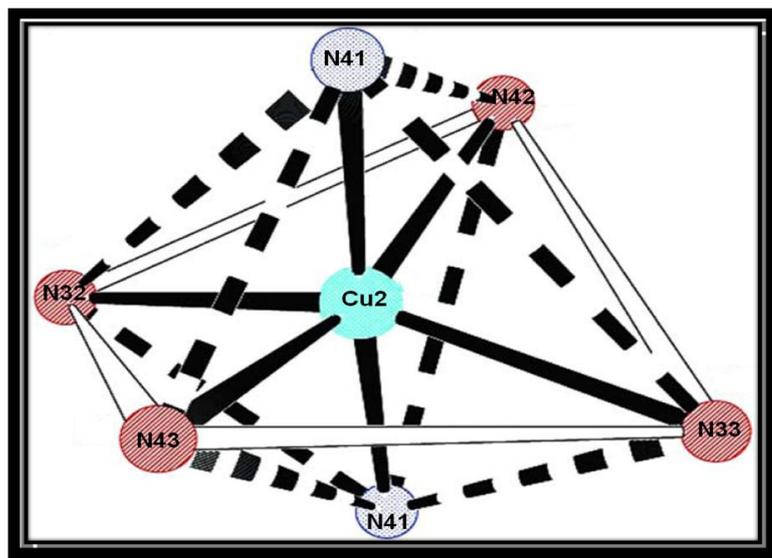


FIGURA 3.7: Geometria adotada pelos íons Cu^{2+} no complexo complexo $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ destacando o poliedro esférico octaédrico. (Oxigênio = vermelho, Nitrogênio = roxo e Cobre = azul) [5]

3.2.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma poderosa técnica de investigação de ligações químicas específicas. Devido aos avanços da Ressonância Magnética Nuclear, a técnica, de modo geral, tornou-se obsoleta no trato da Química Orgânica, contudo, com o crescimento dos compostos metal-orgânicos e híbridos orgânico-inorgânicos no âmbito da Química Inorgânica, esta técnica tem sido fundamental para a investigação dos ligantes orgânicos usados para formação de complexos, e, sobretudo os efeitos das ligações coordenadas nos modos vibracionais dos ligantes possibilitando algumas vezes, correlação com os modos de coordenação.

A priori, realizamos a medição dos modos vibracionais do ligante livre no estado sólido. Os resultados obtidos estão de acordo com as frequências esperadas tanto para os grupos carboxila, quanto para o anel piridínico [16]. Pertencente ao grupo pontual C_{2v} , o DPA apresenta um total de 47 modos vibracionais, sendo $16 A_1 + 6 A_2 + 8 B_1 + 17 B_2$, contudo, os modos de simetria A_2 não são ativos no infravermelho [17]. As figuras 3.8 e 3.9 apresentam os modos vibracionais e as frequências calculadas para o DPA.

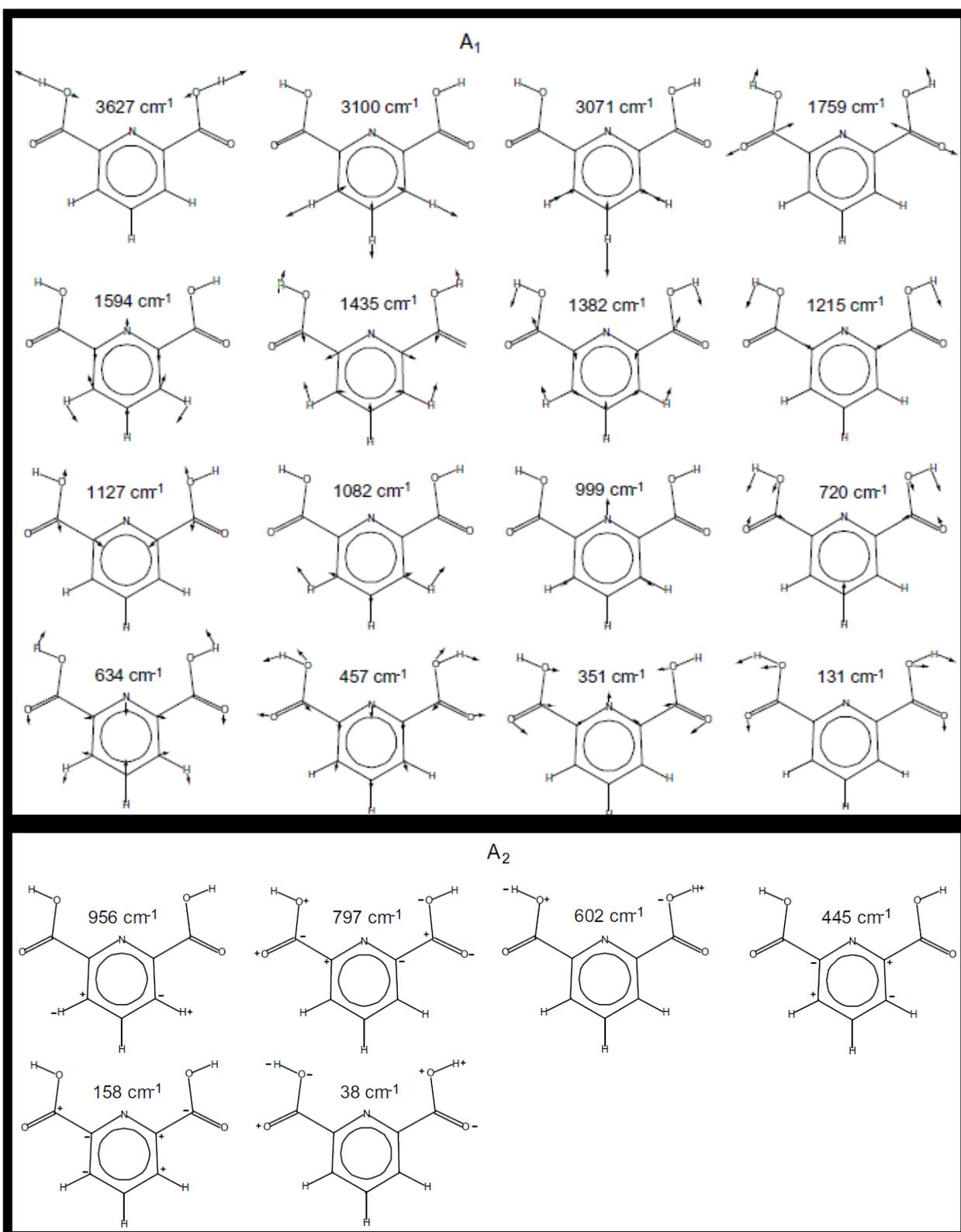


FIGURA 3.8: Modos vibracionais de simetria A_1 e A_2 do DPA [17].

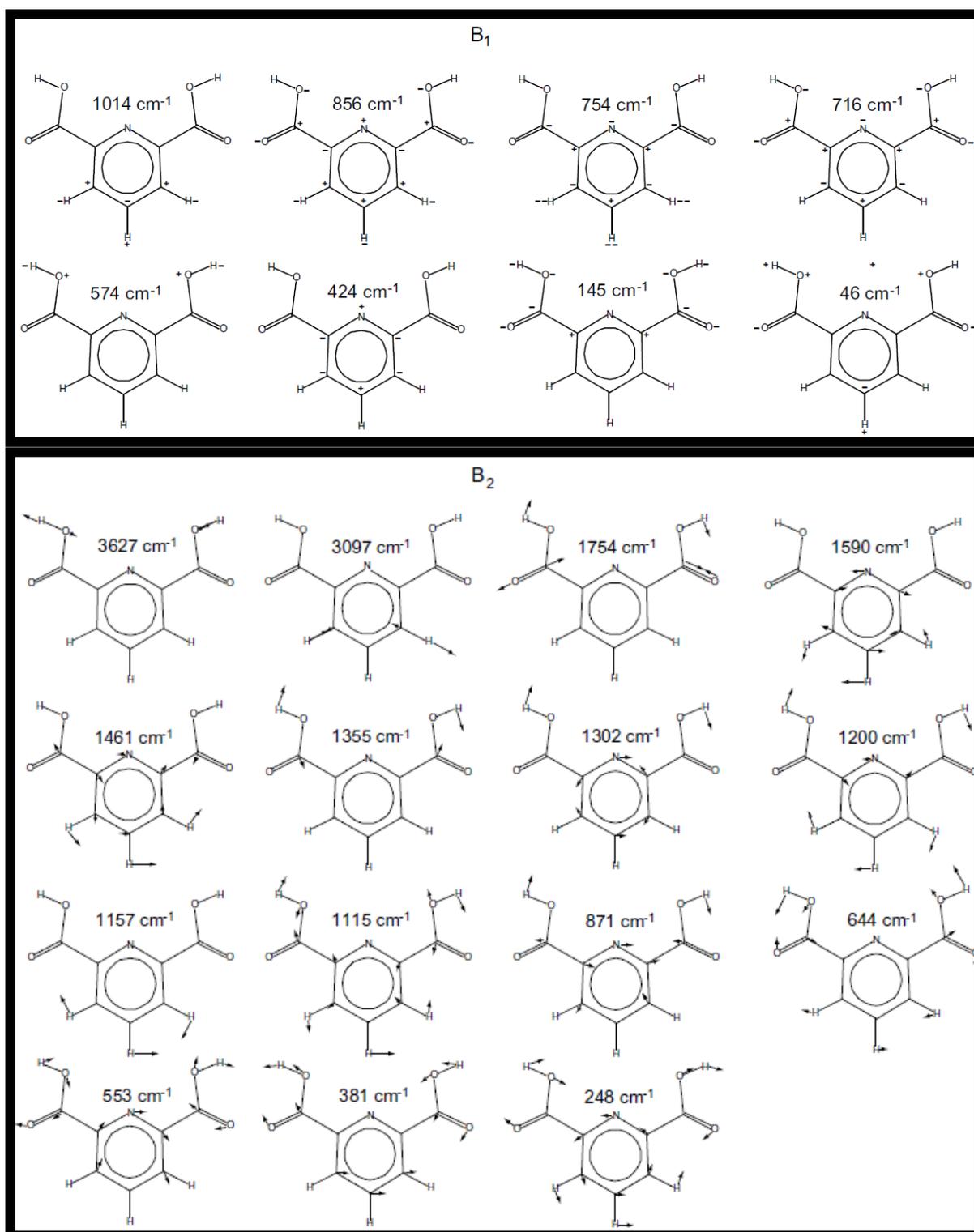


FIGURA 3.9: Modos vibracionais de simetria B_1 e B_2 do DPA [17].

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

No espectro observamos uma larga banda na região entre 2548-3400 cm^{-1} referente à deformação axial da ligação O-H dos grupos ácidos e das moléculas de água da rede cristalina, sobrepondo o sinal do estiramento C-H aromático normalmente situado na região entre 3003 e 3077 cm^{-1} . Os estiramentos C=O em fase (simetria A_1) e fora de fase (simetria B_2) apresentam uma energia muito próximas [17] e aparecem no espectro em uma banda centrada em 1697 cm^{-1} enquanto a deformação axial e angular da ligação C-O aparecem em torno de 1330/1299 cm^{-1} (dubleto) e 648 cm^{-1} respectivamente. O estiramento do grupo C-O-H aparece em 1415 cm^{-1} . Complementando, temos o sinal da banda referente à interação OH---O das ligações de hidrogênio centrado em 920 cm^{-1} .

No que se refere ao anel aromático, temos os sinais das vibrações axiais da ligação C-N em 1267 cm^{-1} , e os dois sinais das deformações C-C em 1573 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} , típicas de anéis piridínicos [16]. Podemos ver ainda as vibrações do próprio anel aromático localizadas em 1163, 854 e 701 cm^{-1} . Todos os sinais estão de acordo com os resultados experimentais assim como as previsões teóricas dos modos vibracionais do DPA [2,12,17-19]. A figura 3.10 apresenta o espectro vibracional do DPA, indicando as freqüências vibracionais de maior interesse.

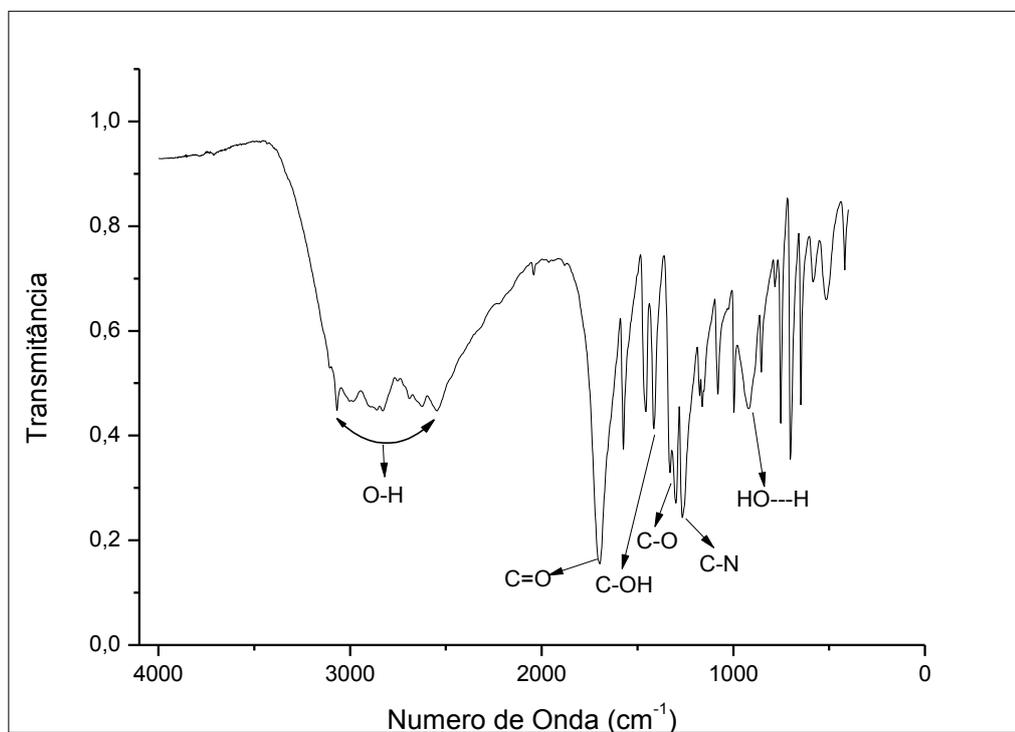


FIGURA 3.10: Espectro de Infravermelho do DPA Livre em fase sólida.

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

Sob as mesmas condições, realizamos as medidas dos modos vibracionais do composto base de cobre. Nele, observamos todos os sinais referentes ao ligante, normalmente deslocados para frequências maiores devido à complexação do DPA aos centros metálicos. A figura 3.11 mostra o espectro de infravermelho do $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$, destacando as principais frequências vibracionais.

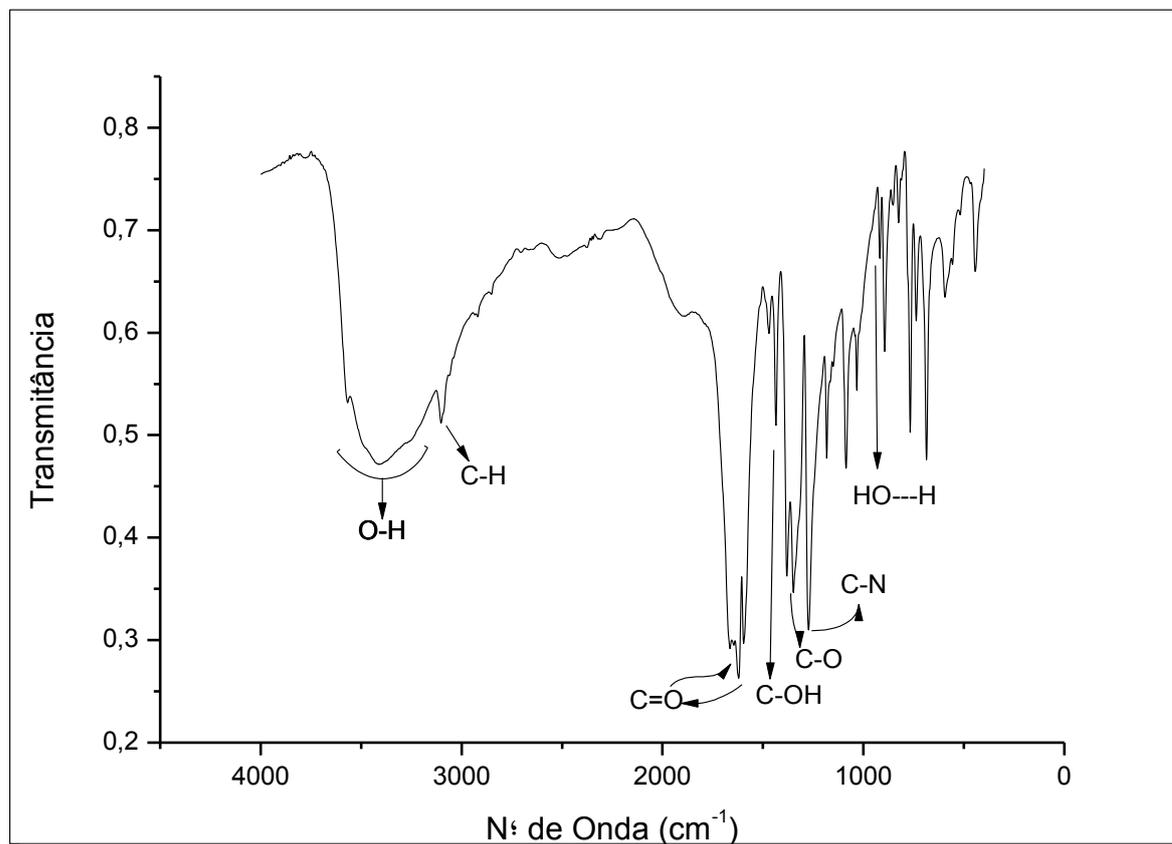


FIGURA 3.11: Espectro de Infravermelho do $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$, no estado sólido à temperatura ambiente.

No espectro acima, pode-se observar a larga banda do estiramento O-H situada agora entre 3129 e 3747 cm^{-1} . Durante o processo de formação do cristal, as moléculas de água se alinham de modo a maximizar as interações de hidrogênio que mantém a estrutura coesa, aumentando a rigidez do sistema e conseqüentemente deslocando esta banda para frequências maiores. Esse deslocamento fez com que agora pudéssemos enxergar o pico correspondente à deformação axial C-H, em 3102 cm^{-1} . Comparativamente com os mesmos sinais da água líquida (3280 a 3490 cm^{-1}) e o sólido (banda está centrada em 3220 cm^{-1}) [20], nota-se que os aglomerados de água

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

nos cristais apresentam um forte caráter de água líquida, com pequenas alterações devido ao ambiente químico onde elas estão inseridas [18,21].

Com relação ao grupo carbonila, a intensa banda localizada em 1697 cm^{-1} , agora encontra-se desdobrada em dois picos próximos de mesma intensidade e um outro de intensidade um pouco maior. Vemos aqui, o desdobramento das duas vibrações de simetria A_1 e B_2 degeneradas devido a carboxila desprotonada, com os picos localizados em 1664 e 1645 cm^{-1} , uma diferença de aproximadamente 20 cm^{-1} , comportamento concordante com as medidas experimentais do íon dipicolinato [12,22]. Com relação ao espectro simulado do ânion [17], a banda está deslocada para frequências maiores, comportamento que reflete a interação C-O no complexo. Nota-se ainda a pico intenso localizado em 1622 cm^{-1} , correspondente também a ligação C=O do grupo carboxila que permanece protonado, deslocado para frequências menores com relação ao ligante livre, resultado do enfraquecimento da ligação carbonílica após a coordenação com o centro metálico. A diferença entre os modos vibracionais simétrico (C=O) e assimétrico (C-O) no complexo confirma o modo de coordenação monodentado [23,24], como observado na difração de monocristal. A presença das deformações axiais e angulares do grupamento C-O-H em 1435 e 686 cm^{-1} , confirmam mais uma vez a desprotonação de apenas um dos grupos carboxila do DPA. Complementando os sinais referentes aos grupos carboxila, temos o dubleto estiramento C-O em $1381/1341\text{ cm}^{-1}$ e a diminuição considerável da intensidade da banda OH---O referentes às ligações de hidrogênio, localizada em 917 cm^{-1} , comportamento este consequente da rigidez provocada pelo empacotamento do cristal.

Referente ao anel aromático, temos as deformações axiais e angulares C=C respectivamente em 1597 e 1471 cm^{-1} , a deformação angular C-H em 768 cm^{-1} , o estiramento C-N em 1273 cm^{-1} deslocado de 10 cm^{-1} , indicativo da coordenação do metal pelo nitrogênio, além das vibrações do próprio anel aromático em 1182 , 895 e 736 cm^{-1} .

Como esperado para uma série isoestrutural, a substituição dos íons Cu^{2+} não provocou alterações significativa nos espectros vibracionais dos demais compostos. Contudo, a distinção entre as vibrações A_1 e B_2 da carbonila do carboxilato não é encontrada nos outros componentes da série sintetizada. Possivelmente, a diferença energética entre tais bandas deverá ser inferior a 20 cm^{-1} , estando sobrepostas em uma única banda nos demais espectros, a exemplo do DPA livre e do ânion dipicolinato [17,18,22]. A seguir estão plotados os espectros dos sistemas sintetizados.

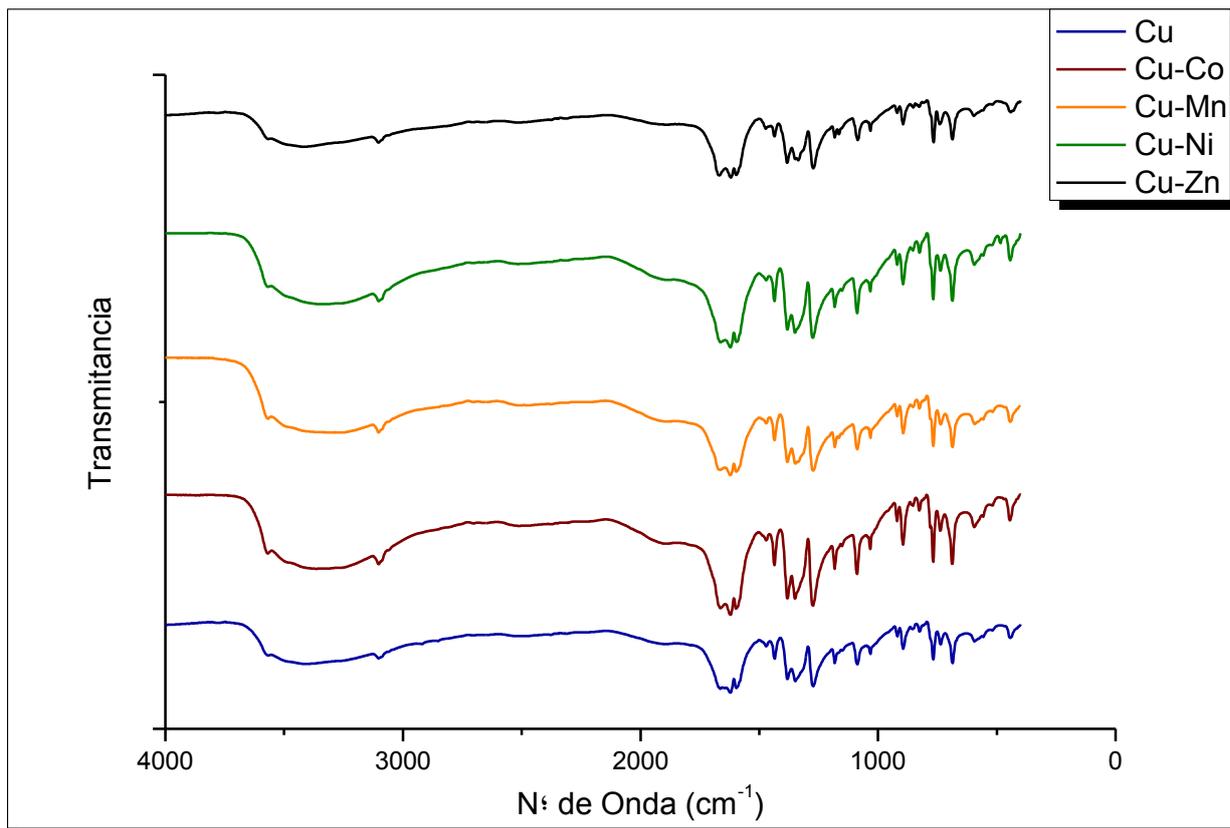


FIGURA 3.12: Espectro de Infravermelho dos complexos $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ (azul), $[\text{CuCo}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ (marron), $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ (laranja), $[\text{CuNi}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ (verde) e $[\text{CuZn}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ (preto).

3.2.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A dinâmica de decomposição assim como a estabilidade térmica dos complexos foram averiguadas através da técnica de termogravimetria. De forma geral, todos os produtos apresentaram um padrão característico de decomposição com quatro eventos bem definidos, o primeiro correspondendo às perdas de água da rede cristalina, e os demais aos processos de degradação e carbonização do DPA, com exceção do $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$, que apresenta uma etapa a mais de desidratação. As figuras abaixo mostram as curvas de TGA e DTGA para os sistemas estudados.

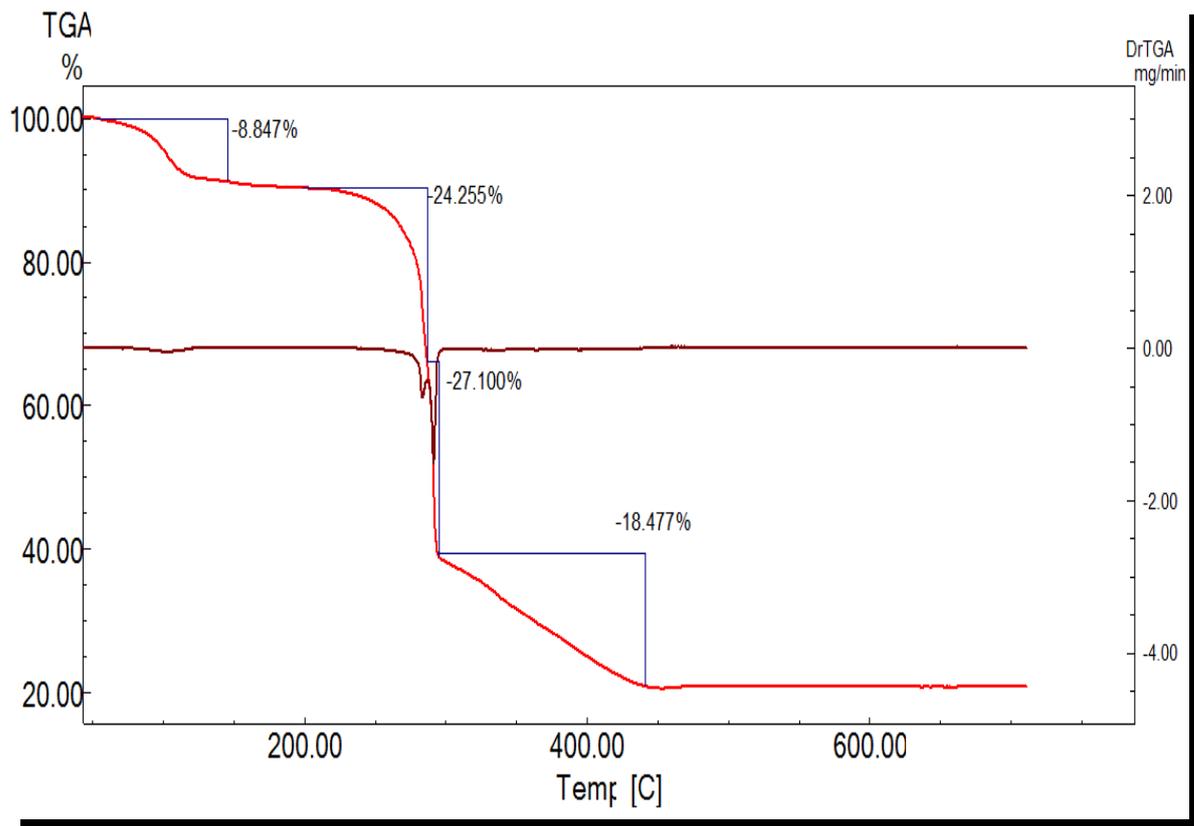


FIGURA 3.13: Curva TGA (vermelho) e DTGA (marrom) do $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$

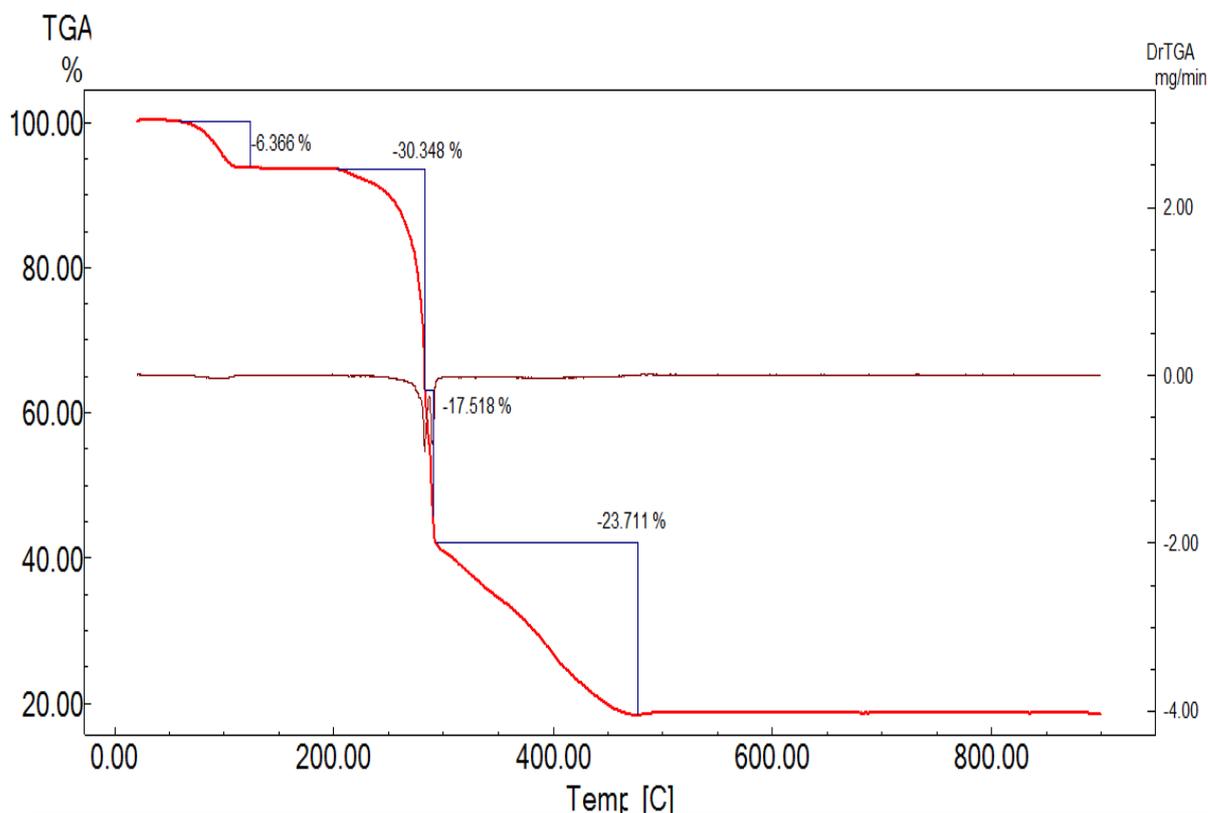


FIGURA 3.14: Curva TGA (vermelho) e DTGA (marrom) do $[\text{CuZn}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$

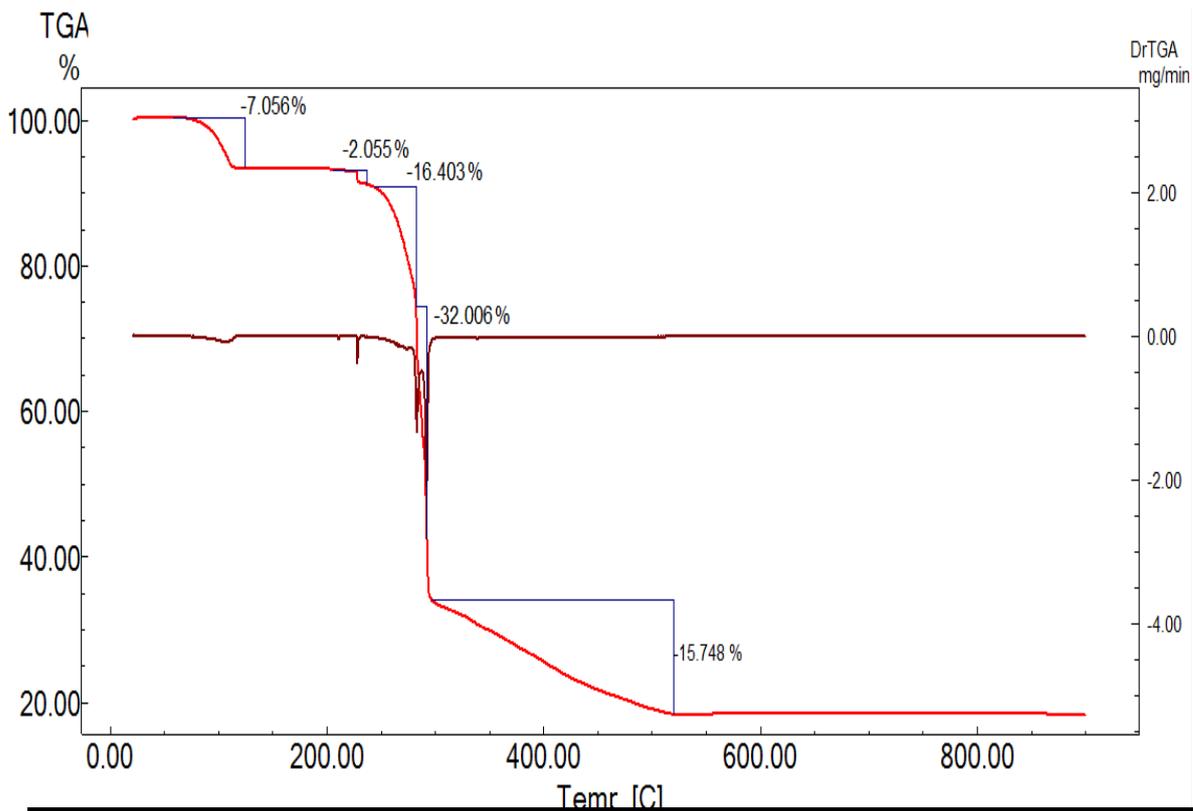


FIGURA 3.15: Curva TGA (vermelho) e DTGA (marrom) do $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

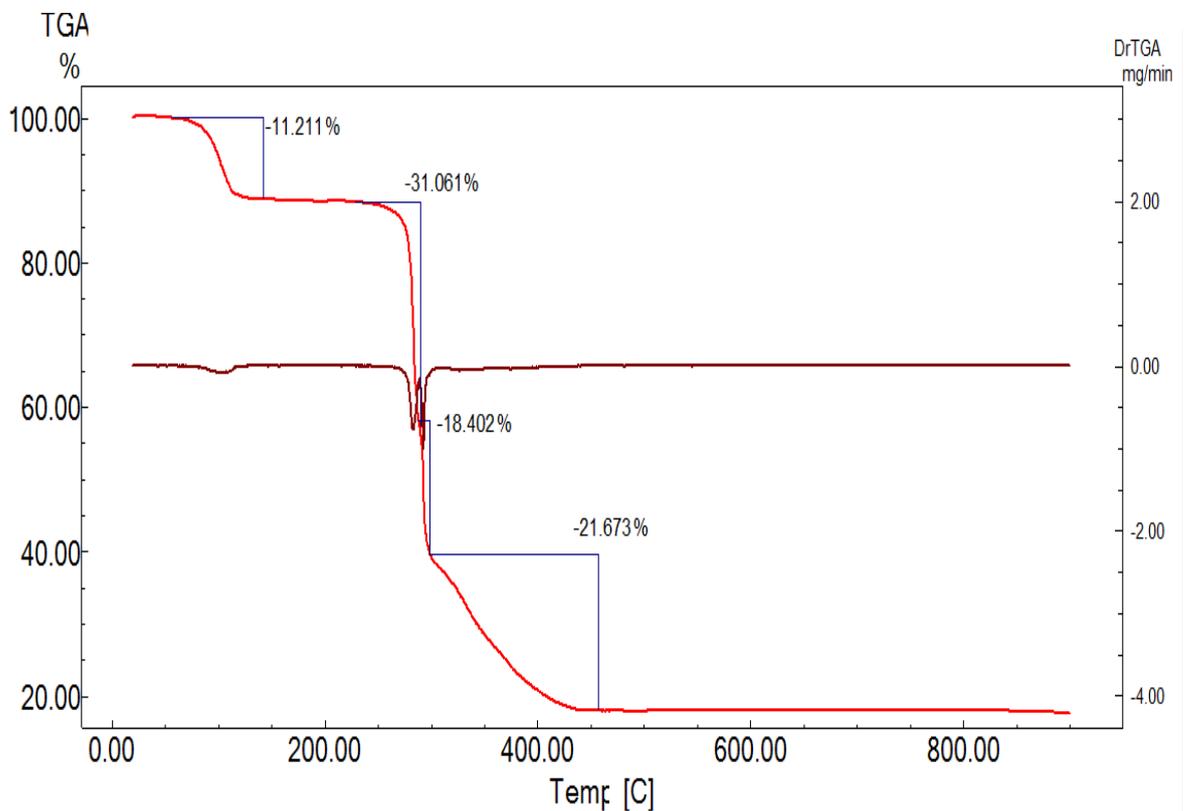


FIGURA 3.16: Curva TGA (vermelho) e DTGA (marrom) do $[\text{CuCo}(\text{HDPA})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

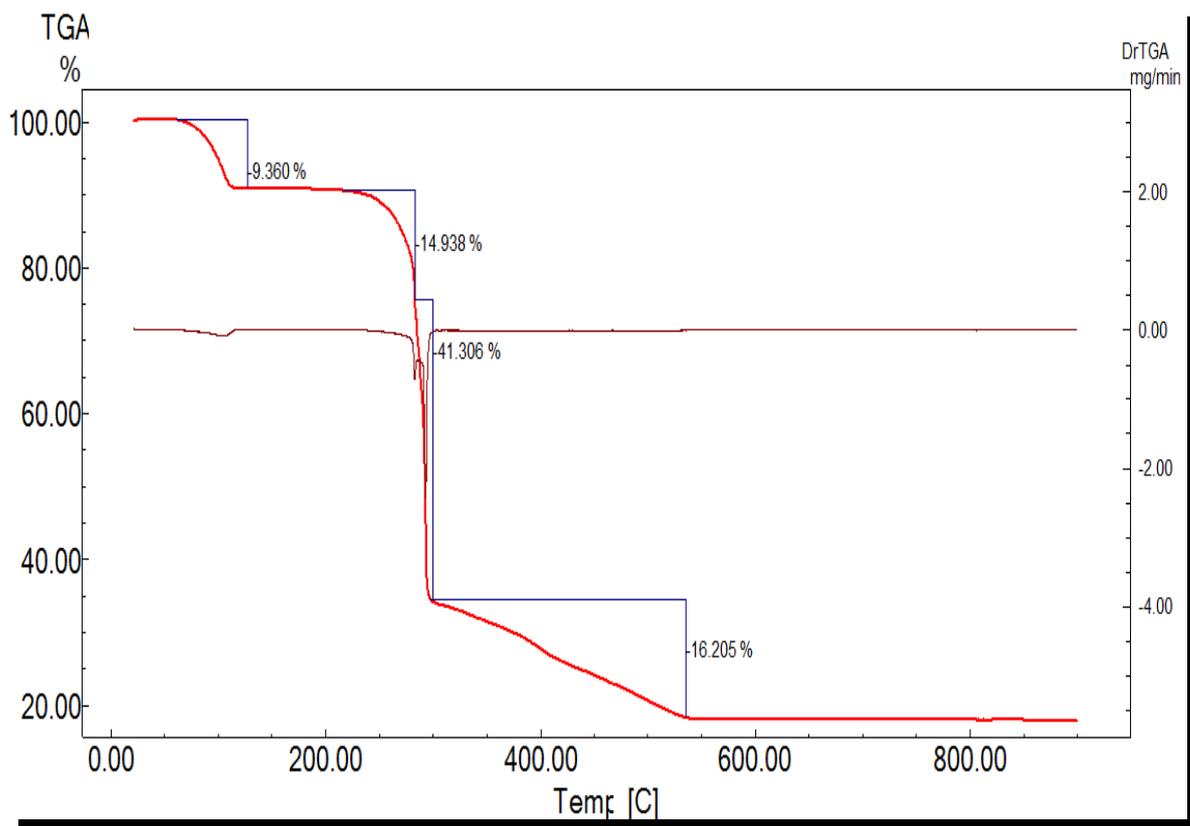


FIGURA 3.17: Curva TGA (vermelho) e DTGA (marrom) do $[\text{CuNi}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$

No complexo base e nos sistemas $\text{Cu}(\text{Co})\text{-DPA}$, $\text{Cu}(\text{Ni})\text{-DPA}$, $\text{Cu}(\text{Zn})\text{-DPA}$, a desidratação se iniciou a partir 50°C tendo o processo chegado ao fim em torno de 150°C . Durante esse intervalo, os materiais apresentaram perdas de aproximadamente 8,85% (Cu), 9,36% (Cu-Ni), 6,37% (Cu-Zn) e 11,21% (Cu-Co) que correspondem a um total de 4, 4,5, 3 e 5,5 moléculas de água respectivamente, sendo estes valores levemente divergentes com os dados obtidos cristalográficamente. De fato, os dados da difração de monocristal correspondem apenas a um dos cristais, sendo que, durante a termogravimetria, obtemos uma resposta referente a uma média de todos os cristais calcinados, nos dando um resultado próximo do real, na lógica macroscópica. Nesta mesma etapa, o $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ apresentou dois eventos distintos centrados em 100°C e 225°C , com perdas de massa de 7,06% e 2,06%. Esta observação indica que além das moléculas de água regulares integrantes dos aglomerados de interações de hidrogênio, há ainda moléculas de água coordenadas diretamente aos centros metálicos, embora em uma quantidade inferior aos demais, sendo possivelmente imperfeições da rede ou impurezas. Note que tal resultado novamente se distingue sutilmente da análise de monocristal, uma vez que

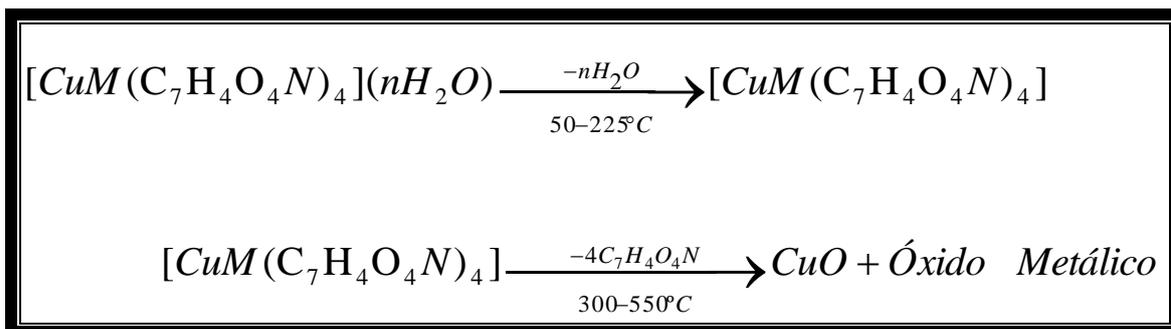
SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

corresponde a um total de quatro moléculas de água, sendo uma de coordenação e três de cristalização.

Em seguida, temos uma sequência de três eventos derivados da decomposição dos ânions HDPA¹⁻. Para todos os produtos, de modo geral este processo se dá por uma etapa inicial caracterizada por uma perda de massa observada na curva decrescente, cuja temperatura inicial varia de 205°C para o complexo base, chegando a 247°C no complexo cobre-cobalto. A decomposição segue através de uma etapa de perda intensa de massa em um curto intervalo de temperatura nas proximidades de 300°C, prosseguindo uma queda linear de massa em função do aumento da temperatura, cujo final varia entre 442°C para o sistema Cu-Co e 540°C no caso do sistema Cu(Ni)-DPA.

No caso do complexo base, [Cu₂(HDPA)₄]6H₂O, essas etapas de decomposição do DPA ocorrem de maneira mais homogênea que nos demais, tendo uma perda de 24,26%, 27,10% e 18,48% nas respectivas três sequências enquanto nos demais, nota-se claramente a diferenciação dessas etapas. Observa-se uma nítida semelhança entre os complexos [CuMn(HDPA)₄]6H₂O e [CuNi(HDPA)₄]6H₂O que apresentam uma perda muito maior na etapa intermediária do processo (32,00% e 30,763% respectivamente) enquanto o [CuCo(HDPA)₄]6H₂O e o [CuZn(HDPA)₄]6H₂O tem suas perdas de massas do ligante mais intensas na etapa inicial do processo (31,06% e 30,35% respectivamente). Tal resultado sugere que o mecanismo de decomposição das estruturas possam se dar de forma semelhante.

Ao final do processo de calcinação total da amostra, ocorre a formação dos respectivos óxidos metálicos. Resalta-se ainda que, apesar da temperatura elevada, os metais se mantiveram com os mesmos estados de oxidação inicial, com exceção novamente do manganês que sofreu uma leve oxidação formando ao final o Mn₂O₃, que juntamente com o óxido de cobre II forma a mistura final do sistema Cu(Mn)-DPA. Assim, genericamente a decomposição dos sistemas pode ser representador pelo esquema a seguir.



Onde: M = Mn, Co, Ni, Cu e Zn e Óxido Metálico = CuO, NiO, Mn₂O₃, CoO e ZnO

FIGURA 3.18: Cinética de decomposição dos complexos.

4.2.5. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

As propriedades fotofísicas dos complexos foram avaliadas a partir dos espectros de excitação e emissão. Para compostos de metal de transição os processos de luminiscência se dão pela absorção da radiação ultravioleta pelo ligante seguindo os mecanismos: (a) Emissão diretamente do ligante devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ entre os estados singleto fundamental e excitado; (b) Excitação no ligante seguida da emissão em virtude da transferência de carga ligante-metal; (c) formação de um estado excitado “virtual” devido a mudança de conformação pela incidência da radiação; (d) Emissão por excitação diretamente no metal [25]. Para o sistema Cu-DPA, o espectro de excitação e emissão estão apresentados na figura 3.19.

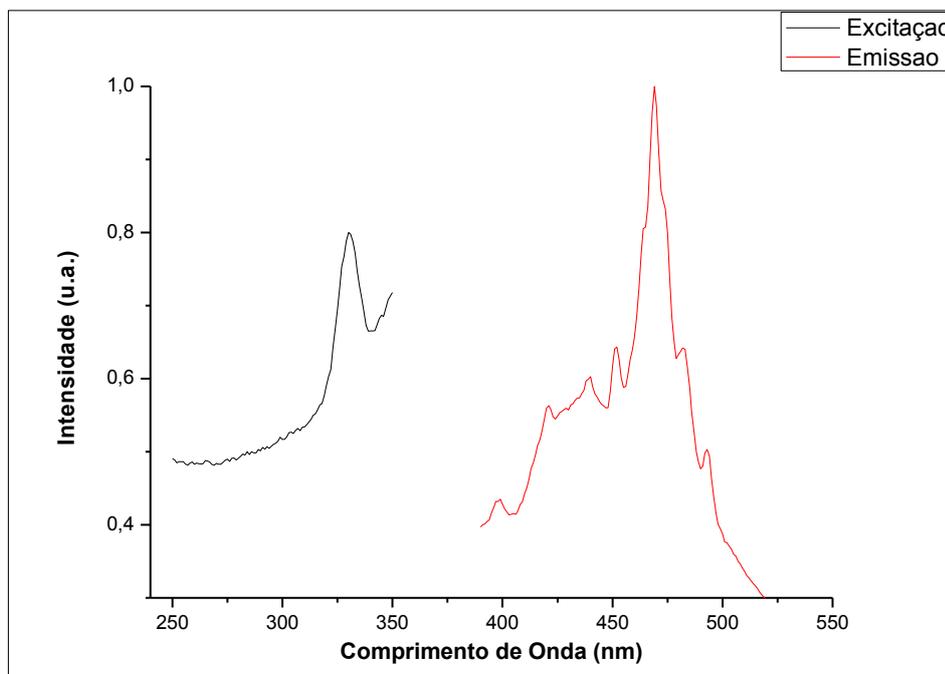


FIGURA 3.19: Espectro de excitação (preto) e emissão (vermelho) do $[Cu_2(HDPA)_2]6H_2O$ à 25°C.

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

A amostra foi excitada em 330 nm apresentando um máximo de emissão na região do azul em 469 nm, deslocado em 70 nm em relação ao ligante livre em solução de pH neutro e ácido [13], devido a presença da ligação metal-ligante. Esta transição tem uma forte característica das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, devido aos anéis piridínicos e as interações π - π , dentro da estrutura cristalina [13]. Observamos também o surgimento de emissões em outros comprimentos de onda não reportados na literatura, devido principalmente ao acoplamento das vibrações moleculares, tanto do ligante como das moléculas de água, com os níveis eletrônicos do complexo (Figura 3.20), o que acarreta em transições vibrônicas de intensidades mais baixas.

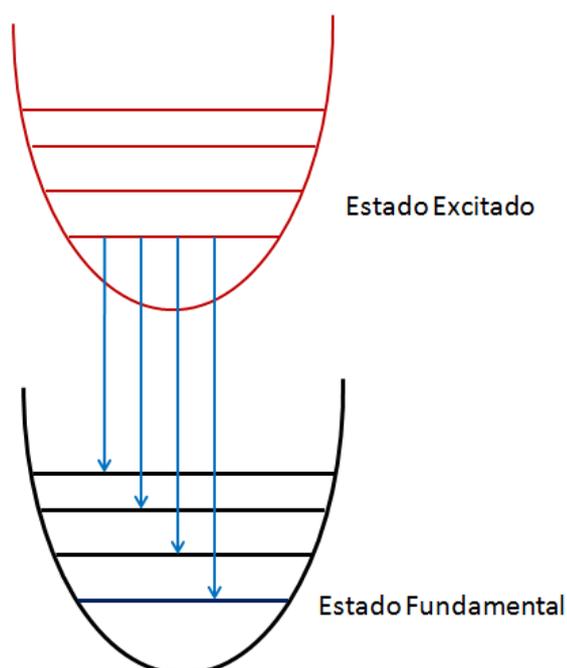


FIGURA 3.20: Esquema das transições do acoplamento vibrônico.

O sistema Cu(Mn)-DPA, apresenta um comportamento rigorosamente semelhante ao complexo de partida com o máximo de emissão também centrado em 469 nm, enquanto nos complexos $[\text{CuZn}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{CuCo}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$, tiveram seus máximos de emissão deslocados para 472 nm e 486 nm respectivamente, caracterizando em todos os casos um deslocamento batocrômico em relação ao ligante livre causado pela ligação coordenada. Nota-se ainda a diminuição das intensidades relativas dos picos secundários, indicando possivelmente que tais sistemas apresentem uma estrutura mais rígida. A figura 3.21 mostra os espectros dos complexos supracitados.

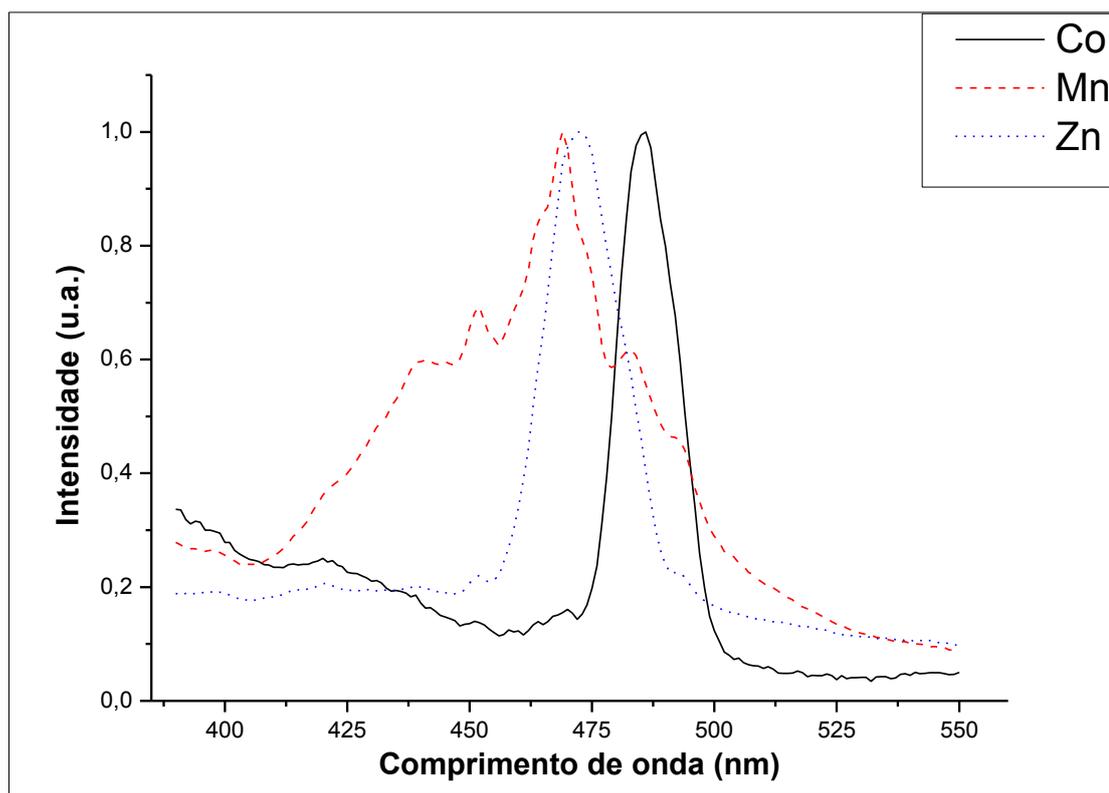


FIGURA 3.21: Espectro de emissão dos complexos $[\text{CuZn}(\text{HDPA})_2]_6\text{H}_2\text{O}$ (azul), $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_2]_6\text{H}_2\text{O}$ (vermelho) e $[\text{CuCo}(\text{HDPA})_2]_6\text{H}_2\text{O}$ (preto) sob excitação em 330 nm à 25°C.

4.2.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

Devido a sua estrutura eletrônica, os metais de transição sofrem uma influência muito maior do campo ligante em comparação aos metais lantanídeos. Esses efeitos se manifestam na estrutura eletrônica dos complexos desses metais provocando transições características do íon metálico sobre influência de campo tetraédrico ou octaédrico. As transições eletrônicas d-d e as propriedades de campo ligante dos complexos foram avaliadas qualitativamente, através da absorção na região ultravioleta-visível (200nm–800nm), e os gráficos estão plotados na figura 3.22.

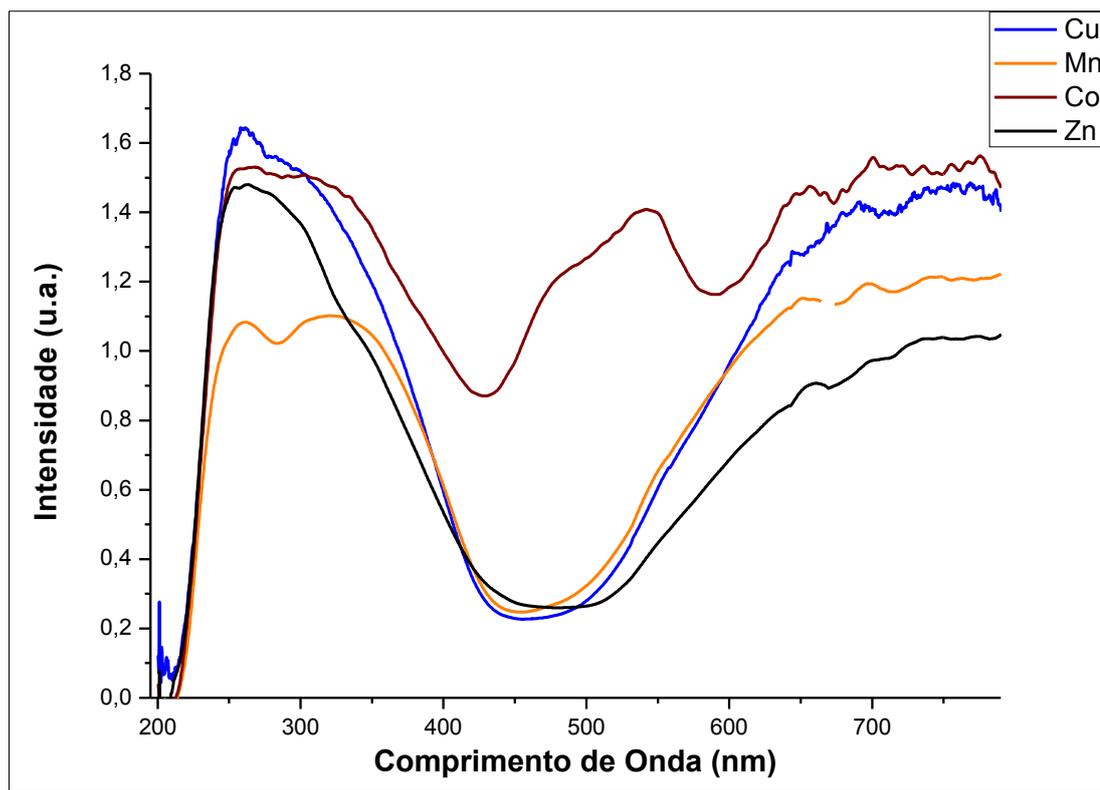


FIGURA 3.22: Espectro absorção UV-Vis dos complexos $[\text{CuZn}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$ (preto), $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$ (laranja), $[\text{CuCo}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$ (marron) e $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$ (azul) à temperatura ambiente.

Todos os sistemas apresentaram os comportamentos características dos íons d^5 (Mn), d^7 (Co), d^9 (Cu) em um ambiente octaédrico de campo fraco (alto spin) [26,27], além do padrão típico do íon d^{10} do zinco que não apresenta as transições d-d devido a configuração de camada fechada. No caso do $[\text{Cu}_2(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$, observamos a típica banda de transferência de carga ligante-metal na região do ultravioleta centrada em 260 nm seguida pela larga banda da transição ${}^2T_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^2E_g$ de $\lambda_{\text{max}} = 740$ nm. Estas bandas se mantêm presentes em todos os complexos. O espectro do composto $[\text{CuZn}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$, é idêntico ao complexo contendo apenas cobre, pelas razões acima citadas.

No tocante ao $[\text{CuCo}(\text{HDPA})_2]6\text{H}_2\text{O}$, observamos três bandas d-d típicas do íon d^7 octaédrico em campo fraco com $\lambda_{\text{max}} = 477, 547$ e 662 nm, respectivamente para as transições ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$, ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4A_{2g}(\text{F})$, ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}(\text{F})$ [26]. O sistema Cu(Mn)-DPA, como esperado, só observamos a banda d-d dos íons cobre e as bandas de transferência de carga de ambos os íons, uma vez que o íon $\text{Mn}^{2+}(d^5)$ não

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

apresentam transições d-d em ambientes octaédricos de campo fraco [27]. A tabela 3.3, a seguir resume as transições observadas no espectro eletrônico de absorção.

TABELA 3.3: Transições eletrônicas dos complexos.

	Transição – Energia	Banda de TC (λ_{max})
[CuCo(HDPA)₂]₂6H₂O	${}^2T_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g$ 13.554,46cm ⁻¹	260 nm
[CuZn(HDPA)₂]₂6H₂O	${}^2T_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g$ 13.554,46cm ⁻¹ (Cu) Zn: não apresenta	260 nm (Cu)
[CuMn(HDPA)₂]₂6H₂O	${}^2T_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g$ 13.554,46cm ⁻¹ (Cu) Mn: não apresenta	260 nm (Cu) 323 nm (Mn)
[CuCo(HDPA)₂]₂6H₂O	${}^2T_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g$ 13.554,46cm ⁻¹ (Cu) ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P) - 20.964\text{cm}^{-1}$ (Co) ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F) - 18.337\text{cm}^{-1}$ (Co) ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F) - 15.106\text{cm}^{-1}$ (Co)	260 nm (Cu) 303 nm (Co)

3.3. REFERÊNCIAS: CAPÍTULO 3

- [1] Reinhard, C., Güde, H. D. *High-Resolution Optical Spectroscopy of Na₃[Ln(dpa)₃]₁₃H₂O with Ln= Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺*. Inorganic Chemistry 2002, 41, 1048-1055.
- [2] Lima, P. P. *Estudo Espectroscópico de Complexos de Íons Lantanídeos com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamenta, UFPE, Maio, 2003.
- [3] Zhao, B., Chen, X-Y., Cheng, P., Liao, D-Z., Yan, S-P., Jiang, Z-H. *Coordination Polymers Containing 1D Channels as Selective Luminescent Probes*. Journal American Chemical Society, 2004, 126, 15394-15395.
- [4] Zhu, T., Murokawa, K., Uematsu, K., Ishigaki, T., Toda, K., Okawa, H., Sato, M. *One-dimensional coordination polymers of praseodymium(III)-vanadium(V) complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid*. Polyhedron 28 (2009) 2196–2200.
- [5] Cai, Y-P., Su, C-Y., Li, G-B., Mao, Z-W., Zhang, C., Xu, A-W., Kang, B-S. *Syntheses and characterizations of two lanthanide(III)-copper(II) coordination polymers constructed by pyridine-2,6-dicarboxylic acid*. Inorganic Chimica Acta 358 (2005) 1298–1304.
- [6] Cheng, P-Y., Chen, C-Y., Hon Man Lee *New Ag(I) coordination polymers of 2,6-pyridine-dicarboxamide: In situ ligand formation and a unique secondary building unit*. Inorganic Chimica Acta 362 (2009) 1840–1846;
- [7] Liu, M-S., Yu, Q-Y., Cai, Y-P., Su, C-Y., Lin, X-M., Zhou, X-X., Cai, J-W. *One-, Two-, Three-Dimensional Lanthanide Complex Constructed from Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid and Oxalic Acid Ligands*. Crystal Growth and Design, 2008, 8, 11, 4083-4091.
- [8] Férey, G. *Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future*. Chemical Society Review, 2008, 37, 191-214.
- [9] Stock, N. *High-throughput investigations employing solvothermal syntheses*. Microporous and Mesoporous Materials, 129 (2010) 287–295.
- [10] Gonsalves, J. C. *Tabela Atômica: Um Estudo Completo da Tabela Periódica*. Ed. Atômica, 2ª edição, 2003, pg. 74.
- [11] Caskey, S. R., Matzger, A. J. *Selective Metal Substitution for the Preparation of Heterobimetallic Microporous Coordination Polymers*. Inorganic Chemistry, 2008, 48, 7942-7944.

- [12] Carmona, P. **Vibrational Spectra and Structure of Crystalline Dipicolinic Acid and Calcium Dipicolinate Trihydrate**. Spectrochimica Acta parte A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1980, 36, 7, 705-712.
- [13] Nudelman, R., Bronk, B. V., Efrima, S. **Fluorescence Emission Derived from Dipicolinic Acid, its Sodium, and Calcium Salts**. Applied Spectroscopy, 2000, 54, 3, 445-449.
- [14] Zhao, B., Cheng, p., Yi, L., Liao, D-Z., Yan, S-P., Jiang Z-H. **Hydrothermal Synthesis, Cristal Structures and Luminescent Proprieties of 2d Grid-like Polymer Based on 3d-4d Mixed Metals**. Inorgânica Chemistry Communications, 2004, 7, 971-973;
- [15] Kukovec, B-M., Kodrin, I., Mihalic, Z., Furic, K., Popovic, Z. **Cis-trans Isomerism in Cobalt (II) Complexes with 3-Hydroxypicolinic Acid. Structural, DFT and Thermal Studies**. Inorganica Chimica Acta, 2010, 363, 1887-1896;
- [16] Silverstein, R. M., Webster, F. X. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. Ed. LTC, 6ª Edição, 2000, pg. 89,90,95 e 101.
- [17] McCann, K., Laane, J. **Raman and infrared spectra and theoretical calculations of dipicolinic acid, dinicotinic acid, and their dianions**. Journal of Molecular Structure, 2008, 890, 346-358.
- [18] Rodrigues, O. M. **Síntese, Caracterização, Estudos Espectroscópicos e Estruturais das redes de Coordenação com Íons Lantanídeos**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2007;
- [19] Gonzalez-Baró, A.C.; Castellano E.E.; Piro O.E.; Parajón-costa B. S., **Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of a novel bis (oxo-bridged) dinuclear vanadium(V)-dipicolinic acid complex**. Polyhedron, v. 24, p. 49, 2005.
- [20] Ye, B.H.; Ding B.B.; Weng Y. Q.;Chen X. M., **Formation of one-dimensional metal-water chain containing cyclic water Hexamers**. Inorganic Chemistry, 2004, 43 (22), 6866–6868
- [21] Gosh, S.K.; Bharadwaj, P. K. **Structure of a Discrete Hexadecameric Water Cluster in Metal-Organic Framework Structure**. Inorganic Chemistry, 2004, 43 (22), 6887–6889.
- [22] Hameka, H. F., Jensen, J. O., Jensen, J. L., Merrow, C., N., Vlahacos, C., P. **Theoretical Studies of the Fluorescence of Dipicolinic Acid and Its Anion**. Journal of Molecular Structure (Theochem), 365, 1996, 131-141.
- [23] Khan, S., Nami, S. A. A., Siddiqi, K. S., Husain, E., Naseem, I. **Synthesis and Characterization of Transition Metal 2,6-pyridinedicarboxylic Acid Derivatives, Interactions of Cu(II) and Ni(II) Complexes with DNA in Vitro**. Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009, 72, 421-428;
- [24] Phillips, R. J., Deacon, G. B. **Relationships Between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylato Complexes and The Type of Carboxylate Coordination**. Coordination Chemistry Reviews, 1980, 33, 227-250.
- [25] Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K., Houk, R. J. T. **Luminescent Metal-Organic Frameworks**. Chemical Society Reviews, 2009, 38, 1330-1352.
- [26] Khan, S., Nami, S. A. A., Siddiqi, K. S., Husain, E., naseem, I. **Synthesis and Characterization of Transition Metal 2,6-Pyridinedicarboxylic Acid Derivatives, Interactions of Cu(II) and Ni(II) Complexes With DNA in vitro**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009, 72, 421-428;
- [27] Farias, R. F. **Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. 2ª Edição, Bookman, 2009, pg.240-254.

CAPÍTULO IV: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

**“Comece pelo começo, siga até o
fim e então pare”**

Lewis Carrol em Alice no País das Maravilhas

4.1. CONCLUSÕES

Ao final deste trabalho conclui-se:

- O método de síntese hidrotermal mostrou-se bastante interessante para produção de materiais cristalinos de alta pureza contendo estruturas diferenciadas dos métodos convencionais de síntese
- Foram realizadas substituições sistemáticas dos centros metálicos de cobre por outros íons da série de transição “3d”, resultando em compostos heterobinucleares.
- Os compostos formaram uma série isoretilar, fato esse evidenciado explicitamente nos espectros de infravermelho, nas estruturas de raios X e na análise termogravimétrica;
- O ligante H₂DPA apresentou sempre um modo de coordenação tridentado, ligando-se pelo nitrogênio piridínico e por oxigênios de cada um dos grupos carboxila, resultando em uma geometria octaédrica distorcida de simetria C₁ nos centros metálicos;
- Podemos observar no espectro de infravermelho do [Cu₂(DPA)₄]6H₂O o desdobramento do pico correspondente ao estiramento C=O, com uma diferença de 20 cm⁻¹ entre as frequências vibracionais dos mesmos;
- As frequências vibracionais simétricas e assimétricas do grupo COO, confirmam os modos de coordenação monodentados da carboxila;
- As análises termogravimétricas indicaram uma leve diferença nas águas de cristalização, com relação a análise de monocristal, fato esse explicado pelo fato de estarmos considerando um número N de cristais, em detrimento ao único monocristal analisado na difratometria;
- Os espectros de luminescências dos sistemas Cu-DPA e Cu(Mn)-DPA apontam fortes acoplamentos dos níveis eletrônicos com os níveis vibracionais das moléculas de água presentes na estrutura;
- As transições do campo ligante estão de acordo com as esperadas para os íons d⁵, d⁷, d⁹ e d¹⁰ em campo fraco octaédrico.
-

4.2. PERSPECTIVAS

Para a complementação deste trabalho, esperamos futuramente:

- Realizar os procedimentos de síntese para os demais íons da primeira série de transição;
- Realizar os mesmos procedimentos de síntese usando o íon zinco como complexo base para formação de uma nova série;
- Finalizar a análise de monocristal, afim da obtenção da rede de ligações de hidrogênio, bem como determinação das distâncias e ângulos de ligação do anel piridínico;
- Obter os padrões de difração de pó da série isoestrutural Cu-DPA;
- Estudo dos parâmetros de luminescência (tempo de vida, eficiência quântica, taxa de decaimento radiativo e não radiativo) dos complexos a temperatura ambiente e a baixa temperatura (77K);
- Realizar estudos de luminescência resolvida no tempo para detecção de possíveis processos de luminescência atrasada;
- Estudar detalhadamente a cinética de decomposição do ligante orgânico e das redes de ligações de hidrogênio dos sistemas;
- Estudar quantitativamente os parâmetros de campo cristalino dos complexos;
- Estudar a variação das propriedades magnéticas em função da introdução dos íons substituintes;
- Verificar a influência do centro metálico nas propriedades catalíticas dos complexos;

ANEXOS: INFORMAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS

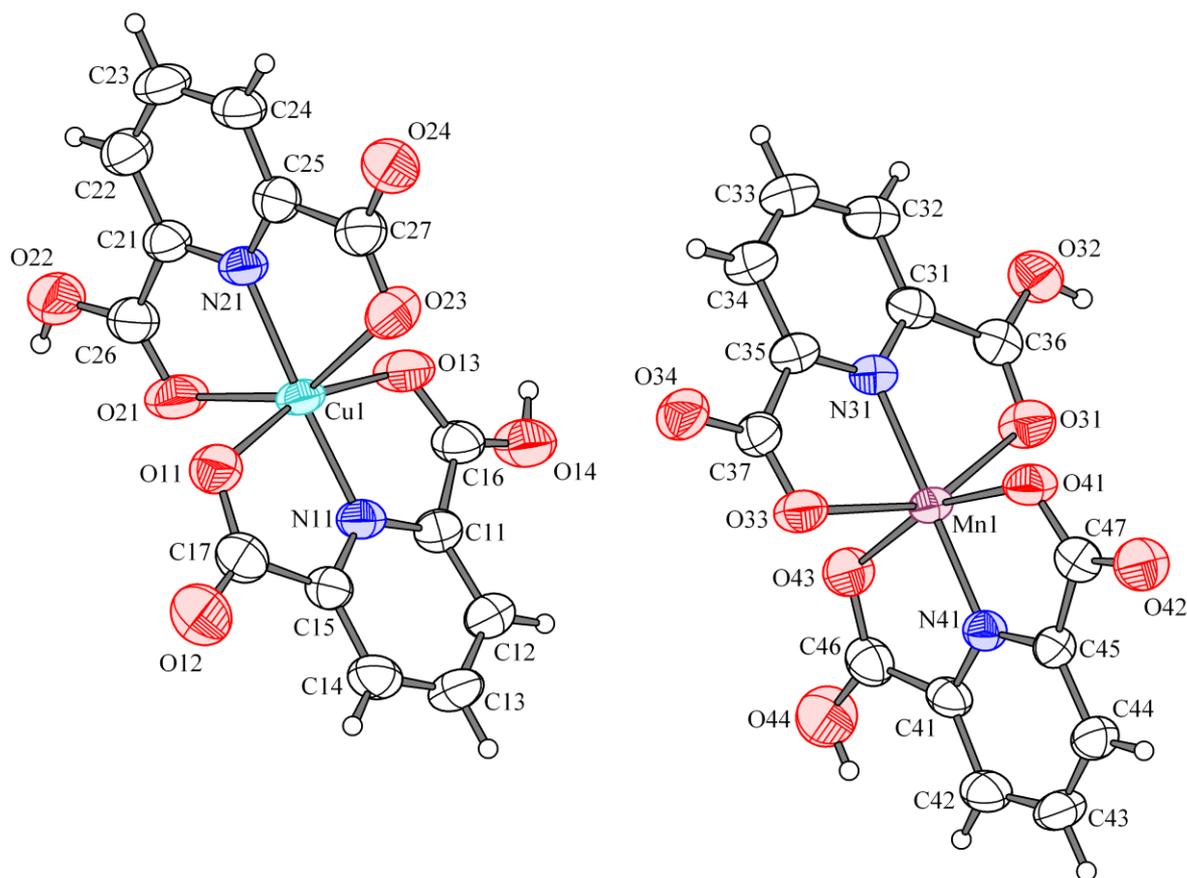
A.1. COMPLEXO $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$ 

FIGURA A1: Ambiente químico em torno dos íon Cu^{2+} e Mn^{2+} no complexo $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$.

TABELA A1.1: Dados cristalográficos preliminares do complexo $[\text{CuMn}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{14} \text{H}_{16} \text{CuMn} \text{N}_4 \text{O}_{12}$
Peso molecular	890,00
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda dos raios-x	0,71073 Å
Sistema cristalino e grupo espacial	Monoclínico, Pc
Dimensões da célula unitária	$a = 13,41940(10) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,30910(10) \text{ Å}$, $\beta = 114,3010(10)^\circ$ $c = 13,8100(2) \text{ Å}$, $\gamma = 90^\circ$
Z (número de moléculas por célula)	8
Volume	$1741,32(3) \text{ Å}^3$

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

TABELA A1.2: Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) referentes ao poliedro de coordenação do [CuMn(HDPA)₄]6H₂O.

Cu(1)-N(11)	1.897(3)
Cu(1)-N(21)	1.998(3)
Cu(1)-O(13)	2.030(4)
Cu(1)-O(11)	2.035(3)
Cu(1)-O(21)	2.339(3)
Mn(1)-N(41)	1.900(3)
Mn(1)-N(31)	1.986(3)
Mn(1)-O(43)	2.048(3)
Mn(1)-O(41)	2.047(3)
Mn(1)-O(33)	2.322(3)
Mn(1)-O(31)	2.366(3)
N(11)-Cu(1)-N(21)	176.02(14)
N(11)-Cu(1)-O(13)	79.96(13)
N(21)-Cu(1)-O(13)	100.06(12)
N(11)-Cu(1)-O(11)	80.51(13)
N(21)-Cu(1)-O(11)	99.54(12)
O(13)-Cu(1)-O(11)	160.39(12)
N(11)-Cu(1)-O(21)	107.39(12)
N(21)-Cu(1)-O(21)	76.58(12)
O(13)-Cu(1)-O(21)	92.79(13)
O(11)-Cu(1)-O(21)	91.41(13)
N(41)-Mn(1)-N(31)	179.54(14)
N(41)-Mn(1)-O(43)	80.72(12)
N(31)-Mn(1)-O(43)	98.87(11)
N(41)-Mn(1)-O(41)	79.97(11)
N(31)-Mn(1)-O(41)	100.45(11)
O(43)-Mn(1)-O(41)	160.63(11)
N(41)-Mn(1)-O(33)	103.54(11)
N(31)-Mn(1)-O(33)	76.26(11)
O(43)-Mn(1)-O(33)	89.76(11)
O(41)-Mn(1)-O(33)	93.43(11)
N(41)-Mn(1)-O(31)	104.81(11)
N(31)-Mn(1)-O(31)	75.38(11)
O(43)-Mn(1)-O(31)	93.25(11)
O(41)-Mn(1)-O(31)	92.98(11)
O(33)-Mn(1)-O(31)	151.61(10)

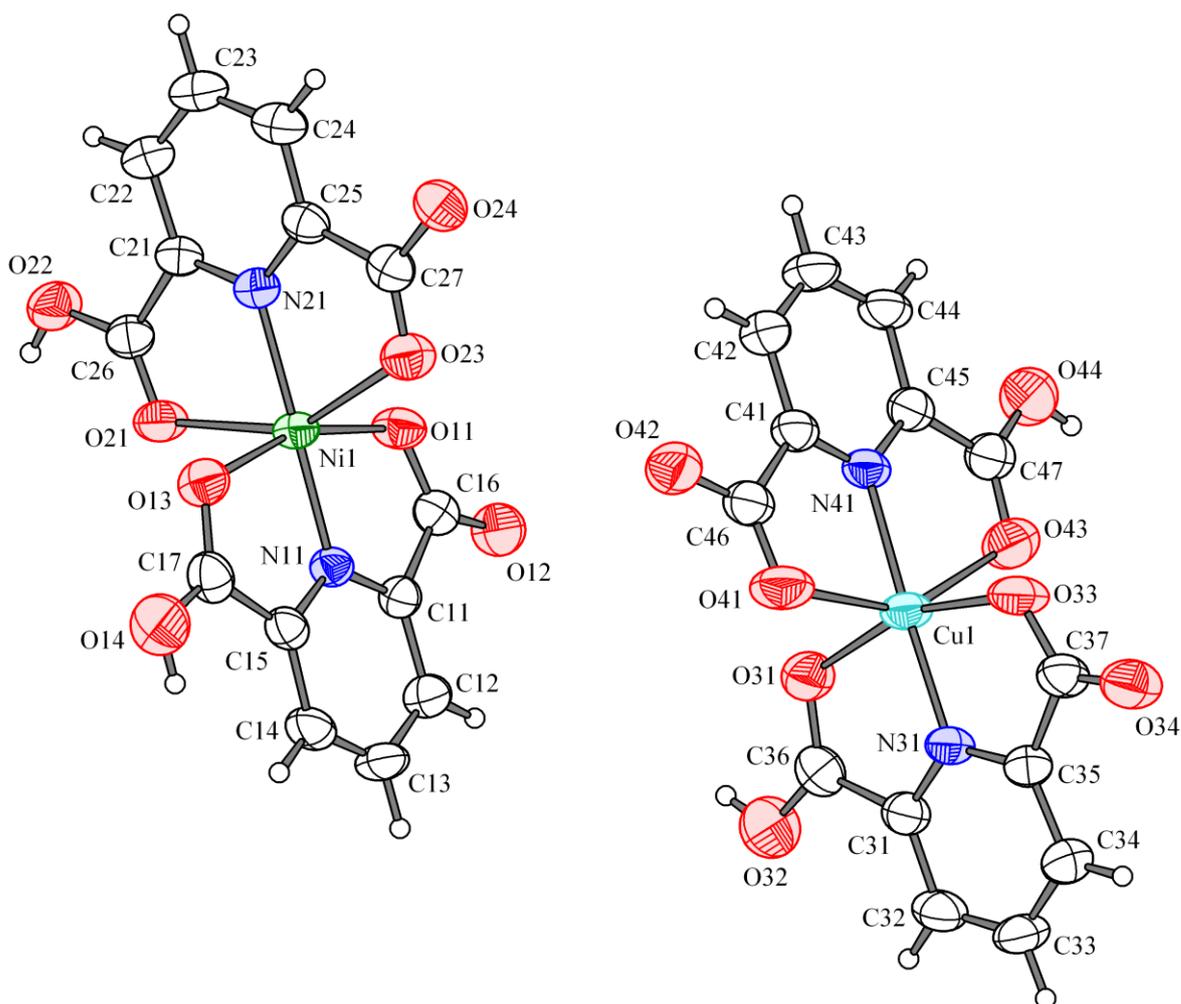
A.2. COMPLEXO $[CuNi(HDPA)_4]6H_2O$ 

FIGURA A2: Ambiente químico em torno dos íon Cu^{2+} e Ni^{2+} no complexo $[CuNi(HDPA)_4]6H_2O$.

TABELA A2.1: Dados cristalográficos preliminares do complexo $[CuNi(HDPA)_4]6H_2O$.

Fórmula empírica	$C_{14} H_{16} CuNi N_4 O_{12}$
Peso molecular	894,00
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda dos raios-x	0,71073 Å
Sistema cristalino e grupo espacial	Monoclínico, Pc
Dimensões da célula unitária	$a = 13,4185(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,30910(10)$ Å, $\beta = 114,2890(10)^\circ$ $c = 13,8081(2)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Z (número de moléculas por célula)	8
Volume	1739,82(4) Å ³

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

TABELA A2.2: Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) referentes ao poliedro de coordenação do $[\text{CuNi}(\text{HDPa})_4]6\text{H}_2\text{O}$.

Ni(1)-N(11)	1.9014(15)
Ni(1)-N(21)	1.9840(16)
Ni(1)-O(13)	2.0472(14)
Ni(1)-O(11)	2.0501(14)
Ni(1)-O(21)	2.3220(17)
Ni(1)-O(23)	2.3631(16)
Cu(1)-N(31)	1.9051(16)
Cu(1)-N(41)	2.0019(17)
Cu(1)-O(33)	2.0352(19)
Cu(1)-O(31)	2.0369(16)
Cu(1)-O(41)	2.3272(18)
N(11)-Ni(1)-N(21)	179.27(7)
N(11)-Ni(1)-O(13)	80.55(6)
N(21)-Ni(1)-O(13)	98.82(6)
N(11)-Ni(1)-O(11)	80.11(6)
N(21)-Ni(1)-O(11)	100.51(6)
O(13)-Ni(1)-O(11)	160.63(6)
N(11)-Ni(1)-O(21)	103.58(6)
N(21)-Ni(1)-O(21)	76.03(6)
O(13)-Ni(1)-O(21)	89.85(6)
O(11)-Ni(1)-O(21)	93.59(6)
N(11)-Ni(1)-O(23)	105.05(6)
N(21)-Ni(1)-O(23)	75.33(6)
O(13)-Ni(1)-O(23)	93.32(6)
O(11)-Ni(1)-O(23)	92.75(6)
O(21)-Ni(1)-O(23)	151.34(5)
N(31)-Cu(1)-N(41)	176.39(7)
N(31)-Cu(1)-O(33)	79.94(7)
N(41)-Cu(1)-O(33)	100.18(6)
N(31)-Cu(1)-O(31)	80.39(7)
N(41)-Cu(1)-O(31)	99.53(7)
O(33)-Cu(1)-O(31)	160.29(6)
N(31)-Cu(1)-O(41)	107.41(7)
N(41)-Cu(1)-O(41)	76.20(6)
O(33)-Cu(1)-O(41)	93.07(7)
O(31)-Cu(1)-O(41)	91.70(7)

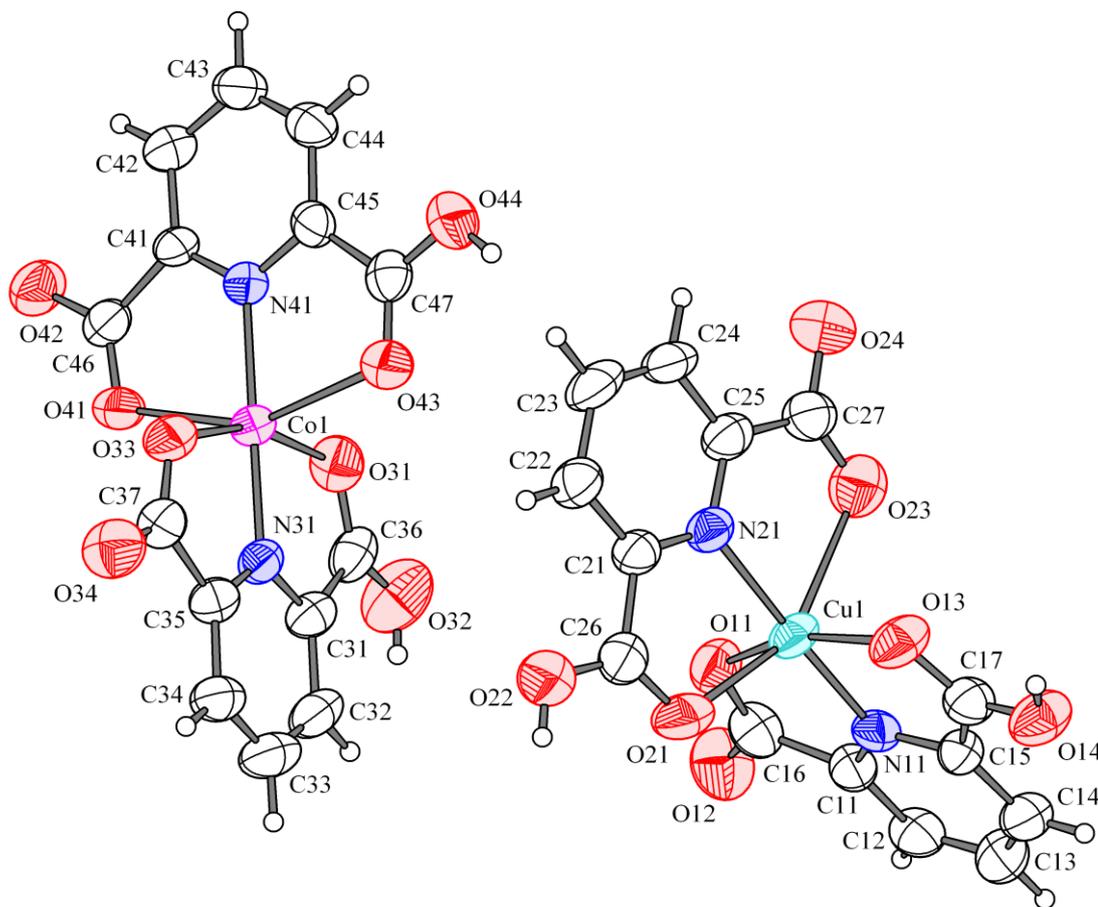
A.3. COMPLEXO $[CuCo(HDPA)_4]6H_2O$ 

FIGURA A3: Ambiente químico em torno dos íon Cu^{2+} e Co^{2+} no complexo $[CuCo(HDPA)_4]6H_2O$.

TABELA A3.1: Dados cristalográficos preliminares do complexo $[CuCo(HDPA)_4]6H_2O$.

Fórmula empírica	$C_{14} H_{16} CuCo N_4 O_{12}$
Peso molecular	894,00
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda dos raios-x	0,71073 Å
Sistema cristalino e grupo espacial	Monoclínico, Pc
Dimensões da célula unitária	$a = 13,4467(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,3043(4) \text{ \AA}$, $\beta = 114,4740(10)^\circ$ $c = 13,8137(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$
Z (número de moléculas por célula)	8
Volume	$1742,03(11) \text{ \AA}^3$

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

TABELA A3.2: Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) referentes ao poliedro de coordenação do $[\text{CuCo}(\text{HDPa})_4]6\text{H}_2\text{O}$.

Co(1)-N(31)	1.901(4)
Co(1)-N(41)	1.981(4)
Co(1)-O(31)	2.057(4)
Co(1)-O(33)	2.060(4)
Co(1)-O(41)	2.301(4)
Co(1)-O(43)	2.332(4)
Cu(1)-N(11)	1.899(4)
Cu(1)-N(21)	1.998(4)
Cu(1)-O(13)	2.025(5)
Cu(1)-O(11)	2.028(4)
Cu(1)-O(21)	2.311(5)
Cu(1)-O(23)	2.418(5)
N(31)-Co(1)-N(41)	179.63(19)
N(31)-Co(1)-O(31)	80.45(18)
N(41)-Co(1)-O(31)	99.52(18)
N(31)-Co(1)-O(33)	79.95(18)
N(41)-Co(1)-O(33)	100.09(17)
O(31)-Co(1)-O(33)	160.38(17)
N(31)-Co(1)-O(41)	103.48(16)
N(41)-Co(1)-O(41)	76.89(16)
O(31)-Co(1)-O(41)	90.03(16)
O(33)-Co(1)-O(41)	93.55(15)
N(31)-Co(1)-O(43)	103.79(17)
N(41)-Co(1)-O(43)	75.84(17)
O(31)-Co(1)-O(43)	93.18(16)
O(33)-Co(1)-O(43)	92.44(16)
O(41)-Co(1)-O(43)	152.70(15)
N(11)-Cu(1)-N(21)	176.49(19)
N(11)-Cu(1)-O(13)	80.53(18)
N(21)-Cu(1)-O(13)	100.46(17)
N(11)-Cu(1)-O(11)	80.21(18)
N(21)-Cu(1)-O(11)	98.86(17)
O(13)-Cu(1)-O(11)	160.68(17)
N(11)-Cu(1)-O(21)	107.20(17)
N(21)-Cu(1)-O(21)	76.18(17)
O(13)-Cu(1)-O(21)	92.32(17)

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

O(11)-Cu(1)-O(21)	91.99(18)
N(11)-Cu(1)-O(23)	102.81(17)

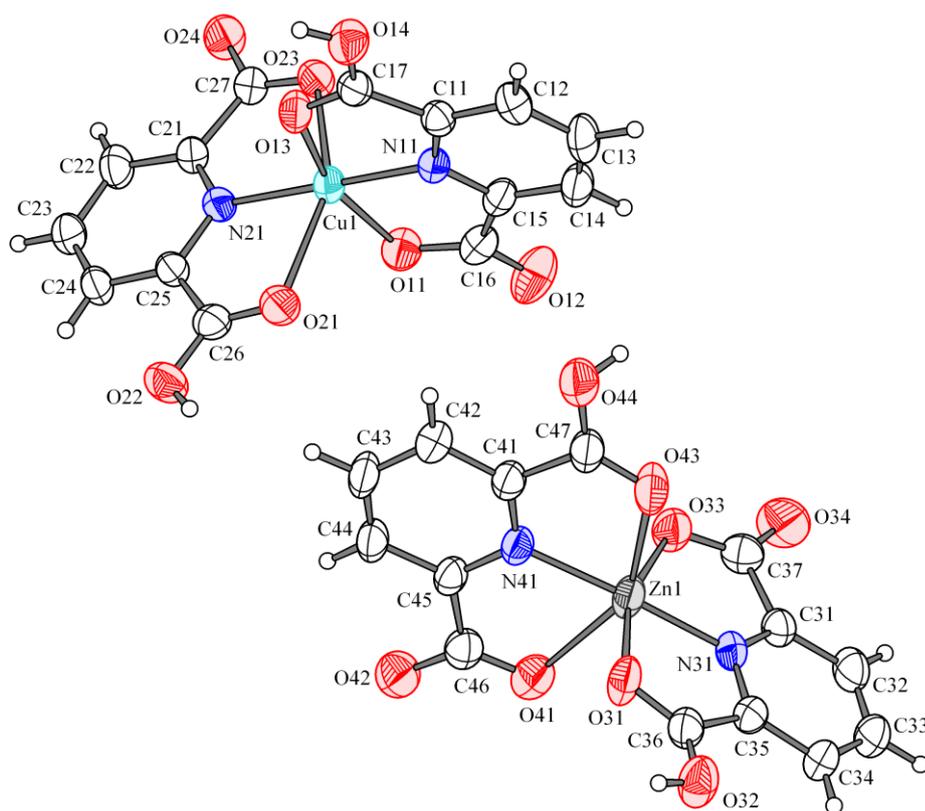
A.4. COMPLEXO $[CuZn(HDPA)_4]6H_2O$ 

FIGURA A4: Ambiente químico em torno dos íon Cu^{2+} e Zn^{2+} no complexo $[CuZn(HDPA)_4]6H_2O$.

TABELA A4.1: Dados cristalográficos preliminares do complexo $[CuZn(HDPA)_4]6H_2O$.

Fórmula empírica	$C_{14} H_{16} CuZn N_4 O_{12}$
Peso molecular	901,00
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda dos raios-x	0,71073 Å
Sistema cristalino e grupo espacial	Monoclínico, Pc
Dimensões da célula unitária	$a = 13,4189(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,31050(10)$ Å, $\beta = 114,2830(10)^\circ$ $c = 13,8100(2)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Z (número de moléculas por célula)	8
Volume	$1741,64(4)$ Å ³

TABELA A4.2: Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) referentes ao poliedro de coordenação do $[\text{CuCo}(\text{HDPA})_4]6\text{H}_2\text{O}$.

Cu(1)-N(11)	1.895(3)
Cu(1)-N(21)	1.990(3)
Cu(1)-O(11)	2.054(3)
Cu(1)-O(13)	2.055(3)
Cu(1)-O(23)	2.321(3)
Cu(1)-O(21)	2.364(3)
Zn(1)-N(31)	1.903(3)
Zn(1)-N(41)	1.996(3)
Zn(1)-O(31)	2.025(4)
Zn(1)-O(33)	2.036(3)
Zn(1)-O(43)	2.317(3)
Zn(1)-O(41)	2.462(3)
N(11)-Cu(1)-N(21)	179.47(13)
N(11)-Cu(1)-O(11)	80.55(12)
N(21)-Cu(1)-O(11)	99.26(12)
N(11)-Cu(1)-O(13)	79.84(11)
N(21)-Cu(1)-O(13)	100.33(11)
O(11)-Cu(1)-O(13)	160.38(11)
N(11)-Cu(1)-O(23)	103.39(11)
N(21)-Cu(1)-O(23)	76.11(11)
O(11)-Cu(1)-O(23)	90.23(12)
O(13)-Cu(1)-O(23)	93.50(11)
N(11)-Cu(1)-O(21)	105.00(11)
N(21)-Cu(1)-O(21)	75.49(11)
O(11)-Cu(1)-O(21)	93.08(12)
O(13)-Cu(1)-O(21)	92.75(12)
O(23)-Cu(1)-O(21)	151.58(10)
N(31)-Zn(1)-N(41)	176.16(14)
N(31)-Zn(1)-O(31)	79.97(13)
N(41)-Zn(1)-O(31)	100.02(12)
N(31)-Zn(1)-O(33)	80.46(13)
N(41)-Zn(1)-O(33)	99.61(12)
O(31)-Zn(1)-O(33)	160.38(12)
N(31)-Zn(1)-O(43)	107.53(13)
N(41)-Zn(1)-O(43)	76.31(12)

SUBSTITUIÇÃO DE CENTROS METÁLICOS EM COMPLEXOS

O(31)-Zn(1)-O(43)	92.82(14)
O(33)-Zn(1)-O(43)	91.66(14)
N(31)-Zn(1)-O(41)	103.10(12)
N(41)-Zn(1)-O(41)	73.06(13)
